

Graciano Bay de Souza

**Ambigel de sílica nanoestruturado para
imobilização de rejeito nuclear simulado**

Florianópolis, SC-Brasil

16 de Dezembro de 2016

Graciano Bay de Souza

**AMBIGEL DE SÍLICA NANOESTRUTURADO PARA
IMOBILIZAÇÃO DE REJEITO NUCLEAR SIMULADO**

Dissertação de Mestrado
Orientador: Dachamir Hotza
Coorientador: Carlos R. Rambo

Florianópolis, SC-Brasil
16 de Dezembro de 2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de diagramação de textos L^AT_EX utilizando a classe ufsc-thesis.

Bay de Souza, Graciano

Ambigel de sílica nanoestruturado para imobilização de rejeito nuclear simulado / Graciano Bay de Souza ; orientador, Dachamir Hotza ; co-orientador, Carlos R. Rambo. - Florianópolis, SC-Brasil 2016.

148 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pos-Graduacao em Engenharia de Materiais.

Inclui Referências

1.Ciência e Engenharia de Materiais. 2.ambigel. 3.aerogel. 4.rejeito nuclear simulado. 5.sílica. I. Hotza, Dachamir . II. R. Rambo, Carlos . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pos-Graduacao em Engenharia de Materiais. IV. Título.

Graciano Bay de Souza

**AMBIGEL DE SÍLICA NANOESTRUTURADO PARA
IMOBILIZAÇÃO DE REJEITO NUCLEAR SIMULADO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em ciências e engenharia de materiais.

Florianópolis, 16 de Dezembro de 2016

Prof. Guilherme Barra
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Orientador
UFSC

Prof. Dr. Carlos R. Rambo
Coorientador
UFSC

Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira
UFSC

Dra. Mariana Ferreira Sanches
UFSC

Profa. Dra. Sonia R. Homem de Mello
IPEN (Videoconferência)

Dedico esta dissertação a todos que buscam pela ciência melhorar as nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família pelo suporte financeiro e emocional, que me permitiu chegar até aqui.

Ao meu orientador Dachamir Hotza e coorientador Carlos Renato Rambo pela oportunidade de participar no projeto, pela confiança em mim depositada e pelo desembaraço da absurda burocracia envolvida em todo o processo.

A Eletronuclear pelo aporte financeiro através da CAPES. A UFSC pelas instalações e espaço físico tão essenciais. Ao chefe da divisão de química da usina nuclear de Angra 2, Maurílio Fonseca Menezes, pela presteza nas informações essenciais fornecidas para este trabalho.

A todos meus colegas de trabalho, do laboratório LaMatE, que me ensinaram a operação de diversos equipamentos e a convivência num grupo tão diversificado. Em especial a Dra. Daliana Muller pelos conselhos na apresentação dos resultados e grande auxílio para as análises de microscopia eletrônica. Aos laboratórios parceiros que efetuaram análises e testes necessários para este trabalho: Cermat, LCM, LCP e Vitrocer.

Aos desenvolvedores e a toda comunidade do sistema tipográfico $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ e $\text{L}_{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$, especialmente ao pessoal do StackExchange $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$. Ao Mateus Duboli pelo modelo para o bizarro formato da UFSC. À Lauro César Araujo e colaboradores pelo sensato pacote $\text{ABNT}_{\text{E}}\text{X}2$ que nos ampara das absurdas normas da ABNT.

RESUMO

Reatores de energia nuclear geram rejeitos, e estes podem representar uma séria ameaça ao meio ambiente. Rejeitos nucleares líquidos multi-componente ricos em boro e sódio são solúveis em água e portanto faz-se necessário desenvolver tecnologias para imobiliza-los. Aerogéis produzidos por secagem super-crítica são notórios por sua alta área superficial e porosidade. Ao secar um gel em condições próximas à ambiente tem-se um ambigel com características similares. Com uma área superficial menor mas com a facilidade de processamento estes ambigéis são adequados para estabilização de rejeitos nucleares líquidos. Ambigéis de sílica foram sintetizados para se investigar quais fatores teriam uma influência sobre o ganho de massa de rejeito. Dois fatores foram avaliados: o tratamento térmico de pré-sinterização e o tempo de imersão no rejeito. Para tal fim foi elaborado um rejeito nuclear multi-componente simulado, rico em H_3BO_3 , NaCl e outros compostos de sódio, com base na composição real das usinas de Angra I e II. Foi demonstrado que nenhum dos dois fatores têm um impacto significativo sobre o ganho de massa, considerando-se os limites testados (100 a 350 °C e 24 a 72 horas). Estes géis foram capazes de absorver uma grande carga de rejeito (>45%w) e permitiram uma sinterização a temperaturas relativamente baixas (1100 °C) alcançando uma alta densidade. Também foi verificada a presença de uma camada rica em rejeito na superfície exterior dos géis.

Palavras-chave: aerogel. ambigel. rejeito nuclear simulado. sílica.

ABSTRACT

Nuclear reactors in power plants generate waste, these wastes can pose a serious threat to the environment. Multicomponent liquid nuclear waste rich in boron and sodium are soluble in water and therefore developing technologies for their immobilization becomes even more necessary. Aerogels produced via super-critical drying are notorious for their high surface area and porosity. Drying a wet gel near ambient conditions will create an ambigel instead with shares similar characteristics With less surface area but easier processing these ambigels are suitable as a trap for liquid nuclear waste. Silica ambigel were produced via sol-gel route to analyze which of two factors would impact on the waste load: pre-sintering heat treatment and/or immersion time in a liquid nuclear waste. For that a simulated multicomponent liquid nuclear waste, rich in H_3BO_3 , NaCl and other sodium compounds was prepared, based on the real composition of Angra I and II reactor waste. We demonstrate that none of the two factors showed significant influence over the tested ranges (100 to 350 °C and 24 to 72 hours). It was found that these gels are able to retain a high waste load (>45%w) and allow for relatively low sintering temperature (1100 °C) to turn into a high density wastefrom. We have also light on the formation of a highly waste rich layer on the outer surface of the gels.

Key-words: aerogel. ambigel. simulated nuclear waste. silica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de impregnação do rejeito no gel	33
Figura 2 – Esquema do processo de produção de aerogel	40
Figura 3 – Esquema do processo sol-gel	41
Figura 4 – Representação da funcionalidade de monômeros	44
Figura 5 – Processos de Extração Supercrítica e Liofilização	46
Figura 6 – Tensão por retração na secagem	47
Figura 7 – Tensão devido a capilaridade	48
Figura 8 – Diagrama de fase pressão-temperatura do CO ₂	51
Figura 9 – Gráfico de tempo de meia-vida	56
Figura 10 – Esquema de classificação de rejeitos da AIEA	58
Figura 11 – Esquema do ciclo do combustível nuclear	62
Figura 12 – Foto de Angra II 1981	65
Figura 13 – Reator PWR	68
Figura 14 – Esquema do processo de tratamento de rejeito	70
Figura 15 – Esquema de sinterização bicomponente	75
Figura 16 – Diagrama ternário de sinterização	76
Figura 17 – Gráfico das três regiões de sinterização	79
Figura 18 – Rota de síntese dos aerogéis	83
Figura 19 – Esquema do processo de filtração a vácuo	86
Figura 20 – Esquema do processo de impregnação por imersão	87
Figura 21 – Rota de síntese dos ambigéis.	88
Figura 23 – Distribuição de tamanho de poro	96
Figura 24 – Foto do ambigéis	99
Figura 25 – Gráficos dos efeitos sob o ganho de massa	101
Figura 26 – PSDs fracional dos ambigéis	105
Figura 27 – PSDs fracional com amostra controle	106
Figura 28 – PSDs fracional de aerogéis com amostra controle	107
Figura 29 – Retração Linear de ambigéis	108
Figura 30 – Gráfico TGA e DTG de ambigéis	109
Figura 31 – Gráfico de DRX de ambigéis sinterizados	110
Figura 32 – Micrografia do ambigel limpo e com rejeito	112
Figura 33 – Comp. química do ambigel com rejeito	113

Figura 34 – Micrografia do ambigel limpo e com rejeito	114
Figura 35 – Camada externa do gel	115
Figura 36 – Composição da camada externa	116
Figura 37 – Fotomicrografia do aerogel limpo.	117
Figura 38 – Fotomicrografia do aerogel com rejeito.	118
Figura 39 – Comp. química do aerogel com rejeito	119
Figura 40 – Foto do ambigel antes e depois da sinterização	120
Figura 41 – Foto do ambigel no cadinho	121
Figura 42 – Densidade vs. temperatura	122

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Efeito de doses de radiação	31
Quadro 2 – Denominação dos géis	52
Quadro 3 – Precursores mais comuns de aerogéis de sílica	53
Quadro 4 – Componentes do rejeito nuclear simulado	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constante dielétrica e tensão sup. de alguns fluidos . . .	50
Tabela 2 – Propriedades críticas de alguns fluídos	52
Tabela 3 – Categorias de rejeitos líquidos segundo a CNEN	59
Tabela 4 – Radionuclídeos presentes em rejeito nuclear	60
Tabela 5 – Massa dos aerogéis antes da filtração	82
Tabela 6 – Aspectos limitantes do rejeito	83
Tabela 7 – Planejamento fatorial 2^3 codificado	84
Tabela 8 – Composição dos rejeitos não codificada	85
Tabela 9 – Planejamento experimental com ponto central	89
Tabela 10 – Composição do rejeito nuclear simulado	90
Tabela 11 – Anova dos fatores isolados na filtração	98
Tabela 12 – Anova entre blocos	102
Tabela 13 – SSA e volume de poro de ambigéis e aerogéis	103

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AIEA	Agência Internacional de Energia Atômica
Anova	Análise de Variância
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DFT	<i>Density functional theory</i> – teoria do funcional da densidade
DRX	Difração de raios-x
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> – calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	<i>Differential thermal analysis</i> – análise Térmica Diferencial
DTG	<i>Derivated thermogravimetry</i> – termogravimetria Derivada
EBSA	<i>Electron backscatter diffraction</i> – difração de elétrons retroespalhados
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> – espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
EW	<i>Exempt waste</i> – rejeito isento
HLW	<i>High-level waste</i> – rejeito de alto nível de radiação
HMDZ	Hexametildisilazano
ILW	<i>Intermediate-level waste</i> – rejeito de nível intermediário de radiação
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPR	Instituto de Pesquisas Radioativas
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LAN	Líquido de alto nível de radiação
LBN	Líquido de baixo nível de radiação
LLW	<i>Low-level waste</i> – rejeito de baixo nível de radiação
LMN	Líquido de médio nível de radiação
LPS	<i>Liquid-phase sintering</i> – sinterização com fase líquida
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MTMS	Trimetoxi(metilo)silano
NLDFT	<i>Non-local density functional theory</i> – teoria do funcional da densidade não-local
Norm	<i>Naturally occurring radioactive materials</i> – Materiais radioativos naturais
ONU	Organização das Nações Unidas
PNNL	<i>Pacific Northwest National Laboratory</i> – laboratório de pesquisas científicas mantido pelo Departamento de Energia dos EUA
PSDs	<i>Pore size distribution</i> – distribuição de tamanho de poros
PWR	<i>Pressurized water reactor</i> – reator de água pressurizada
S/E	Solidificação e estabilização
SSA	<i>Specific surface area</i> – área superficial específica
SSS	<i>Solid-state sintering</i> – sinterização no estado sólido
Synroc	<i>Synthetic rock</i> – rocha sintética a base de titanatos
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> – análise Térmogravimétrica
TMOS	Tetrametil ortosilicato
TNP	Tratado de não proliferação de armas nucleares
VCS	<i>Viscous composite sintering</i> – sinterização compósita viscosa
VGS	<i>Viscous glass sintering</i> – sinterização vítrea viscosa
VLLW	<i>Very-low-level waste</i> – rejeito de nível muito baixo de radiação
VSLW	<i>Very-short-lived waste</i> – rejeito radioativo de vida muito curta

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Partícula alfa, ${}^4\text{He}_2^+$
β	Partícula beta, elétrons ou pósitrons de alta energia
ρ_g	Densidade geométrica
γ	Raios gama
P_{critic}	Pressão crítica
p_{cap}	Pressão capilar
T_{critic}	Temperatura crítica
$T_{1/2}$	Tempo de meia-vida
V_p	Volume de poro
W_g	<i>Weight gain</i> – Ganho de massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	OBJETIVOS	35
2.1	Objetivo geral	36
2.2	Objetivos específicos	36
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
3.1	Aerogel	38
3.1.1	Definição	38
3.1.2	Retrospectiva Histórica	39
3.1.3	Do sol-gel ao aerogel	41
3.1.4	Sílica	53
3.2	Rejeito Nuclear	55
3.2.1	Conceituação e Classificação	55
3.2.2	Retrospectiva histórica	63
3.2.3	Ciclo de vida	68
3.2.4	Cimentação	71
3.2.5	Vitrificação	72
3.3	Sinterização	73
3.3.1	Conceituação e Classificação	73
3.3.2	Sinterização com fase líquida	77
3.3.3	Sinterização de Aerogéis e Xerogéis	78
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	81
4.1	Método de filtragem	82
4.1.1	Rejeito nuclear simulado	83
4.2	Mét. durante a síntese	87
4.3	Método de imersão	87
4.4	Caracterização	91
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
5.1	Resultados do método de filtragem	96

5.2	Resultados durante a síntese	99
5.3	Resultados do método de imersão	99
6	CONCLUSÕES	123
	REFERÊNCIAS	125

1 Introdução

“Não é tanto por eu estar confiante que os cientistas têm razão, mas mais por estar confiante que os não-cientistas estão errados.”

Isaac Asimov, 1987, Quasar, quasar, burning bright.

Toda atividade envolvendo tecnologia nuclear, seja geração de energia, pesquisa, medicinal ou bélica, gera algum tipo de rejeito radioativo em um dado momento. Rejeito nuclear, é qualquer rejeito que contém elementos radioativos (radionuclídeos) em concentrações ou níveis de atividade (radioativa) acima dos estabelecidos por regulamentações legais (1, p. 2).

A capacidade global de produção de energia nuclear, em 2016, é de aproximadamente 382,9 GW num total de 441 usinas em funcionamento. Outras 68 estão em construção (2, .p 12-13). No Brasil, as usinas de Angra I e II geram em torno de 1,9 GW, e quando pronta Angra III deverá gerar em torno de 1,2 GW. A Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) estima que até 2030 a capacidade de geração de energia nuclear deva crescer globalmente até 3% (2, p. 53). Em um estudo recente de 2016, Lovering et al. pesquisaram de maneira mais abrangente os custos associados à construção de novas usinas e demonstraram que diversos fatores os influenciam tanto positiva quanto negativamente, enfatizando que os dados sobre o aumento destes custos em países como Estados Unidos e França não se aplicam à outros como Coreia do Sul (3).

Embora a energia nuclear esteja no rol das energias limpas (zero emissões diretas de CO₂, ou CO₂ equivalente, por kWh) a geração de resíduos radioativos é uma grande fonte de preocupações (4, p. 1335). Em 2013, o mundo acumulava $3,7 \times 10^6$ m³ de rejeitos nucleares estocados de maneira provisória, oriundo de diversas atividades. Isso é equivalente a mais de mil e quatrocentas piscinas olímpicas, dos quais cerca de 88% não estavam sequer tratados (5).

Já no Brasil, até dezembro de 2016 os últimos dados reportados a AIEA são de 2008 e indicam que $3,1 \times 10^3$ m³ de rejeito estão estocados, sendo mais de 70% originados em reatores e apenas 15% não tratados (6). O Brasil, assim como Alemanha, Canada, Cuba, Irã, Israel e Portugal não informa de maneira explícita à AIEA os rejeitos vindos de programas de defesa (7), embora sejam todos signatários do tratado de não proliferação de armas nucleares (TNP). Dessa forma, não há como saber se estes rejeitos estão incluídos nos totais reportados ou não.

Os problemas com rejeito nuclear são antigos e um dos casos mais complicados tem sido o de Hanford (Washington, EUA) que a partir de 1943 processou diversos radionuclídeos, incluindo plutônio, que geraram mais de $1,7 \times 10^9 \text{ m}^3$ só em rejeitos líquidos *high-level waste* – rejeito de alto nível de radiação (HLW) equivalentes a 6800 piscina olímpicas. Outros 200 mil metros cúbicos foram armazenados em depósitos subterrâneos dentro de 177 tanques de aço, dos quais verificou-se em meados de 1989 que 20 tiveram vazamentos confirmados (8). Já entre 2012 e 2014 em uma recente verificação foram encontrados novos vazamentos de aproximadamente 2400 L por ano, que pelas estimativas teriam iniciado em 2010 (9).

Embora o acidente nuclear na usina de Chernobyl em 1986 seja considerado o pior da história da energia nuclear, suas causas e consequências tiveram pouca relação com os rejeitos de operação em si. O acidente está ligado diretamente a erros no projeto do reator e falhas humanas, enquanto as consequências tem relação com falhas de projeto da usina, falta de procedimentos e equipamentos de segurança e negligência governamental (10).

Em 1987 teve início o trágico acidente radiológico em Goiânia, quando uma pequena pastilha de $^{137}\text{CsCl}$ (aprox. $3 \times 3,6 \text{ cm}$) afetou mais de 100 mil pessoas de maneira leve e sem consequências, mas contaminou quase 250 e matou pelo menos 4 pessoas (11, 12). Embora estes sejam os números oficiais, a Associação das Vítimas do Césio 137 afirma que entre 60 e 100 já morreram devido ao acidente e outras 6 mil teriam sido diretamente afetadas (12, 13).

Dez anos depois do acidente 3500 metros cúbicos de rejeito foram armazenados em um depósito permanente em Goiânia (12). Um estudo de 2001 comprovou que em algumas áreas de cidade uma quantidade considerável de solo permanece contaminada com ^{137}Cs em níveis muito altos para a saúde humana (14). Curiosamente até o momento, segundo dados da AIEA, o Brasil não reporta, de maneira explícita, as quantidades geradas, tratadas ou dispostas em depósitos, de rejeitos de fontes seladas como foi o caso do acidente em Goiânia com ^{137}Cs (7).

Em 2011, o acidente na usina de Fukushima Daiichi expôs o ambiente à enormes quantidades de rejeito líquido altamente contaminado com ^{134}Cs e ^{137}Cs . Até 2015 pelo menos $3,5 \times 10^5 \text{ m}^3$ de rejeito haviam sido tratados para remoção de diversos radionuclídeos e outros $8,4 \times 10^4 \text{ m}^3$ para retirada de estrôncio (15).

Dentre os diversos rejeitos radioativos, o presente trabalho dará enfoque apenas ao líquido gerado no circuito primário de uma usina *pressurized water reactor* – reator de água pressurizada (PWR). Esse resíduo líquido é parte necessária na operacionalização contínua do reator. Além disso, o fluido contém aditivos com funções específicas, como por exemplo o ácido bórico que é adicionado como moderador de nêutrons.

A quantidade de radiação absorvida por um material é dada pela unidade gray (Gray), mais especificamente um joule de radiação ionizante por quilograma de massa. A exposição a altas taxas de radiação ($> 1 \text{ Gy/h}$) gera os sintomas da conhecida síndrome aguda da radiação em poucas horas, podendo durar várias semanas. Nesta taxa, doses de 6 Gy são 100% letais caso não tratadas adequadamente e acima de 10 Gy são letais mesmo com tratamento (16). Já a dose equivalente Sv (sieverts), que se refere à quantidade de radiação em relação a tecidos vivos dentre outros fatores, é utilizada para se referir aos problemas de saúde decorrentes de exposições menores, de longo prazo e cumulativas (ver Quadro 1).

Desta maneira, fica evidente a necessidade de se imobilizar os radionuclídeos e evitar que venham a contaminar grandes porções de terra, ou água, e destruir parte da vida do nosso planeta. O acondicionamento dos rejeitos refere-se apenas a uma contenção em grande escala, caixas, cilindros, tornéis etc. A solidificação e estabilização (S/E) visa reter os radionuclídeos em menor escala e isso pode ocorrer por diversos processos. Dentre os principais são a betuminização, cimentação e vitrificação.

O uso de materiais vítreos para imobilização limita a carga de rejeito entre 15% a 70%, dependendo fortemente da composição química. Diferentemente dos cimentos, os vidros de sílica conseguem imobilizar uma grande variedade de elementos radioativos sem grandes perdas na sua resistência mecânica. Em comparação com o uso de betume, a vantagem mais evidente do vidro é a ausência de uma temperatura de ignição.

Quadro 1 – Efeitos e exemplos da exposição a doses da radiação.

Dose (mSv)	Exposição (tempo)	Efeito ou exemplo
< 0.3	ano	Depósitos de rejeito nuclear.
1 a 3	ano	Radiação naturais e cósmica de fundo.
< 20	ano	Exposição máximo em um período de 5 anos para trabalhadores da indústria nuclear, radiologia médica, etc.
50	única	Suficiente para causar câncer em adultos. Limite ano para trabalhadores nos EUA.
57 a 68	única	Dose estimada nos moradores evacuados próximos a Fukushima. ¹
100	única	Aumento do risco de câncer em 5%.
150	ano	Limite para o cristalino de trabalhadores.
250	única	Limite para trabalhadores diretamente envolvidos no controle do vazamento em Fukushima.
500	ano	Limite para mãos e pés de trabalhadores.
1000	única	Tem início a síndrome aguda da radiação.
16,79	hora	A 110 m de altura próximo a Chernobyl durante rescaldo do incêndio. ²
46,64	hora	Água de resfriamento na usina de Chernobyl após o acidente. ²
279,88	hora	Próximo ao reator da usina de Chernobyl. ²

Fonte: Seleccionados de (17, p. 115-117, 18, p. 229-231, 19, 20).

¹ Fonte: (21).

² Fonte: Valores aproximados, convertidos de R (roentgens) para Sv (sieverts), (22, p. 57,37,24).

Para imobilização de rejeitos de baixo e médio nível de atividade os vidros apresentam valores de retenção de radionuclídeos maiores que betume e cimento (1, p. 244-282).

Aerogéis são materiais com altíssima área superficial, o que os torna muito atraentes para absorção em aplicações como filtros, suporte para catalisadores, *et cetera*. Consequentemente é interessante o seu uso para imobilização de rejeitos nucleares. Estas propriedades, a área superficial, a rede de poros altamente tortuosa e nano-estruturada, que são tão desejáveis para se reter os elementos radioativos, advém de um processo de

secagem super-crítica de um gel (23). Neste processo a fase dispersa (líquido) do gel é extraída de maneira a não criar tensões superficiais e assim preservar o máximo possível a sua nano-estrutura. Isto é possível através da secagem super-crítica, pois em determinadas condições de temperatura e pressão o líquido da fase dispersa torna-se um fluido super-crítico perdendo assim sua tensão superficial (23, 24).

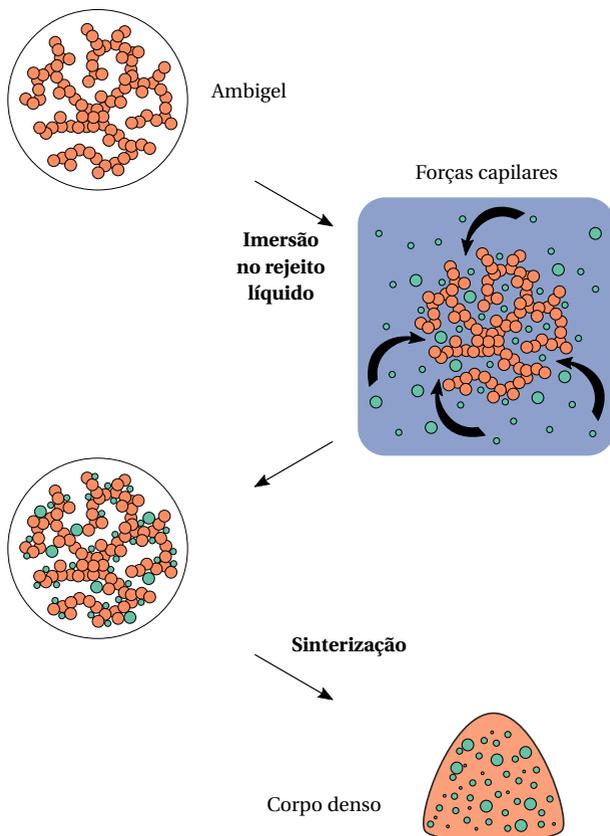
Quando a remoção desta fase dispersa acontece de maneira a gerar grandes tensões superficiais ocorre também a retração volumétrica do gel, e assim são denominados xerogéis. Por outro lado quando a remoção se sucede gerando poucas tensões superficiais e em condições de temperatura e pressão próximas à ambiente, o gel passam a ser chamados de **ambigel** (23).

A Figura 1 apresenta uma simplificação do processo de impregnação do rejeito e sua transformação em uma peça sólida estável (S/E) através do método de imersão.

O presente mestrado faz parte de um projeto maior, de *Desenvolvimento de aerogéis óxidos de Si e Nb para imobilização de rejeitos radioativos* fomentado através da Eletronuclear. Nesse contexto, o escopo do mestrado no que se refere aos materiais citados fica restrito à sílica.

Para entender melhor a imobilização de rejeito nuclear líquido em géis secos, o trabalho faz uma breve revisão da definição de aerogel, rejeito nuclear e sinterização. São apresentados ainda conceitos básicos para síntese de aerogéis e ambigéis bem como conceituação e classificação de rejeitos nucleares.

Figura 1 – Esquema do processo de impregnação do rejeito no gel.



Fonte: Autor, inspirado em (25) © ⓘ.

2 Objetivos

“Eu não irei para esse lado. Há pedras demais. [...] Não me venha com palavras técnicas. Que missão? Do que você está falando?”

C-3PO, 1977, em Star Wars Episódio IV: Uma Nova Esperança

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver uma matriz de ambigel de sílica adequada para impregnação de rejeito nuclear líquido simulado e posterior solidificação e estabilização (S/E).

2.2 Objetivos específicos

- Pesquisar a composição química e reproduzir um rejeito nuclear simulado relacionado a operação de reator PWR.
- Selecionar um método apropriado para impregnação do rejeito no aerogel ou ambigel.
- Sintetizar o ambigel de sílica por metodologias de síntese pré-estabelecida na literatura.
- Avaliar quais fatores do processo de impregnação influenciam significativamente no ganho de massa (absorção de rejeito) do gel.
- Avaliar tempo e temperatura de sinterização mais adequadas para se atingir um corpo sólido, denso e vítreo ($\rho_g \geq 2 \text{ g/cm}^3$).

3 Revisão Bibliográfica

“Jariad queimou tanto as pestanas, passando de pergaminho a pergaminho, que a ardência de sua busca incendiou seu laboratório.”

Inquisição Ardente, Magic 2010
©1995-2015 Wizards of the Coast.

3.1 Aerogel

Nas próximas páginas, encontra-se uma breve introdução sobre a definição de aerogel, um pouco da história que envolve a sua descoberta e desenvolvimento, os conceitos básicos necessários para compreender um material deste tipo, e sobre as matérias primas utilizadas.

3.1.1 Definição

Aerogel é um sólido microporoso com uma fase dispersa gasosa (26, p. 1806). A estrutura sólida em geral advém de uma suspensão especial, um *sol* (23, p. 2). Um *sol* é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um meio líquido. O processo **sol-gel** é a formação dessa estrutura sólida a partir da suspensão (26, p. 1825). Se trocarmos o líquido por um gás, teremos o aerogel formado, partículas sólidas em um gás (23, p. 2-5).

Outra definição comum é a de Kistler, de que “um aerogel é um gel no qual o líquido foi substituído por um gás com pouca retração volumétrica da rede sólida” (24, p. 54, tradução nossa). Caso aconteça uma grande retração volumétrica o material é designado um xerogel, que é “uma rede aberta formada pela remoção de todos os agentes de preenchimento de um gel.” (26, p. 1808, tradução nossa).

Embora aerogéis sejam materiais com grande área superficial específica e alta porosidade (23, p. 522-524), defini-los por estas características não seria o ideal, uma vez que podem variar consideravelmente dependendo do tipo de precursor e dos parâmetros de processo. Assim a definição de Kistler seria mais apropriada pois trata da composição (**aero**) e da estrutura (**gel**) do material (24).

3.1.2 Retrospectiva Histórica

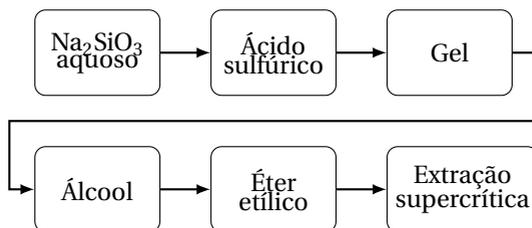
O processo sol-gel foi concebido no final do século 19 e quase um século depois teve algum desenvolvimento na Alemanha durante os anos de 1930 e 1940, mas o assunto gerou pouca repercussão até meados da década de 60 (27, .p 51, 28).

Já a história do aerogel iniciou-se a partir da compreensão da estrutura de um gel (23, p. 11) em meados de 1930. Decidido a comprovar que um gel tinha mesmo uma estrutura sólida, Kistler começou sua pesquisa na extração do líquido que compunha o gel, pois segundo ele ainda não haviam “evidências suficientes para convencer a todos de maneira **inequívoca**” (24, p. 52, tradução nossa, grifo nosso) sobre a estrutura do gel.

Em 1931, publicou seus resultados da extração supercrítica de géis com várias composições e diversos solventes obtendo estruturas sólidas altamente porosas, as quais denominou **aerogel** (29). Com mais de 100 patentes registradas em seu nome, Kistler é considerado o pioneiro no desenvolvimento de aerogéis. Uma de suas patentes mais conhecida foi concedida em 1941, (30) e permitiu a Monsanto produzir um aerogel de sílica, chamado comercialmente de Santocel®. O produto era anunciado como sendo até três vezes mais eficiente que isolantes tradicionais em baixas temperaturas (31), como espessante para resinas, carga de enchimento para tintas e borrachas (32). O processo desenvolvido por Kistler era laborioso, envolvia dissolução do silicato de sódio (Na_2SiO_3) em água com ácido sulfúrico, seguido por duas etapas de troca de solventes (Figura 2) que eram aquecidos e pressurizados em autoclave até seu estado supercrítico.

Em 1968, G. A. Nicolaon preparou um aerogel de sílica utilizando um processo diferente. Substituindo o meio aquoso por metanol e o precursor silicato de sódio pelo alcóxido tetrametil ortosilicato (TMOS), ele foi capaz de sintetizar um aerogel de maneira mais eficiente. Este processo apresentou duas grandes vantagens: Primeiro, o metanol poderia ser levado à secagem supercrítica diretamente, diferente da água (devido à peptização da sílica), evitando assim a troca de solventes. Segundo, o

Figura 2 – Esquema do processo de produção de aerogel de sílica desenvolvido por Kistler.



Fonte: Autor, inspirado em (24) ©©.

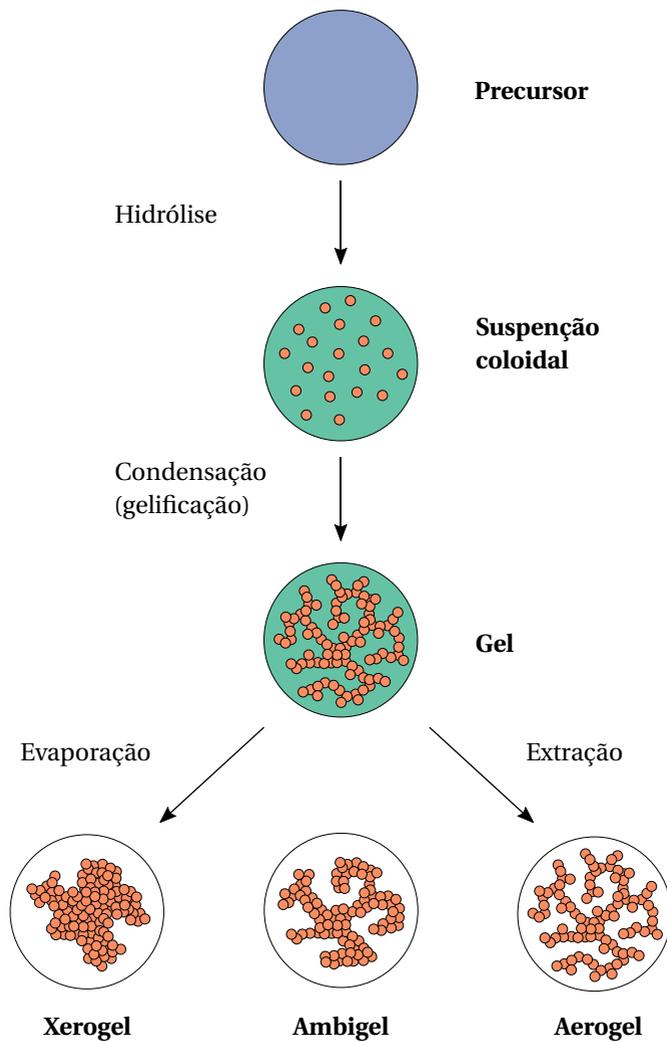
metanol sendo volátil evita formação de resíduos de sais de sódio: com isso, a etapa de lavagem se torna desnecessária (33) (34).

V. Gottardi presidiu o primeiro Workshop internacional sobre vidros e vitrocerâmicos a partir de géis (Pádua, Itália) (35). Com o passar do tempo, o foco dos subseqüentes workshops deixou de se restringir à sílica e houve grande interesse no processo sol-gel em si (36). Em 1993, foi lançada a revista *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (37).

Dez anos depois, na cidade de Sidney (Austrália), durante a XII Conferencia, Internacional de Sol-Gol foi criada a *International Sol Gel Society* (38, p. 3).

3.1.3 Do sol-gel ao aerogel

Figura 3 – Esquema do processo sol-gel com rota ao aerogel, ambigel e xerogel.



Fonte: Adaptado de Claudionico (39) © ⓘ e inspirado em (23, p. 1).

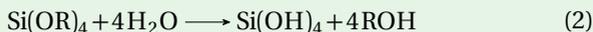
Para obtenção do aerogel, parte-se de um precursor para formar uma suspensão coloidal que, após polimerização, torna-se um gel e em seguida tem seu solvente **extraído** de modo a manter a nanoestrutura formada, conforme ilustra a Figura 3.

No processo sol-gel, o **precursor** para preparação do coloide é um elemento metálico, ou semimetálico, envolto por vários ligantes (que não sejam metais nem semimetais). Esses ligantes podem ser orgânicos ou inorgânicos. Os precursores mais utilizados em aerogéis são os alcóxidos, uma base conjugada de um álcool. Os alcóxidos metálicos são precursores populares devido à sua alta reatividade em meio aquoso (23, p. 2).

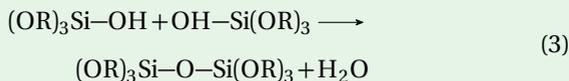
A reação a qual esses alcóxidos passam é a hidrólise, pois uma hidroxila se liga ao átomo metálico, como a reação 1:



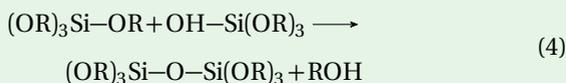
dependendo da quantidade de água e do catalisador, a reação pode continuar até que todos grupos OR sejam substituídos por OH (23, p. 2).



“[...] ou parar enquanto o metal esteja parcialmente hidrolisado,[...]. Precursores inorgânicos também podem ser hidrolisados [...]. Duas moléculas parcialmente hidrolisadas podem se unir em uma” (23, p. 2, tradução nossa) reação de condensação, como estas:



ou



“Esse tipo de reação pode continuar a formar moléculas cada vez maiores contendo silício pelo processo chamado de polimerização.” (23, p. 2, tradução nossa).

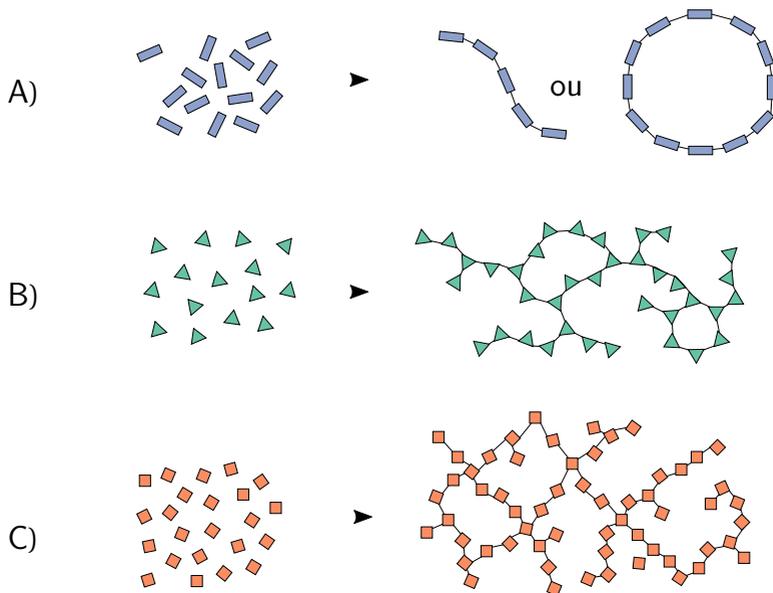
Cada um dos grupos básicos de moléculas que se repetem ao longo da cadeia são chamados de monômeros. A forma como a cadeia poderá crescer está fortemente relacionada com o número de ligações que cada monômero é capaz de fazer. Esta capacidade é designada, em química orgânica, pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* – União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) de funcionalidade f (26). Podem ser formadas desde simples ($f = 2$) cadeias lineares ou circulares até redes tridimensionais complexas ($f > 2$) como mostra a Figura 4 (23, p.5).

Estas reações, de hidrólise e condensação, podem ocorrer lentamente e para se ter um controle sobre elas é possível utilizar-se **catalisadores** básicos ou ácidos (41, p.23) (23, p. 116).

Alguns dos fatores que mais influenciam na **nanoestrutura** do aerogel são a composição do solvente, a proporção de precursor e água, o tipo de catalise, da reação e a concentração destes componentes. (41, p. 23).

Uma das grandes vantagens do sistema sol-gel é que antes da gelificação o sol pode ser conformado de diversas maneiras, inclusive para

Figura 4 – Representação da funcionalidade de monômeros. A) Bifuncional; C) Trifuncional e C) Tetrafuncional.



Fonte: Autor, inspirado em (40).

formação de filmes finos. Dentre estes **processos de conformação**, destacam-se: gel casting, revestimento por imersão (*dip coating*), revestimento por rotação ou centrifugação (*spin coating*), pulverização (*spraying*) e deposição eletroforética (23, p. 787).

No processo de *gel casting*, o sol é vertido em um molde plástico, ou metálico, não poroso e a reação de gelificação ocorre *in situ*, preservando assim a forma do molde. Após o estado gel, a peça pode ser retirada do molde ainda com o solvente sendo a fase dispersa (*wet gel*) para então ser seco e depois sinterizado quando for o caso (42, p. 311).

Conforme as reações de hidrólise e condensação prosseguem, tem início, a **gelificação**. A gelificação é o processo de formação do gel, ocorre quando os agregados atômicos (*clusters*) crescem até que as ligações entre eles formam um agregado maior.

Embora muitos agregados possam estar "soltos", o gel não escorre pois a rede de agregados maiores impede a movimentação dos menores.

O **tempo gel**, ou tempo de gelificação, está frequentemente associado à mudança de viscosidade, ou seja, o tempo gel seria o tempo necessário para atingir um dado valor de viscosidade (23, p. 305).

Estudos mais avançados nessa área contemplam a teoria clássica, que considera o crescimento dos agregados sem a formação de anéis, ou caminhos fechados, e a teoria da percolação, que faz uso de modelos matemáticos para prever o comportamento do crescimento dos agregados (23, p. 303).

O tempo gel é às vezes simplificado como sendo aquele imediatamente após o desaparecimento do vortex durante a agitação da mistura (43, 44). Em seguida, a mistura deve ser vertida em um molde apropriado no qual é deixada repousar pelo tempo necessário até que a reação de gelificação esteja completa (41, p. 50).

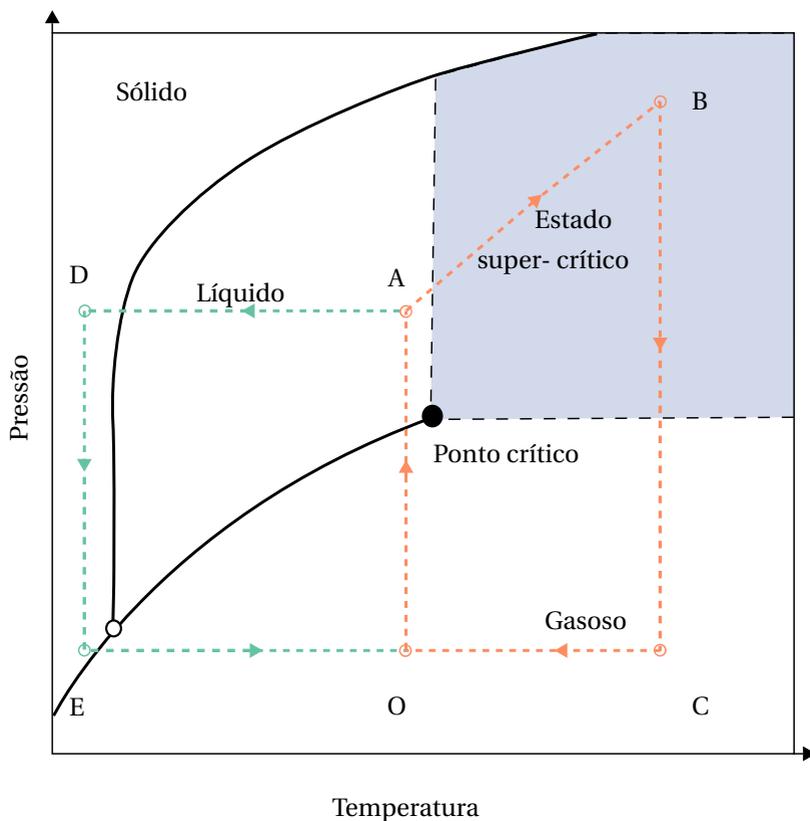
Mesmo após a perda de fluidez, atingindo o estado de gel, o processo de gelificação prossegue. As reações de condensação, e as vezes até hidrólise, continuam acontecendo. Esta etapa é denominada **envelhecimento** (*aging*) do gel. Nela podem ocorrer dissolução e reprecipitação de fases sólidas e líquidas bem como mudanças na estrutura cristalina e composição química do sólido já formado. Mudanças nas propriedades mecânicas, inclusive no módulo de elasticidade, também são observadas (23, p. 357).

Os principais parâmetros de controle do processo sol-gel em meio aquoso podem ser resumidos da seguinte maneira (23, 41, 45):

- Razão de hidrólise (proporção entre precursor e água);
- Quantidade e tipo de catalisador;
- Quantidade e tipo de precursor;
- Tipo de solvente;
- Temperatura.

A etapa seguinte é a remoção do solvente, que pode ser dividida tradicionalmente em três rotas: evaporação, liofilização e secagem super-crítica. Como ilustra a Figura 5 (41, p. 25).

Figura 5 – Processos de Extração Supercrítica e Liofilização.

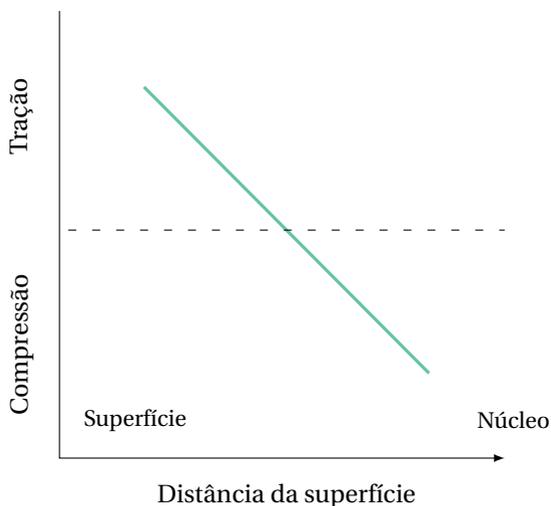


Fonte: Adaptado de Booyabazooka (46) ©, inspirado em (23, p. 501, 47, p. 11, 48, p.5).
 Diagrama de fase pressão-temperatura com os processos de: ABCO Extração Supercrítica, ADEO Liofilização e DEC Sublimação.

Durante a evaporação ocorrem fenômenos que, em geral, são responsáveis pela falha do gel, pela criação e/ou propagação de trincas. Segundo Brinker et al. existem dois modelos que tentam explicar esses efeitos: o primeiro está relacionado ao tempo e à taxa de secagem; o segundo se concentra na propagação de microtrincas (23, p. 489).

No primeiro modelo, um gradiente de pressão perpendicular a superfície é gerado durante a secagem, pois a porção externa do gel perde líquido mais rapidamente e a sua permeabilidade é baixa. Conforme o líquido evapora, o gel tende a se retrair devido à compressão gerada pelo próprio líquido, assim a parte mais externa se retrai antes da parte interna gerando uma tensão sob a estrutura do gel, o que favorece o crescimento de trincas (ver Figura 6) (23, p. 484).

Figura 6 – Tensão gerada pela diferença de retração ao longo da peça na secagem.

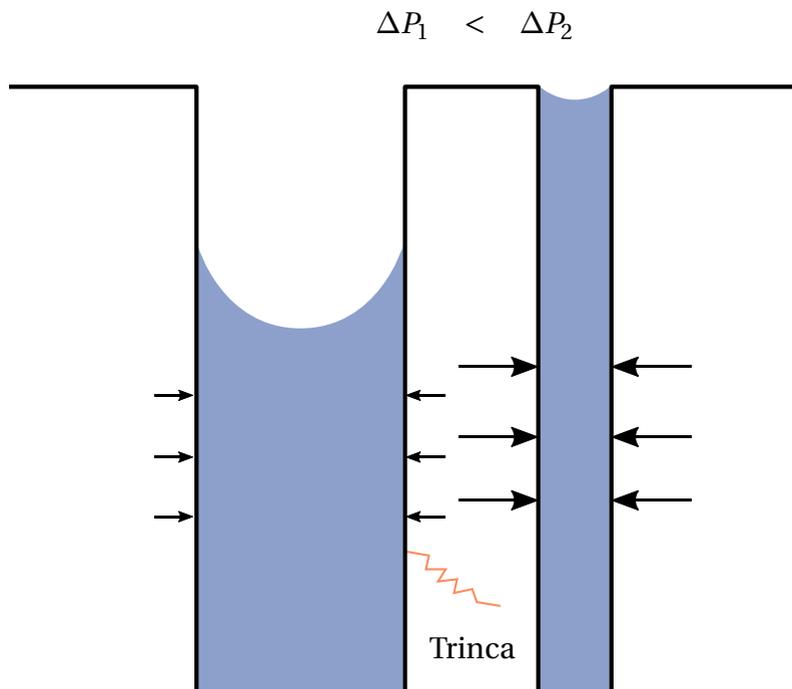


Fonte: Adaptado de Brinker et al. (23, p. 484).

Na evaporação, o líquido tende a ocupar os poros de dimensões menores devido às forças capilares (49); isso cria uma diferença de pressão entre dois poros de tamanhos distintos e pode gerar microtrincas que eventualmente causam uma falha catastrófica (ver Figura 7). Embora

Brinker et al. (23) ressaltam que esta explicação seja apenas um modelo e que não satisfaça completamente às observações empíricas quanto à velocidade de evaporação, a ideia geral faz sentido e provavelmente será integrada a um modelo mais abrangente (23, p. 498).

Figura 7 – Tensão gerada pela diferença de pressão capilar nos poros.



Fonte: Adaptado de Zarzycki et al. (49).

Diferença de tensão gerada pela pressão capilar em poros de tamanhos distintos.

Quando a evaporação acontece de forma minimamente controlada, é possível obter um **xerogel** cuja retração foi mais ou menos homogênea, porém as propriedades de área superficial, densidade, etc, são significativamente alteradas se comparadas às do gel anterior (23, p. 493).

Se as forças capilares envolvidas na evaporação forem suficientemente minimizadas, torna-se possível obter um aerogel à **pressão ambiente**, seja pela modificação da superfície do gel, por exemplo, com a adição de um agente sililante tipo hexametildisilazano (HMDZ) para aumentar

sua hidrofóbica pela subsequente troca de solventes com uma tensão superficial distinta, ou ambos métodos em conjunto. O termo utilizado nestes casos é **ambigel**. Embora essa denominação só tenha aparecido no final do século XX (50), a ideia é bem mais antiga (23, p. 618).

A troca de solvente tem como objetivo reduzir as pressões capilares pela diminuição da tensão superficial do líquido.

A equação de *Young-Laplace* nos mostra que a pressão capilar (p_{cap}) é diretamente proporcional à tensão superficial e outros fatores como do raio do capilar e do ângulo de molhamento entre o líquido e o sólido (51, p. 64)

$$p_{cap} = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r_p} \quad (1)$$

onde γ_{LV} é a tensão superficial do líquido em relação à fase vapor, r_p é o raio do poro e θ o ângulo de molhamento.

A tensão superficial do solvente pode afetar a estrutura final após a secagem a pressões subcríticas, pois gera uma pressão capilar que introduz tensões sobre o gel (23, p. 486, 52). Como a espessura das paredes da estrutura do gel é nanométrica, essas tensões frequentemente ultrapassam o limite de resistência (ver Figura 7), de modo que a pressão capilar exercida sobre o gel torna-se um fator determinante na probabilidade de falha do material e de retração (53). A Tabela 1 apresenta valores de tensão superficial e constante dielétrica para solventes selecionados, alguns comumente utilizados no processo sol-gel.

Na liofilização, ou criodessecação, o solvente do gel é congelado e removido reduzindo-se a pressão sob baixa temperatura, evitando assim a passagem do líquido diretamente para o estado gasoso. Esse processo tem se mostrado limitado a produzir pós ou aerogéis altamente fragmentados (41, p. 25, 57).

Na secagem supercrítica o solvente é colocado em um estado de alta energia. Neste processo eleva-se a temperatura acima da temperatura crítica (T_{critic}) e a pressão acima da pressão crítica (P_{critic}), seguida de uma despressurização isotérmica como pode ser visto na Figura 5 e Figura 8. Durante este processo de aquecimento e pressurização, não ocorrem mudanças drásticas e nem presença multifásica, as mudanças são contínuas

Tabela 1 – Constante dielétrica e tensão superficial de alguns fluidos.

Solvente	Constante dielétrica †	Tensão sup. ‡ γ (mN/m)
Éter etílico	4,267*	15,562
<i>n</i> -Hexano	1,88	17,885
Etanol	24,50	21,97
Metanol	32,70	22,454
Cicloexano	2,02	25,244
Tetraidrofurano	7,50	26,5
Ácido acético	6,20*	27,592
Tolueno	2,38	28,522
Dimetilsulfóxido	46,00	43,54
Água	80,00	72,75

† Fonte: Seleccionados de (54, p. 1442, 55).

Valores relativos a medidas feitas a 25 °C exceto quando especificado com *.

* Medido a 20 °C

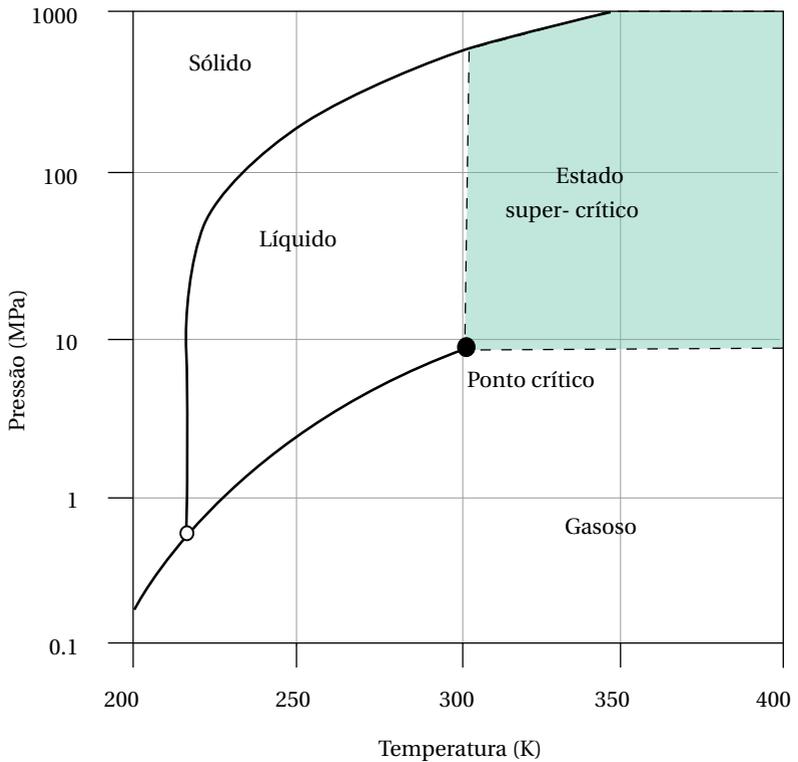
‡ Calculado na forma de $\gamma = a - bt$, onde a e b são constantes e t a temperatura. Fonte: (56, p. 5.90-5.104).

e graduais, e não afetam a estrutura do gel de maneira significativa (24). Este fluido supercrítico se comporta de maneira diferente de um líquido tradicional. A tensão superficial é baixa e as forças de capilaridade não estão presentes; assim, ao passar do estado supercrítico para o gasoso não se geram tensões na interface do poro (47, p. 14).

A escolha do fluido supercrítico é importante, uma vez que as condições de pressão e temperatura para atingir o ponto crítico variam bastante e o procedimento pode se tornar muito perigoso devido às altas pressões envolvidas (ver Tabela 2) (23, p. 503). Além disso, o solvente não deve ser peptizante do composto, pois previne formação da estrutura gel (24).

Um processo adicional pode ser necessário: a calcinação. Esse tratamento térmico consiste em aquecer, sob atmosfera oxidante ou ar, o aerogel até uma temperatura e por tempo suficiente para remoção dos compostos orgânicos e voláteis que não sejam de interesse (26). Dependendo da temperatura e da composição do aerogel, podem ocorrer transições de fase, cristalização, alterações na porosidade e das propriedades superficiais (61).

Figura 8 – Diagrama de fase pressão-temperatura do CO₂ evidenciando o estado supercrítico.



Fonte: Inspirado em (47, p. 138) (58, p. 2-5).

Assim, de maneira resumida temos que as denominações de aerogel, ambigel e xerogel dependem da preservação da sua estrutura original como é apresentado no Quadro 2.

Tabela 2 – Propriedades críticas de alguns fluídos.

Solvente	Fórmula	Temp. crítica (°C)	Press. crítica (MPa)
Acetona	C ₃ H ₆ O	234,95	4,70
Água	H ₂ O	374,0	22,00
Amônia	NH ₃	132,5	11,2
Dióxido de Carbono	CO ₂	31,1	7,36
Etanol	C ₂ H ₅ OH	243,0	6,36
Hexafluoretano	C ₂ F ₆	19,7	2,97
Hélio	He	-267,96	0,22
Nitrogênio	N ₂	-147,15	3,39

Fonte: Seleccionados de (59, 60, 47).

Quadro 2 – Denominação dos géis conforme a preservação da estrutura.

	Estrutura	Processo usual de fabricação
Aerogel	Altamente preservada	Secagem supercrítica
Ambigel	Variável	Trocas de solvente graduais Modificação da superfície
Xerogel	Pouco preservada	Evaporação Liofilização

Fonte: Adaptado de (23, 41).

3.1.4 Sílica

Os precursores mais comuns na sintetização de aerogéis de sílica são TMOS e tetraetil ortosilicato (TEOS) (34), ambos mantêm a funcionalidade 4 com quatro grupos alcóxidos (23, p. 112). Outros precursores podem ter um, ou mais, grupos não reativos ligados ao átomo central e portanto uma funcionalidade menor que 4, como por exemplo o trimetoxi(metilo)silano (MTMS), representado na Quadro 3. Assim, as estruturas geradas por precursores com diferentes funcionalidades serão diferentes e consequentemente as propriedades do aerogel formada também serão diferentes (41, p. 49).

Quadro 3 – Precursores mais comuns de aerogéis de sílica.

Precursor	Fórmula	Estrutura
TMOS	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	
TEOS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	
MTMS	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$	

Fonte: (41, 34).

A densidade estrutural dos aerogéis de sílica pode aproximar-se da densidade teórica para a sílica fundida (41, p. 29). A densidade é crescente, de 1.85 até 2 g/cm³ (medida por picnometria a hélio), conforme a proporção do precursor TMOS aumenta (62). Em geral, têm uma porosidade de até 90% e diâmetro médio do poro de 2 a 40 nm e por isso os aerogéis de sílica são considerados materiais altamente mesoporosos (41, p. 31). Um mesoporo é um poro cujo diâmetro é maior que 2 nm e menor de 50 nm (26, p. 585).

3.2 Rejeito Nuclear

Para entender melhor o que é um rejeito nuclear, faz-se necessário abordar o conceito e a classificação bem como seu ciclo de vida e os processos utilizados para imobilização.

3.2.1 Conceituação e Classificação

A radiação é natural e mais de 60 radionuclídeos ocorrem naturalmente no nosso planeta, mas o rejeito nuclear não. Embora alguns dos elementos radioativos naturais (Norm) sejam mais abundantes que outros não radiativos, suas concentrações e níveis de atividade são em geral muitas ordens de grandeza menores do que os encontrados em rejeitos radiativos (1, 63). Uma definição formal de rejeito nuclear é apresentada por Michael I. Ojovan (2013):

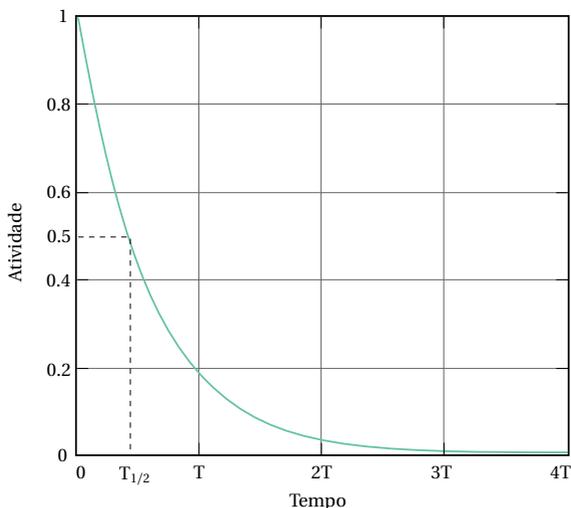
Rejeito nuclear é definido como um material que contém, ou está contaminado com, radionuclídeos em concentrações ou com níveis de atividade acima dos estabelecidos por regulamentações locais e que para o qual não há uso ou utilidade. (1, p. 2, tradução nossa).

O nível de atividade de um material é o número de decaimentos por segundo, becquerel (Bq/m^3), e é frequentemente representado por unidade de massa (Bq/kg) ou volume (Bq/m^3). O decaimento refere-se à mudança no núcleo de um átomo instável, com a subsequente emissão de radiação. O tempo de meia-vida ($T_{1/2}$) é o tempo necessário para que a atividade diminua pela metade (1, p. 8-12), como ilustra a Figura 9.

Rejeitos nucleares são divididos de acordo com o seu estado físico, sólido, líquido ou gasoso, e em cada um destes grupos podem haver categorias ou subcategorias. A AIEA classifica os rejeitos em seis grupos considerando a segurança à longo prazo, como mostra a Figura 10 (64):

1. *exempt waste* – rejeito isento (EW), são rejeitos com níveis de atividade baixos o suficiente para serem excluídos de regulamentações sobre lixo nuclear.

Figura 9 – Gráfico de atividade por tempo, em destaque o tempo de meia-vida.



Fonte: Adaptado de (1, p. 10).

2. *very-short-lived waste* – rejeito radioativo de vida muito curta (VSLW), rejeitos que podem ficar armazenados para decaimento por um tempo limitado, de até alguns anos, e em seguida descartados sem regulamentações sobre lixo nuclear. Em geral nesse grupo se considera meia-vida muito curta como sendo de *100 dias ou menos*.
3. *very-low-level waste* – rejeito de nível muito baixo de radiação (VLLW), rejeitos cujos radionuclídeos (artificiais) contidos sejam no *máximo uma ou duas ordens de grandeza* acima dos níveis estabelecidos para o EW. Em geral este grupo contém os rejeitos de mineração de compostos radioativos, radionuclídeos naturais.
4. *low-level waste* – rejeito de baixo nível de radiação (LLW), são rejeitos acima do nível de segurança e que contém baixas concentrações de radionuclídeos de meia-vida longa. Requerem isolamento e armazenamento apropriados, por até algumas *centenas de anos*. Esse grupo é amplo e pode conter rejeitos com altas concentrações

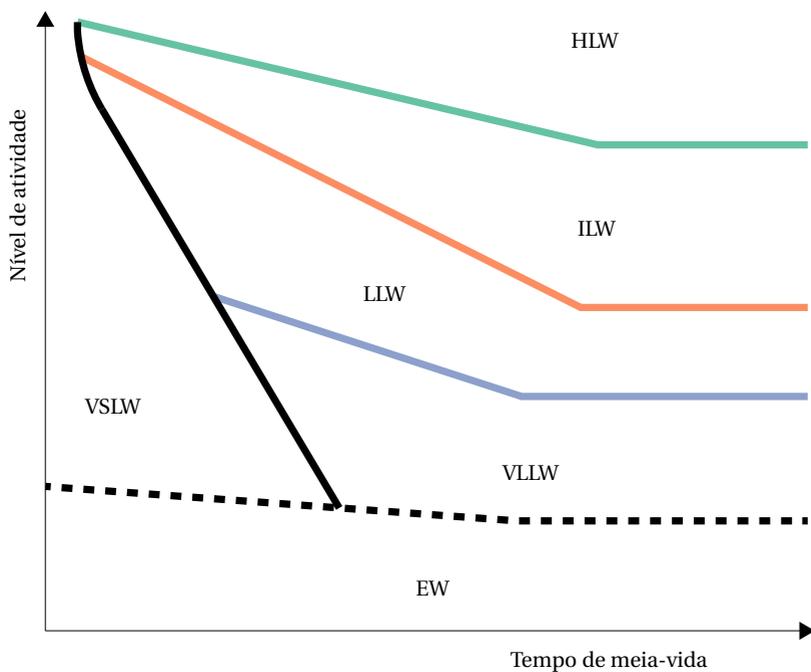
de radionuclídeos de meia-vida curta ou baixas concentrações de radionuclídeos de meia-vida longa (ver Figura 10). Podem ser armazenados em *depósitos próximos a superfície* (dezenas de metros de profundidade).

5. *intermediate-level waste* – rejeito de nível intermediário de radiação (ILW), rejeitos que por causa da sua concentração de radionuclídeos de meia-vida longa precisam um isolamento maior do que os depósitos próximos a superfície podem oferecer. Embora não necessitem de especificações sobre dissipação de calor, requerem um isolamento em *depósitos geológicos* (mais de cem metros de profundidade).
6. HLW, são rejeitos cuja concentração de atividade nuclear é alta suficiente para que seja gerado calor (superior a 2 W/m^3) durante o decaimento ou que a grande concentração de radionuclídeos de meia-vida longa exija considerações no projeto do depósito geológico (várias centenas de metros de profundidade).

A classificação da AIEA é um tanto quanto genérica, mesmo qualitativamente, por isso fica implícito que cada país deve implementar regulamentações e definições mais precisas (65, p. 5).

No Brasil, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) normatiza que os rejeitos radioativos são classificados “em categorias segundo o estado físico, natureza da radiação, concentração e taxa de exposição [...]” (66). Ou seja, conforme a concentração de emissores. Existem dois grupos nesta classificação, aqueles cujas emissões de partículas α são inferiores que $3,7 \times 10^8$ e as emissões de β e γ estão presentes, e aqueles cujas emissões α são maiores que esse valor (emissores α), como pode ser visto na Tabela 3 para caso dos rejeitos líquidos (66).

Figura 10 – Esquema de classificação da AIEA, nível de atividade versus tempo de meia-vida.



Fonte: Adaptado de (64) e (1) © ⓘ ⓘ.

Tabela 3 – Categorias de rejeitos líquidos segundo a CNEN, divididos em grupos emissores de partículas α .

Categoria	Emissores β e/ou γ			
	Concentração (C) (Bq/m ³)			
líquido de baixo nível de radiação (LBN)		< C	≤	$3,7 \times 10^{10}$
líquido de médio nível de radiação (LMN)	$3,7 \times 10^{10}$	< C	≤	$3,7 \times 10^{13}$
líquido de alto nível de radiação (LAN)	$3,7 \times 10^{13}$	< C		
Categoria	Emissores α			
	Concentração (C) (Bq/m ³)			
líquido emissor de alfa de baixo nível de radiação (L α BN)	$3,7 \times 10^8$	< C	≤	$3,7 \times 10^{10}$
líquido emissor de alfa de médio nível de radiação (L α MN)	$3,7 \times 10^{10}$	< C	≤	$3,7 \times 10^{13}$
líquido emissor de alfa de alto nível de radiação (L α AN)	$3,7 \times 10^{13}$	< C		

Fonte: (66, p. 5-6).

Percebe-se a diferença entre o enfoque no armazenamento de longo prazo, risco futuro, (AIEA) e o enfoque brasileiro (CNEN) na taxa de exposição, risco atual. Nota-se também que ambas classificações não são excludentes de radionuclídeos, um elemento pode pertencer tanto a HLW quanto LLW, dependendo da sua concentração. Isso porque as classificações são relacionadas ao rejeito e não aos radionuclídeos isoladamente. Na Tabela 4 são apresentados alguns dos principais radionuclídeos encontrados em rejeitos LAN e HLW (1, p. 79-86).

Tabela 4 – Alguns dos radionuclídeos presentes em rejeitos radioativos.

Elemento	Meia vida	Elemento	Meia-vida
¹⁴ C	5,7 mil anos	¹³⁵ Cs	3 milhões de anos
⁵⁵ Fe	2,6 anos	¹³⁷ Cs	30,17 anos
⁵⁸ Co	72 dias	¹⁵¹ Sm	87 anos
⁶⁰ Co	5,2 anos	²³⁴ U	245 mil anos
⁶³ Ni	82 anos	²³⁵ U	713 milhões de anos
⁹⁰ Sr	28 anos	²³⁸ U	4,4 bilhões de anos
⁹⁹ Tc	211 mil anos	²³⁸ Pu	87 anos
¹²⁹ I	27 milhões de anos	²³⁹ Pu	24 anos
¹³¹ I	8 dias	²⁴⁰ Pu	6,58 mil anos
¹³⁴ Cs	9,7 dias	²⁴¹ Am	458 anos

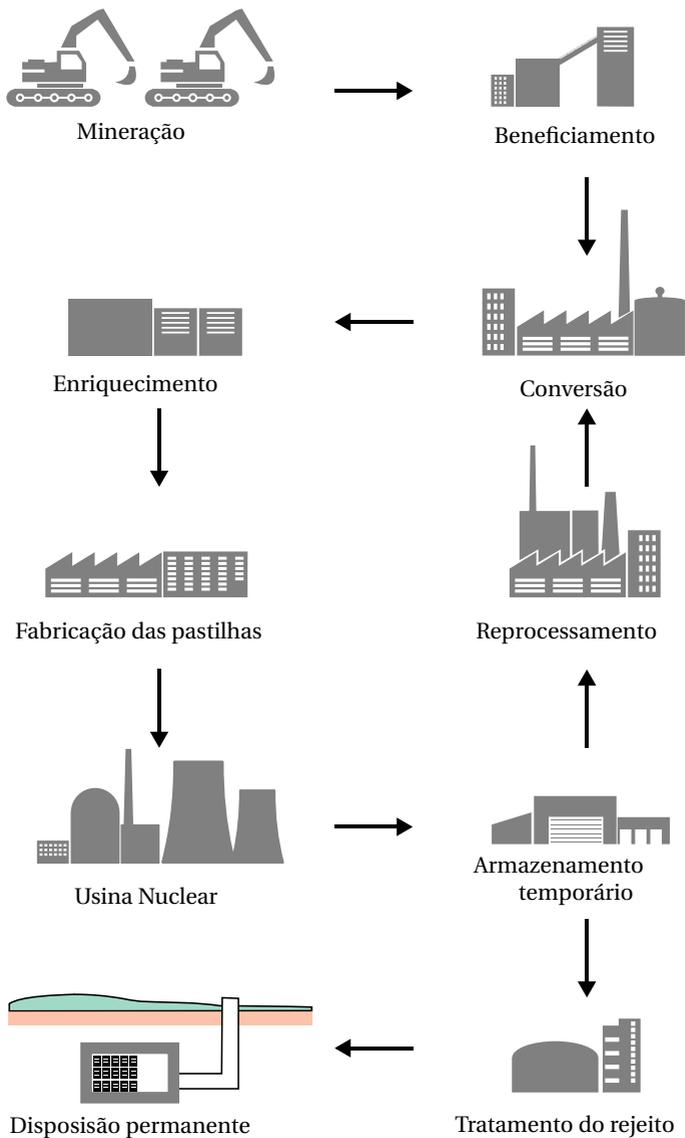
Fonte: Selecionados de (1, p. 85, 67, p. 150-151, 68, p. 62-64).

Embora esses sejam alguns dos radionuclídeos presentes em rejeitos HLW, sua presença não é obrigatória. Dependendo do tipo de usina, de combustível nuclear e das tecnologias de reprocessamento, outros radionuclídeos podem estar presentes. Os rejeitos também são compostos por diversos materiais, oriundos do armazenamento interno, manipulação etc, do combustível nuclear e de outras operações, são materiais não-radioativos porém contaminados com partículas radioativas. Existem também casos em que radiação é emitida na forma de nêutrons, e estes podem ser absorvidos pelo núcleo de outros átomos, eventualmente transformando-os assim em elementos radioativos (ativação neutrônica). Essa reação é especialmente importante para aços contendo elementos de liga Co, Nb, Ni e Mo (1, p. 84-86).

A maior parte dos rejeitos nucleares tem origem nas seguintes atividades: ciclo do combustível nuclear, industrial, médica, pesquisa e ensino, mineração, acidentes e programas militares (1, p. 75-78).

Rejeitos de reatores do tipo PWR contém alguns compostos específicos, como o ácido bórico por ser utilizado como moderador de nêutrons, nestes reatores devido à sua capacidade de absorver neutros e diminuir a probabilidade de fissão, o que ajuda a resfriar o reator, e óxidos metálicos oriundos de desgaste ou corrosão de partes internas do reator (69, p. 2645, 1, p. 80). Outra grande fonte de rejeitos é a produção e o reprocessamento de elementos radioativos. A Figura 11 mostra uma simplificação do ciclo destes materiais.

Figura 11 – Esquema do ciclo do combustível nuclear até o resíduo.



Fonte: Adaptado de (1, p. 76), ícones originalmente desenhados por [FreePik](#) e licenciados sob [CC BY](#).

3.2.2 Retrospectiva histórica

Os primeiros rejeitos nucleares provavelmente tiveram origem no final do século XIX, nos laboratórios de Henri Becquerel, Pierre e Marie Curie, quando da descoberta da radioatividade. Mesmo que em pequena escala, o manuseio destes materiais radioativos teve consequências irremediáveis na saúde de Marie Curie e não foram completamente compreendidas na época (70, 71, p. 1, 72, p. 1).

A ideia de um **reator de fissão nuclear** se tornou plausível após a descoberta da fissão de urânio em bário mediante bombardeamento neutrônico por Lise Meitner, Fritz Strassmann e Otto Hahn em 1938 (73). No ano seguinte, o húngaro Leó Szilárd e o italiano Enrico Fermi comprovaram a geração de nêutrons na fissão nuclear do urânio (74, 75).

Em 1942, foi construído na Universidade de Chicago o primeiro reator nuclear experimental, pondo a prova a teoria da reação em cadeia nuclear, apelidado de “a pilha” (76), o que mais tarde renderia a Fermi e Szilárd sua patente sobre o chamado reator neutrônico (77). Pressionados pela Segunda Guerra Mundial, muitos pesquisadores na área nuclear tomaram outro rumo nos Estados Unidos com o projeto Manhattan (78, p. 19-28).

Um ano após as explosões das bombas atômicas, sobre as cidades de Hiroshima e Nagasaki, foi criado na Organização das Nações Unidas (ONU) a Comissão de Energia Atômica com o propósito de lidar com os problemas da questão da energia atômica (79).

A primeira usina nuclear a fornecer energia para rede elétrica de consumidores no mundo foi a usina de Obninsk, em Oblast de Kaluga (Rússia) em 1954. Mas os desafios de lidar com o lixo radioativo ainda não haviam sido vislumbrados (80, p. 1-5,43-45)

A AIEA foi criada como uma agência especial da ONU em 1956, seguindo a proposta do então presidente norte americano D. Eisenhower com o intuito de promover o uso pacífico de reatores e combustíveis nucleares. Mais tarde conforme outros países passaram a adquirir a tecnologia nuclear a agência teve de ampliar seu papel e passou a inspecionar e investigar os países assinantes do tratado de não proliferação de armas

nucleares (TNP). Assim como boa parte dos rejeitos radioativos da época, a AIEA permaneceu na sua “sede provisória” por quase vinte anos (81, p. 1-3).

Ainda em 1950, muitos testes foram conduzidos no complexo nuclear de Marcoule (Chusclan e Codolet, França) para imobilização de HLW líquido em matrizes cerâmicas (82, p. 453). Rapidamente, os franceses perceberam o potencial dos vidros e foram os primeiros a implementar uma linha de tratamento de rejeito nuclear em conjunto com uma estação de reprocessamento (83). Em pouco tempo, o vidro passou a ser adotado para esse tipo de rejeito, enquanto do outro lado do Atlântico as pesquisas eram lideradas pelo *Pacific Northwest National Laboratory* – laboratório de pesquisas científicas mantido pelo Departamento de Energia dos EUA (PNNL) (82, p. 453, 84, p. 1).

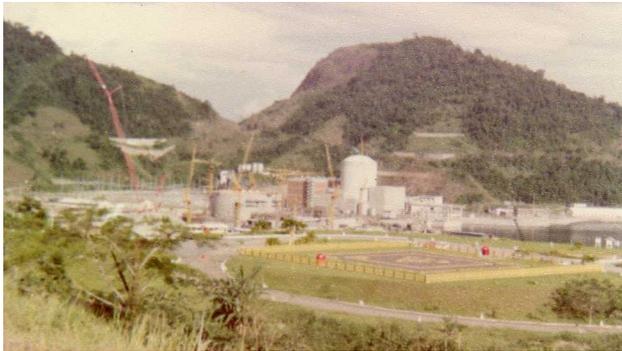
Entre as décadas de 1940 e 50 o Brasil se viu envolto em acordos externos, algumas vezes secretos, com vantagens econômicas ou estratégias questionáveis, e que refletiam a geopolítica da época com o alinhamento aos Estados Unidos. Os esforços de nacionalização da tecnologia nuclear são reconhecidamente atribuídos ao almirante Álvaro Alberto então presidente do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (85, p. 6-7). Na década de cinquenta, destacam-se a criação do CNEN e do Instituto de Pesquisas Radioativas (IPR) junto a Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (86).

Em 1967 o presidente Costa e Silva assinou o decreto para constituir o Grupo de Trabalho Especial, junto ao Ministério das Minas e Energia, com as atribuições de planejar a utilização de usinas nucleares para fins de produção de energia elétrica e a perfeita delimitação das responsabilidades de cada uma das entidades envolvidas (87). Quatro anos depois, foi decretada a criação do Instituto de Energia Atômica (hoje Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)) oficializando o convênio, já firmado em 11 de janeiro de 1956, entre o então Conselho Nacional de Pesquisas (atual CNPq) e a Universidade de São Paulo (88).

No ano seguinte, logo após a assinatura do contrato com a Westinghouse Electric Co. para fornecimento e montagem dos equipamentos, teve início a construção da usina de Angra I. Embora a autorização para

o funcionamento da usina tenha sido dado em 1974, sua ligação à rede de energia elétrica para o consumo só ocorreu quase dez anos depois (89, 90).

Figura 12 – Foto da construção da Usina Nuclear Angra II, ao fundo Angra I, em 1981.



Fotografia: Francisco (1981), reprodução de (92) com permissão (91).

No ano de 1976 foi dado o despacho para a construção de Angra II. Desta vez, o projeto e equipamentos foram adquiridos da empresa alemã Kraftwerk Union A.G (hoje parte do grupo Siemens). As obras de Angra II tiveram início em 1981 como pode ser visto na Figura 12, mas devido a cortes no orçamento foram paralisadas dois anos depois, tendo reiniciado somente em 1991. Foram necessários mais oito anos até o início dos testes, mas a operação de forma comercial e a ligação à rede de energia elétrica consumidora só se deu em meados de 2001, mais de vinte anos depois do primeiro despacho (90, 93).

Entre 1946 e 1993, grande parte dos rejeitos radioativos, líquidos e sólidos, imobilizados ou não, acumulados “temporariamente” durante décadas foi simplesmente lançado ao fundo do oceano por vários países até sua proibição internacional em 1994. O conteúdo total de radioatividade despejado dessa maneira foi estimado pela AIEA em mais de $8,5 \times 10^4$ TBq (94, 95, p. 35). No *Oak Ridge National Laboratories*, Tennessee (EUA), rejeitos líquidos foram misturados com cimento, no total 19000 m^3 de lodo cimentício, foram bombeados para dentro de depósitos de xisto a 300 m de profundidade (95, p. 36).

As técnicas mais usuais de imobilização de rejeitos são cimentação, betumização e vitrificação. Porém, essas técnicas ainda apresentam desafios, especialmente na imobilização de radionuclídeos específicos, além da estabilidade a longo prazo e custos envolvidos. Novos produtos para imobilização vêm sendo desenvolvidos, como por exemplo, cerâmicas cristalinas (*ceramication* e *Synroc*), vitrocerâmicas, síntese termoquímica e matriz metálica (1, 96).

Anez et al. e Woignier et al. demonstraram a relação direta entre tamanho médio de poro (e sua distribuição) e a permeabilidade do gel no líquido, para a absorção de rejeitos nucleares em aerogéis e xerogéis (97, 98).

Como a permeabilidade intrínseca de um material (em meio líquido) κ é inversamente proporcional ao tempo (equação 2)

$$\kappa_{\text{Liq.}} = \frac{\eta\phi}{2\Delta P} \frac{h(t)}{t} \quad (2)$$

onde ΔP é a pressão capilar, η a viscosidade do líquido, ϕ a porosidade $h(t)$ a diferença de altura do líq. em função do tempo e t o tempo. Assim conforme o tempo avança, a permeabilidade diminui até um valor limite (97, 98).

Sarina et al. escreveu também que a cinética de absorção de rejeito nuclear em uma matriz de nanotubos de vanadato de sódio está na escala de horas (25). Já Maretto et al. sugerem no **mínimo 24 horas** de imersão para resinas mesoporosas (99).

Woignier et al. comentaram que a **pré-sinterização** reduz os poros menores, diminuindo assim as forças capilares que podem causar o colapso da estrutura durante a imersão em um líquido (98).

Riley et al. e seus colegas do PNNL demonstraram que é possível capturar tecnécio-99 e ^{238}U em meio líquido utilizando aerogéis calco-gênios de $\text{Co}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MoS}_4$, $\text{Co}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{MoS}_4$, $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MoS}_4$, PtGe_2S_5 e Sn_2S_3 . Foram obtidas áreas superficiais de 117 a 582 m^2/g cuja eficiência de captura de tecnécio e urânio variou de 57,3 a 98% e de 68,1 a 99,4%, respectivamente (100).

Dentre as últimas pesquisas sobre imobilização de rejeitos nucleares em aerogel, destacam-se a de Subrahmanyam et al. (2015) com

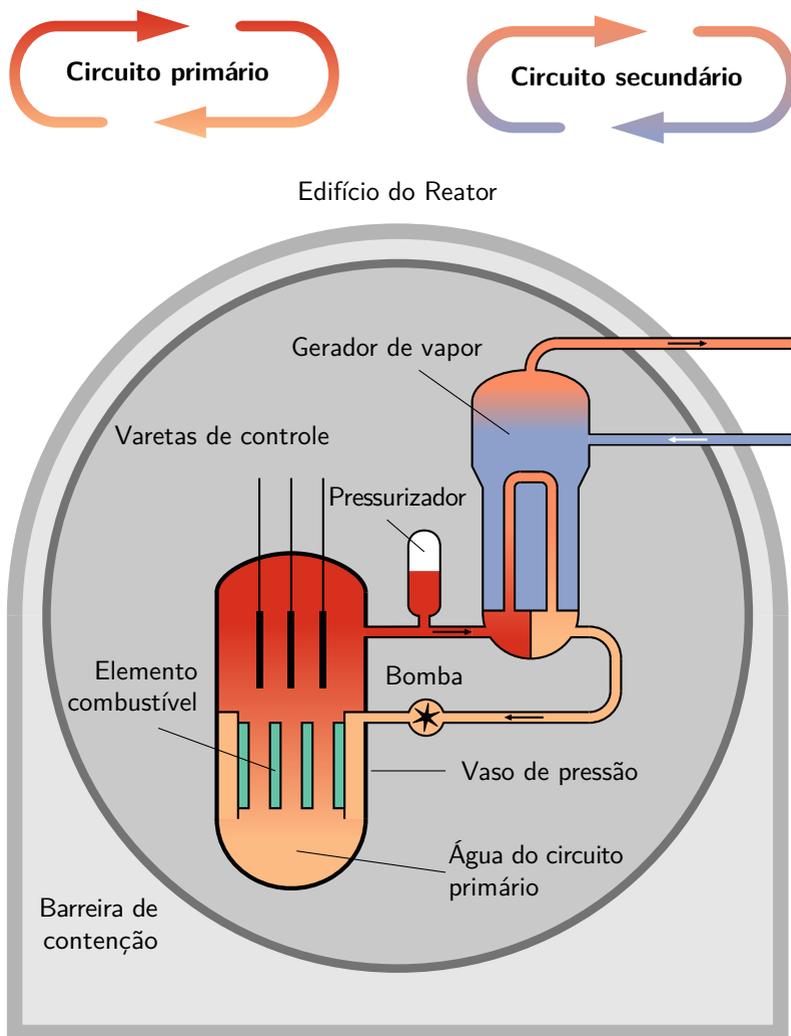
aerogéis calcogênios, Scott et al. (2015) com aerogéis de grafeno e Zhu et al. (2015) com aerogéis de zircônio.

Subrahmanyam et al. sintetizaram aerogéis de enxofre combinado com elementos metálicos, NiMoS_4 , CoMoS_4 , $\text{Sb}_4\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Zn}_2\text{Sn}_2\text{S}_6$ e outros, para incorporação de ^{131}I e ^{129}I . Com capacidade de captura de até 225% em massa, em alguns casos foram formados compostos de iodo metálico com antimônio, estanho e potássio. Em uma investigação preliminar demonstrou-se que os aerogéis de $\text{Zn}_2\text{Sn}_2\text{S}_6$ impregnados com iodo e acrescidos de Sb_2S_3 podem ser vitrificados a uma forma final estável contendo até 25% em massa de iodo (101).

Scott et al. estudaram a absorção de iodo em matrizes de grafeno, incluindo aerogel. Os aerogéis de grafeno apresentaram uma capacidade de captura acima de 100%, em massa, de I_2 . Scott et al. sugerem que somente a área superficial do aerogel é incapaz de explicar as variações na fisiossorção de iodo, sendo provavelmente a estrutura da distribuição de poros um fator mais significativo. A temperatura teve um impacto somente na taxa de captura, mas pouca ou nenhuma influência na capacidade máxima de captura de iodo (102). Em patente recente, Garino et al. (2015) reivindicam um processo para sinterização de cargas de rejeito nuclear, incluindo aerogéis Ag-silica impregnados com rejeito, em um pó metálico (104).

Zhu et al. junto com seus colegas, analisaram as propriedades de monólitos porosos de ZrP e $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ sintetizados pelo processo sol-gel seguido de secagem supercrítica. Foram encontradas altas áreas superficiais, semelhantes a de outros aerogéis, variando de 110 a $600 \text{ m}^2/\text{g}$. Alguns dos sais utilizados foram CsCl , AgNO_3 , SrCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ em soluções individuais para simular o rejeito nuclear. A diminuição da concentração dos íons metálicos na solução foi maior que 99.9% excedo para Cd e Ag que ficaram em 92% e 94% respectivamente (103).

Figura 13 – Esquema do circuito de água em um reator do tipo PWR.



Fonte: Autor, inspirado em (105, p. 684) e adaptado de (106) © ⓘ.

3.2.3 Ciclo de vida dos rejeitos radioativos

A água do circuito primário entra em contato direto com as varetas do elemento combustível e com outras partes que recebem radiação, como pode-se observar na Figura 13.

Essa denominação pode causar confusão em português, o **elemento combustível** (*fuel assembly*) é o conjunto de varetas (*fuel rods*) que contém as pastilhas (*fuel pellets*), essas sim são fabricadas com materiais contendo **elementos radioativos** como U, Pu, Th, etc. Em geral, as pastilhas são revestidas com uma liga de zircônio (Zircaloy) como forma de proteção (*cladding*) (1, p. 83), assim a água do circuito primário tem contato com esta liga.

De acordo com AIEA o gerenciamento dos rejeitos radioativos “deve ser feito de maneira a proteger a saúde humana e ambiental presente e futura, evitando fardos injustos às gerações futuras.” (107, .p 12, tradução nossa). Isso significa que uma série de etapas deve ser adotada durante todo o ciclo de vida de um rejeito até que este deixe de representar uma ameaça.

As seguintes etapas são comuns ao ciclo de vida dos rejeitos radioativos de baixo e médio nível de atividade (108, p. 22, 65, p. 13):

- Coleta, identificação e separação;
- Pré-tratamento e tratamento;
- Estabilização e imobilização;
- Transporte e armazenagem.

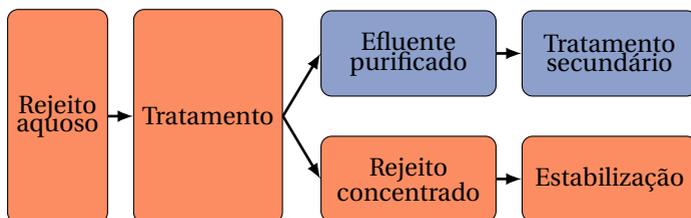
No Brasil, existe a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei Federal 10.305) que explicita que “não se aplica aos rejeitos radioativos” (109, Art.1º §2º), sendo estes rejeitos regulamentados pela Lei Federal 10.308. Esta por sua vez, veda o recebimento de rejeitos líquidos ou gasosos nos depósitos de rejeitos radioativos (110). Por isso, o tratamento de S/E torna-se obrigatório para que esses rejeitos possam ser retirados do local onde são gerados.

O tratamento consiste na solidificação ou isolamento dos elementos radioativos, que pode ser efetuada de diversas maneiras (65, p. 13):

- Evaporação;
- Precipitação química;
- Resina de troca iônica;
- Microfiltração.

Em geral, estes processos são utilizados em conjunto para atingir um resultado mais satisfatório e por sua vez, geram resíduos secundários que também devem ser tratados (1, p. 120). Um exemplo esquematizado é apresentado na Figura 14 para rejeitos aquosos.

Figura 14 – Esquema do processo de tratamento de rejeito aquoso.



Fonte: Autor, adaptado de (1, p. 172) ©©.

Mais precisamente a etapa de estabilização ou imobilização, é

[...] a conversão dos resíduos por solidificação, incorporação ou encapsulamento. Tem como objetivo reduzir o potencial de migração ou dispersão de radionuclídeos durante o manuseio, transporte, armazenamento e ou eliminação. (111, p. 22, tradução nossa).

A imobilização deve ser permanente e irreversível para evitar a liberação de radionuclídeos ao ambiente durante todo tempo de armazenagem até o descarte (1, p. 205).

Nesta etapa, em geral são adotados os seguintes processos (108, p. 25-27, 65, p. 13):

- Betumização;
- Cimentação;
- Polimerização orgânica;
- Polimerização inorgânica;
- Vitrificação.

3.2.4 Cimentação

A imobilização por cimentação é um processo simples, consiste na adição do rejeito, geralmente em pó ou triturado, à massa de cimento (1, p. 225-228). Embora no início os rejeitos fossem imobilizados com cimento Portland tradicional, hoje são utilizadas fórmulas modificadas para cada tipo de rejeito. Conforme a composição química do rejeito, diversos aditivos podem ser utilizados no cimento para prevenir reações deletérias (1, p. 215).

O cimento contribui para a imobilização tanto fisicamente quanto quimicamente. Em especial com o mecanismo de **sorção superficial** nos cimentos Portland, no qual uma fase gel de silicato de cálcio hidratado tem uma *specific surface area* – área superficial específica (SSA) de aproximadamente 50 a 200 m²/g com uma tendência a absorver cátions e ânions, como céσιο e sulfatos (112, p. 112). Algumas das principais vantagens deste processo estão listadas a seguir (1, p. 206, 112, p. 85-88):

- Facilidade para preencher espaços e formas, desde tonéis cilíndricos até geometrias mais complexas;
- Baixo custo e facilidade em se adquirir;
- Boa estabilidade térmica e química;
- Quimicamente alcalino garante solubilidade de vários radionuclídeos;
- Não inflamável;
- Facilidade de processamento remoto.

3.2.5 Vitrificação

Dos diversos tipos de vidros disponíveis, dois têm sido mais utilizados para imobilização de rejeitos radioativos, os borossilicatos e os vidros fosfatos. A vitrificação, assim como a cimentação, também contribui para a imobilização tanto física quanto química, ou seja se algum dos elementos do rejeito não participa quimicamente da rede ele ainda assim será englobado pela fase vítrea contínua (1, 113).

Os vidros **borossilicato** são largamente utilizados devido à boa capacidade de: formadores de rede (Si e B) e incorporam grande variedade de elementos, além da resistência química e mecânica. Os metais de transição, especialmente aqueles com valência 6, não são formadores de rede mas modificadores, eles tendem a alterar a carga dos átomos vizinhos gerando íons SiO^- . Esses íons atraem cátions carregados positivamente o que, em parte, explica sua capacidade de reter alguns elementos na sua rede (1, p. 251-254).

O uso de vidros fosfatos para imobilização é antigo, com iniciativas na Rússia desde 1980. Diferentemente dos borossilicatos, os vidros fosfatos podem incorporar grandes quantidades de compostos corrosivos como óxidos actinídeos, molibdatos e sulfatos. Apresenta, ainda boa solubilidade de compostos de Te, La, Ce e Sm dentre outros.

3.3 Sinterização

3.3.1 Conceituação e Classificação

A sinterização é um processo complexo, aplicado a materiais cerâmicos, metálicos e/ou poliméricos, e diversas definições são conhecidas (114, p. 181). Essas definições, com diferenças sutis, têm em comum que a sinterização é um processo **termicamente ativado que gera coalescência em materiais poros ou pós**. A IUPAC define sinterização como “a coalescência e densificação termicamente ativada de um sólido particulado abaixo da temperatura de fusão dos seus componentes majoritários.” (26, p. 1825)

Embora Thümmeler et al. definem a sinterização, em linhas gerais bem próximas ao conceito da IUPAC, de um:

[...] transporte de matéria termicamente ativado em um pó, ou compacto poroso, o qual diminui a área superficial específica através do crescimento dos contatos entre partículas, diminuindo o volume dos poros e alterando a geometria dos poros. (114, p. 181, tradução nossa).

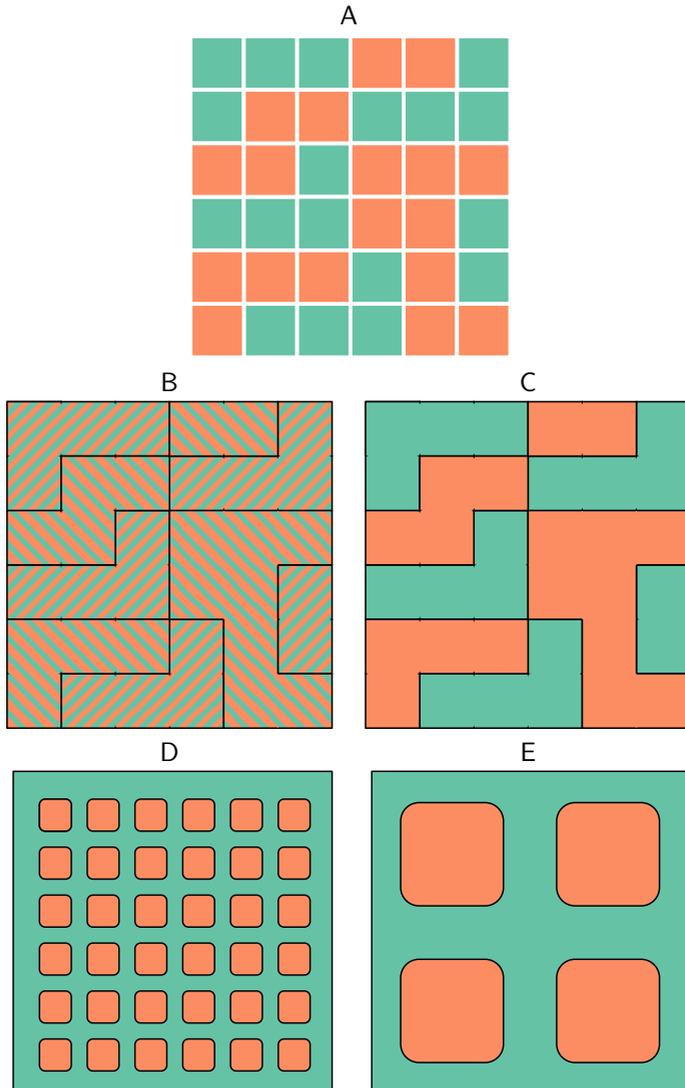
No entanto, há uma importante ressalva a ser feita, de que a “sinterização **pode** [, no sentido de que existe a possibilidade de,] ser acompanhada de retração [volumétrica] que leva a densificação.” (114, p. 181, grifo nosso, tradução nossa). Ou seja, sinterização e densificação não são sinônimos e, em teoria, é possível que um corpo sinterizado tenha a mesma densidade antes e depois do processo (114, p. 181). A não densificação durante a sinterização já foi constatada, por outros autores (115, p. 78, 116, p. 159) e Gouvêa elaborou um modelo geométrico para avaliar, dentre outras hipóteses, o crescimento de grão sem densificação observado previamente em diferentes trabalhos (117).

A sinterização pode ser classificada de várias maneiras, uma das mais usuais é de acordo com a composição química, dividindo-se assim em sinterização de sistemas monocomponente e multicomponente. A força motriz é a mesma, a diminuição da energia livre do sistema, porém nos sistemas multicomponentes existe a contribuição da eliminação de heterogeneidades químicas por solubilidade no estado sólido (114, p. 182).

Conforme a sinterização ocorre, com o aumento da temperatura, à possibilidade da geração de uma **fase líquida**, tanto em sistema multi quanto em monocomponente.

Nos sistemas multicomponentes, os componentes podem ser parcialmente, ou totalmente, solúveis entre si. Assim, em um sistema hipotético com dois componentes, misturados na mesma proporção e com tamanho de partícula idêntico, existem quatro cenários básicos possíveis, dependendo da relação de solubilidade entre seus componentes (114, p. 214), como pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 – Esquema de sinterização bicomponente, com e sem solubilidade.

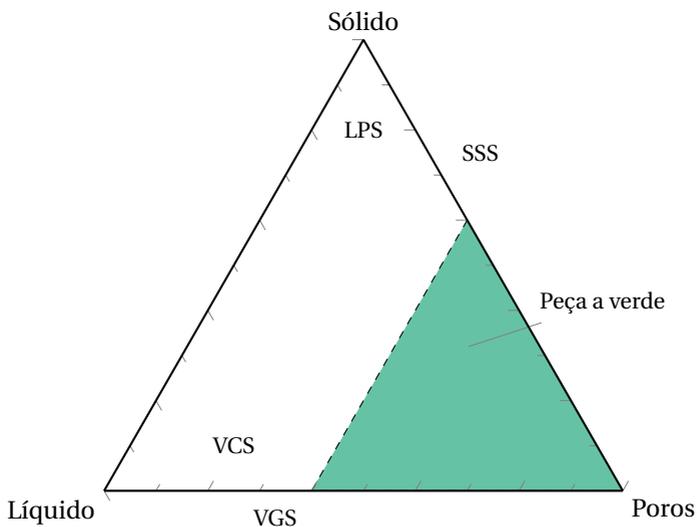


Fonte: Adaptado de (114, p. 214) e (118, p. 6) © ⓘ ⓘ.

Em A) mistura de pós antes da sinterização. B) Componentes com solubilidade total. C) Componentes sem solubilidade. D) Componentes com solubilidade e formação de fase líquida. E) Componentes sem solubilidade e formação de fase líquida.

Já Lee et al. (119) faz uma subdivisão detalhada da sinterização com fase líquida, a partir de um diagrama do tipo sólido-líquido-poro (ver Figura 16), em três tipos (119, p. 33-34).

Figura 16 – Diagrama ternário de sinterização com fase líquida, fase sólida e poros.



solid-state sintering – sinterização no estado sólido (SSS)

Não apresenta a formação de fase líquida, apenas sólida.

liquid-phase sintering – sinterização com fase líquida (LPS)

Apenas uma fração (<20 vol%) do material forma fase líquida.

viscous composite sintering – sinterização compósita viscosa (VCS)

A formação de fase líquida compõe uma parcela mais significativa (>20 vol%). É chamada, por vezes, de vitrificação.

viscous glass sintering – sinterização vítrea viscosa (VGS)

Envolve apenas fase líquida e poros, por isso o nome se confunde com o mecanismo: fluxo viscoso.

Fonte: Adaptado de (119, p. 34, 120, p. 102-106).

É importante destacar que a distribuição de tamanho de partículas de cada componente pode ser crucial na formação da microestrutura desejada, em especial com a formação de fase líquida, que pode se tornar uma fina camada dispersa (114, p. 220-221).

Esses cenários só são possíveis quando há movimentação de massa. Embora a sinterização possa ocorrer sem transporte de massa, é essencial que exista pois só assim poderá haver densificação e homogeneização em sistemas multicomponentes (114, p. 186).

Os mecanismos de transporte de massa podem ser divididos em dois grupos, os individuais e coletivos conforme segue (114, p. 186).

- Movimento de átomos:
 - Difusão superficial;
 - Difusão volumétrica via vacâncias;
 - Difusão volumétrica via intersticiais;
 - Difusão em contorno de grãos;
 - Vaporização e recondensação.
- Movimento Coletivo:
 - Fluxo plástico;
 - Fluxo viscoso;
 - Deslizamento de contorno fe grão;
 - Rotação de partículas.

3.3.2 Sinterização com fase líquida

Como foi apresentado na Figura 15, em D e E, a formação da fase líquida promove um transporte de massa maior, isso ocorre pois é uma movimentação coletiva de átomos. Além do transporte de massa, a fase líquida também permite uma maior rotação das partículas, isso acontece no início da sinterização mas de maneira concomitante com outras etapas.

De modo simplificado, as etapas básicas da sinterização com fase líquida são (114, p. 225, 118, p. 6):

1. Rearranjo. A fase líquida se forma e se espalha por capilaridade, permitido que as partículas se rotacionem e se rearranjam.
2. Solução e reprecipitação. Elementos solúveis na fase líquida começam a entrar em solução, ocorre crescimento de grão, difusão, formação de *necks* entre partículas e um novo (mas menor) arranjo das partículas.
3. Estado sólido. Coalescência de partículas, eliminação e coalescência de poros, pouca densificação e crescimento de grão.

A fase líquida pode ser permanente ou transiente. Neste último caso ela se solidifica isotermicamente devido às condições de contorno tais como mudança na solubilidade de um ou mais elementos (114, p. 222), reações químicas com a atmosfera, etc. A fase líquida permanente é aquela que solidifica somente com a alteração da temperatura e/ou pressão.

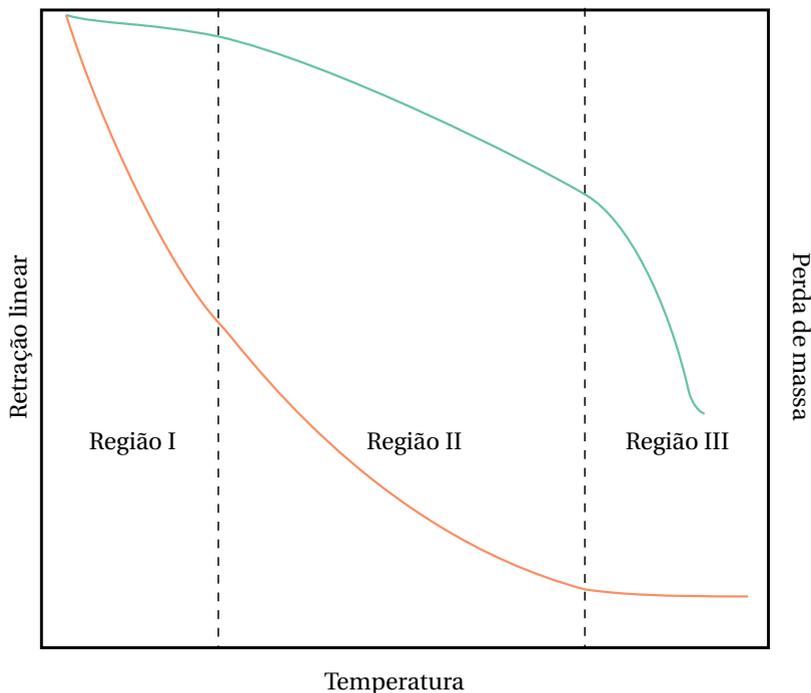
3.3.3 Sinterização de Aerogéis e Xerogéis

Brinker et al. evidenciam que embora muitas mudanças na estrutura de um gel de sílica ocorram durante o aquecimento, em especial nos xerogéis, e que os modelos geométricos baseados na adsorção gasoso sejam um ponto de debate, é possível fazer uma divisão destas mudanças que levam a consolidação em três partes.

Assim um gráfico com as curvas de *differential thermal analysis* – análise Térmica Diferencial (DTA) e *thermogravimetric analysis* – análise Térmogravimétrica (TGA) com temperatura no eixo da abscisa, como o da Figura 17, poderia ser dividido nas três regiões:

- I Ocorre grande perda de massa com pouca retração.
- II Perda de massa e retração são concomitantes.
- III Retração acentuada e pouca ou nenhuma perda de massa.

Figura 17 – Gráfico das três regiões de sinterização de um xerogel.



Fonte: Adaptado de (23, p. 549).

Em laranja (—) a perda de massa e em verde (—) a retração.

A perda de massa na região I, em geral, está associada a dessorção de moléculas pequenas como água, álcool e hexano residuais fisicamente adsorvidas. A pouca retração nessa região está em geral associada ao aumento da energia superficial devido à remoção dos grupos citados. Já a pequena expansão se deve à expansão térmica da estrutura (*skeletal structure*) (23, p. 547-551).

Na região II, a perda de massa é atribuída à remoção de compostos orgânicos e polimerização de grupos reativos remanescentes. Essa polimerização também vai influenciar na retração (especialmente devido a redução de grupos OH) somando-se ao relaxamento irreversível da estrutura (23, p. 551).

Brinker et al. alegam que esse relaxamento da estrutura não pode ser considerado como meramente uma sinterização viscosa, visto que a sinterização viscosa é diretamente proporcional a

$$\frac{\gamma}{\eta \cdot d} \quad (3)$$

onde γ é energia superficial, η a viscosidade (que seria alta nas temperaturas pesquisadas) e d o diâmetro do poro. Assim, argumentam Brinker et al. o diâmetro do poro teria de ser tão pequeno quanto a escala atômica para ser responsável pela sinterização (23, p. 561).

Na região III, ocorre a sinterização com fluxo viscoso, onde a fase líquida se espalha e promove grande movimentação de massa. Nessa região, assim como nas outras, o controle das taxas de aquecimento e tempo de cada patamar são cruciais para se atingir o resultado esperado (42, p. 232-233).

4 Procedimento Experimental

“Na teoria, não há diferença entre teoria e prática.
Mas na pratica há.”

Jan L. A. van de Snepscheut

Os procedimentos experimentais descritos neste capítulo estão em ordem cronológica e as suas primeiras seções incluem experimentos cujos resultados foram diferentes do esperado.

4.1 Método de filtragem

O método de filtragem consiste, como o nome sugere, basicamente em posicionar o aerogel e verter o rejeito diretamente sobre ele.

Embora as amostras desta etapa já estivessem prontas para o uso, a rota de síntese destes aerogéis (ver Figura 18) será descrita a seguir. A rota tem início com a preparação de duas soluções sendo: na solução 1 é dissolvido 2,5 ml de TEOS em 5,5 ml de etanol e na solução 2 são 3,5 ml de água destilada e 0,2 ml de NH_4F dissolvidos em 5,5 ml de etanol. Em seguida, a solução 2 é adicionada à solução 1 e mantida sob forte agitação (solução 3). Quando o vórtex formado pela agitação desaparece, a solução 3 é rapidamente vertida em um molde plástico. O gel é deixado envelhecer por algumas horas. Depois, faz-se a troca do solvente de maneira gradual, de etanol para acetona. Por fim, o gel é submetido à secagem supercrítica com CO_2 por no mínimo 5 dias e então tratado termicamente a 350°C .

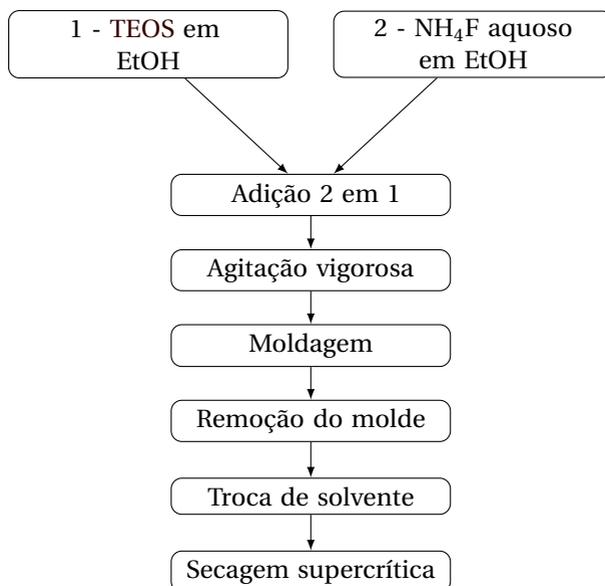
Destas amostras, foram escolhidos pedaços, com preferência para tamanhos (maior dimensão) variando de, aproximadamente, 0,1 a 0,4 cm. A massa inicial das amostras pode ser encontrada na Tabela 5.

Tabela 5 – Massa dos aerogéis antes da filtragem.

Amostra	Massa (g)
A	0,02003
B	0,00428
C	0,01341
D	0,00223
E	0,01166
F	0,01148
G	0,04366
H	0,05026

Fonte: Autor.

Figura 18 – Rota de síntese dos aerogéis.



Fonte: Autor, inspirado em (121).

4.1.1 Rejeito nuclear simulado

A composição aproximada do rejeito nuclear simulado adotado se baseou em (122, p. 96), TELLO (2008) *apud* (124, p. 52) e (125) que estão relacionados ao mesmo tipo de reator nuclear (PWR) utilizado no Brasil, conforme pode ser visto no Quadro 4 e na Tabela 6.

Tabela 6 – Aspectos limitantes do rejeito.

Total no concentrado	Máximo
Total sólidos	25
Sólidos insolúveis	5
Boro	5
Cloreto(s)	2
Nitrato(s)	0,5

Fonte: (125).

Valores em percentual mássico.

Quadro 4 – Componentes do rejeito nuclear simulado.

Fórmula	Nome
H_3BO_3	Ácido bórico
$NaOH$	Hidróxido de sódio
Fe_2O_3	Óxido de ferro (III)
Na_2SO_4	Sulfato de sódio anidro
$Na_2EDTA \cdot 2H_2O$	Sal dissódico de EDTA
$NaCl$	Cloreto de sódio
$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	Fosfato dissódico
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
$NaNO_3$	Nitrato de sódio
H_2O	Água destilada

Fonte: (122, p. 96).

Dentre os componentes, destacam-se: o ácido bórico (H_3BO_3) por ser utilizado como moderador de nêutrons, o óxido de ferro adicionado para representar óxidos metálicos precipitados, e o cloreto de sódio, substituindo o cloreto de céσιο como sal de radionuclídeos (69, p. 2645, 126, p. 36).

Em vista da grande variação da composição do rejeito, foi elaborada a seguinte matriz de planejamento fatorial completo 2^3 (Tabela 7). Os três fatores foram, respectivamente, a quantidade de Fe_2O_3 , $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ e $CaCO_3$ totalizando oito experimentos conforme mostra a Tabela 8.

Tabela 7 – Planejamento fatorial 2^3 codificado.

Exp.	Amostra	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Resposta
1	H	-1	-1	-1	Y_1
2	G	+1	-1	-1	Y_2
3	F	-1	+1	-1	Y_3
4	D ¹	+1	+1	-1	Y_4
5	E	-1	-1	+1	Y_5
6	C	+1	-1	+1	Y_6
7	B	-1	+1	+1	Y_7
8	A	+1	+1	+1	Y_8

Fonte: Autor.

¹ A amostra D aparece na posição trocada com a E por conta de um equívoco na marcação dos recipientes.

Tabela 8 – Composição dos rejeitos não codificada.

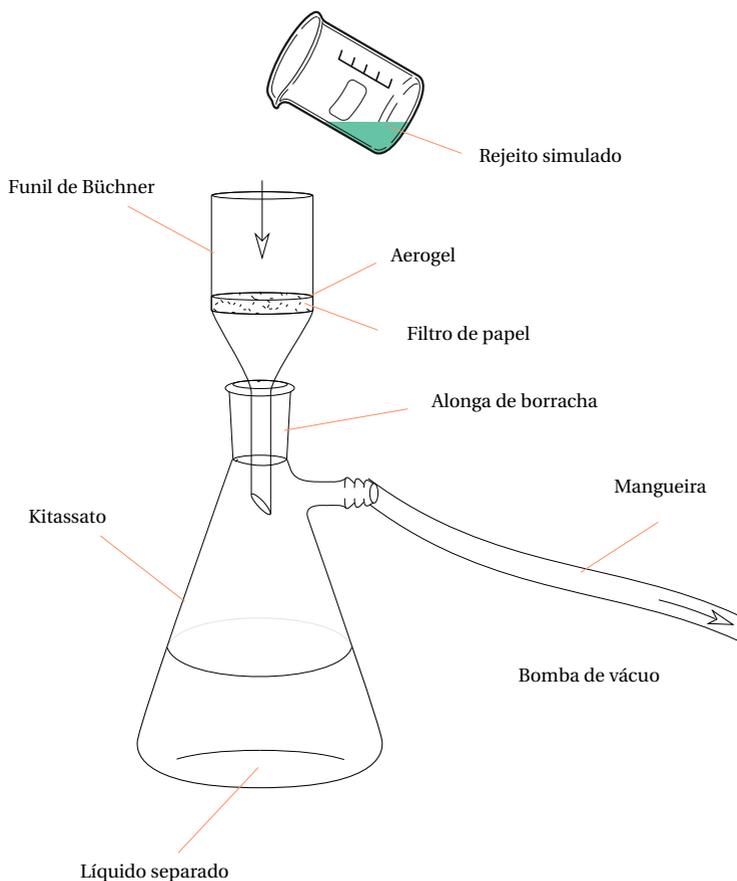
Composto	Composição (%)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
H ₃ BO ₃	4,64	4,64	4,64	4,64	4,64	4,64	4,64	4,64
NaOH ⁽¹⁾	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe ₂ O ₃	0,05	0,01	0,05	0,05	0,01	0,01	0,05	0,01
Na ₂ SO ₄	3,97	3,98	3,97	3,98	3,98	3,98	3,98	3,98
Na ₂ EDTA2H ₂ O	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
NaCl	1,79	1,79	1,79	1,79	1,79	1,79	1,79	1,79
Na ₂ HPO ₄ 2H ₂ O	9,14	9,14	3,18	9,15	3,18	9,15	3,18	3,18
CaCO ₃	0,10	0,10	0,10	0,05	0,10	0,05	0,05	0,05
NaNO ₃	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
H ₂ O	79,48	79,51	85,44	79,52	85,48	79,55	85,49	85,52

Fonte: (122, p. 96).

¹ Acrescentado somente caso o pH da mistura se distancie muito do neutro.

Após a mistura dos componentes, a solução foi aquecida a 90°C sob agitação. Em seguida, a mistura foi vertida sobre aerogel em um procedimento de filtração a vácuo como mostra a Figura 19. Os pedaços de aerogel foram então pesados antes da filtração.

Figura 19 – Esquema do processo de filtração a vácuo.



Fonte: Adaptado de Rędzikowski (127) e (128) © ⓘ Ⓞ.

Após a filtração, os pedaços de aerogel foram deixados secar ao ar por dois a três dias e mais uma vez foram pesados.

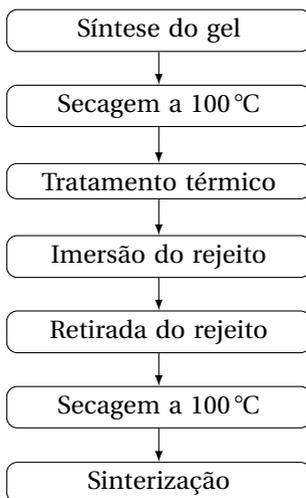
4.2 Método de impregnação durante a síntese

Para impregnação do rejeito simulado durante a síntese do gel, foi adotada a mesma rota de sílica descrita na página 82 com a substituição da água destilada pelo rejeito aquoso de mesmo volume. Imediatamente, o béquer com o rejeito foi vertido no béquer com TEOS.

4.3 Método de imersão

As etapas do processo adotado aqui estão resumidas na Figura 20 e representam de maneira mais detalhada a que já foi apresentada na Figura 1 (Capítulo 1, página 33).

Figura 20 – Esquema do processo de impregnação por imersão.



Fonte: Autor, inspirado em (129, p. 4-15, 121).

Para imersão, foi necessário sinterizar novos géis, desta vez com secagem a temperatura e pressão ambientes, ou seja ambigéis, conforme a Figura 21 (130). Com auxílio de seringas como molde para facilitar a retirada e o controle dimensional.

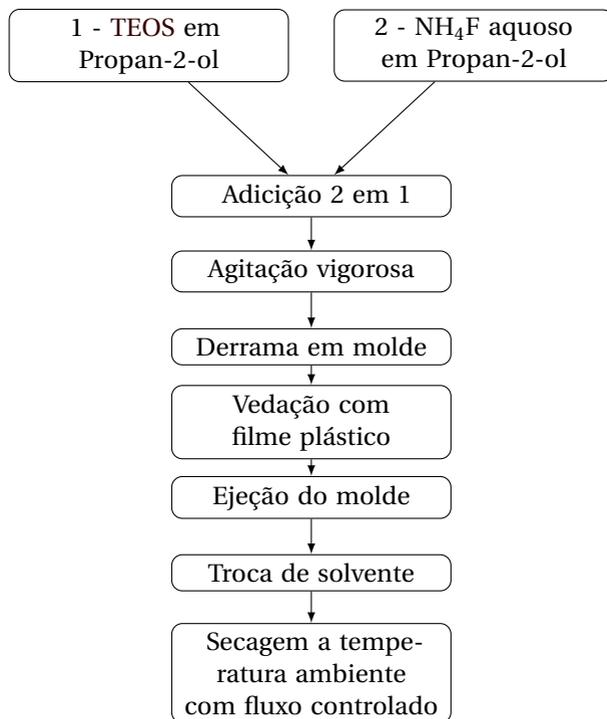
A rota adotada é muito similar à aquela descrita na Seção 4.1 (página 82), com algumas alterações. Para a imersão foram utilizadas **três**

bateladas de amostras, ou seja 15 no total, embora tenham sido produzidas outras quatro bateladas para testes de processo.

O etanol (álcool etílico) foi substituído por **álcool isopropílico** (Propan-2-ol) por gerar géis mais firmes e capazes de manter sua geometria após imersão. Os moldes utilizados foram seringas pois permitem vedação e fácil ejeção dos géis. O envelhecimento foi prolongado para cinco dias para garantir que a reação de gelificação atingisse seu patamar.

A troca de solvente se deu por **hexano** ao invés de acetona, isso porque como visto na Seção 3.1 (página 49), o hexano tem uma tensão superficial menor e isso impacta diretamente na preservação da estrutura do gel. Por fim, a secagem ocorreu **à temperatura e pressão ambientes**, porém com fluxo controlado de evaporação em recipientes plásticos ou de vidro.

Figura 21 – Rota de síntese dos ambigéis.



Após a secagem a temperatura e pressão ambiente decidiu-se por fazer um tratamento térmico dos géis que se assemelha a uma pré-sinterização. Este tratamento foi elaborado a fim de verificar as modificações da estrutura e distribuição dos poros, bem como SSA, e sua consequente influência no ganho de massa de rejeito. Por conta da qualidade hidrofílica dos géis de sílica e da presença de solventes residuais, foram escolhidas temperaturas baixas, de 150, 250 e 350 °C, que também pudessem ser simuladas no equipamento de adsorção de nitrogênio.

Foi feito um planeamento experimental para avaliar estes dois fatores, **tempo de imersão** e **tratamento térmico**. A escolha do planeamento experimental fatorial (2^2) composto (com ponto central) se deu devido às limitações do número de amostras por batelada. Este tipo de experimento permite avaliar os fatores em dois níveis e um ponto central com nível intermediário, permite também a estimativa de um modelo de superfície de resposta. A amostra de ordem 6 é uma amostra de controle, não passando por tratamento térmico e sendo imersa em água destilada ao invés do rejeito.

Tabela 9 – Planeamento experimental fatorial (2^2) com ponto central.

Experimento (ordem padrão)	Fatores	
	Tratamento térmico (°C)	Imersão (horas)
1	150	24
2	350	24
3	150	72
4	350	72
5	250	48
6	-	-

Fonte: Autor.

Após o tratamento térmico, os ambigéis foram imersos em aproximadamente 100 ml de rejeito simulado. Durante diferentes períodos de tempo (ver Tabela 9). Neste caso, foi adotado um novo rejeito em relação ao visto no Quadro 4, mas seguindo ainda as mesmas limitações impostas pela Tabela 6.

Este novo rejeito simulado dispensou os componentes insolúveis ou com baixa solubilidade a fim de evitar a precipitação. Sua composição química completa é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição do rejeito nuclear simulado.

Componente	Massa (%)
H ₃ BO ₃	4,00
NaOH *	0,00
Na ₂ SO ₄	4,00
Na ₂ EDTA2H ₂ O	2,00
NaCl	2,00
Na ₂ HPO ₄ 2H ₂ O	2,00
NaNO ₃	0,40
H ₂ O **	86,00

Fonte: Adaptado de (122, p. 96).

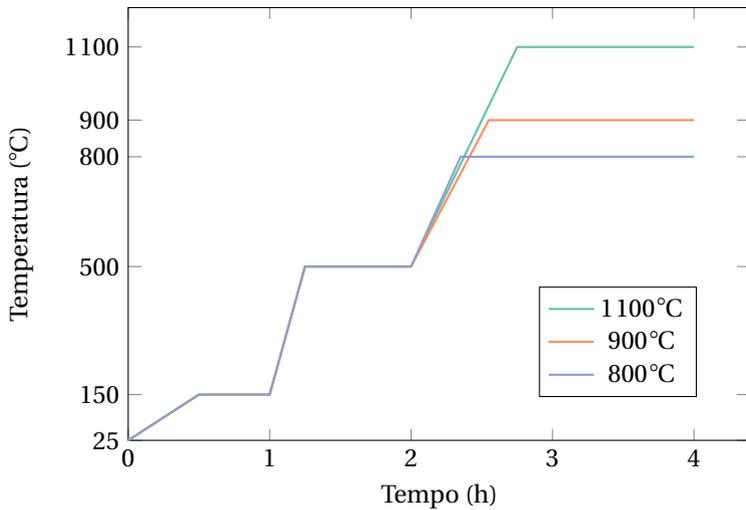
* Acrescentado somente caso o pH da mistura se distancie muito do neutro.

** Água destilada, adicionada em ml.

Após retiradas da imersão, as amostras foram secas ao ar por, no mínimo, 3 dias e então levadas ao forno para secar a 100 °C por duas horas. Sendo em seguida submetidas à sinterização para efetivar o aprisionamento do rejeito em uma matriz vítrea.

Para a **sinterização** foram escolhidas três temperaturas: 800, 900 e 1100 °C, com rampas similares variando apenas o tempo (de 1 a 2 horas) do último patamar (ver Figura 22).

Figura 22 – Rampa de aquecimento.



Fonte: Autor.

Atmosfera: Ao ar. Taxa de aquecimento não-controlável de aproximadamente 10°C/min.

4.4 Caracterização

A seguir, serão descritas brevemente as técnicas e os respectivos equipamentos utilizados na caracterização das amostras. Resumidamente:

- Adsorção de nitrogênio (Brunauer, Emmett e Teller (BET), Barrett, Joyner e Halenda (BJH) e *density functional theory* – teoria do funcional da densidade (DFT));
- Análises térmicas (*differential scanning calorimetry* – calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), TGA e dilatométrica);
- Microscopia eletrônica (microscópio eletrônico de varredura (MEV), *energy-dispersive X-ray spectroscopy* – espectroscopia de raios-X

por energia dispersiva (EDS) e *electron backscatter diffraction* – difração de elétrons retroespalhados (EBSD));

- Cristalinidade (difração de raios-x (DRX)).

As amostras de ambigel e aerogel foram avaliadas quanto às suas propriedades texturais, *specific surface area* – área superficial específica (SSA) e **distribuição de tamanho de poro**, nas mesmas condições de tratamento térmico do planejamento experimental. O equipamento de adsorção de nitrogênio Quantachrome Nova 1200-*e* foi utilizado com as análises de multi-point BET, BJH e DFT.

De maneira simplificada, pode-se dizer que a adsorção de nitrogênio funciona correlacionando a pressão e volume de gás inseridos no porta amostra com um modelo de adsorção física entre as moléculas do gás e a superfície sólida da amostra. As diferentes siglas apresentadas referem-se aos diferentes modelos.

O modelo de BET estima a formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas e a única interação molecular considerada é a de que uma molécula permite a adsorção de uma outra molécula (131, p. 59-70).

O modelo de BJH é derivado da equação de Kelvin e leva em consideração a variação da pressão relativa com a condensação do gás adsorvido (neste caso nitrogênio a 77 K) em relação à espessura das camadas de moléculas adsorvidas. Este modelo tem algumas limitações, especialmente para poros menores que 10 nm pois ocorrem divergências entre a espessura da camada de moléculas calculada (utilizada no modelo) e a espessura real (131, p. 112-114).

No caso do DFT os modelos levam em conta outras interações e permite avaliar a *pore size distribution* – distribuição de tamanho de poros (PSDs) de materiais mesoporosos e microporosos (132, 133, p. 3). O método DFT permite a adoção de diferentes modelos considerando a adsorção do nitrogênio em poros cilíndricos, esféricos ou ambos. Landers

et al. ressaltam que a teoria DFT ainda tem algumas limitações (132, p. 28-29):

- O quanto, e como, a rede de poros interage com cada poro, sendo necessário compreender melhor a natureza das forças capilares cooperativas;
- Os modelos atuais não levam em conta a deformação da rede de poros, o que é importante para aerogéis.

É importante ressaltar que variações de de 0,3 nm, devem ser desconsideradas uma vez que a resolução do equipamento utilizado é de 0,35 nm (134).

Para a análise térmica de DSC, TGA e *derivated thermogravimetry* – termogravimetria Derivada (DTG) (NETZSCH STA 449F3) as amostras de ordem experimental 1, 2 e 4 (ver Tabela 9 na pág. 89) foram utilizadas. Esta análise permite a avaliação de reações exotérmicas e/ou endotérmicas do rejeito e do ambigel.

As análises dilatométricas foram conduzidas no Expert System Solution (Misura ODHT) a 5 °C/min com amostras de ordem 2 (Tabela 9 na pág. 89), sendo uma em pó de ambigel compactado e outra um pedaço macroscópico (prox. 0,4 mm) de ambigel. Esta caracterização permite-nos fazer conjecturas quanto ao relaxamento da estrutura, além de estimar a temperatura de amolecimento do gel de sílica. Todas amostras submetidas a análise térmica foram secas e não sinterizadas.

Para se visualizar a distribuição do rejeito e complementar as outras análises, foram selecionadas quatro amostras para análise no MEV TESCAN (VEGA3 LMU 115-0224) com sonda para análise de EBSD e EDS. O MEV cria uma imagem a partir da interação de um feixe de elétrons com a amostra. Essa interação gera diversos sinais, os quais permitem analisar a topologia da superfície, a composição química (EDS) e cristalografia (EBSD).

Para esta análise foram selecionadas quatro amostras, uma de ordem 6, outra de ordem 4 (Tabela 9 na pág. 89) e duas de aerogel (um com,

e outro sem rejeito). Todas amostras secas foram recobertas com ouro, porém não sinterizadas.

A fim de se verificar a formação de fases cristalinas após a sinterização, procedeu-se à análise de DRX (Philips, modelo Xper't). Três amostras sinterizadas foram selecionadas, duas de ordem 5, e uma 2 sinterizadas a 800, 900 e 1100 °C, respectivamente. Nesta análise, a intensidade e o ângulo de difração dos raios-X correspondem diretamente à distância entre os planos de uma fase cristalina de um material específico.

5 Resultados e Discussão

“As coisas mais insignificantes têm, às vezes, maior importância e é geralmente por elas que a gente se perde.”

Fiódor DOSTOIÉVSKI, 1866, Crime e Castigo.

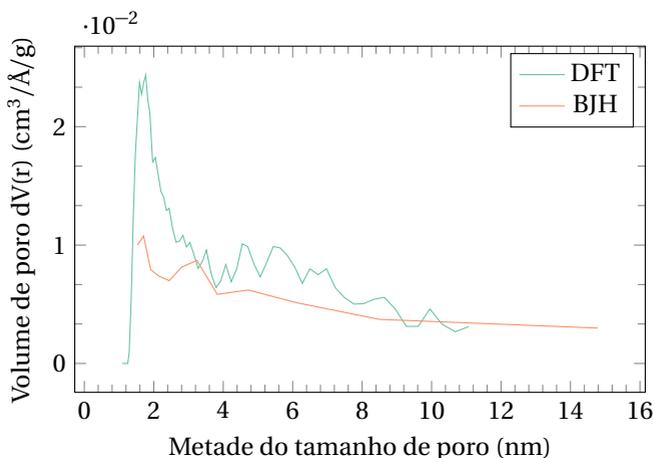
Os resultados apresentados nas primeiras seções deste capítulo incluem resultados que diferem dos objetivos do projeto.

O primeiro método testado foi o de filtragem mas, como veremos a diante, geram resultados infrutíferos. A segunda opção foi tentar impregnar o rejeito durante a síntese do gel, o que também se mostrou impraticável. Então, para terceira opção (imersão) ficou evidente a necessidade de géis com geometria e volume minimamente padronizados.

5.1 Resultados do método de filtragem

A área superficial do aerogel utilizado foi de $415,6 \text{ m}^2/\text{g}$ e a distribuição pode ser vista na Figura 23.

Figura 23 – Distribuição de tamanho de poro.



Fonte: Autor.

Amostra tratada termicamente a 350 °C.

Os resultados da distribuição de tamanho de poro são similares, porém ressaltam as diferenças entre o método BJH e DFT (ver página 92). Os poros menores de 10 nm, embora representados no gráfico são fortemente subvalorizados pelo modelo BJH. O fato de ambas as curvas terem picos, mesmo que muito suavizados no BJH, indica que a PSDs é

provavelmente algo muito parecido com o mostrado. Caso as curvas tivessem uma imagem espelhada (no eixo das abscissas), um outro modelo deveria ser adotado.

Os três fatores não apresentaram, isoladamente, efeitos significativos sobre a capacidade de incorporação do aerogel, como pode ser visto na Tabela 11 pelo valor α muito a baixo do da variabilidade se significância (P-valor) encontrada.

Entretanto, vários pedaços menores, de difícil visualização e separação, prenderam-se no filtro de papel e absorveram parte do rejeito.

Também foi observado que, conforme o tamanho dos pedaços de aerogel e sua geometria, o contato com o rejeito se deu de maneira diferente e o ganho de massa também. Isso provavelmente se deve à grande concentração de compostos não solúveis, ou de baixa solubilidade, presentes na composição do rejeito utilizado.

Tabela 11 – Anova - Análise de variância dos fatores isolados no ganho de massa na filtragem.

Componente	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	Estat. F	P-valor ^a
Fe ₂ O ₃	1	66359	66359	0,2812	0,6240
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	1	65065	65065	0,2757	0,6273
CaCO ₃	1	7322	7322	0,0310	0,8687
Resíduos	4	943983	235996		

Fonte: Autor.

^a Nível de significância 0,2.

5.2 Resultados durante a síntese

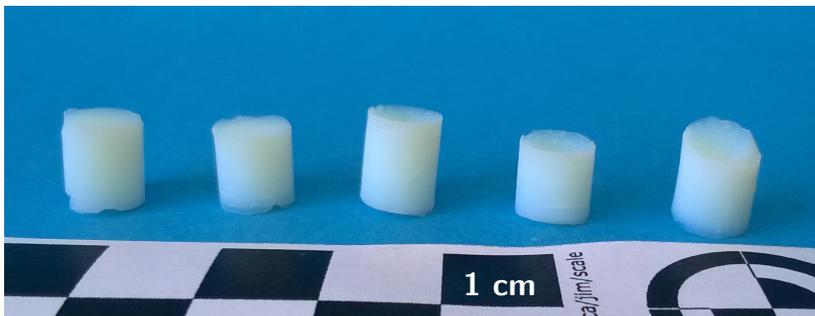
A mistura do rejeito com TEOS e os outros componentes para síntese não resultou em um processo de gelificação com o rejeito, mantendo-se imiscíveis mesmo sob forte agitação.

5.3 Resultados do método de imersão

A utilização de seringas como molde para o processo de conformação (*sol-gel casting*) produziu géis razoavelmente rígidos que mantiveram a sua geometria inicial. Quando foram utilizadas seringas de baixa qualidade ou lubrificação insuficiente, os géis colapsaram durante a ejeção. Quando a cobertura das seringas não proporcionou uma vedação adequada, o solvente evaporou rapidamente resultando em géis quebradiços ao invés de uma peça única como desejado.

Uma batelada de géis pode ser vista na Figura 24. A coloração branca é característica da sílica e a baixa transparência pode estar associada ao uso de álcool isopropílico ao invés de etílico.

Figura 24 – Fotografia dos ambigéis.



Fonte: Autor.

Cada quadrado da régua tem 1 cm de largura.

Foto após secagem controlada a temp. ambiente, antes do tratamento térmico.

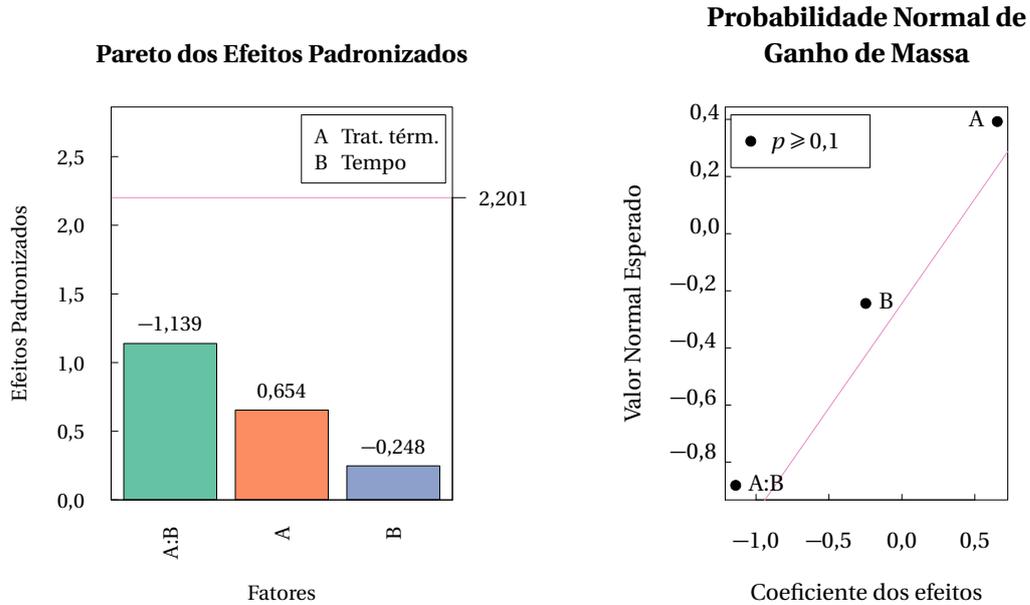
O ganho de massa médio, após secagem por duas horas a 100 °C, foi de 46,26% com desvio padrão de 11,47% para todas amostras, e 7,85% em média para cada batelada (bloco).

A análise de bloco único, com os coeficientes dos efeitos muito próximos à linha de probabilidade normal (ver Figura 25) aponta que os fatores não são significativos.

Já prevendo a possibilidade de que existisse grande variação em amostras de diferentes blocos (bateladas), mas pouca variação dentro de cada bloco, os resultados foram analisados estatisticamente considerando a variância entre os blocos individuais. A análise de Variância (Anova) entre blocos, como pode ser observado pelo P-Valor muito acima de α na Tabela 12 apresentou o mesmo resultado.

Assim, fica evidente que nenhum dos dois fatores (tratamento térmico e tempo de imersão), nem suas interações, foram estatisticamente significativos no ganho de massa para os limites avaliados.

Figura 25 – Gráficos dos efeitos sob o ganho de massa.



Fonte: Autor.
Utilizado R Project v3.3.1 (2016-06-21).
 $\alpha = 0,05$.

Tabela 12 – Análise de variância entre blocos.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	Estat. F	P-Valor
Trat. térmico	1	0,00003	0,000034	0,002	0,966
Tempo	1	0,00283	0,002826	0,160	0,697
Trat. térm. : Tempo	1	0,00155	0,001546	0,088	0,773
Residual	10	0,17642	0,017642		

Fonte: Autor.

Regressão fatorial com ponto central entre três blocos com o seguinte modelo: $Y = A * B + A + B + Error(Block)$ utilizado R Project v3.3.1 (2016-06-21).

$\alpha = 0.05$.

A PSDs é apresentada na Figura 26 e a *specific surface area* – área superficial específica (SSA) e volume de poros (V_p) na Tabela 13. De maneira a comparar a performance do **ambigel** com aerogel, foram testados também dois corpos de prova de aerogel.

Na Tabela 13, um comparativo com as amostras limpas, de controle (6) e impregnada com rejeito (3), ambas secas a 100 °C, mostra redução da porosidade em torno de 61% e da SSA de 68%. Isso indica que, além da modificação da estrutura devido às forças capilares da água, existe outro fenômeno diminuindo a área e pode-se assumir que seja de fato a presença do rejeito ocupando parte dessa área e volume.

Na comparação do aerogel limpo com rejeito, a redução do volume foi ainda maior, cerca de 79% da porosidade e 84% da SSA.

Tabela 13 – Área superficial e volume de poro de ambigéis e aerogéis/

Ordem	Amostra		SSA (m ² /g)		V_p [‡]
	Trat. térm.	Condição	BET	BJH [‡]	(cm ² /g)
1	150	Limpo	202,899	301,387	0,693
5	250	Limpo	187,128	267,354	0,697
2	350	Limpo	176,157	270,067	0,726
6	Não	Água*	124,156	168,352	0,426
5	250	Rejeito	63,080	114,978	0,268
Aerogel1	Não	Limpo	187,425	248,026	0,609
Aerogel2	350	Rejeito	30,112	62,370	0,124

Fonte: Autor.

[‡] BJH de 11 pontos de dessorção.

* Amostra Controle, imersa em água destilada por 24 horas.

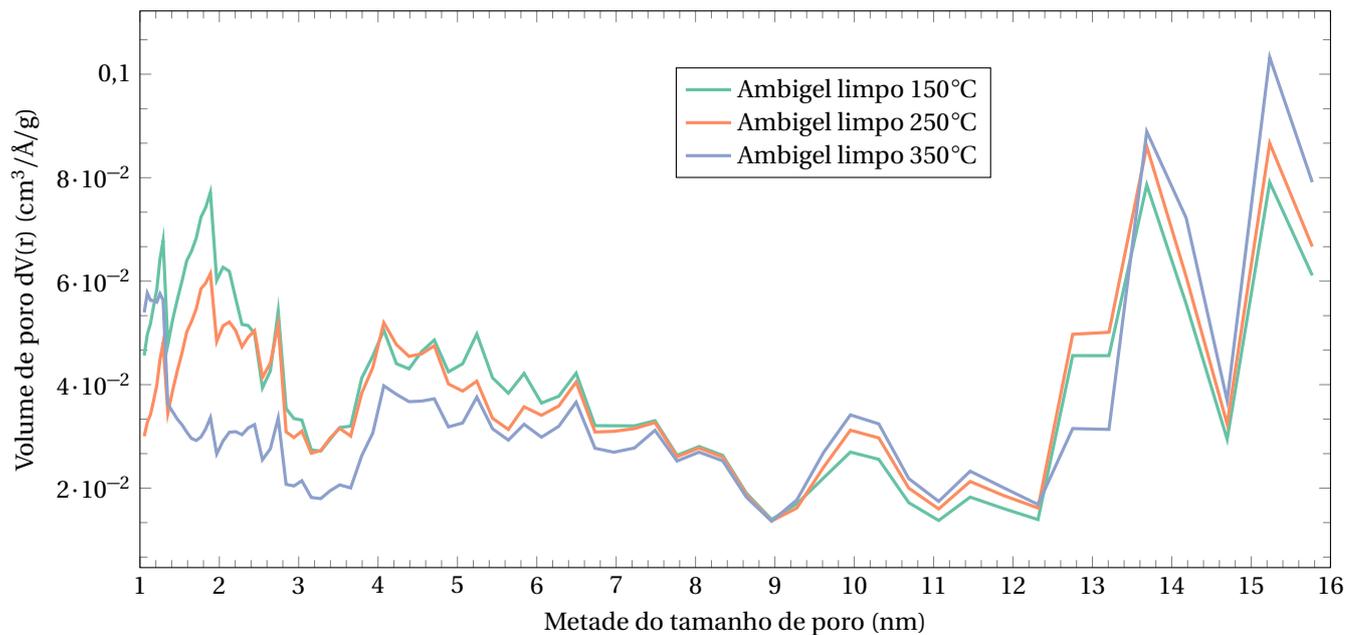
Conforme esperado (129, p. 32-43), a curva de distribuição **não se desloca** significativamente com o aumento da temperatura. Na Figura 26 ocorre a diminuição dos picos referentes aos poros menores (< 4 nm) e aumento relativo de poros maiores (> 12 nm), com ligeira diminuição da SSA e sem alterações significativas do volume de poros V_p (Tabela 13).

O tratamento com água destilada (controle) provocou uma diminuição de todos picos, o que pode ser explicado pela tensão superficial gerada (ver página 47). A amostra tratada com rejeito apresentou uma

redução ainda maior dos picos, indicando que parte dessa redução provavelmente está associada com o rejeito e seus componentes e não simplesmente a água. Este resultado coincide com o apresentado pelos modelos de BET e BJH na Tabela 13 e Figura 27.

Na Figura 28, percebe-se a semelhança entre o ambigel e o aerogel limpos, os picos são próximos em valor e volume com mudança a partir de 12 nm apenas. Já a amostra que foi impregnada com rejeito apresenta uma curva muito diferente, cujo volume total é nitidamente menor e os picos não são distinguíveis. Juntamente com os resultados de área superficial, onde houve uma redução de 84%, percebe-se que a estrutura do aerogel foi muito mais afetada pela imersão do rejeito.

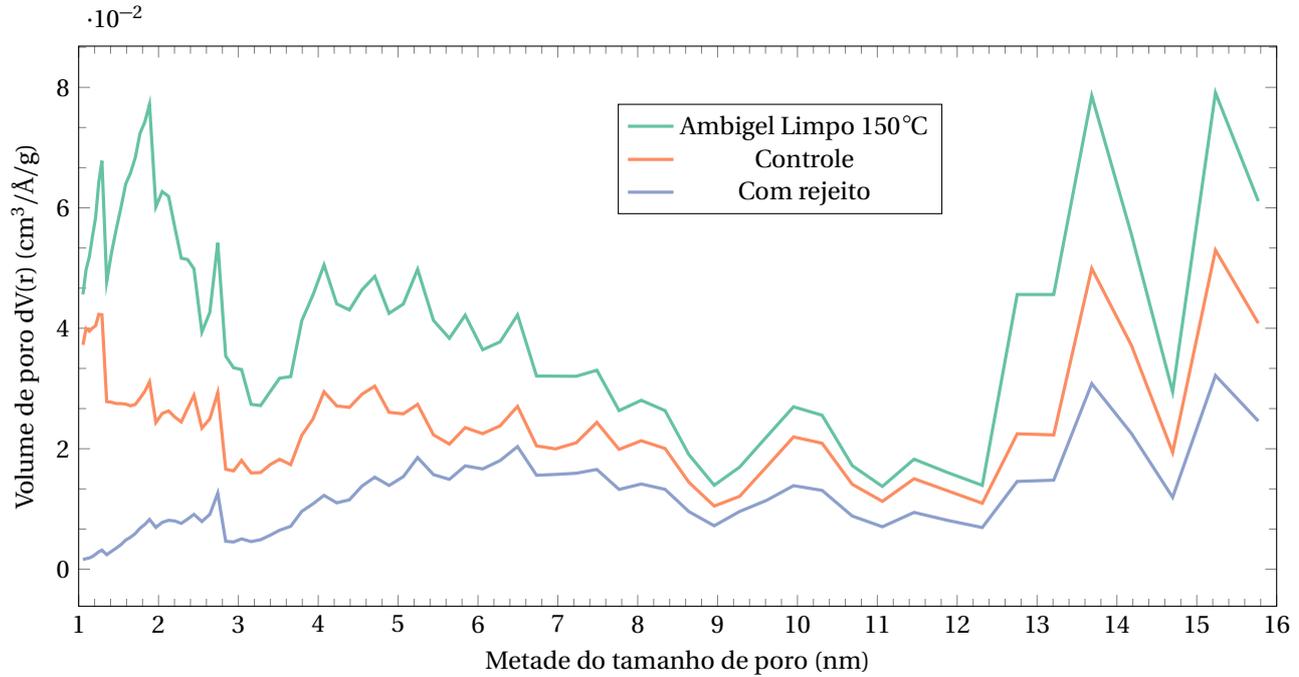
Figura 26 – Distribuição de tamanho de poro fracional dos ambigéis.



Fonte: Autor.

Modelo de poro cilíndrico e esférico, *non-local density functional theory* – teoria do funcional da densidade não-local (NLDFT) ads. com erro de ajuste de 0.698%.

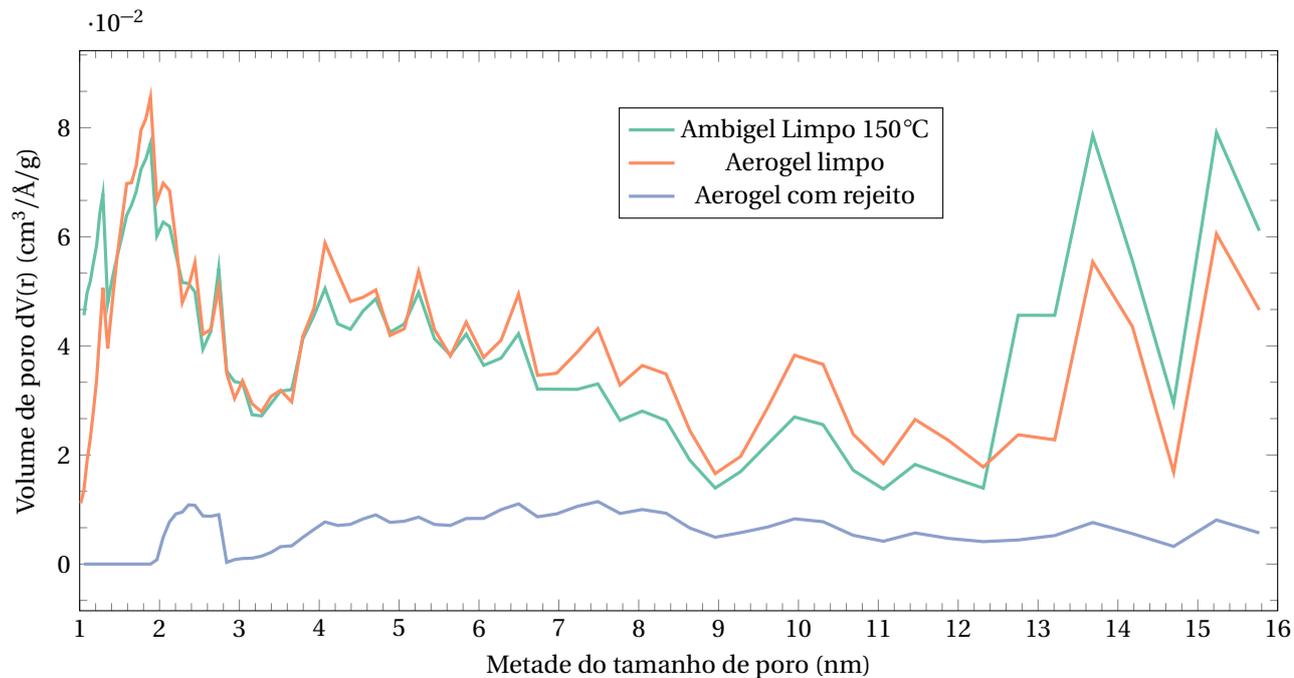
Figura 27 – Distribuição de tamanho de poro fracional com amostra controle.



Fonte: Autor.

Modelo de poro cilíndrico e esférico, NLDFT ads. com erro máx. de ajuste de 1.629%.

Figura 28 – Distribuição de tamanho de poro fracional com amostra controle.



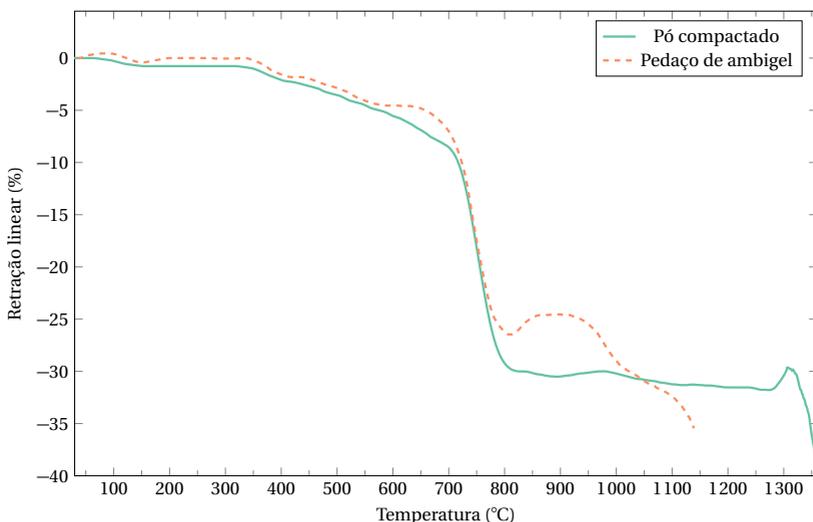
Fonte: Autor.

Modelo de poro cilíndrico e esférico, NLDFT ads. com erro máx. de ajuste de 1.64%.

A Figura 29 apresenta os resultados da análise dilatométrica. Para ambos casos, ambigel em pó e pedaço, a retração maior ocorreu entre 750 a 800 °C indicando uma possível formação de fase líquida viscosa.

A diferença entre as curvas a partir dos 800 °C pode estar relacionada à presença de gases e à sua dificuldade ou facilidade para sair da estrutura. Presume-se que no pedaço de ambigel, uma fase líquida tenha maior mobilidade e contato com uma maior área do material, fazendo com que a retração ocorra antes.

Figura 29 – Retração linear de amostras de ordem 2 (pré-sinterizadas a 350 °C e impregnadas com rejeito por 24 horas).



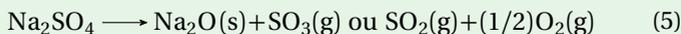
Fonte: Autor.

Atmosfera: Ao ar. Taxa de aquecimento 5 °C/min.

Como o tratamento térmico não resultou em efeitos significativos sobre o ganho de massa para as análises de TGA/DTG foram selecionadas com base no seu ganho de massa e não no tratamento térmico, no caso amostras de ordem 1, 2 e 4.

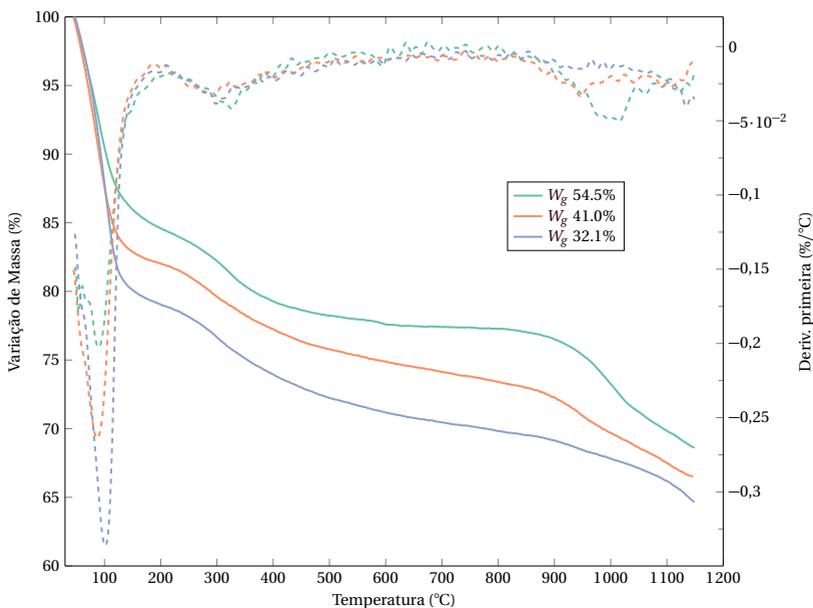
A Figura 30 sugere, como esperado, uma grande perda de massa próximo aos 100 °C que corresponde à água adsorvida, solventes residuais e à desidratação do $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Passando dos 300 °C, a perda de massa se deve provavelmente à decomposição do NaNO_3 , H_3BO_3 e Na_2HPO_4 .

Conforme o aquecimento ultrapassa os 800 °C, é possível que ocorra a decomposição do Na_2SO_4 conforme a reação 5 (135):



No geral, as perdas de massa parecem relacionadas com o ganho de massa durante a imersão, quanto maior o ganho, menor a taxa de perda (DTG). Isso coincide com o W_g , ou seja a amostra com maior ganho de massa também foi a que teve maior perda em altas temperaturas devido à decomposição do rejeito.

Figura 30 – Análise térmogravimétrica e DTG de amostras de ordem 4, 2 e 1.

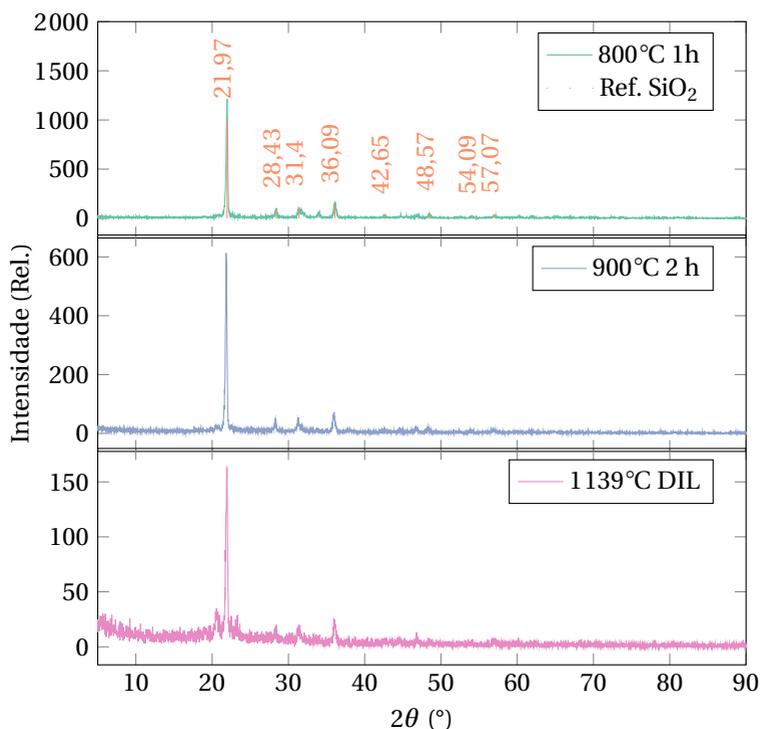


Fonte: Autor.

Atmosfera: Ao ar. Taxa de aquecimento 10 °C/min. Curva de DTG suavizada por função *spline* utilizando R Project v3.3.1 (2016-06-21).

Na Figura 31 podemos ver o gráfico de DRX de duas amostras de ordem 5 e uma de ordem 2 (ver Tabela 9 na pág. 89), sinterizadas. Fica clara a existência de uma fase cristalina de sílica, identificada pelos picos numerados em laranja, provavelmente advinda do tamanho de partícula nanométrico dos géis, apesar do aspecto geral de amorfismo. Conforme a temperatura de sinterização aumenta, percebe-se a diminuição dos picos associados a essa fase cristalina, o que nos leva a crer que existe uma gradual mudança de fase de cristalina para amorfa.

Figura 31 – Espectro de difração de Raios-X de amostras de ordem 5 e 2, sinterizadas.



Fonte: Autor.

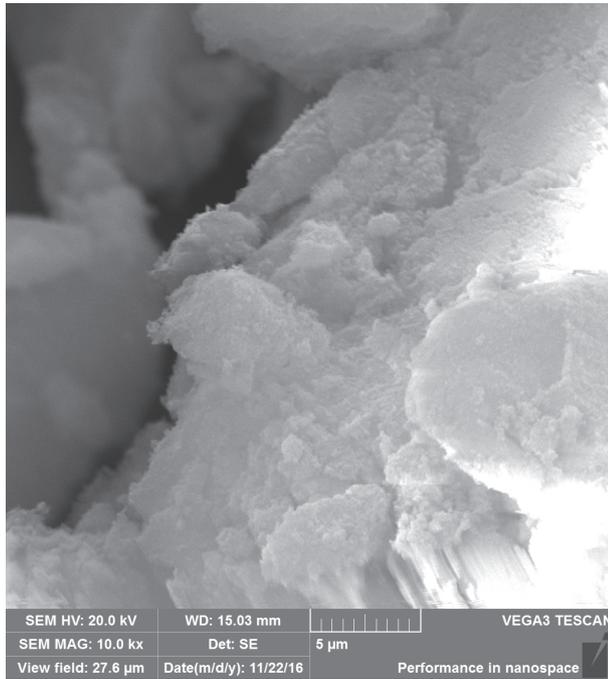
Fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$), com passo de 0,02 graus e tempo de passo de 1 segundo (step size e step time).

Referência (136), disponível no Crystallography Open Database (Carta 9009686).

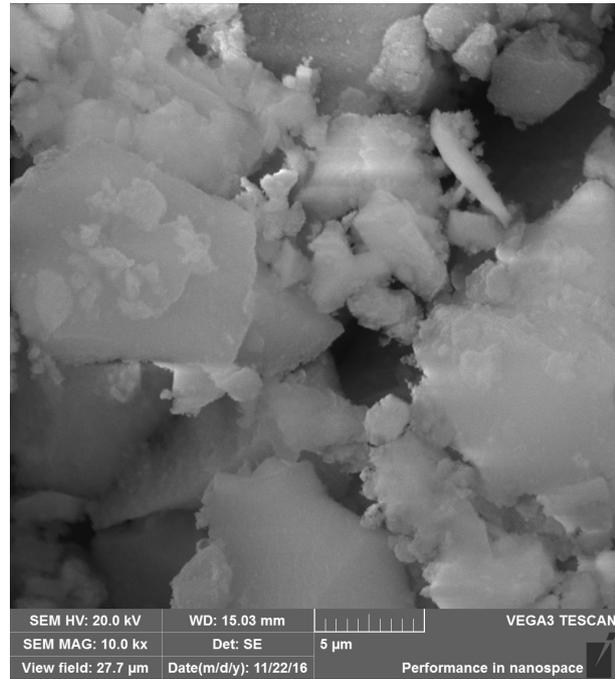
Na Figura 32 e Figura 34, são apresentadas as imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos ambigéis e aerogéis, limpos e com rejeito. É possível ver na Figura 32 (a) uma rugosidade na superfície, que provavelmente está associada às partículas nanométricas de sílica, o rejeito impregnado não fica evidente na Figura 32 (b) porém há diferença na rugosidade superficial.

Na Figura 33, do ambigel impregnado com rejeito, percebe-se a presença dos diversos elementos do rejeito, bem como a sua ótima dispersão nas partículas. Isso corrobora com os resultados já mostrados, onde o rejeito estaria presente na estrutura e ocupando uma grande área antes vazia. O sódio aparece disperso de maneira característica, similar ao silício e ao oxigênio, já o cloro tem uma dispersão mais homogênea o que pode apontar para a diferença de adsorção dos diferentes compostos a base de sódio.

Figura 32 – Micrografia do ambigel limpo e com rejeito.



(a)

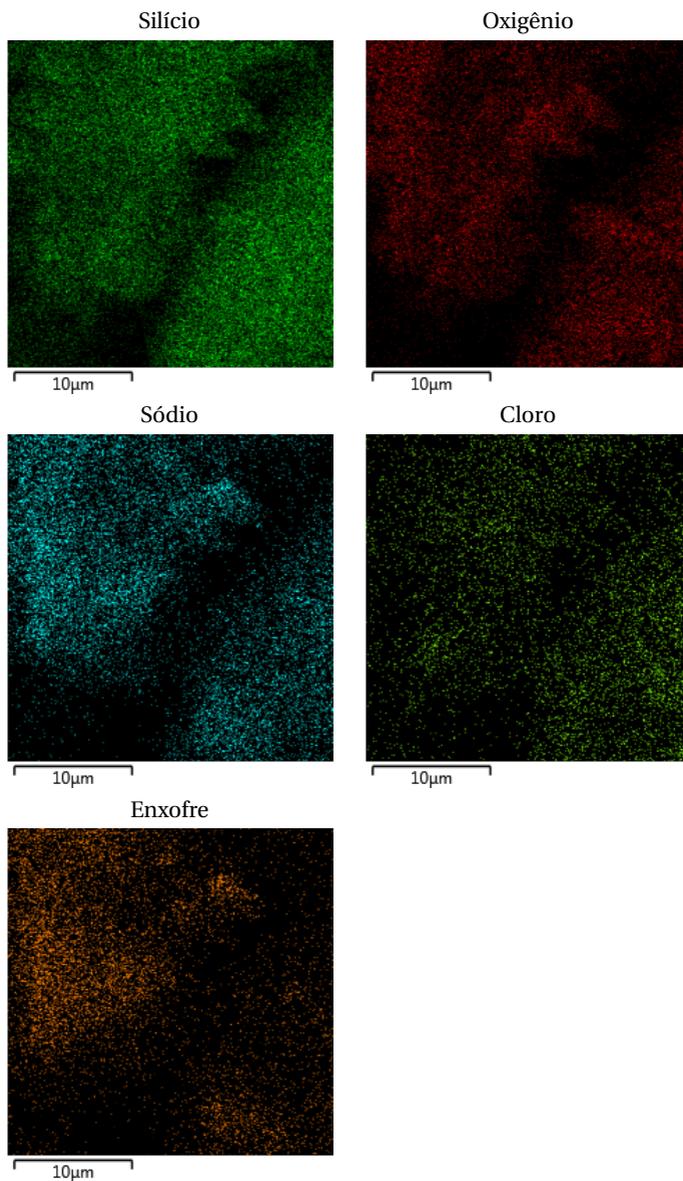


(b)

Fonte: Autor.

Em (a) ambigel limpo, amostra de ordem 6 e (b) ambigel com rejeito, amostra 4.

Figura 33 – Composição química do ambigel impregnado com rejeito.



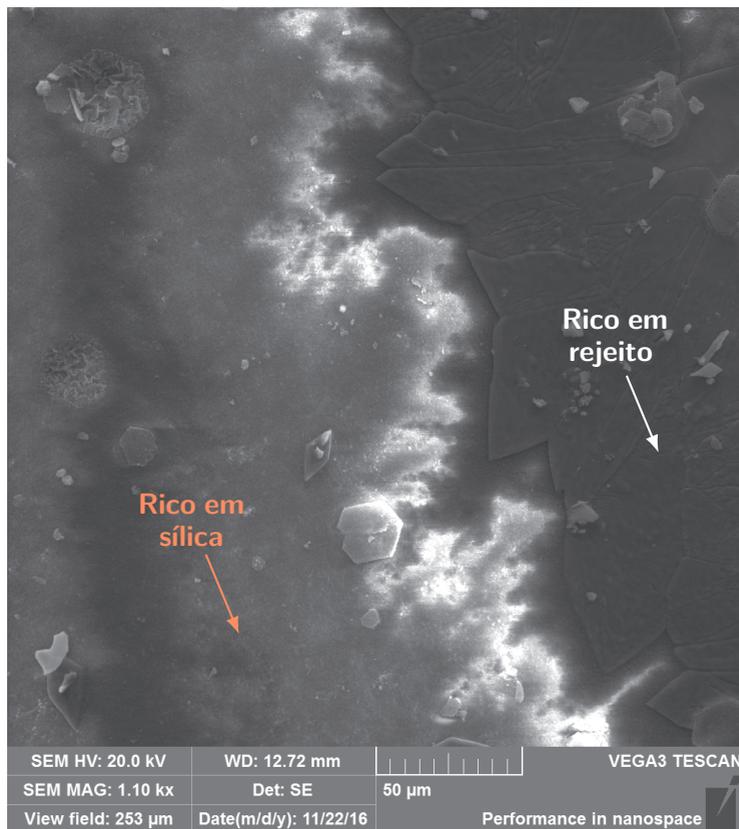
Fonte: Autor.

Amostra de ordem 4.

Análise por EDS. Amostra de ordem 4, não sinterizada.

Na Figura 34, foi focalizada uma porção macroscópica e perimetral da amostra, isto é, de uma parte externa. A parte mais escura corresponde a uma camada rica em rejeito, e pobre em silício, as manchas brancas são decorrentes da interação entre o feixe de elétrons e a amostra exatamente na fronteira entre essa camada escura de rejeito e a sílica.

Figura 34 – Micrografia do ambigel limpo e com rejeito.



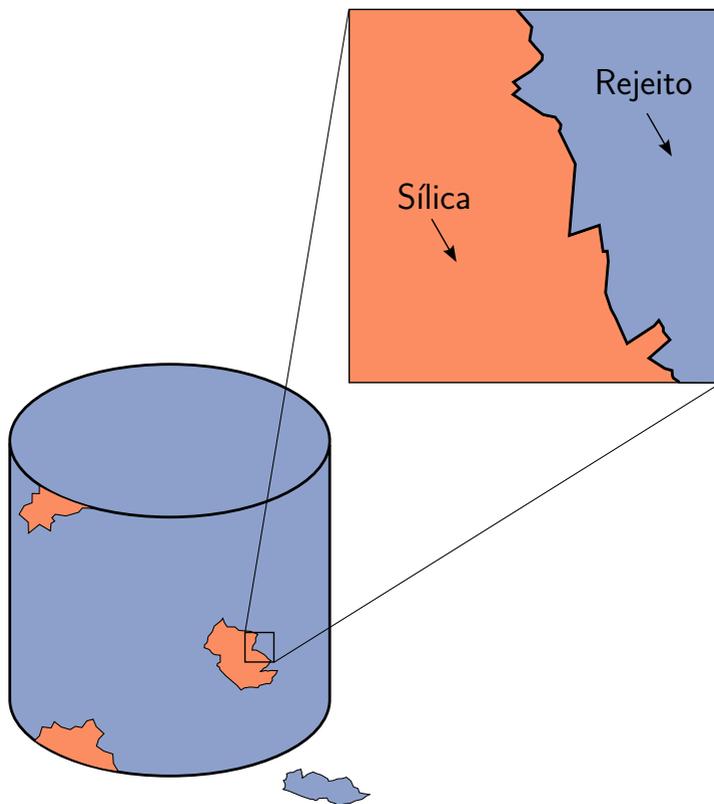
Fonte: Autor.

Camada externa com rejeito, amostra de ordem 4.

A Figura 36, evidencia a composição pobre em silício e rica em sódio e enxofre na parte mais escura. Isso provavelmente se deve ao fato de que as partículas maiores de rejeito se acumularam na superfície "externa" do gel bloqueando assim a sua composição original. Da mesma

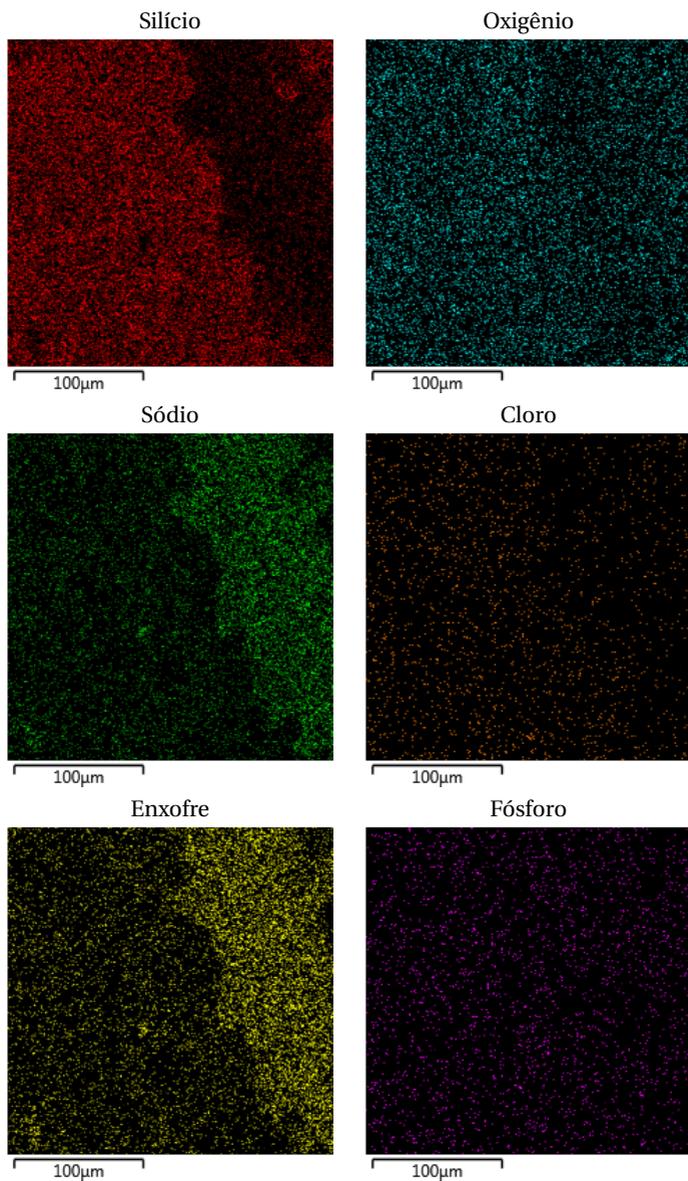
maneira, onde a placa se desprendeu, possivelmente pelo peso próprio e por estar fracamente ancorada na estrutura, a composição (sílica) do gel aparece novamente (ver Figura 35).

Figura 35 – Esquema da camada externa do ambigel impregnado com rejeito.



Fonte: Autor.

Figura 36 – Composição química da camada externa do ambigel impregnado com rejeito.

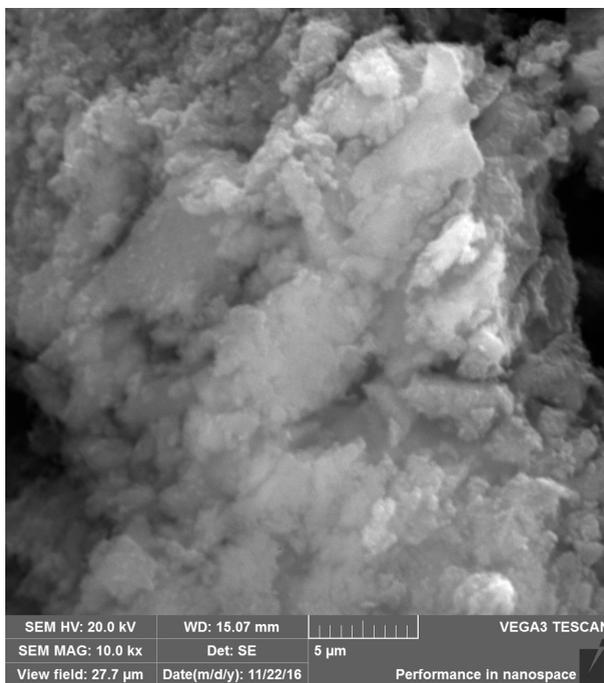


Fonte: Autor.

Análise por EDS/EBSD. Amostra de ordem 4, não sinterizada.

Na Figura 37, é possível visualizar os aglomerados de partículas de escala nanométrica de sílica em forma de nuvem, comuns em aerogéis. Percebe-se também que essa rugosidade na superfície e pelo tamanho das partículas que os valores de SSA e volume de poros (V_p) são condizentes com a estrutura de um **aerogel** de sílica.

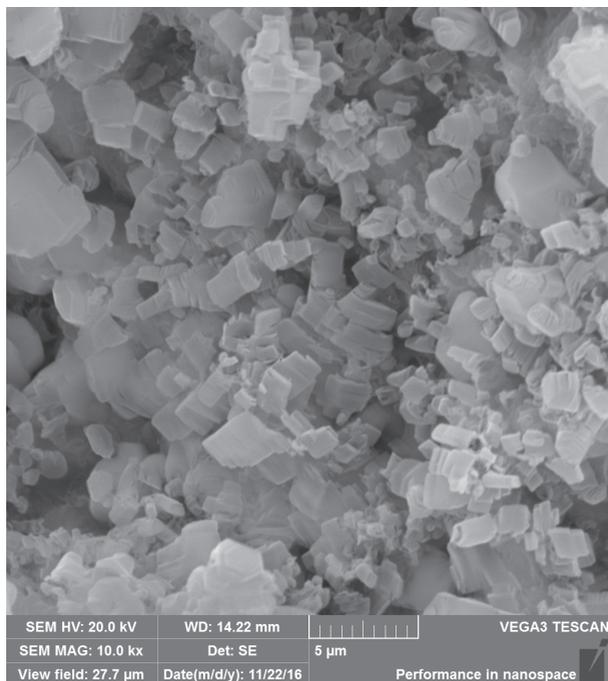
Figura 37 – Fotomicrografia do aerogel limpo.



Fonte: Autor.
Em (a) aerogel limpo.

Na Figura 38, aparecem formas geométricas que caracterizam uma estrutura cristalina, possivelmente de cloreto de sódio ou alguma fase contendo sódio. Essa fase provavelmente foi formada por causa do rejeito presente na amostra e aparece por toda extensão do pó analisadas.

Figura 38 – Fotomicrografia do aerogel com rejeito.

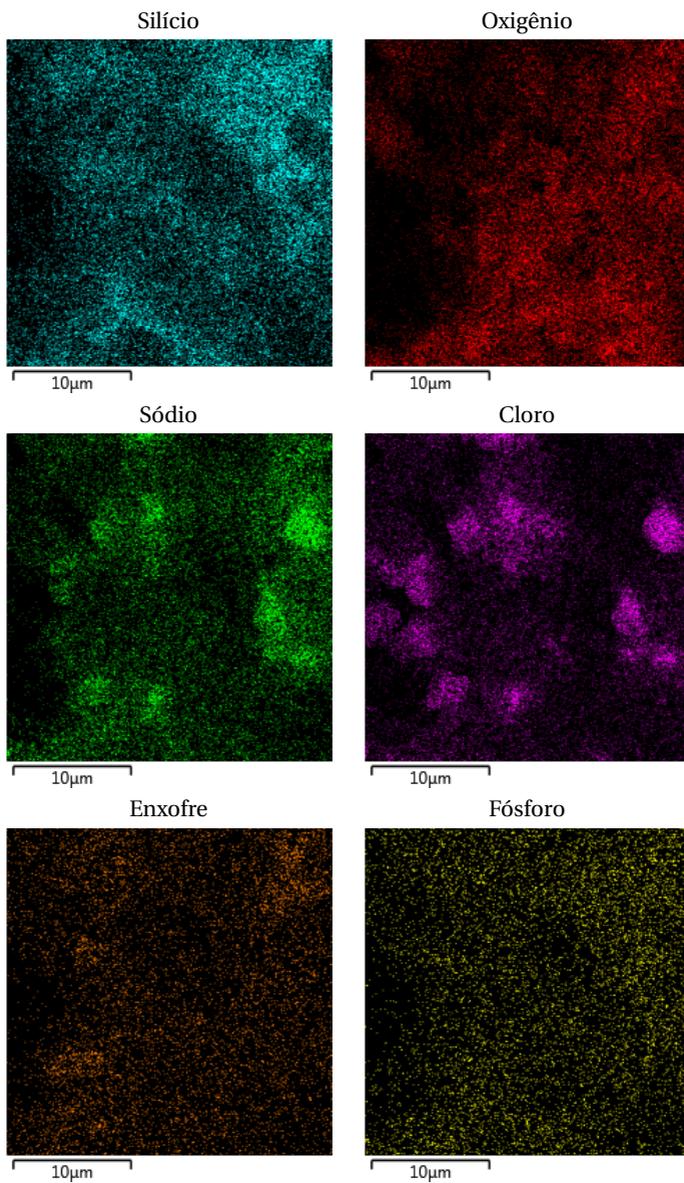


Fonte: Autor.

Cristais formados por conta do rejeito. Amostra não sinterizada.

Já na Figura 39, fica evidente a presença dos elementos do rejeito. As concentrações de cloro coincidem com vários pontos em comum com o sódio, comprovando a existência de alguma fase de NaCl. Enxofre e fósforo aparecem mais dispersos.

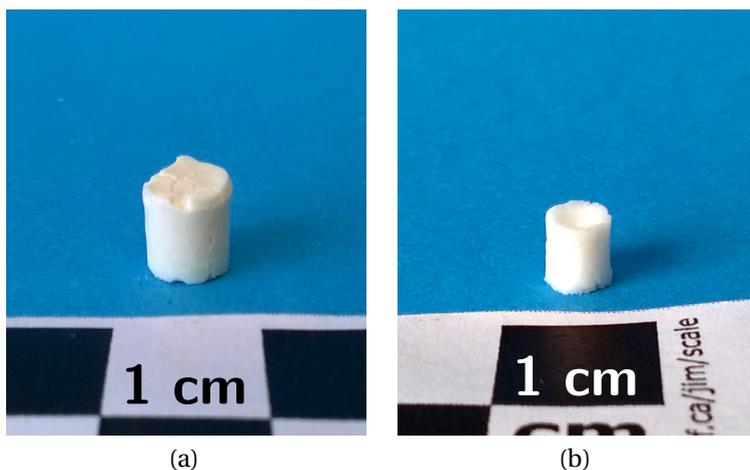
Figura 39 – Composição química do aerogel impregnado com rejeito.



Fonte: Autor.
Análise por EDS/EBSD. Amostra 2a.

Na Figura 40, é possível perceber a diferença de coloração do gel antes e depois da sinterização. Os resíduos de solventes orgânicos que não foram totalmente retirados do ambigel durante a secagem são retirados durante a sinterização levando a um corpo mais esbranquiçado. A aparência brilhante pode ser atribuída à formação da fase vítrea. Fica evidente também a **retração volumétrica** da amostra.

Figura 40 – Fotografia do ambigel antes e depois da sinterização.



Fonte: Autor.

Em (a) ambigel seco, antes da sinterização e (b) após sinterização a 1100 °C. Amostra de ordem 3.

Na Figura 41, percebe-se que parte da fase líquida formada durante a sinterização escoou, possivelmente trata-se da camada mais externa de rejeito, pouco aderida que não sofreu tanto a atração das forças capilares da nanoestrutura do gel, que se viu na Figura 34.

Esta perda de massa foi considerada nas análises térmicas, porém para a avaliação da densidade geométrica, ela é descontada.

Na Figura 42, é mostrada a variação da densidade em relação a temperatura de sinterização. Em média as amostras atingiram uma ρ_g de 1,89 g/cm³. Devido a sua fragilidade as amostras que seriam levadas a 800 °C não mantiveram sua forma, o que impossibilitou a medida de densidade geométrica.

Figura 41 – Fotografia do ambigel após sinterização com presença de uma fase líquida no cadinho.

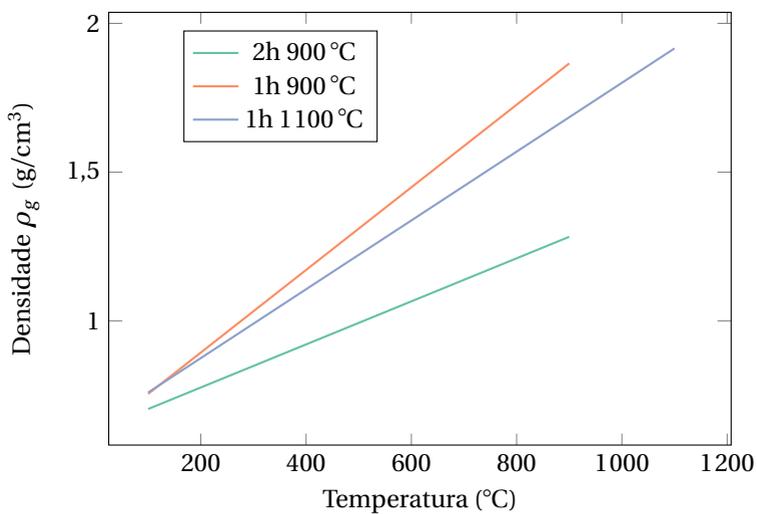


Fonte: Autor.

Cadinho de alumina, resfriamento ao ar. Amostra de ordem 3.

O fato da amostra que ficou por duas horas no patamar ter obtido um ganho menor de densidade pode estar relacionado a três fatores: Primeiro, a decomposição do Na_2SO_4 , segundo, a uma maior perda devido ao fenômeno verificado na Figura 41, o escoamento de uma fase líquida, ou ainda pelo simples fato de ter uma densidade inicial menor.

Figura 42 – Densidade geométrica versus temperatura de tratamento térmico.



Fonte: Autor.

Atmosfera: Ao ar. Taxa de aquecimento não-controlável de aproximadamente $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

6 Conclusões

“Platão é meu amigo; Aristóteles é meu amigo — mas meu melhor amigo é a verdade.”

Isaac NEWTON, 1664, *Quaestiones Quaedam Philosophicae*.

Este trabalho mostrou que é possível impregnar um rejeito nuclear líquido simulado, de composição química muito semelhante ao encontrado nas usinas nucleares do Brasil, em uma matriz de aerogel e ambigel de sílica. Para isto, o método mais adequado foi o de imersão, pois foi aquele que apresentou resultados mais consistentes.

A rota de síntese adotada, a do ambigel, permite a produção de géis a temperatura e pressão ambientes sem necessidade de equipamentos de alto custo, principalmente com uso de moldes com pistão (embolo), que facilitam a ejeção e permitem o controle da evaporação.

Dos diversos fatores envolvidos, dois foram avaliados: o tratamento térmico de pré-sinterização e o tempo de imersão. Nenhum dos dois foi, dentro dos limites escolhidos (100 a 350 °C e 24 a 72 horas), estatisticamente significativo para o ganho de massa medido. Embora haja evidente influência da porosidade e tortuosidade dos poros na absorção, os limites escolhidos para o tratamento térmico não foram suficientes para se observar uma variação no ganho de massa.

Dentre as temperaturas de sinterização testadas, a que apresentou melhor resultado visando a formação de uma fase vítrea foi a de 1100 °C, o que é condizente com trabalhos anteriores. Foi também a amostra que obteve a densidade geométrica mais próxima daquela desejada.

Como sugestões para trabalhos futuros poderiam ser testados temperaturas e tempos de imersão variados, rejeitos com outra composição e também géis de outros óxidos. Temperaturas mais altas, poderiam modificar a rede de poros de uma maneira mais drástica.

Também seria interessante o controle de outros parâmetros do processo sol-gel, tais como o tempo de envelhecimento do gel e pressão de vapor relativa durante o envelhecimento, ou a adição de nano partículas úteis ao manejo (*tailoring*) dessa rede de poros.

Tempos de imersão menores poderiam apontar para um ponto ótimo na absorção, melhorando assim a performance do processo. Outra opção seria ainda variar a temperatura do rejeito durante a imersão. Na composição do rejeito seria possível utilizar-se de BaCl₂ ou outros sais como VCl₂ e VOCl₃ para uma detecção mais fácil e avaliação de seus impactos na rede amorfa de sílica.

REFERÊNCIAS

- 1 MICHAEL I. OJOVAN, William E. Lee. **An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation**. Second Edition. Oxford: ELSEVIER LTD, 20 dez. 2013. p. 376. 362 p. ISBN 978-0-08-099392-8. Disponível em: <http://www.ebook.de/de/product/21092517/michael_i_ojovan_william_e_lee_an_introduction_to_nuclear_waste_immobilisation.html>.
- 2 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Energy, Electricity and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2050**. 2016. ed. [S.l.: s.n.], 2016. (Reference Data Series 1). RDS - 1/36. ISBN 978-92-0-106816-3. Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/11120/Energy-Electricity-and-Nuclear-Power-Estimates-for-the-Period-up-to-2050>>. Acesso em: 30 out. 2016.
- 3 LOVERING, Jessica R.; YIP, Arthur; NORDHAUS, Ted. Historical construction costs of global nuclear power reactors. **Energy Policy**, Elsevier BV, v. 91, p. 371–382, abr. 2016. Open Access. DOI: [10.1016/j.enpol.2016.01.011](https://doi.org/10.1016/j.enpol.2016.01.011). Acesso em: 30 out. 2016.
- 4 SCHLÖMER, S; BRUCKNER, T; FULTON, L; HERTWICH, E; MCKINNON, A; PERCZYK, D; ROY, J; SCHAEFFER, R; SIMS, R; SMITH, P et al. Annex III: Technology-specific cost and performance parameters. **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**, p. 1329–1356, 2014. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg3/ipcc_wg3_ar5_annex-iii.pdf>. Acesso em: 15 out. 2015.
- 5 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Net-Enabled Waste Management Database (NEWMDB): Total Waste Volume in 2013**. Versão 3. Fev. 2015. Disponível em: <<http://newmdb.iaea.org/datacentre.aspx?ByYear=0&CDet=1&CEst=0&SRS=-2>>. Acesso em: 15 out. 2015.

- 6 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Net-Enabled Waste Management Database (NEWMDB)**: Country Waste Profile for Brazil - 2008. Versão 3. Fev. 2015. Disponível em: <<http://newmdb.iaea.org/profiles.aspx?ByCountry=BR>>. Acesso em: 15 out. 2015.
- 7 _____. **Net-Enabled Waste Management Database (NEWMDB)**: Which countries report DSRS, waste from Nuclear Power Plants, Nuclear Applications or Defense Programmes? Versão 3. Fev. 2015. Disponível em: <<http://newmdb.iaea.org/datacentre-datamining.aspx>>. Acesso em: 13 mar. 2016.
- 8 UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. **Hanford Cleanup Progress Fact Sheet - May 2015**. [S.l.], 2015. 1 p. Disponível em: <http://www.hanford.gov/news.cfm/DOE/Cleanup_Progress_at_Hanford-05-2015.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2016.
- 9 UNITED STATES GOVERNMENT ACCOUNTABILITY OFFICE. **HANFORD CLEANUP**: Condition of Tanks May Further Limit DOE's Ability to Respond to Leaks and Intrusions. [S.l.], 2014. 42 p. Disponível em: <<http://www.gao.gov/products/GAO-15-40>>. Acesso em: 13 mar. 2016.
- 10 KORTOV, V.; USTYANTSEV, Yu. Chernobyl accident: Causes, consequences and problems of radiation measurements. **Radiat. Meas.**, Elsevier BV, v. 55, p. 12–16, ago. 2013. DOI: [10.1016/j.radmeas.2012.05.015](https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.05.015). Acesso em: 30 out. 2016.
- 11 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **The Radiological Accident in Goiânia**. 1988. ed. [S.l.: s.n.], 1988. 0610 - Accident response. ISBN 92-0-129088-8. Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/3684/The-Radiological-Accident-in-Goinia>>. Acesso em: 13 mar. 2016.

- 12 OKUNO, Emico. Efeitos biológicos das radiações ionizantes: acidente radiológico de Goiânia. pt. **Estudos Avançados**, FapUNIFESP (SciELO), v. 27, n. 77, p. 185–200, 2013. ISSN 0103-4014. DOI: [10.1590/s0103-40142013000100014](https://doi.org/10.1590/s0103-40142013000100014). Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142013000100014&nrm=iso>. Acesso em: 13 mar. 2016.
- 13 IRENE, Mirelle. **ISTOÉ**: O maior acidente radioativo do Brasil completa 25 anos e ainda é um estigma para suas vítimas. Goiânia, 25 anos depois: 'perguntam até se brilhamos', diz vítima. Atualizado em 13.Mar.16. 2012. Disponível em: <http://www.istoe.com.br/reportagens/237475_GOIANIA+25+ANOS+DEPOIS+PERGUNTAM+ATE+SE+BRILHAMOS+DIZ+VITIMA>. Acesso em: 13 mar. 2016.
- 14 FACURE, A.; UMISED, N.K.; OKUNO, E.; YOSHIMURA, E.M.; GOMES, P.R.S.; ANJOS, R.M. Remains of ¹³⁷Cs Contamination in the City of Goiânia, Brazil. Nuclear Technology Publishing. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 95, p. 165–171, 2 2001. DOI: [10.1093/oxfordjournals.rpd.a006537](https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a006537). Disponível em: <<http://rpd.oxfordjournals.org/content/95/2/165.short>>. Acesso em: 13 mar. 2016.
- 15 AKIYAMA, Hidetoshi. 1.1 - Post-Fukushima status in Japan: Meetings & Announcements. In: REGULATORY STANDARD and RESEARCH DEPARTMENT SECRETARIAT OF NUCLEAR REGULATION AUTHORITY. NUCLEAR Fuel Cycle and Materials. Vienna, Austria: [s.n.], 22 abr. 2015. Disponível em: <https://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/Technical-Areas/NFC/documents/TWGFPT/2015/Presentations/%281.1%29_Post-Fukushima.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2016.
- 16 METTLER, Fred A.; VOELZ, George L. Major Radiation Exposure — What to Expect and How to Respond. **The New England Journal of Medicine**, New England Journal of Medicine (NEJM/MMS), v. 346, n. 20, p. 1554–1561, maio 2002. PMID: 12015396. DOI: [10.1056/nejmra000365](https://doi.org/10.1056/nejmra000365). Acesso em: 2 nov. 2016.

- 17 VALENTIN, Jack et al. **The 2007 recommendations of the international commission on radiological protection**. Edição: J. Valentin. [S.l.]: Elsevier Oxford, UK, 2007. Disponível em: <https://disciplinas.stoa.usp.br/pluginfile.php/235351/mod_resource/content/1/ICRP_103_todo.pdf>. Acesso em: 2 nov. 2016.
- 18 HALL, E.J.; GIACCIA, A.J. **Radiobiology for the Radiologist**. 6. ed. [S.l.]: Lippincott Williams & Wilkins, 2006. ISBN 9780781741514. Acesso em: 2 nov. 2016.
- 19 ASSOCIATION, World Nuclear. **Radiation and Life: Radiation levels and their effects**. [S.l.: s.n.], 2012. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/safety-and-security/radiation-and-health/radiation-and-life.aspx>>. Acesso em: 2 nov. 2016.
- 20 NRC. **U.S. 10 C.F.R. §20.1201: Occupational dose limits for adults**. (a)(1)(i). [S.l.: s.n.], 1991. Disponível em: <<http://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/cfr/part020/part020-1201.html>>. Acesso em: 2 nov. 2016.
- 21 HOSODA, Masahiro; TOKONAMI, Shinji; SORIMACHI, Atsuyuki; MONZEN, Satoru; OSANAI, Minoru; YAMADA, Masatoshi; KASHIWAKURA, Ikuo; AKIBA, Suminori. The time variation of dose rate artificially increased by the Fukushima nuclear crisis. **Sci. Rep.**, Nature Publishing Group, v. 1, set. 2011. DOI: [10.1038/srep00087](https://doi.org/10.1038/srep00087). Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/srep00087>>. Acesso em: 2 nov. 2016.
- 22 VA, JOINT PUBLICATIONS RESEARCH SERVICE ARLINGTON. **JPRS Report, Soviet Union: Economic Affairs**. ("Chernobyl Notebook" By G. Medvedev, Published in Novy Mir, June 1989). [S.l.], 1989. p. 78. Disponível em: <<http://handle.dtic.mil/100.2/ADA335076>>. Acesso em: 2 nov. 2016.

- 23 BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing**. 1st. [S.l.]: Academic Press, abr. 1990. ISBN 9780121349707. Acesso em: 12 mar. 2015.
- 24 KISTLER, S. S. Coherent Expanded-Aerogels. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 52–64, 1931. DOI: [10 . 1021 / j150331a003](https://doi.org/10.1021/j150331a003). Acesso em: 15 mar. 2015.
- 25 SARINA, Sarina; BO, Arixin; LIU, Dejun; LIU, Hongwei; YANG, Dong-jiang; ZHOU, Cuifeng; MAES, Norbert; KOMARNENI, Sridhar; ZHU, Huaiyong. Separate or Simultaneous Removal of Radioactive Cations and Anions from Water by Layered Sodium Vanadate-Based Sorbents. **Chem. Mater.**, American Chemical Society (ACS), v. 26, n. 16, p. 4788–4795, ago. 2014. DOI: [10 . 1021 / cm501846z](https://doi.org/10.1021/cm501846z). Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm501846z>>. Acesso em: 21 out. 2015.
- 26 MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. 2nd. [S.l.]: Blackwell Science Oxford, 2006. v. 1669. Last update: 2014-02-24; version: 2.3.3. DOI: [10 . 1351 / goldbook](https://doi.org/10.1351/goldbook). Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org>>. Acesso em: 15 mar. 2015.
- 27 PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. 2. ed. [S.l.]: Springer, 1990. ISBN 9780412278204. Acesso em: 31 ago. 2016.
- 28 DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of sol-gel science and technology: (Review). **Journal University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 43, n. 2, p. 181–192, 2008. Acesso em: 1 out. 2015.
- 29 KISTLER, Samuel S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. **Nature**, v. 127, p. 741–741, maio 1931. DOI: [10 . 1038 / 127741a0](https://doi.org/10.1038/127741a0). Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/journal/v127/n3211/abs/127741a0.html>>. Acesso em: 1 fev. 2015.
- 30 MONSANTO CHEMICALS. Samuel S. Kistler. **Method of making aerogels**. Jul. 1941. US 2249767 A. US Patent 2,249,767. Acesso em: 6 abr. 2015.

- 31 MCLENDON, Charles (Ed.). POPULAR SCIENCE. [S.l.: s.n.], jun. 1943. English. DOI: [B001B2MZ7M](https://doi.org/10.1021/B001B2MZ7M). Acesso em: 6 abr. 2015.
- 32 MONSANTO. SANTOCEL... Can this remarkable silica aerogel improve YOUR processing or products? **Chemical & Engineering News Archive**, American Chemical Society (ACS), v. 32, n. 42, p. 4179, out. 1954. DOI: [10.1021/cen-v032n042.p4179](https://doi.org/10.1021/cen-v032n042.p4179).
- 33 G. A. NICOLAON, S. J Teichner. Préparation des Aérogels de Silice à Partir d'orthosilicate de Méthyle en Milieu Alcoolique et Leurs Propriétés. English. Tradução: NASA - Leo Kanner Associates. Versão Translation - Unclassified-Unlimited: **Bulletin de la Société Chimique de France**, n. 5, p. 1906–1911, 1968. ISSN 0037-8968. DOI: [19750011288](https://doi.org/10.1021/10.1021/19750011288). Disponível em: <https://archive.org/details/nasa_techdoc_19750011288>. Acesso em: 6 abr. 2015. April 1975.
- 34 CIRIMINNA, Rosaria; FIDALGO, Alexandra; PANDARUS, Valerica; BÉLAND, François; ILHARCO, Laura M; PAGLIARO, Mario. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 113, n. 8, p. 6592–6620, jun. 2013. DOI: [10.1021/cr300399c](https://doi.org/10.1021/cr300399c). Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr300399c>>. Acesso em: 1 fev. 2015.
- 35 BERTOLUZZA, Alessandro; FAGNANO, Concezio; MORELLI, Maria Antonietta; GOTTARDI, Vittorio; GUGLIELMI, Massimo. Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass. **Journal of Non – Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 48, n. 1, p. 117–128, 1 mar. 1982. ISSN 0022-3093. DOI: [10.1016/0022-3093\(82\)90250-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90250-2). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309382902502>>. Acesso em: 1 out. 2015.
- 36 MACKENZIE, John D. Sol-Gel Research - Achievements Since 1981 and Prospects for the Future. English. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, Kluwer Academic Publishers, v. 26, n. 1-3, p. 23–27, 2003. ISSN 0928-0707. DOI: [10.1023/A:1020720831098](https://doi.org/10.1023/A:1020720831098). Acesso em: 1 out. 2015.

- 37 SAKKA, Sumio. Sol-gel: Past to present. English. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, Kluwer Academic Publishers, v. 1, n. 1, p. 5–6, 1993. ISSN 1573-4846. DOI: [10.1007/BF00486424](https://doi.org/10.1007/BF00486424). Acesso em: 1 out. 2015.
- 38 BARTLETT, John R.; BARBÉ, C.J.; FINNIE, Kim. Sol-gel 2003: International Conference - Sydney - Australia. In: 12. XII International Workshop on Sol-Gel Science and Technology. Sydney, Australia: [s.n.], ago. 2003. p. 353. Disponível em: <https://www.isgs.org/documents/bookofabstracts_solgel2003.pdf>. Acesso em: 1 out. 2015.
- 39 CONTRIBUTORS, Wikipedia. **Sol-gel — Wikipedia, The Free Encyclopedia**. [S.l.: s.n.], 2015. online. Online, accessed 21-March-2015. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Sol-gel&oldid=650539676>>. Acesso em: 21 mar. 2015.
- 40 POLYMERS, Hardie. **INTRODUCTION TO POLYMERS - POLYMER SYNTHESIS**. [S.l.: s.n.], 2015. Online, accessed 21-March-2015. Disponível em: <http://www.hardie-polymers.co.uk/pages/hardie_library_2_2.php>. Acesso em: 28 mar. 2015.
- 41 AEGERTER, Michel Andre; LEVENTIS, Nicholas; KOEBEL, Matthias M. **Aerogels handbook**. 1 ed. New York, NY, USA: Springer Science & Business Media, 2011. (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies, 1). DOI: [10.1007/978-1-4419-7589-8](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8). Disponível em: <<http://www.springer.com/gp/book/9781441974778>>. Acesso em: 12 mar. 2015.
- 42 RAHAMAN, Mohamed; RAHAMAN, Mohamed N. **Ceramic Processing**. [S.l.]: Taylor & Francis, 2007. ISBN 9780849372858. Acesso em: 22 set. 2016.
- 43 ZHONG, Liang; CHEN, Xiaohong; SONG, Huaihe; GUO, Kang; HU, Zijun. Synthesis of monolithic zirconia aerogel via a nitric acid assisted epoxide addition method. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 31666–31671, 60 2014. DOI: [10.1039/C4RA04601C](https://doi.org/10.1039/C4RA04601C). Acesso em: 9 mar. 2015.

- 44 WARD, David A; KO, Edmond I. Synthesis and structural transformation of zirconia aerogels. **Chem. Mater.**, ACS Publications, v. 5, n. 7, p. 956–969, 1993. DOI: [10.1021/cm00031a014](https://doi.org/10.1021/cm00031a014).
- 45 LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Prog. Solid State Chem.**, v. 18, n. 4, p. 259–341, 1988. ISSN 0079-6786. DOI: [10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079678688900052>>. Acesso em: 28 mar. 2015.
- 46 POLYPARADIGM. **Freeze Drying**. Edição: Wikimedia Commons. [S.l.: s.n.], 2006. Online, accessed 31-March-2015. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Drying.svg>>. Acesso em: 4 abr. 2015.
- 47 MCHUGH, Mark; KRUKONIS, Val. **Supercritical fluid extraction: principles and practice**. Edição: Howard Brenner. 2 ed. [S.l.]: Elsevier, 1994. ISBN 0-7506-9244-8.
- 48 QUORUM TECH. **QuorumTech K850 Critical Point Dryer Brochure**. [S.l.], 2008. Disponível em: http://www.quorumtech.com/pdf/brochures/E3000_E3100_K850_Brochure.pdf>. Acesso em: 4 abr. 2015.
- 49 ZARZYCKI, J.; PRASSAS, M.; PHALIPPOU, J. Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels. **J. Mater. Sci.**, Springer Science & Business Media, v. 17, n. 11, p. 3371–3379, nov. 1982. DOI: [10.1007/bf01203507](https://doi.org/10.1007/bf01203507). Acesso em: 29 jun. 2016.
- 50 DONG, Winny; ROLISON, Debra R.; DUNNA, Bruce. Electrochemical Properties of High Surface Area Vanadium Oxide Aerogels. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 3, n. 10, p. 457–459, 2000. DOI: [10.1149/1.1391178](https://doi.org/10.1149/1.1391178). Acesso em: 6 mar. 2015.
- 51 STOKES, Robert J; EVANS, D Fennell. **Fundamentals of interfacial engineering**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1997. ISBN 0-471-18647-3.

- 52 KIRKBIR, Fikret; MURATA, Hideaki; MEYERS, Douglas; CHAUDHURI, S.Ray. Drying of aerogels in different solvents between atmospheric and supercritical pressures. **J. Non-Cryst. Solids**, Elsevier BV, v. 225, p. 14–18, abr. 1998. DOI: [10.1016/s0022-3093\(98\)00003-9](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(98)00003-9). Acesso em: 1 jul. 2016.
- 53 RAO, A. Venkateswara; NILSEN, E.; EINARSRUD, M.-A. Effect of precursors, methylation agents and solvents on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by atmospheric pressure drying method. **J. Non-Cryst. Solids**, Elsevier BV, v. 296, n. 3, p. 165–171, dez. 2001. DOI: [10.1016/s0022-3093\(01\)00907-3](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(01)00907-3). Acesso em: 1 jul. 2016.
- 54 VOGEL, Arthur Israel; FURNISS, B. S. **Vogel's textbook of practical organic chemistry - 5th ed.** 5. ed. [S.l.]: Longman Scientific & Technical, 1989. Copublished in the United States with John Wiley & Sons, Inc., New York. ISBN 0-582-46236-3. Disponível em: <<https://archive.org/details/TextbookOfPracticalOrganicChemistry5thEd>>. Acesso em: 6 jul. 2016.
- 55 MOPSIK, Frederick I. Dielectric constant of n-hexane as a function of temperature, pressure, and density. **J. Res. Natl. Bur. Stand. A**, National Institute of Standards e Technology (NIST), 71A, n. 4, p. 287, jul. 1967. DOI: [10.6028/jres.071a.035](https://doi.org/10.6028/jres.071a.035). Disponível em: <http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/71A/jresv71An4p287_A1b.pdf>. Acesso em: 6 jul. 2016.
- 56 DEAN, John A. **Lange's Handbook of Chemistry.** 15. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Professional, 1999. ISBN 0-07-016384-7. Acesso em: 6 jul. 2016.
- 57 EGEBERG, E. DEGN; ENGELL, J. FREEZE DRYING OF SILICA GELS PREPARED FROM SILICIUMETHOXID. **Le Journal de Physique Colloques**, EDP Sciences, v. 24, n. C4, p. c4-23–c4-28, abr. 1989. DOI: [10.1051/jphyscol:1989404](https://doi.org/10.1051/jphyscol:1989404). Acesso em: 7 dez. 2016.

- 58 TOPHAM, Susan; BAZZANELLA, Alexis; SCHIEBAHN, Sebastian; LUHR, Sebastian; ZHAO, Li; OTTO, Alexander; STOLTEN, Detlef. Carbon Dioxide. In: ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. v. 6 Physical Properties. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry). ISBN 9783527306732. DOI: [10.1002/14356007.a05_165.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a05_165.pub2). Acesso em: 4 abr. 2015.
- 59 POLING, Bruce E; PRAUSNITZ, John M; O'CONNELL, John P. **The properties of gases and liquids**. 5th. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 2001. DOI: [10.1036/0070116822](https://doi.org/10.1036/0070116822).
- 60 TEWARI, Param H.; HUNT, Arlon J.; LOFFTUS, Kevin D. Ambient – temperature supercritical drying of transparent silica aerogels. **Mater. Lett.**, v. 3, n. 9–10, p. 363–367, 1985. ISSN 0167-577X. DOI: [10.1016/0167-577X\(85\)90077-1](https://doi.org/10.1016/0167-577X(85)90077-1). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167577X85900771>>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- 61 WEI, Te-Yu; CHEN, Chun-Hung; CHIEN, Hsing-Chi; LU, Shih-Yuan; HU, Chi-Chang. A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process. **Adv. Mater.**, Wiley Online Library, v. 22, n. 3, p. 347–351, 2010. DOI: [10.1002/adma.200902175](https://doi.org/10.1002/adma.200902175). Disponível em: <http://www.researchgate.net/profile/Shih-Yuan_Lu/publication/41850673_A_cost-effective_supercapacitor_material_of_ultrahigh_specific_capacitances_spinel_nickel_cobaltite_aerogels_from_an_epoxide-driven_sol-gel_process/links/0deec51c24dd398c54000000.pdf>. Acesso em: 1 mar. 2015.
- 62 AYRAL, A.; PHALIPPOU, J.; WOIGNIER, T. Skeletal density of silica aerogels determined by helium pycnometry. **J. Mater. Sci.**, Springer, v. 27, n. 5, p. 1166–1170, mar. 1992. DOI: [10.1007/bf01142014](https://doi.org/10.1007/bf01142014). Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF01142014>>. Acesso em: 1 fev. 2015.

- 63 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Naturally Occurring Radioactive Material (NORM VI): Proceedings of an International Symposium, Marrakech, Morocco, 22 - 26 March 2010. In: (Proceedings Series). ISBN 978-92-0-113910-8. Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/8557/Naturally-Occurring-Radioactive-Material-NORM-VI-Proceedings-of-an-International-Symposium-held-in-Marrakech-Morocco-22-26-March-2010>>. Acesso em: 24 abr. 2015.
- 64 _____. **Classification of Radioactive Waste General Safety Guide**. [S.l.: s.n.], 2009. (Safety Standards Series GSG-1). ISBN 978-92-0-109209-0. Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/8154/Classification-of-Radioactive-Waste-General-Safety-Guide>>. Acesso em: 19 abr. 2015.
- 65 OJOVAN, M.I. 1 - Radioactive waste characterization and selection of processing technologies. In: OJOVAN, Michael I. (Ed.). **Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2011. (Woodhead Publishing Series in Energy). p. 1–16. ISBN 978-0-85709-095-9. DOI: [10 . 1533 / 9780857090959 . 1](https://doi.org/10.1533/9780857090959.1). Acesso em: 11 abr. 2015.
- 66 AL, J. J. Laborne et. **Norma CNEN-NE6.05: Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas**. [S.l.], 1985. p. 36. Disponível em: <http://www.cnen.gov.br/Doc/pdf/Legislacao/Norma_NE_605_1985.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2015.
- 67 TADDEI, Maria Helena Tirollo. **Determinação dos Fatores de Escala para Estimativa do Inventário de Radionuclídeos em Rejeitos de Baixa e Média Atividades do Reator IEA-R1**. 2013. Doutorado – INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - USP. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85133/tde-25112013-155403/publico/2013TaddeiDeterminacao.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2015.

- 68 LEDERER, C. Michael; HOLLANDER, Jack M.; PERLMAN, Isadore. **Table of isotopes**. 6th ed. [S.l.]: Wiley New York, 1967. xii, 594 p. Disponível em: <<https://archive.org/details/TableOfIsotopes>>. Acesso em: 24 abr. 2015.
- 69 DENSCHLAG, J.O. Technical Application of Nuclear Fission. In: VÉRTES, Attila; NAGY, Sándor; KLENCsÁR, Zoltán; LOVAS, RezsőG.; RÖSCH, Frank (Ed.). **Handbook of Nuclear Chemistry**. 2nd. [S.l.]: Springer US, 2011. p. 2613–2661. ISBN 978-1-4419-0719-6. DOI: [10.1007/978-1-4419-0720-2_57](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0720-2_57).
- 70 PHYSICS, American Institute of (Ed.). **Marie Curie – The Radium Institute (1919 – 1934) Part 3: Physical Decline**. Disponível em: <<http://www.aip.org/history/curie/radinst3.htm>>. Acesso em: 5 maio 2015.
- 71 LIESER, Karl Heinrich. **Nuclear and Radiochemistry**. 2nd. [S.l.]: Wiley-VCH, 2001. ISBN 978-3-527-30317-5. Disponível em: <<http://cds.cern.ch/record/1320671>>. Acesso em: 26 abr. 2015.
- 72 FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J. W.; E. S. MACIAS, and J. M. Miller. **Nuclear and radiochemistry**. 3rd. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1981. ISBN 978-0-471-86255-0. Acesso em: 27 abr. 2015.
- 73 HAHN, Otto. The Nobel Prize in Chemistry 1944: for his discovery of the fission of heavy nuclei. Edição: Nobelprize.org Nobel Media AB 2014, 1944. Disponível em: <http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1944/index.html>. Acesso em: 27 abr. 2015.
- 74 ANDERSON, H. L.; FERMI, E.; SZILARD, Leo. Neutron Production and Absorption in Uranium. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 56, p. 284–286, 3 ago. 1939. DOI: [10.1103/PhysRev.56.284](https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.284). Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.284>>. Acesso em: 28 abr. 2015.

- 75 GRAETZER, Hans G. Discovery of Nuclear Fission. English. Edição: American Association of Physics Teachers. Tradução: Hans G. Graetzer. **Am. J. Phys:** Die Naturwissenschaften, v. 32, n. 1, p. 9–15, jan. 1964. DOI: [10.1119/1.1970127](https://doi.org/10.1119/1.1970127). Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aapt/journal/ajp/32/1/10.1119/1.1970127>>. Acesso em: 27 abr. 2015.
- 76 ALLARDICE, Corbin; TRAPNELL, Edward R.; BREWER, Shelby T.; HELL, Jack M. **The First Reactor**. [S.l.], 1982. 38 p. Disponível em: <<http://www.energy.gov/sites/prod/files/The%20First%20Reactor.pdf>>. Acesso em: 27 abr. 2015.
- 77 ENRICO, Fermi; LEO, Szilard. **Neutronic reactor**. [S.l.]: Google Patents, maio 1955. US Patent 2 708 656. Acesso em: 28 abr. 2015.
- 78 JONES, Vincent C. **Manhattan: The Army and the atomic bomb**. 1st. [S.l.]: Washington, D.C. : Center of Military History, U.S. Army : For sale by the Supt. of Docs., U.S. G.P.O., 1985., 1985. (United States Army in World War II, Special studies, OCLC: 10913875). Disponível em: <http://www.history.army.mil/html/books/011/11-10/CMH_Pub_11-10.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2015.
- 79 Establishment of a Commission to Deal with the Problems Raised by the Discovery of Atomic Energy. In: ASSEMBLY, United Nations General (Ed.). **Session 1. Resolution 1**. [S.l.: s.n.], jan. 1946. Disponível em: <[http://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/1\(I\)](http://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/1(I))>. Acesso em: 28 abr. 2015.
- 80 JOSEPHSON, P.R. **Red Atom: Russia's Nuclear Power Program from Stalin to Today**. Revised. [S.l.]: University of Pittsburgh Press, 2005. (Series in Russian and East European studies). ISBN 978-0-8229-7847-3. Acesso em: 28 abr. 2015.
- 81 FISCHER, David. **History of the International Atomic Energy Agency: the first forty years**. A Fortieth Anniversary Publication. [S.l.]: International Atomic Energy Agency, 1997. Non-serial Publications. Subject Classification: 9999-All fields. ISBN 92-0-102397-9.

- 82 VERNAZ, E.; GIN, S.; VEYER, C. 5.18 - Waste Glass. In: KONINGS, Rudy J.M. (Ed.). **Comprehensive Nuclear Materials**. Oxford: Elsevier, 2012. p. 451–483. ISBN 978-0-08-056033-5. DOI: 10.1016/B978-0-08-056033-5.00107-5. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080560335001075>>. Acesso em: 4 out. 2015.
- 83 BRUEZIERE, J.; CHAUVIN, E.; PIROUX, J.C. World first in high level waste vitrification - A review of French vitrification industrial achievements. English. In: AMERICAN NUCLEAR SOCIETY. Disponível em: <<http://www.osti.gov/scitech/biblio/22257890>>. Acesso em: 4 out. 2015.
- 84 MENDEL, John E; ROSS, Wayne A; ROBERTS, Francis P; KATAYAMA, Y Bruce; WESTSIK JR, JH; TURCOTTE, RP; WALD, JW; BRADLEY, DJ. **Annual report on the characteristics of high-level waste glasses**. Battelle Pacific Northwest Labs., Richland, WA (USA), 1977. DOI: 10.2172/7255860. Disponível em: <<http://www.osti.gov/scitech/biblio/7255860>>. Acesso em: 4 out. 2015.
- 85 PATTI, Carlo. **O programa nuclear brasileiro: uma história oral**. [S.l.]: Editora FGV, 2014. p. 270. ISBN 978-85-60213-12-2. Disponível em: <<http://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/13733/0%20programa%20nuclear%20brasileiro.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 28 fev. 2016.
- 86 BRASIL. **DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO, Seção I, de 23 de Setembro de 1955**. Fica criado, como parte integrante da Escola, o Instituto de Pesquisas Radioativas. Escola de Engenharia da Universidade de Minas Gerais. [S.l.: s.n.], 23 set. 1955. Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/diarios/2849737/pg-9-secao-1-diario-oficial-da-uniao-dou-de-23-09-1955>>. Acesso em: 28 fev. 2016.

- 87 _____. **Decreto 60.890 de 22 de junho de 1967**: Constitui Grupo de Trabalho Especial, junto ao Ministério das Minas e Energia, com as atribuições que especifica. [S.l.: s.n.], jun. 1967. Disponível em: <<http://legis.senado.gov.br/legislacao/ListaPublicacoes.action?id=192236>>. Acesso em: 28 abr. 2015.
- 88 SÃO PAULO, Estado de. **Decreto-lei 250, de 29 de maio de 1970**: Cria, Como Entidade Autárquica, O Instituto De Energia Atômica - (I.E.A.) [S.l.: s.n.], 29 maio 1970. Disponível em: <<http://dobusca.direta.imprensaoficial.com.br/default.aspx?DataPublicacao=19700530&Caderno=DOE&NumeroPagina=6>>. Acesso em: 28 fev. 2016.
- 89 ELETRONUCLEAR (Ed.). **Informações Angra 1**: ANGRA 1 - INFORMAÇÕES GERAIS / HISTÓRICO / DADOS BÁSICOS. Eletrobras. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/AEmpresa/CentralNuclear/Informa%C3%A7%C3%B5esAngra1.aspx>>. Acesso em: 28 abr. 2015.
- 90 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Second National Report of Brazil**. English. [S.l.], jul. 2001. Chapter 2 . NUCLEAR INSTALLATIONS. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/33/029/33029574.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2015.
- 91 FRANCISCO. **Uso de fotos**. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <Graciano.B@posgrad.ufsc.br> em 24 de Maio. Maio 2015.
- 92 _____. **O FOTÓGRAFO AMADOR**: ANGRADOS REIS - RJ - FOTOS DO SEU LITORAL. A Usina Nuclear de Angra I (foto de 1981). 2011. Disponível em: <<http://ofotografoamador.blogspot.com/2011/05/angra-dos-reis-rj-fotos-do-seu-litoral.html>>. Acesso em: 30 set. 2015.

- 93 ELETRONUCLEAR (Ed.). **Informações Angra 2: ANGRA 2 - INFORMAÇÕES GERAIS / HISTÓRICO / DADOS BÁSICOS**. Eletrobras. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/AEmpresa/CentralNuclear/Informa%C3%A7%C3%B5esAngra2.aspx>>. Acesso em: 28 abr. 2015.
- 94 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Inventory of Radioactive Waste Disposals at Sea. International Atomic Energy Agency, ago. 1999. ISSN 1011-4289. Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/books/iaeabooks/5786/Inventory-of-Radioactive-Waste-Disposals-at-Sea>>. Acesso em: 29 abr. 2015.
- 95 _____. **Estimation of Global Inventories of Radioactive Waste and Other Radioactive Materials**. 2010. ed. [S.l.: s.n.], 2010. (Radioactive waste management - TECDOC 1591). ISBN 978-92-0-105608-5. Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/7857/Estimation-of-Global-Inventories-of-Radioactive-Waste-and-Other-Radioactive-Materials>>. Acesso em: 11 abr. 2015.
- 96 OJOVAN, MichaelI.; LEE, WilliamE. Glassy Wasteforms for Nuclear Waste Immobilization. English. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Springer US, v. 42, p. 837–851, 4 abr. 2011. ISSN 1073-5623. DOI: [10.1007/s11661-010-0525-7](https://doi.org/10.1007/s11661-010-0525-7). Acesso em: 29 abr. 2015.
- 97 ANEZ, Liz; CALAS-ETIENNE, Sylvie; PRIMERA, Juan; WOIGNIER, Thierry. Gas and liquid permeability in nano composites gels: Comparison of Knudsen and Klinkenberg correction factors. **Microporous Mesoporous Mater.**, Elsevier BV, v. 200, p. 79–85, dez. 2014. ISSN 1387-1811. DOI: [10.1016/j.micromeso.2014.07.049](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.049). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181114004156>>. Acesso em: 10 nov. 2016.

- 98 WOIGNIER, Thierry; PRIMERA, J; LAMY, M; FEHR, C; ANGLARET, E; SEMPERE, R; PHALIPPOU, J. The use of silica aerogels as host matrices for chemical species. **J. Non-Cryst. Solids**, Elsevier BV, v. 350, p. 299–307, dez. 2004. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.071](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.071). Acesso em: 2 out. 2015.
- 99 MARETTO, Moreno; BLANCHI, Federica; VIGNOLA, Rodolfo; CANEPARI, Silvia; BARIC, Massimiliano; IAZZONI, Rita; TAGLIABUE, Marco; PAPINI, Marco Petrangeli. Microporous and mesoporous materials for the treatment of wastewater produced by petrochemical activities. **J. Cleaner Prod.**, Elsevier BV, v. 77, p. 22–34, ago. 2014. Emerging industrial processes for water management. ISSN 0959-6526. DOI: [10.1016/j.jclepro.2013.12.070](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.070). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652613009244>. Acesso em: 10 nov. 2016.
- 100 RILEY, Brian J.; CHUN, Jaehun; UM, Wooyong; LEPRY, William C.; MATYAS, Josef; OLSZTA, Matthew J.; LI, Xiaohong; POLYCHRONOPOULOU, Kyriaki; KANATZIDIS, Mercouri G. Chalcogen-Based Aerogels As Sorbents for Radionuclide Remediation. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 13, p. 7540–7547, jun. 2013. PMID: 23763706. DOI: [10.1021/es400595z](https://doi.org/10.1021/es400595z). Acesso em: 4 maio 2015.
- 101 SUBRAHMANYAM, K. S.; SARMA, Debajit; MALLIAKAS, Christos D.; POLYCHRONOPOULOU, Kyriaki; RILEY, Brian J.; PIERCE, David A.; CHUN, Jaehun; KANATZIDIS, Mercouri G. Chalcogenide Aerogels as Sorbents for Radioactive Iodine. **Chem. Mater.**, v. 27, n. 7, p. 2619–2626, mar. 2015. DOI: [10.1021/acs.chemmater.5b00413](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00413). Acesso em: 4 maio 2015.
- 102 SCOTT, Spencer M.; HU, Tao; YAO, Tiankai; XIN, Guoqing; LIAN, Jie. Graphene-based sorbents for iodine-129 capture and sequestration. **Carbon**, v. 90, p. 1–8, ago. 2015. ISSN 0008-6223. DOI: [10.1016/j.carbon.2015.03.070](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.070). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231500278X>. Acesso em: 4 maio 2015.

- 103 ZHU, Yang; SHIMIZU, Taiyo; KITAJIMA, Takara; MORISATO, Kei; MOITRA, Nirmalya; BRUN, Nicolas; KIYOMURA, Tsutomu; KANAMORI, Kazuyoshi; TAKEDA, Kazuyuki; KURATA, Hiroki; TAFU, Masamoto; NAKANISHI, Kazuki. Synthesis of robust hierarchically porous zirconium phosphate monolith for efficient ion adsorption. **New J. Chem.**, The Royal Society of Chemistry, v. 39, p. 2444–2450, 4 2015. DOI: [10.1039/C4NJ01749H](https://doi.org/10.1039/C4NJ01749H). Acesso em: 9 set. 2015.
- 104 SANDIA CORP. Terry J. Garino; Tina M. Nenoff; Dorina Florentina Sava Gallis. **Densified waste form and method for forming**. Ago. 2015. US9117560B1. US Patent 9,117,560. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/9117560.html>>. Acesso em: 7 set. 2015.
- 105 GLASSTONE, Samuel; SESONSKE, Alexander. **Nuclear reactor engineering: reactor systems engineering**. 4th. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 978-1-4615-2083-2. Acesso em: 26 fev. 2016.
- 106 JOSE, San; NIABOT. **Kernkraftwerk mit Druckwasserreaktor**. Edição: Wikimedia Commons. [S.l.: s.n.], 2009. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Kernkraftwerk_mit_Druckwasserreaktor.svg>. Acesso em: 26 fev. 2016.
- 107 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Fundamental Safety Principles**. [S.l.: s.n.], 2006. (Safety Standards Series SF-1). Nuclear and Radiological Safety. ISBN 92-0-110706-4. Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/7592/Fundamental-Safety-Principles>>. Acesso em: 12 abr. 2015.
- 108 _____. **Policies and strategies for radioactive waste management**. [S.l.: s.n.], jun. 2009. (Nuclear Energy Series NW-G-1.1). Waste management. ISBN 978-92-0-103909-5. Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/8116/Policies-and-Strategies-for-Radioactive-Waste-Management>>. Acesso em: 10 abr. 2015.

- 109 BRASIL. **Lei Federal 10.305**. [S.l.: s.n.], 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 20 fev. 2016.
- 110 _____. **Lei Federal 10.308**. [S.l.: s.n.], 2001. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/LEIS_2001/L10308.htm>. Acesso em: 10 abr. 2015.
- 111 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Radioactive Waste Management Glossary**. 2003. ed. [S.l.: s.n.], 2003. ISBN 92-0-105303-7. Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/6682/Radioactive-Waste-Management-Glossary-2003-Edition>>. Acesso em: 11 abr. 2015.
- 112 GLASSER, F 4 - Application of inorganic cements to the conditioning and immobilisation of radioactive wastes. In: OJOVAN, Michael I. (Ed.). **Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2011. (Woodhead Publishing Series in Energy). p. 67–135. ISBN 978-0-85709-095-9. DOI: [10.1533/9780857090959.1.67](https://doi.org/10.1533/9780857090959.1.67). Acesso em: 11 abr. 2015.
- 113 VOSKUIL, T. **Vitrification Technologies for Treatment of Hazardous and Radioactive Waste**. Edição: US Environmental Protection Agency. [S.l.]: Office of Research e Development, 1992. (Handbook). Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=30004JDS.txt>>. Acesso em: 15 abr. 2015.
- 114 THÜMMLER, Fritz; OBERACKER, Rainer. **An introduction to powder metallurgy**. Edição: I. Jenkins e J.V. Wood. [S.l.]: Institute of Materials, ago. 1993. ISBN 0-901716-26-x.
- 115 GERMAN, Randall M.; MESSING, Gary L.; G, Robert (Ed.). **Sintering Technology**. [S.l.]: Marcel Dekker, 1996. ISBN 0-8247-9775-2. Acesso em: 17 maio 2015.
- 116 KANG, Suk-Joong L. **Sintering: densification, grain growth and microstructure**. [S.l.]: Elsevier, 2005. ISBN 07506 63855. Disponível em: <<https://www.elsevier.com/books/sintering/kang/978-0-7506-6385-4>>. Acesso em: 17 maio 2015.

- 117 GOUVÊA, D. The influence of surface and interface energies during sintering: a geometric approach. **Cerâmica**, SciELO Brasil, v. 50, n. 314, p. 81–88, 2004. ISSN 0366-6913. DOI: [10.1590/S0366-69132004000200003](https://doi.org/10.1590/S0366-69132004000200003). Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132004000200003&script=sci_arttext>. Acesso em: 16 maio 2015.
- 118 GERMAN, Randall M. **Liquid phase sintering**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, jan. 1985. ISBN 978-1-4899-3599-1. DOI: [10.1007/978-1-4899-3599-1](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3599-1).
- 119 LEE, William E.; RAINFORTH, W. Mark. **Ceramic Microstructures: Property control by processing**. 1. ed. [S.l.]: Chapman & Hall, 1994. ISBN 0412431408. Acesso em: 19 set. 2016.
- 120 KWON, Oh-Hun. Liquid-Phase Sintering. In: MATERIALS Science and Technology. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. ISBN 9783527603978. DOI: [10.1002/9783527603978.mst0199](https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0199). Acesso em: 8 dez. 2016.
- 121 RAO, A. Parvathy; RAO, A. Venkateswara; PAJONK, G.M. Hydrophobic and physical properties of the ambient pressure dried silica aerogels with sodium silicate precursor using various surface modification agents. **Appl. Surf. Sci.**, v. 253, p. 6032–6040, 14 maio 2007. ISSN 0169-4332. DOI: [10.1016/j.apsusc.2006.12.117](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.117). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433207000165>>. Acesso em: 18 jul. 2015.
- 122 GUZELLA, Marcia Flavia Righi. **Desenvolvimento de processo para imobilização de rejeitos de usinas nucleares utilizando betumes nacionais**. 2010. f. 192. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000769011>>. Acesso em: 19 fev. 2015.
- 123 TELLO, C.C.O. **Projeto de repositório para rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação**. [S.l.], 2008.

- 124 VIEIRA, Vanessa Mota. **Estudo Dos Efeitos De Aditivos Químicos Na Cimentação De Rejeitos Radioativos Gerados Em Reatores Do Tipo Pwr - Concentrado De Evaporador**. 2012. Diss. (Mestrado) – Centro De Desenvolvimento Da Tecnologia Nuclear. Disponível em: <http://www.bdttd.cdtm.br//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=188>. Acesso em: 29 jul. 2015.
- 125 MENEZES, Maurilio F. **Composição do rejeito líquido**. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <GracianoBay@gmail.com> em 19 de Julho. 2015.
- 126 SASSANI, David; JANG, Je-Hun; MARINER, Paul; PRICE, Laura L.; RECHARD, Robert P.; RIGALI, Mark J.; ROGERS, Ralph; STEIN, Emily; WALKOW, Walter M.; WECK, Philippe F. **The On-line Waste Library (OWL): Usage and Inventory Status Report**. [S.l.], set. 2016. DOI: 10.2172/1333703. Disponível em: <<http://www.osti.gov/scitech/biblio/1333703>>. Acesso em: 6 dez. 2016.
- 127 RĘDZIKOWSKI, Adam. **Zestaw do sączenie pod zm. ciśnieniem**. [S.l.: s.n.], 2013. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zestaw_do_s%C4%85czenie_pod_zm._ci%C5%9Bnieniem.svg>. Acesso em: 1 jul. 2015.
- 128 XAVAX. **Different beakers**. Edição: Wikimedia Commons. [S.l.: s.n.], 2010. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Beakers.svg>>. Acesso em: 1 jul. 2015.
- 129 FERMINO, Taína Zampieri. **Preparação e caracterização estrutural de aerogéis de sílica com diferentes concentrações de F127**. 2014. f. 55. Diss. (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/108588>>. Acesso em: 9 set. 2015.
- 130 SARAWADE, Pradip B.; KIM, Jong-Kil; KIM, Ho-Kun; KIM, Hee-Taek. High specific surface area TEOS-based aerogels with large pore volume prepared at an ambient pressure. **Appl. Surf. Sci.**, Elsevier BV, v. 254, n. 2, p. 574–579, nov. 2007. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.06.063. Acesso em: 9 dez. 2016.

- 131 LOWELL, S.; SHIELDS, J.E.; THOMAS, M.A.; THOMMES, M. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006. (Particle Technology Series). ISBN 9781402023033. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=N0r6oZ1QjMsC>>. Acesso em: 2 dez. 2016.
- 132 LANDERS, John; GOR, Gennady Yu.; NEIMARK, Alexander V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. **Colloids Surf., A**, v. 437, p. 3–32, 2013. ISSN 0927 - 7757. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2013.01.007](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775713000277>>. Acesso em: 20 out. 2015.
- 133 THOMMES, Matthias. **Pore Size Analysis by Gas Adsorption: Part I: Aspects of the Application of Density Functional Theory (DFT) and Monte Carlo simulation (MC) for micro/mesopore size analysis**. POWDER TECH NOTE 31. v. 31. [S.l.], 2002. Disponível em: <<http://www.quantachrome.com/technotes.html>>. Acesso em: 4 mar. 2016.
- 134 INSTRUMENTS, Quantachrome. **NOVA Gas Sorption Analyzer-Specifications**. 2015. Disponível em: <http://www.quantachrome.com/gassorption/nova_specs.html>. Acesso em: 3 fev. 2015.
- 135 HALLE, Jeffrey C.; STERN, Kurt H. The effect of silica on the thermal decomposition of sodium sulphate. **Corrosion Science**, Elsevier BV, v. 20, n. 10, p. 1139–1142, jan. 1980. DOI: [10.1016/0010-938X\(80\)90144-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(80)90144-4). Acesso em: 30 dez. 2016.
- 136 PLUTH, J. J.; SMITH, J. V.; FABER, J. Crystal structure of low cristobalite at 10, 293, and 473 K: Variation of framework geometry with temperature. **J. Appl. Phys.**, AIP Publishing, v. 57, n. 4, p. 1045, 1985. DOI: [10.1063/1.334545](https://doi.org/10.1063/1.334545). Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/9009686.html>>. Acesso em: 19 nov. 2016.

Este trabalho foi composto na tipologia
Adobe Utopia Std® em corpo 10.5/13.75pt,
títulos com Nimbus Sans e Bera Sans.