

IEN - 36

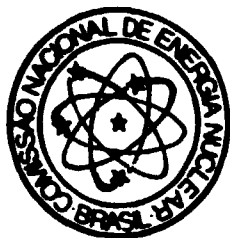
192

BR 9230677

IEN - 36

192

**COMISSÃO NACIONAL
DE ENERGIA NUCLEAR**



**INSTITUTO DE
ENGENHARIA NUCLEAR**

**ESTUDOS DA ESTRUTURA E DA DINÂMICA
MOLECULARES DA BAQUELITE ATRAVÉS DE MEDIDAS
DE SEÇÕES DE CHOQUE PARA NÊUTRONS**

por

Dante Luiz Voi

CAIXA POSTAL 68550

Cidade Universitária - Ilha do Fundão

Cep 21945

**RIO DE JANEIRO
BRASIL**

G O V E R N O D O B R A S I L

**ESTUDOS DA ESTRUTURA E DA DINAMICA MOLECULARES DA BAQUELITE
ATRAVÉS DE MEDIDAS DE SEÇÕES DE CHOQUE PARA NÊUTRONS**

por

Dante Luiz Voi

**IEN - Caixa Postal 68550
Cidade Universitária - Ilha do Fundão
CEP 21945 - Rio de Janeiro
RJ - Brasil**

ESTUDOS DA ESTRUTURA E DA DINÂMICA MOLECULARES DA BAQUELITE
ATRAVÉS DE MEDIDAS DE SEÇÕES DE CHOQUE PARA NÊUTRONS

por

Dante Luiz Voi

RESUMO

Para estudar-se a estrutura e a dinâmica moleculares de amostras de baquelite calcinadas, foram determinadas as seções de choque por medidas de transmissão e de espalhamento de nêutrons. As medidas de transmissão, com uma aproximação para compostos moleculares desenvolvida neste trabalho, forneceram valores de seções de choque totais que diferem menos que 5% daquelas existentes na literatura. Prováveis fórmulas moleculares para a baquelite foram estimadas através de correlações das medidas de seções de choque com informações fornecidas por espectroscopia de infravermelho, análise elementar e outras técnicas. No estudo da dinâmica das amostras, as seções de choque duplamente diferenciais, os valores da lei de espalhamento e as distribuições de frequências foram determinados com incertezas de 15% ,em média. Os espectros de frequências obtidos, bem como os resultados fornecidos por todas as técnicas utilizadas, permitiram estabelecer um modelo estrutural similar ao de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos para a baquelite calcinada a 800⁰C.

Palavras-Chave: dinâmica molecular, estrutura molecular, baquelite, seções de choque para nêutrons, lei de espalhamento, espectro de frequência.

**MOLECULAR DYNAMICAL AND STRUCTURAL STUDIES FOR THE
BAKELITE BY NEUTRON CROSS SECTION MEASUREMENTS**

by

Dante Luiz Voi

ABSTRACT

Neutron reaction cross sections were determined by transmission and scattering measurements, to study the dynamics and molecular structure of calcined bakelites. Total cross sections were determined, with a deviation smaller than 5%, from the literature values, by neutron transmission method and a specially devised approximation. These cross sections were then correlated with data obtained with infra-red spectroscopy, elemental analysis and other techniques to get the probable molecular formulae of bakelite. Double differential scattering cross sections, scattering law values and frequency distributions were determined with 15% error using the neutron inelastic scattering method. The frequency distributions as well as the overall results from all experimental techniques used in this work allowed to suggest a structural model like polycyclic hydrocarbons, for calcined bakelite at 800°C.

Keywords: molecular dynamics, molecular structures, bakelite, neutron cross sections, scattering law, frequency spectra.

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meus reconhecimentos e gratidão às pessoas que direta ou indiretamente auxiliaram e cooperaram no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à presidência da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), às superintendências do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) e do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), que permitiram que esta pesquisa fôsse realizada.

Em particular quero agradecer sinceramente:

Ao Eng. Luiz Osório de Brito Aghina, ex-chefe do DERE-IEN, ao Dr. Laércio Antonio Vinhas, ex-diretor do Departamento de Proteção Radiológica do IPEN e atual diretor do IRD, ao Ph.D. John Douglas Rogers, ex-professor da COPPE- PEN-UFRJ, ao Dr. José Carlos Borges, professor da COPPE, ao Dr. José Mestnik Filho, pesquisador da TFF do IPEN, e ao M.Sc. Paulo Bechara Dutra, pesquisador da SUAPQ, que incentivaram e colaboraram com valiosas sugestões.

À SEPROJ-DIENG em especial ao desenhista Robson Ramos, à oficina do IEN, pela fabricação dos porta-amostras. Finalmente desejo expressar minha gratidão aos colegas do Grupo de Técnicas Experimentais-SUFIR, do Grupo de Operação e Manutenção do Reator Argonauta-SUMAR, pelo auxílio em diversos trabalhos, tanto de computação, como na operação do reator e à secretária da CDET Rita de Cássia Dias da Silva pelos trabalhos finais de correções de texto no computador.

NOMENCLATURA

ALFABETO LATINO

- A** - massa atômica de um elemento químico
 - B** - constante rotacional
 - E** - energia do nêutron espalhado
 - E₀** - energia do nêutron incidente
 - I** - intensidade de nêutrons transmitida pela amostra
 - I₀** - intensidade de nêutrons incidente na amostra
 - I_i** - momento de inércia de uma molécula
 - N** - número de átomos por cm³ de uma amostra
 - N₀** - número de Avogadro
 - Q** - troca de momentum escalar
 - S** - função lei de espalhamento
 - T** - função transmissão de nêutrons ou temperatura absoluta quando acompanhada da constante de Boltzmann
 - Z** - função normalizada e adimensional de frequência de modos
-
- b** - amplitude de espalhamento
 - c** - velocidade da luz
 - h** - constante de Planck
 - h** - constante de Planck dividida por 2π
 - k** - vetor de onda do nêutron espalhado (módulo)
 - k₀** - vetor de onda do nêutron incidente (módulo)
 - k_B** - constante de Boltzmann
 - m** - massa reduzida do sistema
 - p** - função frequência de modos
 - r** - distância entre o centro de massa da molécula e o rotor
 - r₀** - distância entre o eixo de simetria e o rotor
 - x** - espessura da amostra

ALFABETO GREGO

- α - variavel adimensional relativa a troca de momentum do nêutron
- β - variavel adimensional relativa a troca de energia do nêutron
- c - variação de energia do nêutron no espalhamento
- λ - comprimento de onda do nêutron
- η - número de átomos por barn da amostra
- ρ - densidade da amostra
- Σ - seção de choque macroscópica para nêutrons
- σ - seção de choque microscópica para nêutrons
- σ_T - seção de choque total
- σ_b - seção de choque do átomo ligado
- σ_f - seção de choque do átomo livre
- ω - variável adimensional relativa à variação de energia nno espalhamento de nêutrons
- Ω - ângulo sólido no espalhamento de nêutrons

Índices

- i - número do eixo de simetria
- x - espécie atômica
- y - espécie atômica

SUMÁRIO

	página
AGRADECIMENTOS	iv
NOMENCLATURA	v
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
2.1. O Método de Transmissão de Nêutrons Determinação de Seções de Choque Totais	7
2.2. Espalhamento de Nêutrons por um Sistema Atômico	11
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS	15
3.1. Seções de Choque Totais Obtidas	15
3.2. Obtenção dos Valores da Lei de Espalhamento e dos Espectros de Frequência	21
4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
APÊNDICE A	42
APÊNDICE B	44
RELAÇÃO DE TABELAS	
Tabela 3.1.1. Resultados de Análise Química Elementar de CHN das Amostras de BC6 e BC8s	19
Tabela 3.1.2. Fórmulas e Estruturas Moleculares Prováveis da Baquelite	20
Tabela 3.2.1. A Distribuição Final em Tempo de Voo, da Seção de Choque Duplamente Diferencial da BP Corrigida e Agrupada.	22
Tabela 3.2.1. Modos de Frequências Calculados pelo Código GASKET Referentes a Átomos de Carbono e Hidrogênio Ligados aos C₆H₆, CH₂, H₂O e Grafite	30
Tabela 3.2.2. Modos de Frequência Observados nas Amostras B₇, BC₂ e BC8s	32

RELAÇÃO DE FIGURAS

- Figura 3.1.1. Medidas das Seções de Choque Totais do Ouro e da Grafite e suas Comparações com Dados da Literatura 16**
- Figura 3.2.1. A Distribuição Final em Tempo de Vôo, da Seção de Choque Duplamente Diferencial da BP, Corrigida e Agrupada 22**
- Figura 3.2.2. A Distribuição Final em Tempo de Vôo, da Seção de Choque Duplamente Diferencial da BC6, Corrigida e Agrupada 22**
- Figura 3.2.3. A Distribuição Final em Tempo de Vôo, da Seção de Choque Duplamente Diferencial da BC8, Corrigida e Agrupada 23**
- Figura 3.2.4. A Distribuição Final em Tempo de Vôo, da Seção de Choque Duplamente Diferencial da BC8s, Corrigida e Agrupada 23**
- Figura 3.2.5. Resultados da Lei de Espalhamento Inelástico por Átomo de H, para a BC8s 25**
- Figura 3.2.6. Resultados da Lei de Espalhamento para a Amostra BC8s, em função de β , Comparados com o Modelo do Gás Livre 26**
- Figura 3.2.7. Distribuições de Frequência das Amostras BP, BC8 e BC8s 28**

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento de dados nucleares, como seções de choque para nêutrons, e de propriedades, como estrutura e dinâmica da matéria, é de interesse no cálculo de reatores à fissão e formam a base para a compreensão de muitos processos, especialmente na moderação e na termalização de nêutrons. Entretanto, é na região de termalização que efeitos complexos ocorrem, fazendo com que haja a necessidade de recorrer-se a diversos modelos para se explicar o processo. As seções de choque de espalhamento de nêutrons são os parâmetros que apresentam maiores dificuldades em serem obtidos, não havendo ainda dados experimentais em quantidade satisfatória, para a solução de problemas de termalização, embora tenha-se conseguido grande progresso com o desenvolvimento de novas técnicas de detecção e de produção de fontes intensas de nêutrons.

A transmissão e o espalhamento de nêutrons lentos (ENL) são técnicas indicadas para se obter parâmetros de materiais selecionados para o uso em reatores.

Dentre estes materiais está a grafite, que pode ser encontrada nas formas natural e sintética. A natural pode ser compactada sem aglomerantes e atingir densidades de até $2,2 \text{ g/cm}^3$, mas contém resíduos indesejáveis como o boro, cuja seção de choque de absorção para nêutrons é alta, tornando o material impraticável para uso como moderador em reatores. A grafite sintética, por sua vez, pode ser melhor controlada quanto a este aspecto, mas falha em mostrar coesão entre lamelas. Isto é atribuído ao fato das moléculas formarem uma estrutura tipo lâmina, na direção perpendicular à direção de aplicação da pressão durante o processo de compactação. Este problema pode ser resolvido usando-se uma resina como aglomerante.

No desenvolvimento de pastilhas usadas em elementos combustíveis de reatores, algumas resinas fenólicas têm sido empregadas como aglomerante, como no reator TREAT (Transient Reactor Test Facility) [1], construído pelo Argonne National

Laboratory especialmente para gerar um campo transiente de fluxo térmico de curta duração, produzindo um fluxo integrado superior a 10^{15} n/cm² [2].

Além de sua função de moderador, a grafite tem dois propósitos. Primeiro, ela atua como um grande sumidouro de calor, absorvendo a energia gerada nas micro-partículas de óxido de urânio mais rapidamente do que um sistema convencional poderia transportá-la. Segundo, sob aquecimento, a grafite aumenta a energia dos nêutrons térmicos e portanto sua probabilidade de fuga, gerando assim um maior coeficiente de temperatura negativo.

Para obter-se pastilhas de alta densidade de urânio em grafite, a serem utilizadas em varetas de elemento combustível, um aglomerante de resina fenólica termorrígida pode ser preparado numa mistura com pó de grafite. O uso desta resina e do pó de grafite sintética minimiza distorções e mudanças de volume durante o cozimento. Produz também um material com propriedades semelhantes às da grafite, mesmo sem passar por uma grafitização a 2000-2500°C, um processo que pode produzir volatilização indesejável do carvão de urânio resultante.

No Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) da Comissão Nacional de Energia Nuclear, CNEN-Rio de Janeiro, foram realizadas diversas experiências visando-se desenvolver pastilhas compostas de U₃O₈, pó de grafite e resinas fenólicas. Após um longo estudo sobre os aglomerantes, concluiu-se que a baquelite era a melhor resina para manter a pastilha com boa resistência física a diferentes temperaturas [3].

Uma série de experiências e cálculos teóricos foram realizados para desenvolver estas pastilhas. Os dados utilizados nos códigos de Física de Reatores para os cálculos neutrônicos do combustível, consideram a baquelite como composta somente de átomos de carbono [4]. Esta aproximação pode resultar em um erro considerável no valor da reatividade [5].

Considerando-se que a maior fonte de erro nos cálculos de reatores deve-se às incertezas nos dados nucleares utilizados, restando aos métodos de cálculo uma fração menor, embora considerável [6], o conhecimento de valores mais precisos dos dados é fundamental para o êxito desses cálculos.

Inicialmente, procurou-se controlar a seção de choque total para nêutrons em amostras de baquelite a diversos graus de calcinação [7]. À medida que estes trabalhos foram desenvolvendo-se, novas pastilhas de combustível foram experimentadas. Um compromisso entre o grau de calcinação e a inclinação da curva de seção de choque total para nêutrons foi observado, sendo explicado isto pela persistência de átomos de hidrogênio nas pastilhas de baquelite.

O controle do conteúdo de hidrogênio no combustível é muito importante, pois este átomo possui seção de choque muito alta para nêutrons na região de baixas energias, devido principalmente à contribuição do termo de espalhamento incoerente. Por outro lado, a sua seção de choque de absorção também é alta se comparada à da grafite e, embora isto não seja um problema grave para o uso do polímero em reatores, a razão atômica (H/C) deve ser controlada e minimizada. Para avaliar esta razão, utilizou-se a técnica de análise elementar de CHN que, em complemento às medidas de seções de choque, indicou a necessidade da fabricação de pastilhas em novas condições de tratamento térmico.

Medidas de espectroscopia infra-vermelho foram também efetuadas, mas com o aumento da temperatura de calcinação e consequente aumento da razão carbono-hidrogênio nas pastilhas, o uso da técnica mostrou espectros contínuos para tratamento térmico acima de 600⁰C. Nesta temperatura, o material que é originalmente amorfo, passa também a ser infusível, características que frustram quaisquer tentativas de obter informações sobre a ocorrência de modificações na estrutura molecular.

As pastilhas de combustível foram fabricadas com controle paralelo sobre suas características, através das técnicas de medidas citadas, incluindo as correlações destes dados com os de outras técnicas. Ao final de uma série grande de experiências, ficou definido o melhor procedimento para a fabricação de pastilhas de combustível [8] e as pastilhas selecionadas foram introduzidas em tubos de Zircalloy e de alumínio, selados e enviados para testes de irradiação no reator IEA - R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, da CNEN - São Paulo.

As pastilhas de combustível fabricadas no IEN tem 20% de baquelite na sua composição original mas, após a calcinação a 800°C, este teor reduz-se para 5%.

As pastilhas de baquelite para a presente pesquisa, visando-se uma análise mais rigorosa, foram fabricadas pelo mesmo procedimento utilizado para as pastilhas de combustível. A resina na forma original, é obtida a partir da reação dos monômeros fenol e formaldeído, com as adições do ativador hexametilenotetramina (HMT) e do estabilizador carbonato de cálcio. Sob ação de calor e pressão, o composto transforma-se num plástico termofixo, duro, de boas qualidades mecânicas e excelentes propriedades dielétricas. Sua unidade repetitiva é constituída por um anel benzênico, dois radicais metileno (-CH₂), um radical hidroxila (-OH) e dois átomos de H.

Com um tratamento térmico adequado [9], os radicais hidroxila e outros átomos de hidrogênio ligados ao anel benzênico da baquelite desprendem-se, havendo também quebras das cadeias de ligações anel-anel efetuadas por grupos metileno. A temperaturas de até 300°C acima da temperatura de polimerização (160°C), informações qualitativas da alteração da estrutura molecular podem ser observadas pela espectroscopia de absorção de infravermelho. O infravermelho só é ativo enquanto perduram movimentos assimétricos, tanto dos modos externos como dos modos internos da molécula nos graus de calcinação iniciais. Com auxílio dos dados de

infravermelho, informações quantitativas podem ser obtidas por espectrometria de nêutrons, determinando-se seções de choque totais e seções de choque de espalhamento [7].

A graus de calcinação mais elevados (acima de 300^oC), a análise por técnicas espectroscópicas normalmente utilizadas para determinação de estrutura e dinâmica moleculares de resinas fenólicas, fica mais difícil, ou até mesmo impossível.

A técnica de espalhamento de nêutrons lentos (ENL) [10] fornece informações tanto sobre a estrutura, como também sobre a dinâmica dos átomos ou grupos de átomos que compoem a molécula, sendo uma técnica complementar às demais. A técnica do ENL permite observar, simultaneamente tanto trocas de energia quanto de quantidade de movimento do nêutron com o sistema [11] e os dados obtidos quando apresentados de forma adequada, permitem decidir sobre a dinâmica do sistema espalhador e definir propriedades como a lei de espalhamento e o espectro de frequências, funções importantes para o cálculo de reatores [12].

Este trabalho teve por objetivo estudar as propriedades da resina fenólica baquelite, visando sua utilização em elementos combustíveis de reatores e procurando-se obter os parâmetros utilizados nos cálculos desses reatores. Procurou-se também otimizar os processos de fabricação de pastilhas de combustível.

Por tratar-se de um material com estrutura molecular complexa, não existe na literatura qualquer trabalho referente às modificações que têm lugar, à medida que tratamentos térmicos a temperaturas elevadas são efetuados. Isto ocorre porque a baquelite, um material originalmente amorfo, com o tratamento térmico passa a ser também infusível.

Não há informações na literatura sobre a condutividade térmica da baquelite calcinada, entretanto existem algumas informações sobre a pastilha de combustível contendo a resina

[13-14]. As medidas efetuadas com pastilhas de combustível, mostram uma melhora na condução de calor quando a baquelite é incluída como aglomerante, talvez porque com tratamentos térmicos a altas temperaturas um empacotamento de anéis benzênicos aumente a mobilidade dos elétrons, facilitando a transferência de energias térmica e elétrica dentro do material.

Estas modificações de estrutura e de propriedades fazem deste material um importante objeto de estudo, e foram uma das motivações deste trabalho.

Como em uma pastilha de combustível, incluindo baquelite em sua configuração e tratada térmicamente até 800°C , o processo de grafitização não se completa, torna-se necessário um estudo das fórmulas moleculares que ocorrem a cada temperatura e o conhecimento da dinâmica molecular no processo de espalhamento de nêutrons.

As mudanças da fórmula molecular a cada tratamento térmico, podem ser observadas pela correlação entre medidas de seções de choque obtidas com o espectrômetro de cristal do IEN e dados obtidos pela espectroscopia de infravermelho, pela análise elementar química e outras técnicas [15].

A dinâmica molecular da baquelite pode ser estudada realizando-se medidas experimentais no arranjo de tempo-de-vôo e filtro de berílio do IPEN, pelas determinações da lei de espalhamento e de espectros de frequência para este material.

As leis de espalhamento e as distribuições de frequências de nêutrons são funções importantes na determinação da dinâmica molecular de materiais e são úteis nos cálculos de reatores para gerarem valores de leis de espalhamento, com trocas de energia e de quantidade movimento não alcançadas pela experiência, bem como no cálculo de fluxos de nêutrons a qualquer temperatura desejada.

O tratamento dos dados do espalhamento de nêutrons foi efetuado pelo formalismo de Egelstaff e os resultados são comparados com os dados existentes na literatura. A validade dos resultados foi verificada pela comparação das seções de choque e leis de espalhamento derivadas das medidas experimentais, com aquelas calculadas pelos dados da literatura e modelos teóricos.

Finalmente através da interpretação dos resultados de espectros de frequência e dados da literatura, foi definido um modelo molecular mais provável para a baquelite.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. O Método da Transmissão de Nêutrons na Determinação de Seções de Choque Totais.

O método da transmissão em medidas de absorção [16] consiste em determinar-se as intensidades inicial (I_0) e transmitida (I) de um feixe de nêutrons, incidente sobre uma amostra. Obtem-se a transmissão pela seguinte relação

$$T = \frac{I - I_{Bg}}{I_0 - I_{OBg}} \quad (2.1.1)$$

onde I_{Bg} e I_{OBg} são respectivamente as contribuições de nêutrons da radiação de fundo, com e sem a amostra no feixe.

A seção de choque total pode então ser dada por

$$\sigma_T(E) = \frac{1}{\eta} \ln \frac{1}{T(E)} \quad (2.1.2)$$

onde η é o número de átomos por barn da amostra,

$$\eta = \frac{N_0 \rho x}{A} \cdot 10^{-24} \quad (2.1.3)$$

onde N_0 é o número de Avogadro,
 ρ é a densidade da amostra,
 x é a espessura da amostra,
 A é a massa atômica.

O erro na seção de choque total ($\Delta\sigma_T$) pode ser obtido aplicando-se a teoria da propagação de erros,

$$\Delta\sigma_T = \frac{1}{\eta} \left(\left(\frac{\Delta I_0}{I_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta I'}{I'} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (2.1.4)$$

com
$$\Delta I_0' = \left(\left(I_0 \right)^2 + \left(\Delta I_{0Bg} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (2.1.5)$$

e
$$\Delta I' = \left(\left(\Delta I \right)^2 + \left(\Delta I_{Bg} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (2.1.6)$$

Os erros ΔI_0 , ΔI_{0Bg} , ΔI e ΔI_{Bg} são estatísticos, do tipo Poissoniano, considerados simplesmente como a raiz quadrada do respectivo valor. O erro em η é função da espessura da amostra e da ordem de 0,3%, podendo ser considerado desprezível.

Seções de Choque para Compostos Moleculares. Para uma mistura de duas espécies nucleares X e Y contendo N_x e N_y átomos/cm³ de cada tipo, sendo σ_x e σ_y as seções de choque dos dois núcleos, as probabilidades parciais e total, por unidade de caminho, de um nêutron interagir com os núcleos são

$$\begin{aligned} \Sigma_x &= N_x \sigma_x & \Sigma_y &= N_y \sigma_y \\ \Sigma &= \Sigma_x + \Sigma_y = N_x \sigma_x + N_y \sigma_y \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

Se os núcleos estão em átomos ligados a uma molécula, pode-se definir uma seção de choque equivalente para a molécula.

Dividindo-se a seção de choque da mistura pelo número de moléculas por unidade de volume, obtém-se para o composto de fórmula molecular $X_m Y_n$ a seção de choque

$$\sigma = m\sigma_x + n\sigma_y \quad (2.1.8)$$

As equações (2.1.7) e (2.1.8) baseiam-se na hipótese dos núcleos X e Y atuarem independentemente um do outro quando interagem com nêutrons. Estas equações sómente são válidas para o caso da energia (E) do nêutron incidente ser alta, comparada à energia de ligação química (Bm). Neste caso, a molécula é geralmente quebrada quando o nêutron é espalhado por um dos átomos, e o fato dos átomos (ou núcleos) serem ligados para formar a molécula pode ser ignorado. A seção de choque para este tipo de interação é chamada de núcleo livre.

Quando a energia do nêutron (E) é comparável ou menor do que a energia de ligação química (Bm) de um átomo, a seção de choque da molécula não é igual à seção de choque dos núcleos livres.

À temperatura do zero absoluto, quando E/Bm tende a zero, a seção de choque para núcleo livre (σ_f) relaciona-se com a seção de choque de núcleo ligado (σ_b) pela expressão

$$\sigma_b = \left(\frac{\lambda+1}{\lambda} \right)^2 \sigma_f \quad (2.1.9)$$

Para temperaturas acima do zero absoluto, o espalhamento de nêutrons de baixa energia é influenciado pelo movimento térmico dos átomos e a seção de choque de espalhamento tem comportamento (1/v), aumentando sem limite quando (E) tende a zero.

Pelo fato da molécula ser um sistema dinâmico complexo, ao colidir com a mesma o nêutron excita um ou mais de seus modos de

vibração, fazendo-a rodar ou balançar e, em alguns casos, até transladar. Estes movimentos podem ser impedidos pela presença de moléculas vizinhas, em virtude das várias forças intermoleculares existentes. A seção de choque de espalhamento depende portanto do acoplamento da molécula ao meio que a circunda, bem como da estrutura da própria molécula.

Aproximação de Agrupamento para a Seção de Choque Total de Compostos. Uma boa aproximação para estimar-se a seção de choque de um composto molecular complexo, a baixas energias, ou quando as ligações químicas são importantes, é separá-lo em grupos [17].

A baixas energias de nêutrons, o espalhamento é muito acentuado para compostos contendo átomos de hidrogênio. Com boa aproximação, os compostos hidrogenados podem ser divididos em grupos, para que seja determinada a seção de choque total do composto a partir dos mesmos.

A seção de choque total do átomo de H ligado a qualquer molécula pode ser considerada como se o mesmo estivesse isolado. As medidas de seções de choque para o átomo de H, no entanto, são obtidas a partir da molécula de H_2 [18], e a seção de choque de um átomo apenas, mostra um comportamento $(1/v)$ a baixas energias de nêutrons [16].

Quando temos dois ou mais átomos de H conectados a grupos (p.ex. do tipo CH_2 , CH_3 , etc.) ligados entre si para formarem um composto ou a uma molécula maior, as seções de choque de cada grupo podem ser tratadas como se os mesmos fossem isolados.

A seção de choque do grupo CH_2 pode ser determinada por medidas do polietileno [20] e a do grupo CH_3 por medidas do metanol, CH_3OH [11].

A seção de choque total de um composto de fórmula molecular bem conhecida, como a lucite, a baquelite, a parafina, onde aparecem muitos grupos contendo H, pode ser separada em grupos e calculada com boa precisão [7] usando-se dados disponíveis na literatura.

O cálculo da seção de choque total do benzeno com esta aproximação, a partir de valores conhecidos da literatura, pode ser efetuado utilizando-se a seção de choque do radical CH_2 , desconsiderando-se a sua ligação ao polietileno. Assim, o benzeno pode ser dividido em seis grupos C-H, podendo a seção de choque total de cada grupo ser estimada, como

$$\sigma_{\text{CH}}(E) = \frac{\sigma_{\text{CH}_2}(E)}{2} + \frac{1}{2} \sigma_{\text{C}}(E) \quad (2.1.10)$$

e a seção de choque total da molécula do benzeno, ser considerada como sendo seis vezes a σ_{CH} .

2.2. Espalhamento de Nêutrons por um Sistema Atômico.

O espalhamento de nêutrons por um núcleo é governado pela seção de choque de espalhamento microscópica, descrita através da amplitude de espalhamento nuclear, que pode ser obtida utilizando-se as aproximações de Born e do pseudo-potencial de Fermi na solução da equação de Schrodinger, que descreve a colisão entre o nêutron e o núcleo espalhador [21].

Quando tem-se um sistema de átomos quimicamente ligados, o nêutron pode perder parte de sua energia cinética na excitação de graus de liberdade do sistema atômico, ou ao contrário, aumentar sua energia às expensas dessa energia cinética.

Um nêutron incidente com vetor de onda \vec{k}_0 passa a ter um vetor de onda \vec{k} após o espalhamento, onde $k = 2\pi/\lambda$, sendo λ o seu comprimento de onda.

Neste processo há trocas de quantidade de movimento $\hbar\vec{Q}$ e de energia $\hbar\omega$, definidas como

$$\hbar\vec{Q} = \hbar (\vec{k}_0 - \vec{k}) \quad \text{e} \quad \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2} (k_0^2 - k^2) \quad (2.1.11)$$

Segundo Van Hove [17], a forma de representar-se a seção de choque de espalhamento duplamente diferenciada, é

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} \left[\bar{b}_{inc}^2 S_s(Q,\omega) + b_{coer}^2 S_d(Q,\omega) \right] \quad (2.1.12)$$

onde $S_s(Q,\omega)$ e $S_d(Q,\omega)$ são as leis de espalhamento incoerente e coerente, respectivamente. A forma de apresentação desta equação é importante por definir $S(Q,\omega)$, o termo que contém as características dinâmicas do sistema espalhador, denominado "lei de espalhamento" [21]. Os outros termos multiplicativos trazem informações características da partícula e do potencial espalhador.

A contribuição do termo $S_d(Q,\omega)$ é proporcional à seção de choque coerente, sendo nula para materiais espalhadores completamente incoerentes.

Lei de Espalhamento e Espectros de Freqüências. A lei de espalhamento pode ser apresentada de formas variadas [17] e, com isto, mostrar efeitos diferentes como resultado da interação do nêutron com o material espalhador. São eles os efeitos de coerência, de difração, de trocas de energia, etc, os quais são enfatizados de acordo com as variáveis envolvidas. Algumas formas

que representam a lei de espalhamento possuem maior ou menor número de variáveis, resultando em vantagens ou desvantagens sob diferentes aspectos.

A representação de EGELSTAFF e SCHOFIELD [25] para materiais como policristais, sólidos amorfos e líquidos (vide apêndice A), dá a relação entre a lei de espalhamento e as seções de choque como

$$S(\alpha, \beta) = \frac{4\pi}{\sigma_b} e^{-k_B T} \frac{k}{k_c} e^{\beta/2} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}, \quad (2.1.13)$$

$$\alpha = \frac{\hbar^2 Q^2}{2Mk_B T}, \quad \beta = \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad \omega = \frac{E-E_0}{k_B T}, \quad (2.1.14)$$

- σ_b é a seção de choque para o átomo ligado,
- k_B é a constante de Boltzmann,
- T é a temperatura absoluta,
- Q é a troca de momentum escalar,

sendo α e β variáveis adimensionais referentes respectivamente, às trocas de momentum e energia. Ainda nesta equação a variável ω é igual a c , com $k_B T$ unitário.

Desta lei de espalhamento resulta um espectro de frequências, também adimensional e normalizado, dado por

$$Z(\beta) = \frac{\sinh(\beta/2)}{B/2} P(\beta) \quad (2.1.15)$$

sendo

$$p(\beta) = \beta^2 \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{S(\alpha, \beta)}{\alpha} \quad (2.1.16)$$

Testes de Consistência e a Utilização de Valores da Lei de Espalhamento e da Distribuição de Frequência. Para a apresentação de dados nas formas de $S(\alpha, \beta)$ diversos testes de consistência devem ser verificados. Um dos modelos mais utilizado para comparações de valores da lei de espalhamento de materiais, que pode ser usado como um teste de consistência, é o do gás livre ideal, que satisfaz a aproximação de 1ª ordem da relação dos momentos [23] (Vide Apêndice A).

As experiências de espalhamento de nêutrons, das quais resultam as leis de espalhamento e as distribuições de frequência de materiais, dão informações de transferências de energias da ordem de diversos $k_B T$ e têm aplicação fundamental nos cálculos da Física de Reatores.

Após a verificação de testes de consistência sobre os dados obtidos, estes estão prontos para serem aplicados. Porém, nem sempre são tão exatos ou extensivos, como o físico de reatores necessitaria para os seus cálculos.

Uma aproximação usual, então é ajustar-se curvas teóricas aos dados disponíveis, usando as respectivas teorias para fazer-se extrapolações onde os dados experimentais são inexistentes [24]. Para adequar estes dados aos cálculos de espectros de reatores, EGELSTAFF e SCHOFIELD [25] desenvolveram o formalismo apresentado por VOI [17], que permite estender-se as leis de espalhamento ao plano inteiro de α e β . O código GASKET [26], desenvolvido com bases nesse formalismo, é utilizado neste trabalho para gerar valores de seções de choque e auxiliar na análise dos espectros de frequência obtidos.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS

3.1. Seções de Choque Totais Obtidas.

Para determinar-se a fórmula molecular e a estrutura provável de cada amostra, foram medidas as seções de choque totais de baquelites calcinadas a 400 (BC4), 600 (BC6) e 800°C (BC8), e de uma amostra na forma polimerizada (BP), correspondente a um tratamento térmico a 150°C. As medidas foram realizadas com o espectrômetro de cristal instalado no canal de irradiação J-9 do reator Argonauta do IEN.

Na figura (3.1.1) são apresentadas, as seções de choque de padrões de absorção e de espalhamento, e sua comparação com as curvas obtidas a partir de valores existente na literatura [7-16].

Na figura (3.1.2) são apresentadas as seções de choque totais medidas de todas as amostras de baquelite.

Análise das Seções de Choque Totais. As seções de choque totais, tanto dos padrões monoatômicos como dos compostos moleculares, foram determinadas pelo método da transmissão [16].

A comparação das medidas dos padrões monoatômicos com os valores da literatura é efetuada diretamente. Entretanto, quando se tem um composto molecular, o procedimento nos cálculos torna-se complexo, pois deve-se considerar o efeito das ligações químicas nas seções de choque [17].

Não existe na literatura um tratamento padrão para cálculos envolvendo compostos moleculares, na região de energias de nêutrons menores que a energia de ligação de átomos em moléculas. Com esta finalidade, foi desenvolvido neste trabalho um procedimento simples (vide item 2.1.1.), para comparar os valores medidos, com aqueles encontrados na literatura.

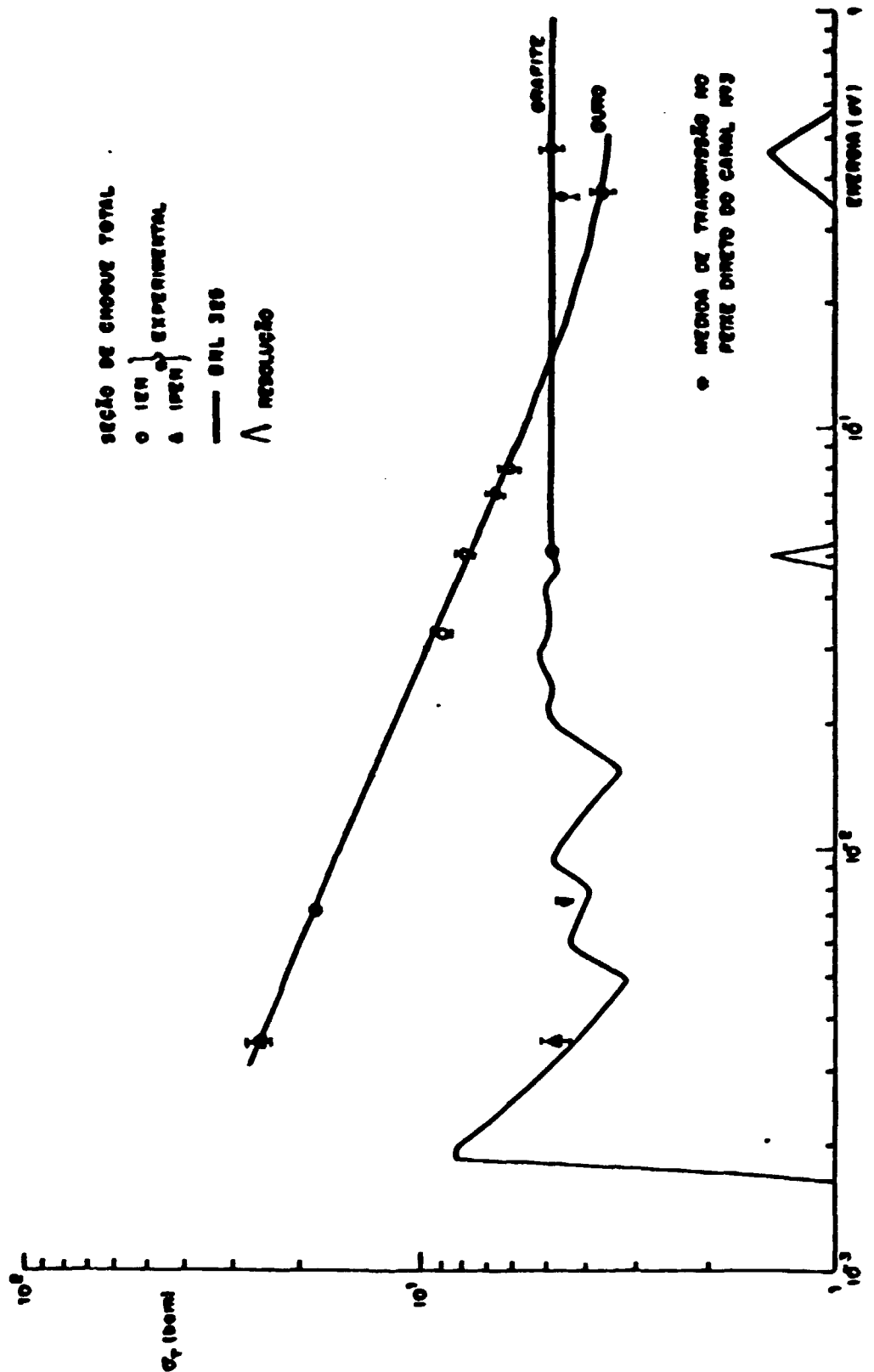


Figura 3.1.1. Medidas das Seções de Choque Totais do Ouro e da Grafite e suas Comparações com Dados da Literatura

O valor da seção de choque para um único elemento pode ser encontrado em manual do BNL [24]. As seções de choque de alguns compostos, com mais de um átomo, como da água leve e da água pesada, podem ser encontradas em versões mais antigas deste mesmo manual.

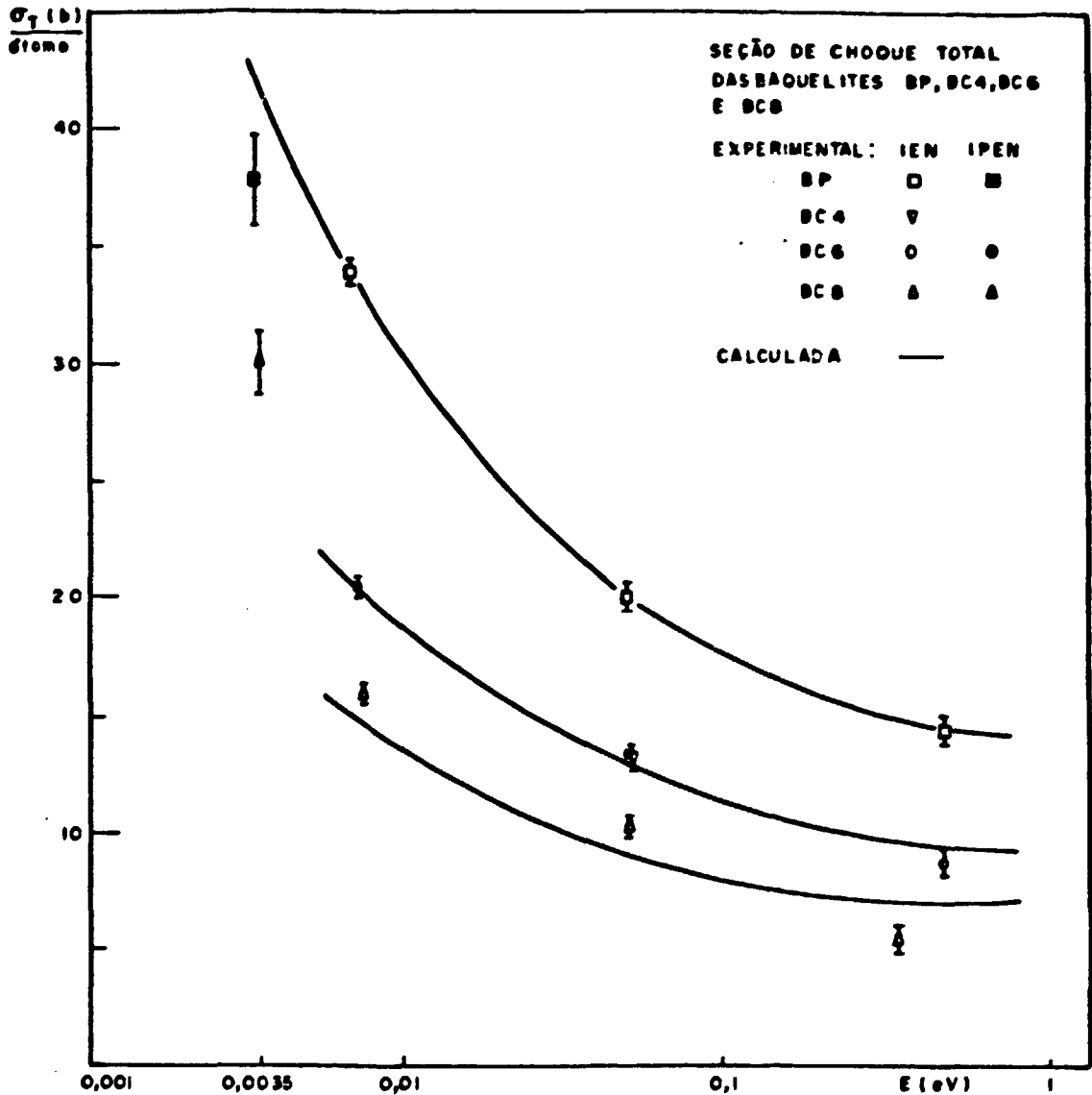


Figura 3.1.2. Seções de Choque Totais das Amostras BP, BC4, BC6 e BC8, e Ajustes Efetuados para Obtenção das Fórmulas e Estruturas Moleculares

Quando átomos de hidrogênio estão envolvidos, uma boa aproximação para o cálculo da seção de choque de um composto molecular, é separá-lo em grupos. Os átomos de hidrogênio pertencentes a um mesmo radical, fazendo parte de compostos diferentes, apresentam valores de seções de choque totais muito próximos.

O cálculo da seção de choque total do benzeno com a aproximação de agrupamento é realizado pela equação (2.1.10) e pode ser considerada como sendo seis vezes a σ_{CH} . Para confirmar-se esta hipótese, a seção de choque total do benzeno na faixa de 3,5 a 200 meV foi comparada à seção de choque da aproximação, ambas geradas pelo código GASKE. O desvio médio observado nesta faixa de energia foi de 4% , tomando-se como constante a seção de choque do carbono nesta região.

As seções de choque totais de outros compostos como parafina, acrílico e nylon, de fórmulas moleculares bem conhecidas, foram medidas e comparadas pela aproximação acima, confirmando a validade do procedimento [7-15-27].

A seção de choque total da amostra de baquelite BP também foi medida, figura (3.1.2). Sua fórmula molecular é bem conhecida [8] e a seção de choque utilizada para comparação foi obtida também pela aproximação descrita. A molécula unitária repetitiva foi dividida em seis grupos, sendo dois CH_2 , dois CH, um OH e um de quatro átomos de C, estes considerados como livres. A comparação com os dados da literatura, utilizando-se a mesma aproximação, mostrou um desvio médio da ordem de 4%.

Para chegar-se às fórmulas e estruturas prováveis das moléculas das baquelites calcinadas, foram efetuadas correlações entre resultados de análise química elementar de CHN e de espectroscopia de infra-vermelho, obtidos no Instituto de Macromoléculas (IMA) - UFRJ, e valores fornecidos pelas medidas de seções de choque totais.

Os resultados de análise química elementar de CHN são mostrados na tabela (3.1.1) e permitem definir as fórmulas moleculares mínimas $(C_6 H_{1,94})_{9,84} N_1$ e $(C_6 H_{1,10})_{12,7} N_1$ para as BC6 e BC8s, com as relações (C/H) de 3,09 e 5,45, respectivamente. Foram levantadas hipóteses de que os resíduos poderiam ser átomos de oxigênio adsorvidos pela amostra, ou cinzas. A técnica CHN, associada à análise de diagramas de Krevelen para querogêneos [17], permitiu ainda concluir-se haver um empacotamento de anéis benzênicos nas amostras calcinadas a 800 °C, similar ao que ocorre no processo de grafitização.

Tabela 3.1.1. Resultados de Análise Química Elementar de CHN das Amostras de BC6 e BC8s

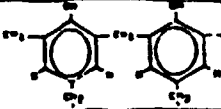

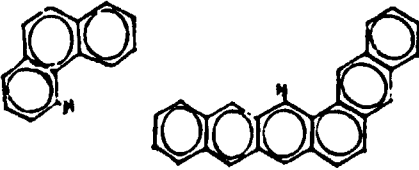
composto	concentração (%)			
	C	H	N	resíduos
BC8	69,50	1,87	1,38	27,25
BC8s	72,07	1,10	1,05	25,78

Os resultados de análise de infravermelho para a BP mostram o espectro previsto na literatura [28]. Para amostras calcinadas até 400°C observam-se reduções de intensidades das linhas correspondentes aos radicais OH e CH₂, e as amostras BC6 e BC8 resultam em espectros contínuos com uma única banda em 1400 cm⁻¹.

As seções de choque totais das amostras de baquelite BC4, BC6 e BC8 são mostradas na figura (3.1.2). Pelo fato das mesmas não serem conhecidas, foram efetuados ajustes dos dados da literatura aos valores experimentais encontrados. Foi utilizado o programa SECPAR, que usa a aproximação do agrupamento sobre os valores de seções de choque, e possibilitou a obtenção das fórmulas

moleculares e estruturas prováveis, conforme mostrado na tabela (3.1.2). As relações (C/H) encontradas são 2,57 e 4,52 para as BC6 e BC8, respectivamente.

Tabela 3.1.2. Fórmulas e Estruturas Moleculares Prováveis da Baquelite

T(°C)	COMPOSIÇÃO PROVÁVEL	ESTRUTURAS PROVÁVEIS
150	(C ₈ H ₇ O)	
400	(C ₁₈ H ₅ CH ₂ OH) _{0,333}	
600	(C ₁₈ H ₅ CH ₂) _{0,333}	
800	(C ₁₉ H _{4.2}) _{0,625}	

A comparação das relações (C/H) obtidas pela técnica de CHN e pelas medidas de seções de choque mostra que os resíduos da análise de CHN, pelo comportamento 1/v observado nas medidas de seções de choque, além de conter átomos de C, o que os identifica como cinzas, podem conter também átomos de H.

Outras técnicas também auxiliaram na definição destes resultados, porém em menor grau. As determinações de massa, volume e densidade das amostras BC8 e BC8s, mostraram reduções em volume de até 42%, associadas a reduções em massa de até 50%. Este fato,

pela análise das dimensões geométricas da molécula unitária repetitiva, leva à hipótese de formação de polinúcleos.

3.2. Obtenção dos Valores da Lei de Espalhamento e dos Espectros de Frequência.

O arranjo experimental utilizado para obtenção dos dados foi o espectrometro de tempo de voo/filtro de berílio, instalado no canal de irradiação n.º 3 do Reator IEA-R1 do IPEN-CNEN-SP.

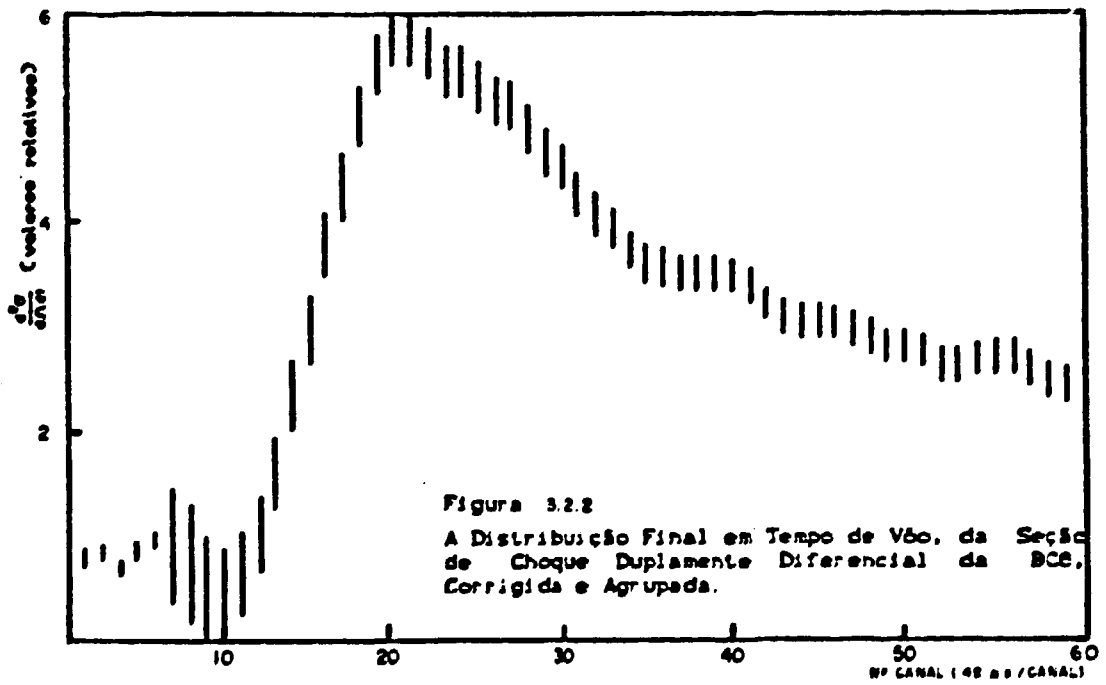
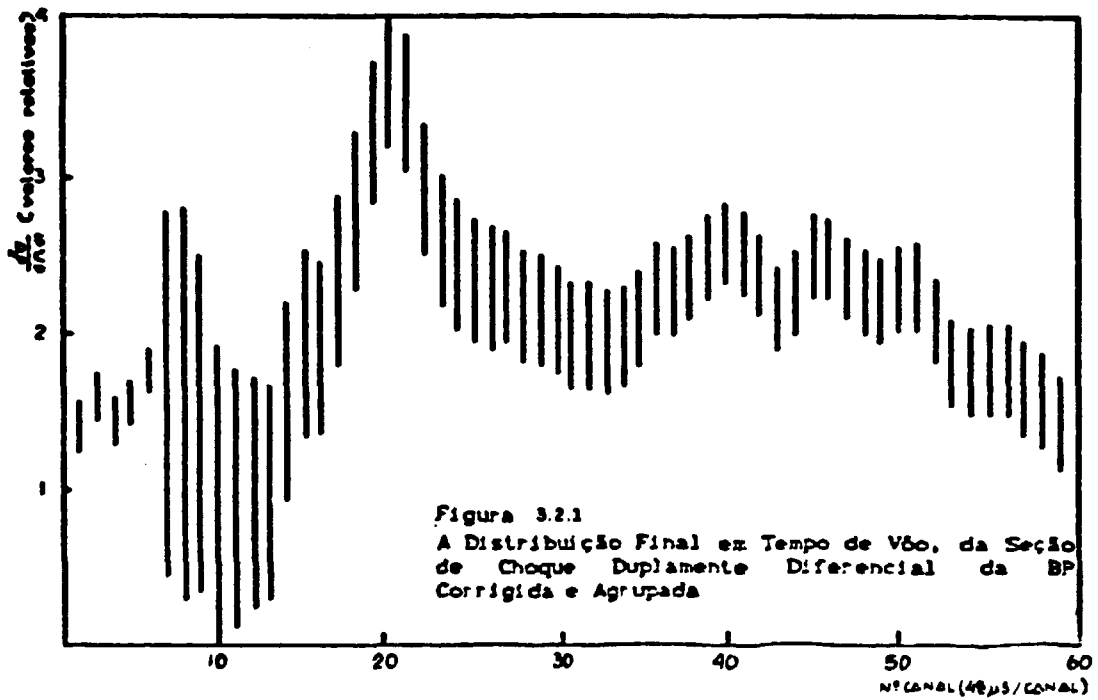
As amostras utilizadas para medidas foram de baquelite polimerizada (BP), baquelites calcinada a 600 °C (BC6), a 800°C (BC8) e a 800°C desumidificada (BC8s).

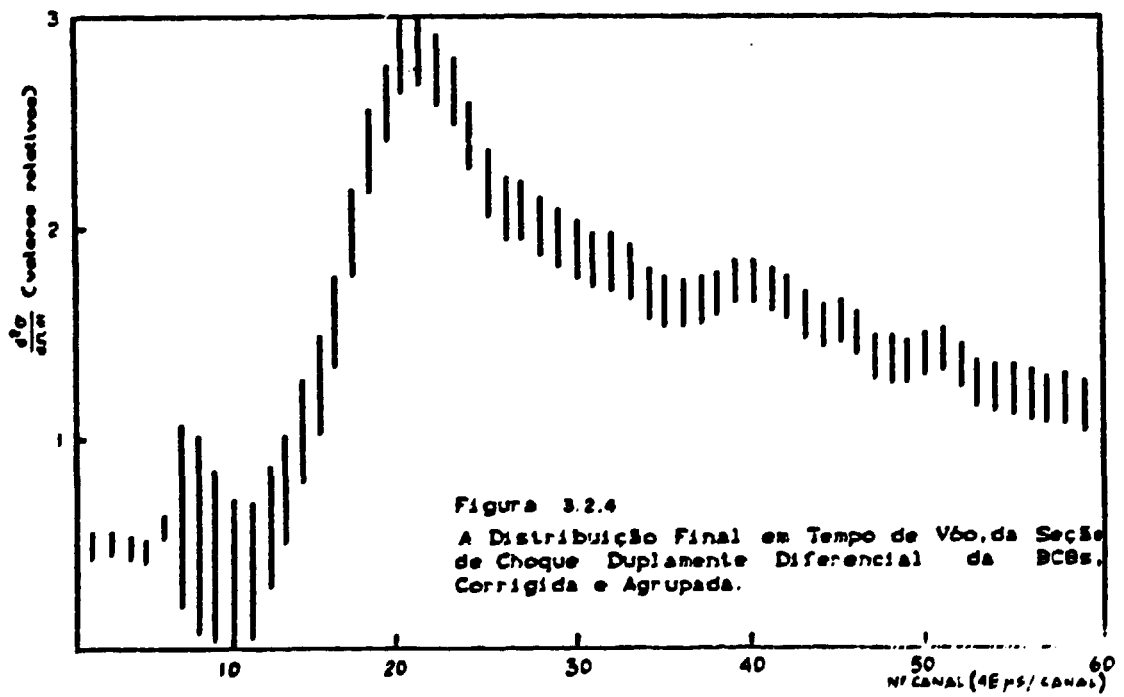
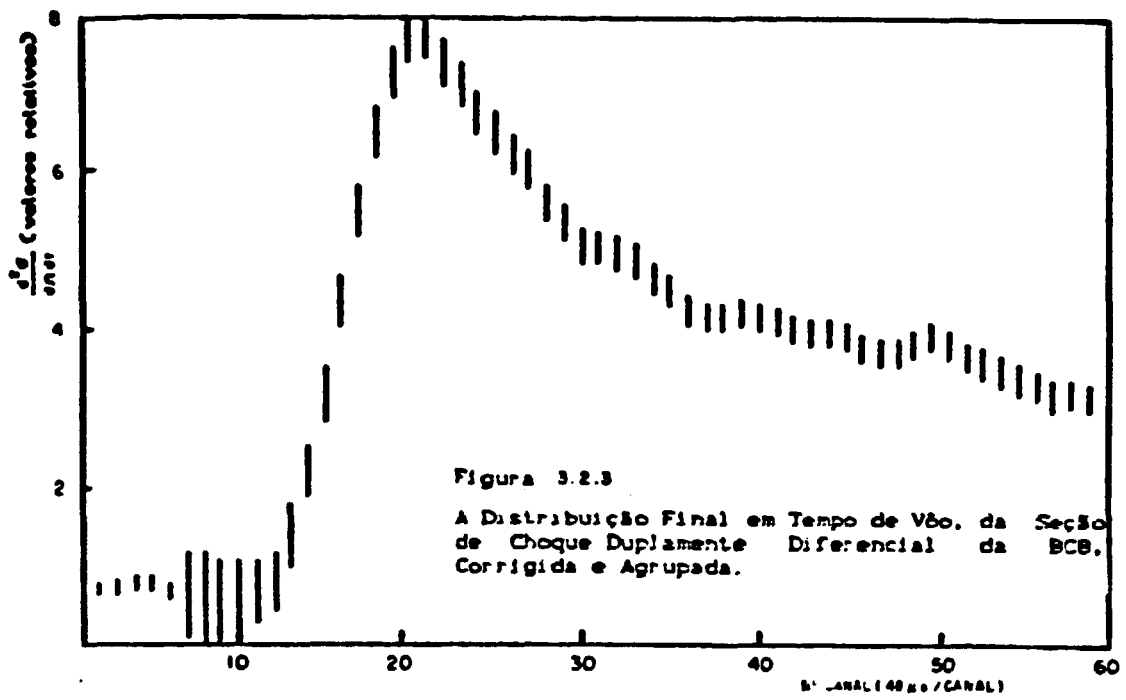
Os valores relativos da lei de espalhamento, $S(\alpha, \beta)$ foram determinados a partir dos resultados obtidos para as seções de choque duplamente diferenciais corrigidas dos efeitos experimentais, $d^2\sigma/d\Omega dt$, figuras (3.2.1) a (3.2.4) [17].

A lei de espalhamento da baquelite BC8s por átomo de H foi determinada no intervalo de α de 0,1 a 0,7 eV e em seguida foram determinados os seus valores em função de β e comparados com a teoria.

Para estender-se esses resultados sobre intervalos de valores de α e β maiores que os acessíveis na experiência, as distribuições de frequência $Z(\omega)$ foram determinadas a partir dos espectros experimentais [29].

Valores da Lei de Espalhamento. Esses valores são obtidos pelo uso das equações (2.1.13) e (2.1.14). Os únicos valores da lei de espalhamento importantes para o nosso trabalho, são aqueles relativos à amostra BC8s, pois medidas anteriores [15] já definiram ser esta amostra a que apresenta características técnicas adequadas à utilização em pastilhas de elementos combustíveis.





A) Lei de Espalhamento por Átomo de H

Os valores da lei de espalhamento por átomo de H, com α e β variando, à temperatura ambiente e no ângulo de espalhamento de 45° , para a amostra BC8s, são mostrados na figura (3.2.5). O erro médio nas intensidades observadas é de 15%. Um ajuste gráfico foi efetuado aos pontos experimentais para possibilitar a interpolação de valores não medidos.

B) Lei de Espalhamento como Função de β

Como a amostra é isotrópica para o espalhamento de nêutrons, foram geradas curvas nos ângulos 0, 60, 80, 90, 120 e 160° , a partir dos valores obtidos a 45° , a fim de obter-se os valores da lei de espalhamento com β fixos para cada curva, conforme a figura (3.2.6). Os valores de α nesta figura foram determinados pelos valores mais prováveis de cada curva $S(\alpha, \beta)$.

C) Testes de Consistência sobre os Dados de Leis de Espalhamento

Os testes de consistência interna apresentados no apêndice (A), para verificação da validade das curvas da lei de espalhamento para a BC8s, não são passíveis de serem aplicados.

O único teste de consistência que pode ser aplicado, é se o modelo do gás livre ideal se ajusta às curvas obtidas. Uma comparação qualitativa foi efetuada com as curvas para cada valor de β . A análise das curvas mostra que, para os valores 1 e 2 de β , os resultados experimentais podem ser representados pelo modelo do gás livre, o que não acontece abaixo e acima destes valores. Esta comparação é importante para mostrar-se, até que ponto é válida, a aproximação da estrutura carbônica referente à amostra BC8s a um conjunto de átomos livres.

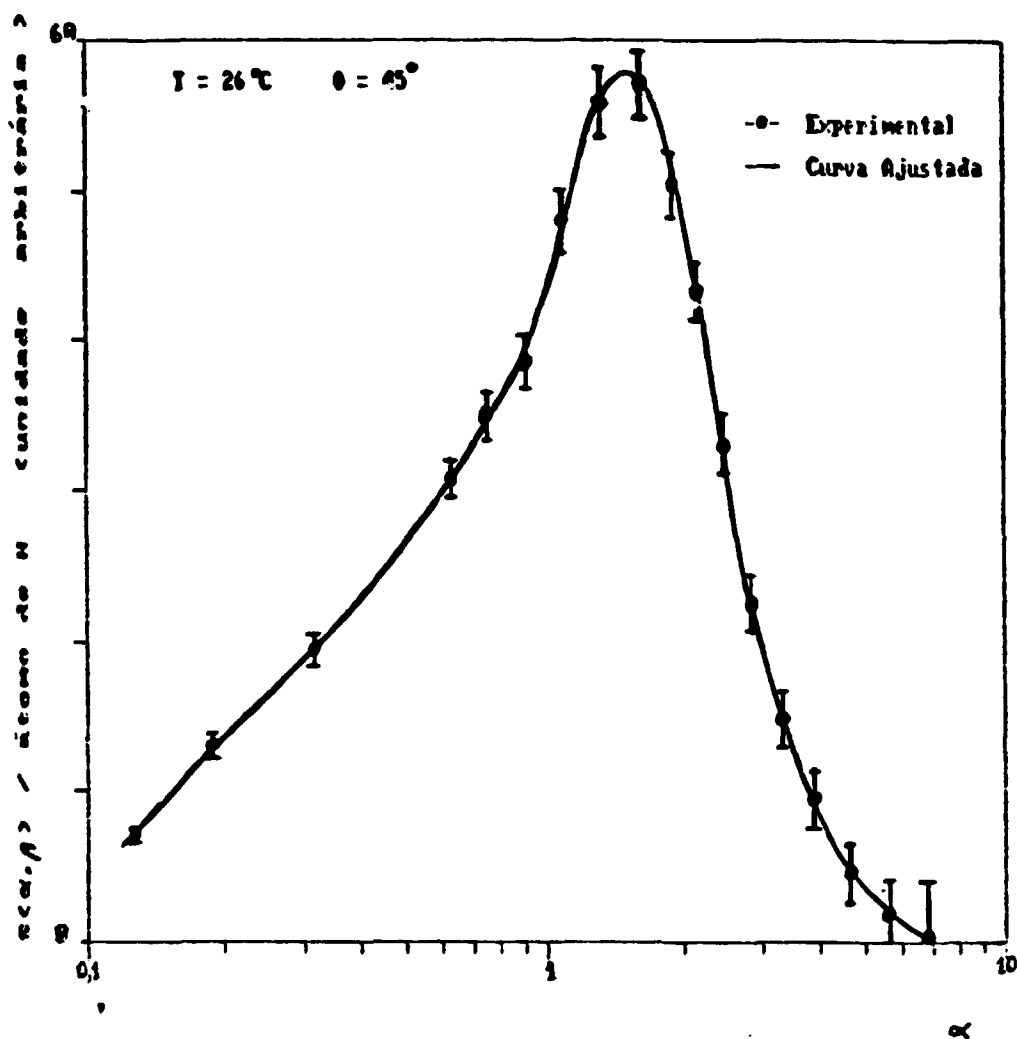


Figura 3.2.5. Resultados da Lei de Espalhamento Inelástico por Átomo de H, para a BC8s

A este grau de calcinação ainda existem átomos de H, embora na proporção (H/C) de 1:4 em uma estrutura polimérica que aproxima-se da estrutura da grafite. As distancias de carbonos e lamelas adjacentes na grafite são de 2,2 Å e 3,35 Å respectivamente [13], enquanto na BC8 as distâncias de carbonos adjacentes correspondem a 1,39 Å e as distancias de lamelas são menores, resultando em ligações tridimensionais, mais rígidas, que não permitem o deslizamento de lamelas, como na grafite [11].

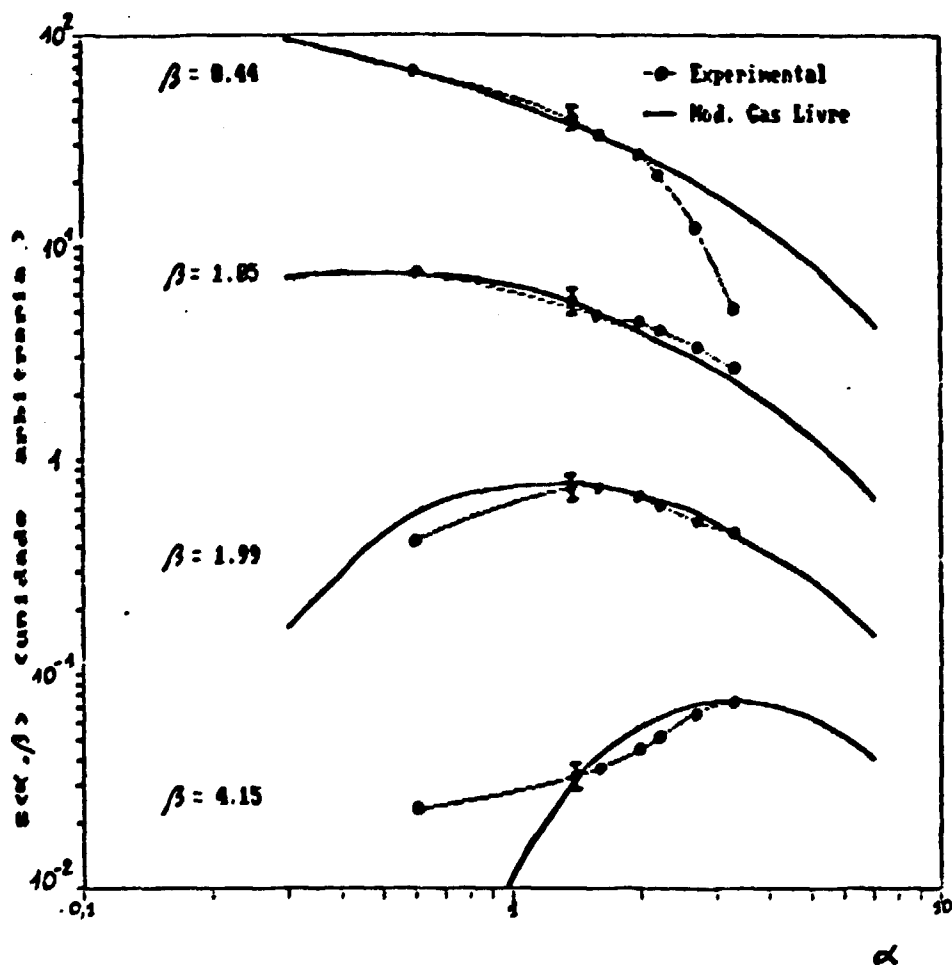


Figura 3.2.6. Resultados da Lei de Espalhamento para a Amostra BC8s, em função de β , Comparados com o Modelo do Gás Livre

Um modelo pode ser construído para o material, desde que propriedades e parâmetros de simetria, como momentos de inércia da molécula, distancias inter-atômicas, eixos de simetria, etc, sejam definidos. Alguns destes podem ser determinados por análise dos espectros de frequências.

Distribuições de Frequência. As distribuições de frequência das amostras de baquelite BP, BC8 e BC8s foram determinadas a partir dos espectros experimentais, considerando-se somente espalhamento inelástico incoerente, com a troca de um fónon (aproximação "um-fónon"), através do programa TVCOR [10] adaptado a esta finalidade.

Da lei de espalhamento, equação (2.1.1) resulta um espectro de frequências, também adimensional e normalizado, dado pelas equações (2.1.15) e (2.1.16). Nesta forma de apresentação dos dados, estão eliminados as dependências do material em relação à temperatura e às transferências de energia e quantidade de movimento dos nêutrons [11].

A distribuição de frequência para a amostra BP é representada na figura (3.2.7). Sua importância está no fato de serem bem conhecidas as características desta amostra e, portanto, poder-se definir os modos internos da molécula pela comparação com os modos apresentados por moléculas conhecidas. O erro médio (obtido por propagação) na região de interesse da distribuição foi de 15%. As distribuições de frequência para as amostras de baquelite BC8 e BC8s, estão também representadas na figura (3.2.7). Os erros médios destas distribuições nas regiões de interesse são, respectivamente, 15% e 10%.

Estas distribuições de frequência podem ser divididas em três regiões principais:

- 1) região de baixas transferências de energia, onde aparecem os modos externos, devidos às rotações e translações da molécula;
- 2) região de médias transferências de energia, onde os modos aparecem misturados, a curva de densidade espectral dos carbonos confunde-se com a dos hidrogénios (prótons);
- 3) região de altas transferências de energia, onde aparecem os modos devidos as vibrações internas da molécula.

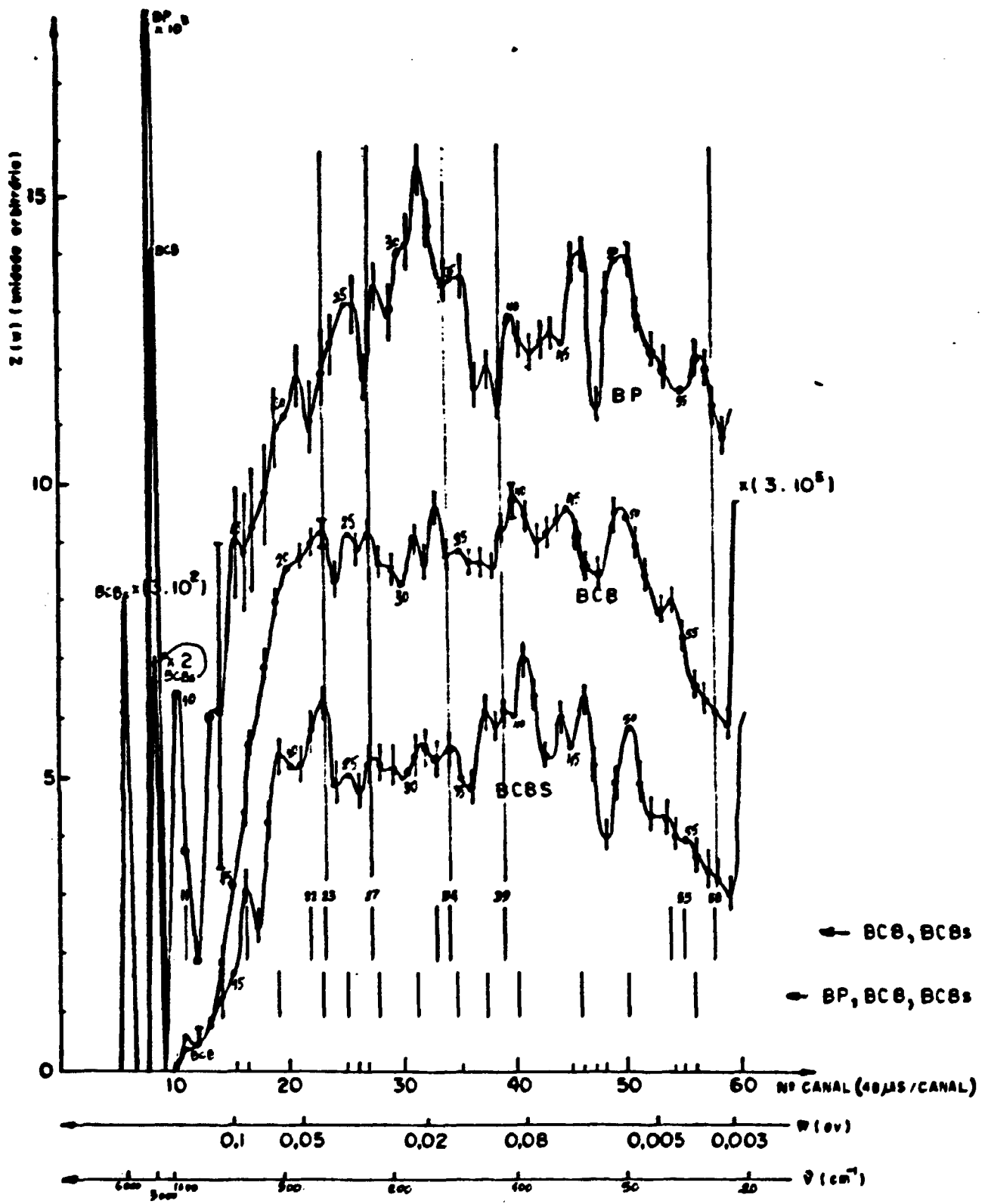


Figura 3.2.7. Distribuições de Frequência das Amostras BP, BCB e BCBS

A) Análise dos Modos de Frequência Observados na Baquelite e em Compostos Similares

Para analisar-se os modos de frequência que aparecem nas amostras BP, BC8 e BC8s, deve-se considerar que o polímero, por ter uma composição química complexa, possa ser separado em parcelas mais simples.

O composto orgânico que representa aproximadamente a classe de compostos de fenóis e parafinas é o benzeno. BRUGGER [29] mediu a lei de espalhamento da parafina e do terfenil, e seus resultados confirmam que há uma similaridade entre os membros desta classe de compostos. Outros compostos úteis para comparações com a baquelite, são o polietileno (CH_2), a grafite (C) e a água (H_2O).

A escolha destes compostos, justifica-se pelo fato deles fazerem parte da estrutura da Baquelite no estágio inicial (polimerizada).

Assim, um H ligado no anel benzênico da baquelite, pode ser representado por um dos H ligados ao benzeno. O H ligado no radical CH_2 , usado como ponte de ligação das moléculas de baquelite, pode ser representado por um dos H ligados ao polietileno. O H ligado no radical OH, que por sua vez também está ligado ao anel benzênico da baquelite, pode ser considerado como um dos H da molécula de H_2O . Os átomos de carbono que fazem parte da estrutura dos anéis benzênicos, podem ser tratados como se fossem os carbonos estruturais do próprio benzeno ou da estrutura da grafite.

Os modos correspondentes a estes H e C ligados ao benzeno, ao polietileno, à grafite e à água, foram gerados pelo uso do código GASKET [23] e são apresentados na tabela (3.2.1). As descrições detalhadas destas moléculas são dadas por VOI [17].

A comparação entre os modos de frequência observados nas amostras BP, BC8 e BC8s, com os modos gerados pelo código GASKET

para o benzeno, polietileno, grafite e água, pode ser realizada através da tabela (3.2.2). Pela análise desta tabela pode-se afirmar que, pelo menos 6 modos não presentes na amostra

Tabela 3.2.1. Modos de Frequências Calculados pelo Código GASKET Referentes a Átomos de Carbono e Hidrogênio Ligados aos C_6H_6 , CH_2 , H_2O e Grafite

H (CH_2)		H (C_6H_6)		H (H_2O)	
ϵ (eV)	Intens.	ϵ (eV)	Intens.	ϵ (eV)	Intens.
		0,380		0,481	
0,3618	2,387	0,2021	4,708	0,205	
0,1834	1,502	0,1823	9,608		
0,1836	1,477	0,1624	9,028		
0,1487	0,4105	0,1426	24,26		
0,1363	0,4079	0,1227	29,76		
0,1165	0,2470	0,1079	19,53		
0,09418	0,4389	0,8307	12,71		
0,06198	0,07962	0,0508	7,027	0,0714	0,1218
0,05452	0,06436	0,00750	27,17		
0,04213	0,05389				
0,01983	1,1142				

C (C_6H_6)		C (Grafite)	
ϵ (eV)	Intens.	ϵ (eV)	Intens.
0,20082	7,19	0,203	5,19
0,1836	12,73	0,184	7,20
0,1227	29,91	0,177	3,13
0,07563	21,60	0,153	5,04
0,04830	14,53	0,138	7,17
0,120	5,40		
0,111	7,51		
0,102	5,53		
0,0770	5,80		
0,0560	7,36		
0,020	3,25		

BP (original), aparecem simultaneamente nos espectros da BC8 e da BC8s, correspondentes às energias 0,200/0,0934/0,0450/0,409/0,0285/0,409/0,0285/ e 0,0117eV, ficando confirmadas as mudanças de fórmula, estrutura e dinâmica moleculares.

Os modos a 0,200 e 0,0934 eV aparecem em espectros de infra-vermelho de hidrocarbonetos com anéis condensados, como antraceno, 2-metilantraceno, fenantreno, 9,10-Dihidro-fenantreno, pentafeno, hexafeno, heptafeno, criseno, piceno, perileno e outros [28] (vide apêndice (B)).

A região de 0,05 a 0,20 eV, em todas as amostras, contém modos similares aos movimentos de radicais CH_2 em moléculas de polietileno, porém aparece menos intensa nas amostras BC8 e BC8s. Este fato indica a persistência destes grupos nestas amostras. Estes modos aparecem como um contínuo nesta região, mostrando uma mistura que pode incluir também modos de carbono e hidrogênio similares aos do benzeno.

Segundo ZEMLYANOV [30], modos em 0,00856, 0,00781, 0,00682 e 0,00546 eV aparecem em espectros de nêutrons, são relacionados com oscilações rotacionais da molécula de benzeno, ao redor dos eixos planar e 6 vezes.

Os modos que identificam o carbono ligado à grafite podem estar misturados na região de 0,0560 a 0,177 eV. Neste último valor, o modo que aparece como um pico nas amostras de 800°C e não aparece na polimerizada, indica um processo de grafitização, ou a formação de polinúcleos. Outro pico que confirma a estrutura tipo grafite ocorre próximo de 0,09 eV.

Os modos que ocorrem no intervalo de 0,07 a 0,10 eV pode-se associar àqueles que aparecem nos espectros de infravermelho de carvões e antracitas, o que também pode confirmar a hipótese da estrutura condensada de anéis.

Tabela 3.2.2. Modos de Frequência Observados nas Amostras BP, BC8 e BC8s.

Tabela 3.2.2 Modos de Frequência Observados nas Amostras BP, BC8 e BC8s.

Ordem (e)	No (eV)	v (es)	Bequille			H ₂ O	CH ₄			C		
			BP	BC8	BC8s		H	C	H		C	
6	0,738	5008	X	X								
7	0,309	3210	X	X								0,468
8	0,309	3210	X	X	0,300			0,300				
9												
10			X	X	0,201							0,003
11	0,200	1988	X	X	0,188	0,184	0,180					0,177
12					0,102	0,104						0,103
13	0,141	1120	X	X	0,143		0,138					0,138
14	0,120	888	X	X	0,123	0,123	0,117					0,111
15	0,103	635	X	X	0,108							
16	0,0834	753	X	X	0,0800		0,0842					
17	0,0788	830			0,0790							0,0770
18	0,0700	703										
19	0,0582	820	X	X			0,0580	0,0520				0,0570
20	0,0553	448	X	X			0,0545	0,0000				
21	0,0488	402	X	X	0,0500	0,0484						0,0500
22	0,0450	302	X	X								
23	0,0408	330	X	X			0,0421	0,0400				
24												
25	0,0308	273	X	X								
26	0,0211	230	X	X				0,0217				
27	0,0145	230	X	X								
28	0,0102	211	X	X								0,0178
29	0,0142	103					0,0138	0,0130				
30	0,0223	190	X	X								
31	0,0207	107	X	X								
32	0,0181	154	X	X			0,0184					0,0180
33												
34	0,0109	130	X	X								
35	0,0184	124	X	X								
36	0,0143	113										
37	0,0124	108			X							
38	0,0123	101	X	X								0,0128
39	0,0117	84	X	X								
40	0,0108	88	X	X								0,0108
41	0,0102	88										
42												
43												
44	0,00308	88	X	X			0,00308					0,00308
45	0,0078	84	X	X								
46	0,00730	88	X	X								
47	0,00680	80	X	X								
48	0,00647	88										
49												
50	0,00508	48	X	X								0,00508
51	0,00502	43	X	X								
52												
53	0,00480	37										
54	0,00436	28	X	X								
55	0,00407	33	X	X								
56	0,00380	21	X	X								
57												
58	0,00330	27	X	X								
59	0,00285	23										
60												

Oito modos aparecem na BP, que não aparecem nas outras amostras. Aos modos com energias 0,141 e 0,120 eV, pode-se associar movimentos de H do polietileno. Aos modos restantes, 0,103/ 0,0311/ 0,0223/ 0,0125/ 0,00690 e 0,00532 eV pode-se associar vibrações e rotações do radical OH, por ser ele o mais fracamente ligado, embora os modos 0,0311/ 0,0223 e 0,0125 eV também possam estar associados a movimentos de C do polietileno. Segundo AMARAL [11], no tert- butanol, modos devido ao estiramento do radical OH, podem aparecer diminuídos em função do fator de população.

Não há evidências de que os espectros das amostras BC8 e BC8s tenham diferenças significativas, exceto em relação ao conteúdo de umidade. Os modos em 0,0500/ 0,0178/ 0,00790 e 0,00436 eV, que aparecem na amostra BC8, são relacionados com as translações e com as rotações restritas da molécula da água impostas pelas vizinhas. Os que aparecem nas energias 0,0700 e 0,0789 eV estão relacionados com a média do seu espectro torsional. Os modos em 0,0134/ 0,0102 e 0,00407 eV só aparecem na BC8s. Devem ocorrer na BC8, sendo provável que suas intensidades estejam reduzidas pelo fator de multiespalhamento.

As medidas das amostras BC8 e BC8s confirmam a reprodutibilidade dos dados e, pelo fato da BC8s ter menor espessura (transmissão > 90%), o efeito de multiespalhamento foi menor, resultando em picos mais intensos que os da BC8.

B) Modelo Molecular Provável para a BC8s

Um valor especulativo da constante rotacional (2B) da espectroscopia convencional [31-32], pode ser obtido a partir do espectro de frequências. Para isto, toma-se a média entre as distâncias de picos na região das rotações moleculares [12], para cuja definição deve-se inicialmente determinar as fronteiras onde as translações e vibrações ocorrem. Supondo que estes tipos de movimentos sejam independentes, BOUTIN [33] sugere uma aproximação. No caso do gelo, uma extrapolação da Gaussiana que descreve o pico vibracional-rotacional, até o eixo das frequências, determina a

fronteira entre as rotações e translações.

O mesmo procedimento foi seguido com o espectro da baquelite BC8s, sendo a fronteira entre as rotações e translações definida próxima de 15 meV (121 cm^{-1}). A partir desta energia, foram definidos dois espaçamentos de níveis rotacionais, $(0,85 \pm 0,23) \text{ meV}$ e $(1,7 \pm 0,2) \text{ meV}$.

O conhecimento da constante rotacional $2B$, pode determinar o momento de inércia da molécula em relação a um dado eixo de simetria (I_1), e do mesmo modo a distância entre este eixo e o rotor (r_0).

Para o benzeno a constante rotacional pode ser dada por

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_1 c}$$

onde c é a velocidade da luz,

e a) para $2B = 0,85 \text{ meV} = 6,9 \text{ cm}^{-1}$, obteve-se

$$I_1 = 1,84 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2 \quad \text{e} \quad r_{01} = 1,06 \text{ \AA};$$

b) para $2B = 1,7 \text{ meV} = 14 \text{ cm}^{-1}$, obteve-se

$$I_2 = 0,84 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2 \quad \text{e} \quad r_{02} = 0,74 \text{ \AA}.$$

O parâmetro r_0 é a distância entre o centro de massa da molécula e o rotor, dada por $r_0 = I_1 / m$, sendo m a massa reduzida do sistema.

Considerando-se que a distância C-H no benzeno é $1,08 \text{ \AA}$, e que os valores encontrados para as distâncias dos rotores a um dado eixo foram $1,06$ e $0,74 \text{ \AA}$, pode-se estabelecer um modelo para a molécula envolvida nesses movimentos.

Dentre os hidrocarbonetos, os compostos que possuem formas próximas, que explicam o fenômeno, estão o fenantreno e o hexafeno, cujas geometrias se aproximam a um C. Na hipótese de existir um rotor dentro deste C, o centro de massa do sistema fica em seu interior, explicando os baixos valores encontrados para r_0 .

4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho estudou-se a estrutura e a dinâmica moleculares da baquelite em seus diversos graus de calcinação, utilizando-se as técnicas da transmissão e do espalhamento de nêutrons.

O estudo da transmissão de nêutrons, auxiliado por técnicas como a análise elementar CHN e medidas de espectroscopia de infravermelho, permitiu propor-se a provável estrutura da baquelite calcinada.

A análise das seções de choque fornecidas pelas experiências, aliada a dados existentes na literatura, possibilitou chegar a resultados originais, pois as prováveis fórmulas moleculares, decorrentes de tratamentos térmicos diferentes, foram determinadas a partir dessas seções de choque para compostos, usando-se uma aproximação desenvolvida neste trabalho.

A aproximação desenvolvida, aplicada a compostos conhecidos, mostrou boa concordância dos valores das seções de choque estudadas em relação a valores calculados utilizando-se dados da literatura, com desvios de 5%.

Os valores das seções de choque e as fórmulas obtidas, permitiram a determinação da estrutura provável de cada amostra calcinada, com incerteza somente na identificação do carbono ao qual está ligado o hidrogênio.

O estudo do espalhamento incoerente de nêutrons, permitiu determinar as seções de choque de espalhamento inelástico duplamente diferenciais com um erro (por propagação) de 10% em média para a região de energias abaixo de 0,2 eV., das quais foram derivados os valores das leis de espalhamento. A comparação destas com o modelo do gás livre ideal permitiu concluir-se que, nos cálculos da Física de Reatores, a BC8s não pode ser simplesmente comparada a uma estrutura carbônica.

Das seções de choque duplamente diferenciais foram ainda obtidos os espectros de frequência, com erro médio (por propagação) de 15%. Um modelo para a BC8 pode ser construído, considerando-se as informações derivadas destes espectros. Pelos resultados obtidos para o momento inércia, sua estrutura pode ser similar aos hidrocarbonetos fenantreno, hexafeno, heptafeno ou pentafeno, com no máximo dois H por anel. Estes espectros de frequência, em conjunto com outros parâmetros (funções peso, constantes de material, etc.), são úteis no cálculo de reatores para gerarem valores de leis de espalhamento, com trocas de energia e de quantidade de movimento não alcançadas pela experiência, bem como cálculos de fluxos de nêutrons a qualquer temperatura desejada.

Deve-se ressaltar ainda, que pastilhas de elementos combustíveis podem ser fabricadas com a baquelite calcinada a 800°C, para serem utilizadas em reatores nucleares de pesquisa com tubos de alumínio. A resina, no entanto, não se presta para reatores com estrutura de zircalloy, pois a sua estrutura molecular se modificaria antes do início da formação do óxido, a 1852°C. A opção de tratar-se termicamente a baquelite a 2000°C seria útil neste caso, mas é tecnicamente onerosa, embora o processo de grafitização possa se completar.

Nos resultados de análise CHN referentes às amostras de BC6, BC8 e BC8s foram encontrados 25% de resíduos desconhecidos. Os resultados das análises por determinação de seções de choque e espectros de frequência permitiram concluir que neste percentual

estão incluídos átomos de H e C, alguns já existentes nos espectros da amostra original (BP) e outros não (que aparecem somente nos espectros das amostras de BC8. Além destes modos observados nos espectros de frequência, verificou-se também um aumento das seções de choque totais a baixas energias [7-15], que, ou está relacionado com a persistência de um grupo CH_2 , ou com três a quatro H em cada conjunto de dois ou três anéis, na estrutura da molécula de BC8.

Informações mais detalhadas da dinâmica molecular destes materiais podem ser obtidas, desde que se identifique o tipo de movimento associado a cada modo no espectro da BP, comparando-o com aquele fornecido pela espectroscopia convencional. Sugere-se também um estudo de espectros do polímero, hidrogenado e deuterado, com procedimentos similares aos adotados por MACONNACHIE [34].

Medidas de espalhamento inelástico devem ser realizadas com energias maiores de nêutrons incidentes, para que os modos observados dos H ainda existentes na estrutura sejam mais intensamente excitados e, assim, os espectros de vibrações intramoleculares possam ser determinados com maior precisão.

Medidas em outros ângulos e com outras energias incidentes são também importantes, para que o estudo das leis de espalhamento seja mais completo, permitindo a aplicação dos testes de consistência, mencionados no capítulo 2.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BEAN, C.H. et alii., "Fabrication of the Fuel Elements for the Transient Reactor Test", ANL-FGF-162, June 1959.
- [2] FREUND, G.A. et alii., "TREAT, a Pulsed Graphite-Moderated Reactor for Kinetic Experiments", Proceedings of the Second United Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Research Reactors, Vol.10, p.461-475, 1958.
- [3] AGHINA, L.O.B e DUTRA, P.B., "Novo Elemento Combustível para o Reator Argonauta - Determinação dos Parâmetros para Fabricação de Pastilhas de U_3O_8 e Grafite", Relatório 3^o Encontro de Física de Reatores, Centrecon Rio de Janeiro 1981.
- [4] AGHINA, L.O.B e OLIVEIRA, C., "Cálculo Neutrônico do Novo Elemento Combustível para o Reator Argonauta - Otimização", Relatório DERE/IEN, 1981.
- [5] VOI, D.L., "Dados Nucleares para a Física de Reatores-Curso de Introdução à Eng.Nuclear", IEN-CNEN, (a ser publicado).
- [6] CULLEN, D.E., "The Accuracy of Data Processing", INDC/P(86)-24, IAEA, 1986.
- [7] VOI, D.L. AGHINA, L.O.B. ROGERS, J.D. and VINHAS, L.A., "Determination of Neutron Cross Sections for Bakelite at Several Calcination Temperatures", INDC(BZL)-7G, IAEA, Vienna, p.8, 1983.
- [8] DUTRA, P.B., "Compactação de Mistura de UO_2 , Grafite e Baquelite", N.T.DETN/DIQUI, 001/79, Maio, 1979.

- [9] DUTRA, P.B., "Estudo do Efeito da Granulometria dos Pós na Compactação e Calcinação de Pastilhas Combustíveis para o Reator Argonauta", C.T. DIAPO. IEN - CNEN, n.7/84, Rio de Janeiro, 1984.
- [10] MESTNIK, J.F., "Estudo das Vibrações e Movimentos Localizados Rápidos do Hidrogênio no Composto Armazenador $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ por Espalhamento de Nêutrons Lentos", Tese de Doutorado IPEN - CNEN - USP, S. Paulo, 1987.
- [11] AMARAL, L.Q., "Estudo dos Movimentos Atômicos do t-Butanol por Espalhamento de Neutrons Lentos, Tese de Doutorado Inst. Física, U.S.P., S. Paulo, 1972.
- [12] SPREVAK, G.M. et alii, "Neutron Thermalization in Benzeno", USAEC Report GA-8185, August 1967.
- [13] HANDWERK, J.H. and LIED, R.C., "The Manufacture of the Graphite - Urania Fuel Matrix for TREAT", ANL-5963, 1960.
- [14] NAGY, G.P., "Determinação do Coef. de Condutividade Térmica k de Pastilhas de Óxido de Urânio Calcinado, C.T. - IEN - DERE - DITRA-03/82, 1982.
- [15] VOI, D. L., AGHINA, L.O.B., BORGES, J.C. e VINHAS, L.A., "Determination of Neutron Total and Double Differential Scattering Cross - Sections for Calcined Bakelite", Proceedings of an International Symp. on the Utiliz. of Multipurpose Research Reactors and Related International Co-Operation, IAEA, Grenoble, 19-23 october 1987.
- [16] VOI, D.L., "Medidas de Seções de Choque Totais para Nêutrons com o Espectrômetro de Cristal do IEN", Tese de Mestrado - COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, Dezembro, 1978.

- [17] VOI, D.L., "Estudos da Dinâmica e Estrutura Moleculares da Baquelite Através de Medidas de Seções de Choque para Nêutrons, Tese de Doutorado-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, Junho, 1990.
- [18] PLACZEK, G., Phys.Rev., 76, 1750, 1949.
- [19] GARBER, D.I. and KINSEI, R.R., "Neutron Cross Sections, Vol.II, Curves, BNL-325, Third Ed., 1976.
- [20] HERDADE, S.B., "Espalhamento de Neutrons Lentos na Água, Polietileno e Compostos Metilicos", Tese de Doutorado, Universidade de Campinas, S.Paulo, 1969.
- [21] EGELSTAFF, P.A. and POOLE, M.J., Experimental Neutron Thermalization, Pergamon Press, 1969.
- [22] EGELSTAFF, P.A e SCHOFIELD, P., Nuclear Science and Eng., 12, p.250, 1962.
- [23] BRUGGER, R.M., "Compilation of Reduced Slow Neutron Partial Differential Scattering Cross Sections", BNL - 719(C-32), vol.I, p. 3-24, 1962.
- [24] SPRINGER, T., "Some Remarks on the Experimental Informations", BNL - 719 (C-32), P.54, April 30 to May 2, 1962.
- [25] EGELSTAFF, P.A. and SCHOFIELD, P., "On the Evaluation of the Thermal Neutron Scattering Law", AERE - R.3803.
- [26] KOPPEL, J.U. et alii., GASKET - "A Unified Code for Thermal Neutron Scattering", GA - 7417 (Rev.), March, 1967.
- [27] VOI, D.L., "Medidas de Seções de Choque Totais da Baquelite, Grafite, Lucite e do Alumínio para Nêutrons de Baixa Energia", Nota Técnica DERE/DIREA, IEN-CNEN 001/81, 1981.

- [28] POURCHET, C.J., The Aldrich Library of Infrared Spectra, Second Edition, Aldrich Chem. Co. Inc., 1975.
- [29] BRUGGER, R.M., Phys. Rev., 126, 29, 1967.
- [30] ZEMLYANOV, M.G. and CHERNOPLEKOV, N.A., "Investigation of Inelastic Scattering of Cold Neutrons by Certain Hydrogen - Containing Substances", BNL-719(C-32), V.1, p.66-66t, 1962.
- [31] COLTHUP, N.B. et alii, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, 1964.
- [32] BELLAMY, L.J., "The Infrared Spectra of Complex Molecules", John Wiley & Sons., 1954.
- [33] BOUTIN, H. and YIP, S., "Molecular Spectroscopy with Neutrons", The M.I.T. Press, England, 1968.
- [34] MACONNACHIE, A. and RICHARDS, R.W., "Neutron Scattering and Amorphous Polymers", Polymer, Vol.19, p.739, July, 1978.
- [35] DURAND, B. and MONIN, J.C., "Kerogen-Insoluble Organic Matter for Sedimentary Rocks", Ed, by Bernard Durand Ed. Technip, p.113-142, 1980.

APÊNDICE A

TESTES DE CONSISTÊNCIA PARA AS LEIS DE ESPALHAMENTO

Para a apresentação de dados nas formas de $S(\alpha, \beta)$ ou $S(\vec{Q}, \hbar\omega)$, diversos testes de consistência devem ser introduzidos [24]. Inicialmente, pontos referentes aos argumentos $+\beta$ e $-\beta$ devem cair sobre a mesma curva. Em seguida, dados referentes a um mesmo β a diferentes energias iniciais e a diferentes ângulos, devem também cair numa mesma curva.

Estes são os mais severos testes de consistência interna e não são evidentes quando os dados são apresentados na forma $d^6\sigma/d\Omega d\omega$.

Um outro teste de consistência interna para cada representação, é R os dados integrados sobre energias e ângulos terem que ser iguais à seção de choque total. Igualmente, a integral sobre todas as energias deve ajustar-se às distribuições angulares. Assim, é desejável ter-se medidas separadas de seções de choque totais e de distribuições angulares. Embora sejam necessários, estes dois testes não são suficientes.

Um terceiro teste de consistência, está nas "condições dos momentos", dadas por MESTNIK [10] e AMARAL [11]. Estas condições devem ser satisfeitas e são uma consequência matemática direta do fato de $S(\vec{Q}, \omega)$ ser a transformada de Fourier da função intermediária $I(\vec{Q}, t)$. Esta função, por sua vez, é a transformada espacial das funções de correlação de espaço-tempo, $G(\vec{r}, t)$ [10-11]. Todavia as funções de correlação de espaço-tempo são as transformadas duplas de Fourier da lei de espalhamento, tendo significado físico bem definido [33].

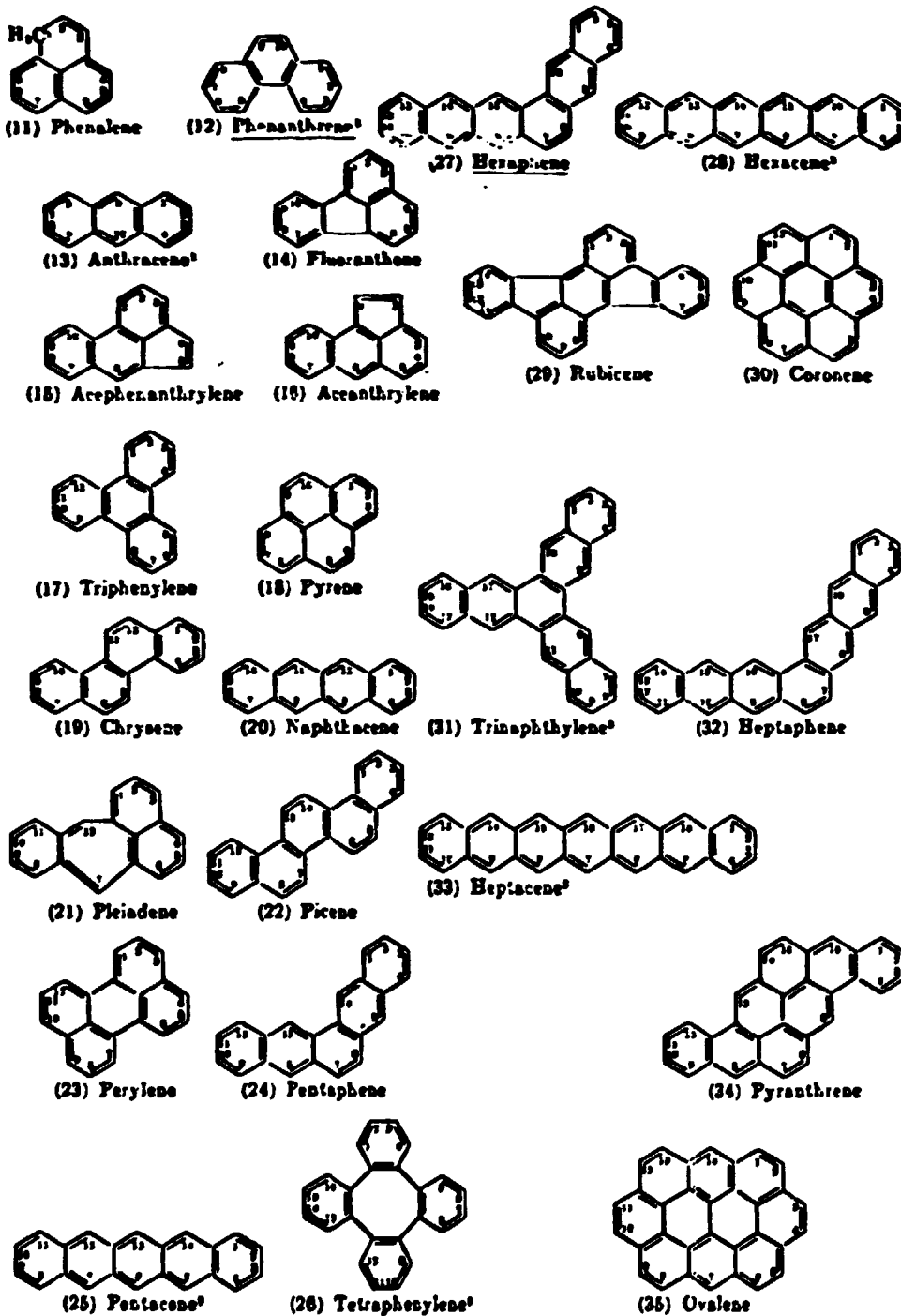
Quando os dados experimentais não são suficientes para que os testes de consistência sejam integralmente aplicados, uma alternativa válida é tentar-se ajustar um modelo matemático. Este

modelo, no entanto, deve satisfazer à "relação de momentos" da lei de espalhamento. Um dos modelos mais utilizado para comparações de valores da lei de espalhamento de materiais é o do gás livre ideal, que satisfaz a aproximação de 1^a ordem da relação dos momentos e é dado por [23]

$$S(\alpha, \beta) = \frac{1}{(4\pi\alpha)^{1/2}} e^{-\frac{1}{4\alpha}(\alpha^2 + \beta^2)} \quad (\text{A.1})$$

APÊNDICE B

Estruturas Moleculares de Alguns Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos



Fonte: WEAST, R.C., Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Chemical Rubber Co., 51st Edition, C-12, 1970-1971.

**LEITORES INTERESSADOS NESTA PUBLICAÇÃO
FAVOR ENCAMINHAR SEUS PEDIDOS PARA
IEN - BIBLIORECA**

**INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR
CAIXA POSTAL 68550
CEP 21945 - RIO DE JANEIRO
RJ, BRASIL**