

Lara Barros Rebouças

**ESPODUMÊNIO BRASILEIRO COMO MATÉRIA-PRIMA  
PARA PRODUÇÃO DE VITROCERÂMICAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira

Florianópolis, 2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Rebouças, Lara Barros Rebouças  
Espodumênio Brasileiro como Matéria-Prima para  
Produção de Vitrocerâmicas / Lara Barros Rebouças  
Rebouças ; orientador, Antonio Pedro Novaes de  
Oliveira, coorientador, Fabiano Raupp Pereira ,  
2017.  
118 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,  
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2.  
Concentrado de Espodumênio. 3. Vitrocerâmicas. 4.  
Resistência ao Choque Térmico. I. Novaes de  
Oliveira, Antonio Pedro . II. Raupp Pereira ,  
Fabiano. III. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais. IV. Título.

Lara Barros Rebouças

**ESPODUMÊNIO BRASILEIRO COMO MATÉRIA-PRIMA  
PARA PRODUÇÃO DE VITROCERÂMICAS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 14 de dezembro de 2017.

---

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.  
Coordenador do Curso

---

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.  
Orientador

---

Prof. Fabiano Raupp-Pereira, Dr.  
Coorientador

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Oscar Rubem Klegues Montedo, Dr.  
Universidade do Extremo Sul Catarinense

---

Prof.<sup>a</sup> Marilena Valadares Folgueras, Dr.<sup>a</sup>.  
Universidade do Estado de Santa Catarina

## AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, pela orientação, dedicação ao trabalho e atenção;

Ao Prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira, pela coorientação, assídua participação e preocupação com o trabalho;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, no âmbito da chamada N° 51/2013 MCTI/CNPq/CT-Mineral (Processo:40732/2013-4) pela bolsa de estudos e os recursos para o desenvolvimento do projeto que motivou o trabalho apresentado nesta dissertação;

Ao Secretário do PGMAT Sr. Rogério Antônio Campos que com bom-humor sempre solucionou todas as necessárias burocracias;

Aos colegas do Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) pelo companheirismo, constante troca de conhecimentos, pelas janelas que viraram quadros, pelas produtivas tardes de estudo no GRUCON (Grupo de Pesquisa: Treinamento em Comando Numérico e Automação Industrial), por não se contentarem com “mais ou menos” e terem emprestado a este trabalho suas melhores habilidades e principalmente pelo ambiente divertido que me proporcionaram.

Ao Guilherme Neves do Laboratório de Materiais (LABMAT) e à Patrícia Bonadese e o Bruno Borges do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) pelos ensaios de dilatométrica, difração de raios-X e microscopia óptica;

A todos, muitíssimo obrigada!



*“One's love for science doesn't get rid of all the other areas. I truly feel someone interested in science is interested in understanding what's going on in the world. That means you have to find out about social science, art, and politics.”*

*Mae Jemison*



## RESUMO

Vitrocerâmicas do sistema LAS ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) com boa resistência ao choque térmico foram obtidas com sucesso a partir do uso do concentrado de espodumênio como matéria-prima. O minério brasileiro, portador de  $\text{Li}_2\text{O}$ , foi caracterizado por difratometria de raios X, fluorescência de raios X / espectroscopia de absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura. O efeito da adição de agente nucleante foi analisado e a combinação  $\text{TiO}_2.2\text{ZrO}_2$  foi usada de forma efetiva para promover a cristalização de volume. Três composições ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.n\text{SiO}_2$ ) foram produzidas com  $n$  variando entre 2-4, entre as composições estequiométricas de eucripitita- $\beta$  e espodumênio- $\beta$ . Duas rotas de processamento foram estudadas a fim de obter vitrocerâmicas monolíticas e sinterizadas, baseadas nas tecnologias de fabricação de vidros e de cerâmicas, respectivamente. A caracterização das temperaturas características dos precursores vitrocerâmicos foi realizada por meio de dilatometria de contato e microscopia de aquecimento. O mecanismo de cristalização e a evolução microestrutural das vitrocerâmicas monolíticas foram investigados pelo cálculo do expoente de Avrami, que indicou nucleação heterogênea com cristalização de volume e crescimento de cristais uni- e bidimensional, confirmados pelas imagens de microscopia óptica. A formação das soluções sólidas de quartzo- $\beta$  e espodumênio- $\beta$  foram identificadas por difração de raios X, assim como a precipitação do agente nucleante como titanato de zircônio. O potencial de sinterização foi estimado pelo parâmetro  $S_C$  que demonstrou a forte competição entre os processos de sinterização e cristalização no sistema vitrocerâmico. As vitrocerâmicas sinterizadas foram conformadas por colagem de barbotina e as propriedades reológicas da barbotina produzida com pó do precursor vitrocerâmico foram caracterizadas por viscosimetria rotacional. A densidade relativa dos compactos consolidados não foi elevada e apresentou porosidade de 44 %. As vitrocerâmicas apresentaram valores de  $\alpha$  entre  $-0,370 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e  $4,501 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  até  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . As peças sinterizadas resistiram com sucesso a 20 ciclos de choque térmico, com  $\Delta T$  de  $\sim 680 \text{ }^\circ\text{C}$  e a redução do módulo de elasticidade durante o ensaio foi de 0,4 GPa.

**Palavras-chave:** Concentrado de Espodumênio, Vitrocerâmicas, Resistência ao Choque Térmico.



## ABSTRACT

Glass-ceramics in the LAS system ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) with good thermal shock resistance were successfully obtained with the use of spodumene concentrate as raw material. The Brazilian  $\text{Li}_2\text{O}$ -bearing mineral was characterized by X-ray diffractometry, X-ray fluorescence / atomic absorption spectroscopy and scanning electron microscopy. The effect of nucleating agent addition was examined and the  $\text{TiO}_2\cdot 2\text{ZrO}_2$  combination was effectively used to promote bulk crystallization. Three compositions ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$ ) were produced with  $n$  between 2-4, within the stoichiometric compositions of  $\beta$ -eucryptite and  $\beta$ -spodumene. Two processing routes were studied to obtain monolithic and sintered glass ceramics, based on glass and ceramic manufacturing technologies. Characterization of the parent glass characteristic temperatures was performed by contact dilatometry and heating microscopy. The crystallization mechanism and microstructural evolution of the monolithic glass ceramics were investigated, Avrami exponent was determined, indicating heterogeneous nucleation with bulk crystallization and 1- and 2-dimensional crystal growth, confirmed by the optical microscopy. The formation of quartz- $\beta$  and  $\beta$ -spodumene solid solutions were identified by X-ray diffraction, as well as the precipitation of the nucleating agent as zirconium titanate. The sintering potential was estimated by the  $S_C$  parameter that demonstrated the strong competition between the sintering and crystallization processes in the studied glass ceramic system. The sintered glass ceramics were shaped by slip casting and the rheological properties of the parent glass powder slip were characterized by rotational viscometry. The relative density of the consolidated compacts was low, with 44% porosity. The obtained glass-ceramics presented  $\alpha$  between  $-0.370 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  and  $4.501 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  up to  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . The sintered parts withstood 20 cycles of thermal shock with  $\Delta T$  of  $\sim 680 \text{ }^\circ\text{C}$  with elastic modulus loss of 0.4 GPa throughout the test.

**Key-words:** Spodumene Concentrate, Glass-Ceramics, Thermal Shock Resistance.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Micrografia mostrando (a) vitrocerâmica monolítica observada em microscópio óptico e (b) vitrocerâmica sinterizada observada em microscópio eletrônico de varredura. [Adaptado de 45] .....	31
Figura 2 - Esquema de nucleação e cristalização de vitrocerâmicas. Nucleação homogênea e cristalização de volume (a) formação dos núcleos, (b) crescimento de cristal (c) microestrutura típica de vitrocerâmica com cristalização de volume. (d) nucleação heterogênea e cristalização de superfície. ....	33
Figura 3 - Fotografias mostrando diferentes produtos produzidos com vitrocerâmicas do sistema LAS. (a) Cooktops, (b) painel para fabricação de OLED, (c) fusíveis de alta tensão, (d) porta de microondas, (e) janela para lareiras, (f) portas corta-fogo, (g) panela, (h) (i) cobertura para espelho do telescópio Keck II e (j) giroscópio. [51-54] .....	34
Figura 4 - Diagrama ternário do sistema LAS. Os vidros formados na região em azul são metaestáveis e estão na região de formação das fases cristalinas estequiométricas: petalita, ortoclase, espodumênio- $\beta$ e eucripitita- $\beta$ [Adaptado de 55] .....	35
Figura 5 - Esquema mostrando (a) estrutura cristalina do quartzo- $\beta$ e (b) estrutura "estufada" da eucripitita- $\beta$ [Adaptado de 18] .....	36
Figura 6 - Esquema da estrutura cristalina espodumênio- $\beta$ . [Adaptado de 18] .....	37
Figura 7 - Esquema representando a contração do quartzo- $\beta$ . [Adaptado de 18] .....	38
Figura 8 - Fotografias da (a) mina da Cachoeira operada CBL em lavra subterrânea de onde é extraído o (b) pegmatito contendo o mineral espodumênio- $\alpha$ . ....	39
Figura 9 - Fluxograma do beneficiamento do ROM obtenção do CE por separação em Meio Denso.....	40
Figura 10 - Uso dos produtos de lítio na indústria. Aplicações químicas estão representadas em azul, e as aplicações técnicas estão em verde. [17] .....	41
Figura 11 - Usos do lítio na indústria mundial. [61-65] .....	42

Figura 12 - Gráfico representando as reservas de lítio no mundo. A Bolívia é supostamente a maior detentora de reservas de lítio, extraído dos evaporitos do salar de Uyuni. Austrália, Portugal, Brasil e o Zimbábue extraem o lítio de fontes minerais, como o Espodumênio. ....	43
Figura 13 - Fluxograma II pelas rotas A (monolítica) e B (sinterizada) seguidos na obtenção das vitrocerâmicas denominadas LAS-I, LAS-II e LAS-III.....	47
Figura 14 - Fotografia de amostra do CE no estado de fornecimento...	48
Figura 15 - Diagrama de fases do sistema ternário LAS e a localização das composições LAS-I ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) ●, LAS-II ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) ▲ e LAS-III ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) ■. [Adaptado de 55].	49
Figura 16 – Fotografia mostrando o concentrado de espodumênio e três frações constituintes do CE manualmente separadas para caracterização MV, MP e ML.....	52
Figura 17 - Fotografia do precursor vitrocerâmico monolítico de composição LAS-I conformado por <i>splat-cooling</i> .....	54
Figura 18 - Fotografia do precursor vitrocerâmico da composição LAS-I na forma de fritas. ....	58
Figura 19 – Diagrama das taxas de cisalhamento de etapas processamento cerâmico, em destaque, as etapas da colagem de barbotina. [Adaptado de 82] .....	59
Figura 20 - Fotografia mostrando moldes com base absorvente de gesso e paredes de silicone e corpos de prova desmoldados após secagem. ..	60
Figura 21 - Fotografias do CE ( $3,01 \text{ g cm}^{-3}$ ) no estado de fornecimento e suas frações constituintes, identificadas como MP ( $2,90 \text{ g cm}^{-3}$ ) ML ( $2,83 \text{ g cm}^{-3}$ ) MV ( $3,07 \text{ g cm}^{-3}$ ) e seus respectivos espectros de EDS. ....	63
Figura 22 - Difratogramas de raios X do CE das suas frações constituintes (MV, MP, ML). Os picos característicos são identificados por: E - espodumênio (R050252.1) M- muscovita (R050080.1) e Q - quartzo (R050125.1). Cartas disponíveis na base de dados RRUFF [89]. ....	68
Figura 23 – Distribuição de tamanhos de partículas (a) após passagem do minério em britador martelo ( $D_{90}$ : $516 \mu\text{m}$ , $D_{50}$ : $98,1 \mu\text{m}$ , $D_{10}$ : $10,3 \mu\text{m}$ ) (b) após ciclos de 10 min em moinho planetário (c) frequência acumulada do processo otimizado: britador martelo + 20 min em moinho planetário ( $D_{90}$ : $2,42 \mu\text{m}$ , $D_{50}$ : $18,7 \mu\text{m}$ , $D_{10}$ : $2,42 \mu\text{m}$ ). ....	69

Figura 24 – Curvas de fluxo obtidas por análise térmica exploratória efeito da adição de 4% em massa de $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{ZrO}_2$ como agente nucleante no vidro de CE. ....	70
Figura 25 - Espectros de DRX dos precursores vitrocerâmicos LAS-I, LAS-II e LAS-III, halo amorfo característico dos materiais vítreos. ....	73
Figura 26 – Curvas de expansão térmica linear dos precursores vitrocerâmicos monolíticos de composição, LAS-II e LAS-II com identificação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e amolecimento ( $T_s$ ). ....	74
Figura 27 - Curvas de viscosidade dos precursores vitrocerâmicos de composição LAS-I, LAS-II e LAS-III e faixas de típicas de processamento. ....	75
Figura 28 – Curvas do inverso da temperatura de cristalização de LAS-I, LAS-II e LAS-III em função da temperatura de tratamento $T_N$ . A linha mostra a tendência de concentração de núcleos. ....	76
Figura 29 - Curvas de calorimetria diferencial de varredura dos precursores vitrocerâmicos monolíticos LAS-I, LAS-II e LAS-III aquecidos em taxas de 5, 10, 15 e 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Usadas para cálculo do expoente $n$ de Avrami. ....	77
Figura 30 - Velocidade de cristalização dos precursores vitrocerâmicos de composições, LAS-I (a), LAS-II (b) e LAS-III (c), aquecidos em taxas de 5, 10, 15 e 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ para cálculo do expoente $n$ de Avrami. ....	78
Figura 31 – Curvas propostas pelo o modelo Avrami/Jeziorny para a avaliação de transformação de fase em condições não-isotérmicas, para as vitrocerâmicas de composição LAS-I (a), LAS-II (b) e LAS-III (c) aquecidas em taxas de 5, 10, 15 e 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . ....	79
Figura 32 - Gráficos da representação de $\ln(\text{TP}^2/\Phi)$ em função $1/\text{TP}$ . A Energia de ativação de Kissinger é calculada multiplicado o coeficiente angular das retas, pela constante universal dos gases, R e a TP. ....	81
Figura 33 – Curvas de viscosidade característica indicando a temperatura de cristalização e viscosidade correspondente, típica de cristalização de volume para as vitrocerâmicas de composição LAS-I, LAS-II e LAS-III. ....	82

Figura 34 - Fotografias obtidas por estereoscópio. Amostras da vitrocerâmica LAS-I tratadas a 825 °C e 1000 °C, LAS-II tratadas a 805 °C e 1000 °C e LAS-III tratadas a 770 °C e 840 °C. ....	82
Figura 35- Espectros de DRX de amostras de LAS-I cristalizadas a 1000 °C, 890 °C e 825 °C, sobreposto pela referência, em azul, Espodumênio-β, JCPDS: 00-035-0794 ♦- pico mais intenso característico Titanato de Zircônio, JCPDS: 00-034-0415.....	84
Figura 36 - Espectros de DRX das vitrocerâmicas LAS-II cristalizadas a 1000 °C e 870 °C e 805 °C e LAS-III cristalizadas a 840 °C e 770 °C, sobrepostos pela referência em vermelho Eucryptita-β, JCPDS: 01-075-2330 ♦ - pico mais intenso característico de Titanato de Zircônio, JCPDS: 00-034-0415.....	85
Figura 37 - Detalhes dos espectros de DRX das amostras (a) LAS-I (b) LAS-II e (c) LAS-III. Observando o deslocamento de base e no eixo 2θ. ....	86
Figura 38 – Micrografias (MO) da superfície livre de amostras de LAS-I (a) tratada a 825 °C (b) a mesma região é observada com luz polarizada 0 °. (c) amostra tratada a 1000 °C. Aumento 100x. Sem ataque químico.	88
Figura 39 - Micrografias (MO) da superfície livre de amostras de LAS-III (a) tratada a 770 °C (b) tratada a 840 °C. Aumento 100x. Sem ataque químico. ....	89
Figura 40 - Curvas de calorimetria de varredura mostrando os eventos de cristalização dos precursores vitrocerâmicos (em pó, obtido das fritas) das composições LAS-I, LAS-II e LAS-II. ....	90
Figura 41 - Retração observada por microscopia de aquecimento, retração principal (retração I) em ampliação. A densificação é fortemente inibida em temperatura de início da cristalização. ....	91
Figura 42 - Potencial zeta do pó do precursor vitrocerâmico de composição LAS-I em água. pH natural: 8,0, suspensão estável com potencial zeta de -90 mV. pH PIE: 4,1.....	92
Figura 43 – Curva de distribuição do tamanho de partícula após preparação da barbotina com 40% de sólido (precursor vitrocerâmico de composição LAS-I) com D <sub>50</sub> : 6,72 μm. ....	93

Figura 44 – Avaliação do volume de dispersante (a) curvas de fluxo com 0, 1, 2, 3 e 4% de dispersante e (b) viscosidade a $500 \text{ s}^{-1}$ . Volume de sólido: 40%.....	94
Figura 45 - Avaliação do volume de sólidos (a) curvas de fluxa com 35, 40, 45 e 50 % de sólidos e (b) viscosidade a $500 \text{ s}^{-1}$ . Todas as amostras com a adição de 2% de dispersante.....	95
Figura 46 - Avaliação do volume de ligantes (a) curvas de fluxo com 0, 0,5, 1 e 1,5% de ligante e (b) viscosidade a $500 \text{ s}^{-1}$ . Todas as amostras preparadas com 40% de sólidos e com a adição de 2% de dispersante.	96
Figura 47 - Curvas de dilatometria de contato das vitrocerâmicas monolíticas (a) LAS-I (b) LAS-II e (c) LAS-III e vitrocerâmica sinterizada (d) LAS-I.....	98
Figura 48 - Módulo de Elasticidade em função no número de ciclos de choque térmico para avaliação do dano anterior à falha. 20 ciclos a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5 ciclos a $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e 5 ciclos a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .	100
Figura 49 - Aplicações indicadas pela base de dados de materiais vítreos e vitrocerâmicos do software CES Edupack® <sup>[97]</sup> .....	102



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas vitrocerâmicos e diferentes propriedades apresentadas por esta classe de materiais. ....	30
Tabela 2 – Matérias-primas utilizadas na composição das vitrocerâmicas LAS-I, LAS-II e LAS-III. ....	50
Tabela 3 - Formulação teórica das vitrocerâmicas LAS-I, LAS-II e LAS-III.....	50
Tabela 4 - Matérias-primas e aditivos utilizados para a produção de vitrocerâmica sinterizada (LAS-I), após otimização das propriedades reológicas. ....	51
Tabela 5 - Valores típicos do expoente de Avrami (n) para descrever a nucleação e o crescimento de cristal em um material vitrocerâmico. [79] .....	56
Tabela 6 – Parâmetros dos tratamentos térmicos de cristalização realizados para a obtenção de vitrocerâmicas monolíticas. ....	57
Tabela 7 - Ciclo térmico de densificação e cristalização vitrocerâmicas sinterizadas.....	60
Tabela 8 – Composições químicas (% em massa) das frações constituintes MP, ML e MV e do CE no estado de fornecimento, obtidas por FRX e AAS.....	65
Tabela 9 - Composições químicas (% em massa) dos precursores vitrocerâmicos LAS-I, LAS-II e LAS-III, obtidas experimentalmente por FRX e AAS (Exp.) e valores calculados (Calc.) .....	72
Tabela 10 - Coeficientes de expansão térmica: calculados por meio das equações propostas por APPEN ( $\alpha_T$ ) e medidos experimentalmente, dilatométrica de contato, ( $\alpha_{EXP}$ ) no intervalo compreendido entre 100 e 400 °C. ....	74
Tabela 11- Dados obtidos por meio do cálculo do modelo de Avrami modificado por Jeziorny.....	79
Tabela 12- Energia de Ativação de Kissinger para vitrocerâmicas de composição LAS-I, LAS-II e LAS-III. ....	81
Tabela 13 - Parâmetro de sinterização $S_C$ , valores negativos, típicos de sinterização por fluxo viscoso com cristalização concorrente.....	91
Tabela 14 - Densidade dos copos a verde (anterior à sinterização).....	97

Tabela 15 - Densidade após sinterização (densidade relativa de 56 %). Baixa densificação causada pela concorrência sinterização e cristalização. .....	97
Tabela 16 - Coeficientes de expansão térmica das vitrocerâmicas LAS-I, LAS-II e LAS-III, após diferentes tratamentos térmicos. ....	99

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Espectroscopia de Absorção Atômica (*Atomic Absorption Spectroscopy*)

ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial

CBL – Companhia Brasileira de Lítio

CE – Concentrado de Espodumênio

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry*)

DRX – Difractometria de raios X

EDS – Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia

FRX – Fluorescência de raios X

ICSD – Base de dados de estruturas inorgânicas cristalinas (*Inorganic Crystal Structure Database*)

LAS –  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

LTPS – Silício policristalino de baixa temperatura (*Low-temperature polycrystalline silicon*)

MCTI - Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

OLED – Diodo Emissor de Luz Orgânico (*Organic Light-Emitting Diode*)

USGS - Serviço Geológico dos Estados Unidos (*United States Geological Survey*)

ROM - Minério Bruto (*Run-of-Mine*)

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	25
1.1. OBJETIVOS .....	26
1.1.1. Objetivo geral .....	26
1.1.2. Objetivos específicos .....	27
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	29
2.1. VITROCERÂMICAS .....	29
2.1.1. Tecnologias de fabricação de vitrocerâmicas .....	31
2.1.1.1. Tecnologia do vidro: nucleação e crescimento de cristais	32
2.1.1.2. Tecnologia cerâmica: sinterização concorrente.....	33
2.1.2. Sistema L-A-S .....	34
2.1.2.1. Eucripitita- $\beta$ (Quartzo- $\beta_{s.s.}$ ).....	36
2.1.2.2. Espodumênio- $\beta_{s.s.}$ .....	37
2.1.2.3. Comportamento Térmico.....	37
2.2. ESPODUMÊNIO MINERAL BRASILEIRO .....	38
2.2.2. Aplicação dos produtos de lítio .....	40
2.2.3. Lítio – Material estratégico.....	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	47
3.1. CONCENTRADO DE ESPODUMÊNIO .....	48
3.2. AJUSTE DA COMPOSIÇÃO .....	48
3.3. PREPARAÇÃO DO CE COMO MATÉRIA-PRIMA PARA VITROCERÂMICAS .....	52
3.4. ROTA A: VITROCERÂMICAS MONOLÓTICAS .....	53
3.5. ROTA B: VITROCERÂMICAS SINTERIZADAS .....	57
3.6. CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	63

4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO DE ESPODUMÊNIO.....	63
4.2.	PARÂMETROS DE MOAGEM DO CE.....	69
4.3.	EFEITO DO AGENTE NUCLEANTE.....	70
4.4.	ROTA A: CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES VITROCERÂMICOS.....	71
4.5.	ROTA A: NUCLEAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO.....	76
4.6.	ROTA A: CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS MONOLÍTICAS.....	82
4.7.	ROTA B: SINTERABILIDADE.....	90
4.8.	ROTA B: CONFORMAÇÃO POR COLAGEM DE BARBOTINA.....	92
4.9.	RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO.....	98
5.	CONCLUSÃO.....	105
	REFERÊNCIAS.....	107

## 1. INTRODUÇÃO

As vitrocerâmicas têm um papel tecnológico especial, o controle da estrutura híbrida, amorfa/cristalina, torna possível não só a combinação de propriedades características dos vidros e das cerâmicas em um mesmo material, como também, a obtenção de algumas propriedades singulares, que dificilmente são conseguidas em outras classes de materiais. Um bom exemplo, é a expansão térmica próxima de zero apresentada por um dos sistemas vitrocerâmicos mais explorados comercialmente, o LAS ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ).

As indústrias brasileiras de processamento de vidros como de produção cerâmica têm importância mundial [1-3], no entanto, o país não tem registro de produção significativa de produtos vitrocerâmicos. Além da infraestrutura e *know-how* tecnológico semelhante, as matérias-primas necessárias para a produção da maioria das vitrocerâmicas também são similares às utilizadas pelas indústrias de cerâmica e vidro. As mais comuns, óxidos de silício e alumínio, por exemplo, são encontradas em quantidades abundantes no país [4-6]. O óxido de lítio, presente nas vitrocerâmicas do sistema LAS, também pode ser encontrado em matérias-primas brasileiras, mas o seu uso na indústria tem características especiais.

As matérias-primas brasileiras portadoras de lítio originam-se no pegmatito litífero encontrado na mina de Cachoeira, nordeste do estado de Minas Gerais, rico em espodumênio- $\alpha$ . A lavra é realizada por uma única empresa, a Companhia Brasileira de Lítio (CBL). Pelo interesse estratégico dos compostos de lítio, que devem ter importância semelhante ao petróleo nos próximos 10-20 anos [8-11] e sua aplicação no setor nuclear, [12-13] a maioria dos países que possuem reservas têm regulamentações para proteger a governança das jazidas e o uso dos recursos. O Brasil, desde 1974 tem leis que controlam em regime de anuência toda a cadeia produtiva do lítio, sob responsabilidade da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) [14].

Embora o decreto presidencial tenha sido criado com o objetivo de fortalecer a indústria brasileira, o controle da CNEN acaba gerando entraves. Belmiro [15] relata que “...na prática, o decreto funciona como uma reserva de mercado, a CBL historicamente possui preços muitas vezes superiores aos praticados no mercado internacional”. Além disso, os produtos produzidos no país são apropriados apenas para usos convencionais, com destino quase exclusivo para a indústria de graxas/lubrificantes (o setor é responsável por 90% do consumo) o que

deixa os produtos de lítio mais suscetíveis a oscilações sazonais e retira o país do crescente mercado de baterias <sup>[16]</sup>. O centro de tecnologia mineral (CETEM), no Rio de Janeiro, já em 2010 <sup>[17]</sup> levantava perguntas como: “Será que o projeto Lítio no Brasil necessita de proteção governamental permanente?”

Levando em consideração o potencial da infraestrutura tecnológica da indústria brasileira e a necessidade da diversificação do uso dos materiais litiníferos na cadeia de consumo nacional, o trabalho avalia o uso do concentrado de espodumênio (CE) como matéria-prima para a fabricação de vitrocerâmicas do sistema LAS, com o objetivo de indicar um novo nicho de mercado para o minério de lítio, que hoje é consumido quase exclusivamente pela indústria de graxas e lubrificantes e incentivar a produção de vitrocerâmicas resistentes ao choque térmico no Brasil.

Convém salientar que este trabalho de mestrado foi motivado e originado a partir da aprovação de um projeto intitulado “Obtenção de Vitrocerâmicos a Partir de Minerais a Base de Lítio”, no âmbito da Chamada Nº 51/2013 MCTI/CNPq/CT-Mineral - Apoio ao Desenvolvimento Científico, Tecnológico e de Inovação no Setor Mineral (Processo: 407032/2013-4).

Este trabalho foi organizado em 5 capítulos, neste mesmo capítulo, em seguida, serão delineados os objetivos do projeto de mestrado. No capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre materiais vitrocerâmicos e matérias-primas portadoras de lítio. No capítulo 3 são expostos os materiais e os métodos utilizados na pesquisa e no capítulo 4, os resultados obtidos e a discussão desses. Finalmente, no capítulo 5 a conclusão com um resumo das potencialidades e limitações percebidas durante o trabalho para o cumprimento dos objetivos propostos.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo geral

Avaliar o potencial de um novo nicho de mercado para o minério de lítio nacional, utilizando o concentrado de espodumênio como matéria-prima para a obtenção de vitrocerâmicas resistentes ao choque térmico e contribuir para o incentivo à produção de vitrocerâmicas no Brasil.

### 1.1.2. Objetivos específicos

Dentro do escopo do objetivo geral foram detalhados objetivos específicos, que foram guias para o desenvolvimento da metodologia experimental do trabalho apresentado nesta dissertação.

- Avaliar o uso do concentrado de espodumênio (CE) como matéria-prima para a produção de vitrocerâmica através da caracterização físico-química do mineral. Também pela identificação dos parâmetros de processamento necessários para a fusão das matérias-primas e ajustes da composição a fim de obter precursores vitrocerâmicos, na forma monolítica e em fritas, para 3 composições de interesse.
- Obter vitrocerâmicas do sistema LAS por 2 rotas tecnológicas (rota A, seguindo tecnologia de fabricação da indústria de vidros e a rota B por técnicas de fabricação comum à indústria cerâmica) identificando limitações e vantagens em cada processo causados pela utilização do CE como matéria-prima.
- Analisar o potencial das vitrocerâmicas monolíticas (rota A) e sinterizadas (rota B) para aplicações que requeiram resistência ao choque térmico, como forma de verificar um mercado para aplicação do minério de lítio brasileiro.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está dividida em duas seções principais que fundamentam este projeto de mestrado. Na seção 2.1., é apresentado um resumo sobre os materiais vitrocerâmicos, suas rotas de fabricação para a produção de peças monolíticas e sinterizadas, o sistema LAS e suas principais fases cristalinas. O espodumênio brasileiro é o tema da seção 2.2., pelo caráter estratégico das matérias-primas portadoras de lítio, se faz importante não só um entendimento das fontes naturais, lavra e processos de beneficiamento, mas também, das leis e aspectos políticos que envolvem as atividades econômicas dos seus produtos.

### 2.1. VITROCERÂMICAS

Vitrocerâmicas são materiais policristalinos contendo fase vítrea residual obtidas a partir de vidros sujeitos a cristalização controlada [18-19]. Isso significa que, inicialmente, as vitrocerâmicas tem um caráter essencialmente vítreo, isto é, são vidros, o que originou o termo precursor vitrocerâmico. Vidros são sólidos amorfos que passam por transição vítrea [20] e são fabricados pela humanidade há 6000 anos, com os primeiros relatos na antiga Mesopotâmia. Desde então, estima-se que mais de 200.000 composições de vidros já foram estudadas [21]. No entanto, apenas na década de 1950, a cristalização metaestável dos sólidos amorfos deixou de ser estudada apenas como um defeito de processamento, chamado de desvitrificação, e deu origem a uma classe de materiais relativamente nova e que rapidamente ascendeu ao sucesso comercial. Quando S.D. Stookey percebeu que a cristalização acidental de um dos seus vidros aumentou a sua resistência mecânica [22], a feliz combinação dos conhecimentos acadêmicos do doutor em química, e o seu trabalho como pesquisador no setor industrial, possibilitou um célere entendimento teórico dos experimentos empíricos e a rápida transição entre a descoberta científica e a oferta de uma gama de produtos nas prateleiras do mercado que reuniam propriedades impossíveis em outros materiais.

As vitrocerâmicas são classificadas entre os vidros inorgânicos e as cerâmicas, com uma estrutura que combina uma ou mais fases vítreas e cristalinas, a combinação de fases amorfas e cristalinas em uma ampla gama de composições faz com que as vitrocerâmicas tenham uma importância tecnológica única, o controle da estrutura híbrida permite a obtenção de materiais com uma extensa versatilidade de propriedades.

Existem materiais vitrocerâmicos usináveis e de alta resistência mecânica, bio-compatíveis e bio-ativos, quimicamente estáveis ou reabsorvíveis, isolantes, condutores iônicos e ferromagnéticos, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Sistemas vitrocerâmicos e diferentes propriedades apresentadas por esta classe de materiais.

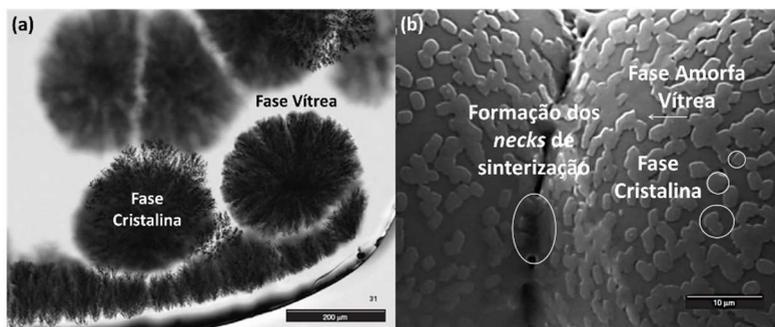
<b>Propriedades</b>		<b>Sistema Vitrocerâmico</b>	
Mecânica	Usinabilidade	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	[23]
		$\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$	[24]
	Resistência à fratura	$\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	[25]
		$\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$	[26]
		$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	[27]
Biológicas Química	Bioatividade	$\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-SiO}_2$	[28]
		$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$	[29]
		$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O-CaF}_2$	[29]
		$\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$	[29]
	Reabsorvível	$\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$	[30]
Elétrica/ Magnética	Piezoelétrico	$\text{ZnF}_2\text{-PbO-TeO}_2$	[31]
		$\text{SrO-BaO-NbO}_2$	[32]
	Condutividade Iônica	$\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-NbO-Li}_2\text{O-SbO}_2$	[33]
		$\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$	[34]
		$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	[35]
Ferromagnética		$\text{Na-Ge-P}$	[36]
		$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[37]
		$\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[38]
		$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$	[39]
		$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO-SiO}_2$	[40]
Óptica	Luminescência	$\text{SiO}_2\text{-HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ e $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2: \text{Yb}^{3+}$	[41]
		$\text{Ga-Ge-Sb-Se}$	[42]
	Transparência	$\text{K}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2: \text{Eu}^{3+}$	[43]
			[44]

### 2.1.1. Tecnologias de fabricação de vitrocerâmicas

O caráter intermediário das vitrocerâmicas, que podem ser classificadas entre as cerâmicas, cristalinas, e os vidros, amorfos, permite a flexibilidade do seu processamento. De forma similar às tecnologias de fabricação da indústria do vidro, as vitrocerâmicas podem ser produzidas pela fusão e conformação de um precursor vitrocerâmico, seguida de tratamento térmico para promover a cristalização controlada. As vitrocerâmicas também podem ser produzidas por técnicas de fabricação similares às utilizadas pela indústria de cerâmicas, onde um pó vítreo é conformado e durante a queima ocorrem a sinterização e a cristalização.

A flexibilidade de processamento abre um leque de geometrias, microestruturas e propriedades finais possíveis. Na Figura 1 é possível observar as fases amorfas e cristalinas em vitrocerâmicas monolítica e sinterizada.

Figura 1 - Micrografia mostrando (a) vitrocerâmica monolítica observada em microscópio óptico e (b) vitrocerâmica sinterizada observada em microscópio eletrônico de varredura. [Adaptado de 45]



É interessante salientar, que os setores vidreiro e cerâmico brasileiros competem em nível mundial, são 500 indústrias de processamento de vidros automotivos, temperados, laminados, espelhados e insulados [1]. O Brasil é 2º maior produtor de cerâmica de revestimento e 7º maior exportador [2], além de produzir desde cerâmica tracionais até cerâmicas técnicas, como biocerâmicas [3]. No entanto, o país não tem registro de produção significativa de nenhum produto vitrocerâmico. Além da infraestrutura e know-how tecnológico semelhante, as matérias-primas necessárias para a produção da maioria das vitrocerâmicas também são similares às utilizadas pela indústria de

cerâmica tradicional e de vidro [4]. Óxidos de silício e alumínio, por exemplo, se encontram em quantidades abundantes nas reservas de areias de quartzo e bauxita do país [5-6].

#### 2.1.1.1. Tecnologia do vidro: nucleação e crescimento de cristais

Pela sua origem na indústria do vidro, as vitrocerâmicas normalmente são produzidas como peças monolíticas. O vidro, precursor vitrocerâmico, que pode ser conformado por qualquer um dos métodos comuns à indústria vidreira, é submetido a tratamento térmico para promover a cristalização. Na maioria dos casos, são adicionados agentes nucleantes para promover e/ou acelerar a formação de cristais. Também é possível, porém menos comum, obter cristais durante o resfriamento do fundido, embora nesse caso o controle da estrutura seja mais difícil, gerando grãos/cristais mais grosseiros [46].

O processo de cristalização ocorre em duas etapas: formação de núcleos e crescimento dos cristais. O controle cinético dessas etapas permite a formação de estruturas com tamanho e distribuição de cristais controlados.

A nucleação é dependente da temperatura e é a principal etapa para o controle da microestrutura final. No entanto a sua observação experimental é mais difícil que a observação do crescimento de cristal e por isso, diferentes modelos teóricos são aplicados para descrever os mecanismos que proporcionam a nucleação de um cristal.

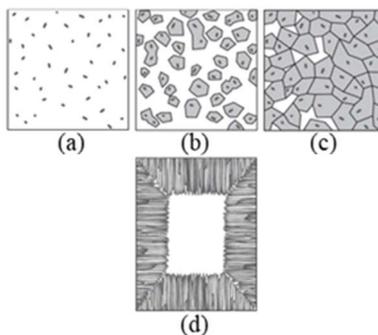
De maneira geral, a nucleação pode ser classificada como homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea depende apenas da entalpia livre no sistema vítreo para a transformação de fase (Figura 2 (a)).

A nucleação heterogênea, na prática, é mais comum, requer menos energia do sistema, pois envolve a fronteira de fases distintas, como pode ser observado em alguns sistemas que têm cristalização preferencial de superfície como no esquema da Figura 2 (d).

A adição de óxidos imiscíveis, como agentes nucleantes, na composição do precursor vitrocerâmico, promove a cristalização de volume, assim como o da Figura 2(b), porém iniciado por uma nucleação heterogênea, menos energética, pois é facilitada pela fronteira de fase (agente nucleante / matriz vítreo).

Uma vez atingido o raio crítico há o início do crescimento do cristal (Figura 2 (c)). O crescimento de grão é, em geral, avaliado em relação ao tempo e temperatura.

Figura 2 - Esquema de nucleação e cristalização de vitrocerâmicas. Nucleação homogênea e cristalização de volume (a) formação dos núcleos, (b) crescimento de cristal (c) microestrutura típica de vitrocerâmica com cristalização de volume. (d) nucleação heterogênea e cristalização de superfície.



#### 2.1.1.2. Tecnologia cerâmica: sinterização concorrente

As vitrocerâmicas também podem ser obtidas por sinterização de uma peça de pó vítreo conformada por qualquer método comum à indústria cerâmica. Considerado um processamento de uma etapa, durante a queima dois processos ocorrem de forma concorrente <sup>[47-48]</sup>, o transporte de matéria ocorre por fluxo viscoso. A densificação, no entanto, é inibida pela cristalização, que cria barreiras para o transporte de massa pelo aumento de viscosidade do sistema.

Nesse caso, não é necessária a adição de agentes nucleantes, já que as superfícies das partículas promovem a nucleação. A sinterização, também é uma alternativa adequada para a obtenção de vitrocerâmicas de composições menos susceptíveis à formação de vidro, já que o método para obter as fritas proporciona uma taxa de resfriamento maior comparado à conformação de precursores monolíticos <sup>[46]</sup>.

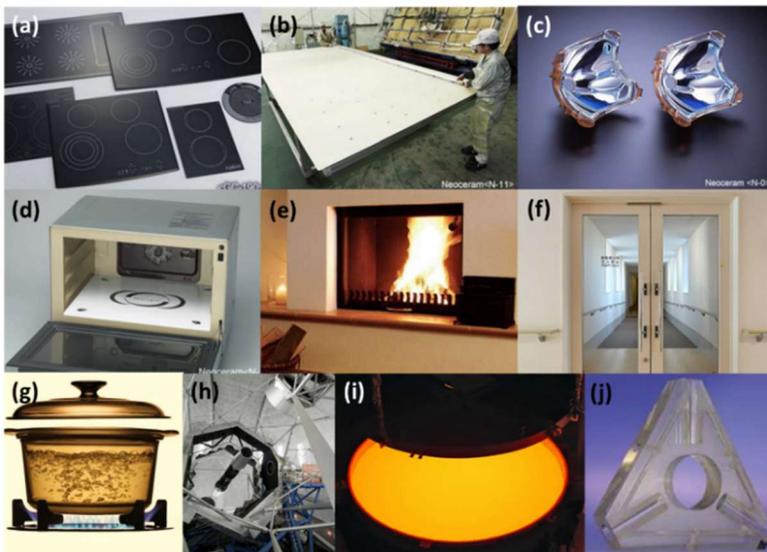
A porosidade residual pode ser uma desvantagem desse processo, em relação a produção de peças monolíticas, mas a possibilidade do controle da porosidade e da forma, tamanho e distribuição dos poros pode ser explorada favoravelmente, como no caso da fabricação de scaffolds para biomateriais <sup>[49]</sup>. Uma variedade de estruturas com diferentes porosidades e frações cristalinas dependem das cinéticas de cristalização e sinterização <sup>[50]</sup>.

### 2.1.2. Sistema L-A-S

Um dos sistemas mais explorados comercialmente como material vitrocerâmico é o  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (LAS).

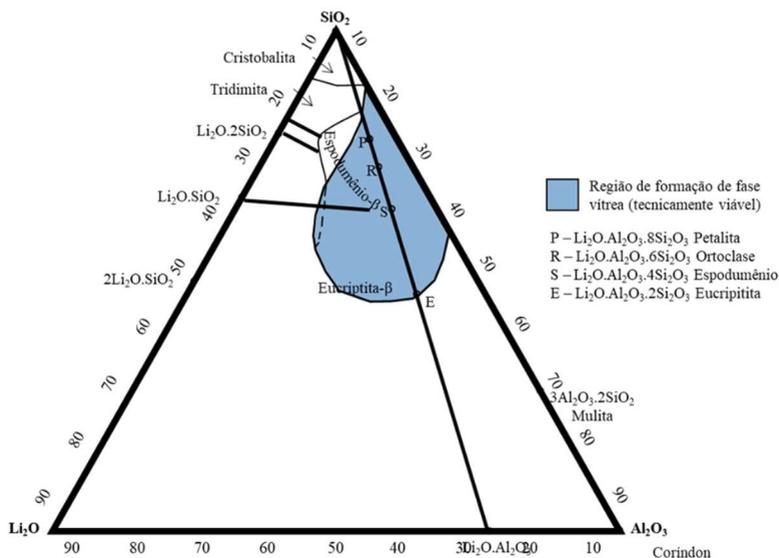
A aplicação mais popular das vitrocerâmicas do sistema LAS está relacionada a produção de painéis de fogões (*cooktops*) para uso doméstico. A capacidade de combinar a baixa expansão térmica com outras propriedades como a transparência e/ou elevada dureza, por exemplo, permitiu que estes materiais encontrassem aplicações em áreas diversas, como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 - Fotografias mostrando diferentes produtos produzidos com vitrocerâmicas do sistema LAS. (a) Cooktops, (b) painel para fabricação de OLED, (c) fusíveis de alta tensão, (d) porta de microondas, (e) janela para lareiras, (f) portas corta-fogo, (g) panela, (h) (i) cobertura para espelho do telescópio Keck II e (j) giroscópio. <sup>[51-54]</sup>



O diagrama ternário do sistema LAS é apresentado na Figura 4. A região em que a formação de vidro é tecnicamente viável, está identificada. Nesta região, a velocidade de cristalização é lenta o suficiente para que a partir de um fundido submetido a resfriamento rápido seja possível obter uma estrutura sólida amorfa.

Figura 4 - Diagrama ternário do sistema LAS. Os vidros formados na região em azul são metaestáveis e estão na região de formação das fases cristalinas estequiométricas: petalita, ortoclase, espodumênio- $\beta$  e eucripitita- $\beta$  [Adaptado de 55]



A cristalização metaestável de espodumênio- $\beta$  e eucripitita- $\beta$  [56] tem grande interesse comercial. Por isso, é interessante compreender como estas estruturas se comportam.

As estruturas cristalinas cerâmicas, em geral, são formadas por mais de um tipo de átomo e uma combinação de ligações iônica e covalente. Fatores como o tamanho dos átomos, o balanço de cargas e o grau de direcionalidade das ligações devem ser considerados e tornam possíveis diversas modificações que alteram as propriedades finais do cristal sem alterar fundamentalmente a sua estrutura. Os cristais podem ter alterações químicas, formando soluções sólidas e podem dar origem a estruturas derivadas, por modificações na ordenação, estequiometria, por estufamento ou distorção da rede cristalina.

Nas soluções sólidas, um átomo ou um grupo de átomos consegue substituir outro átomo na rede cristalina sem alterar a sua estrutura, de forma que apenas uma estrutura cristalina seja detectável [57].

O espodumênio- $\beta$  e eucripitita- $\beta$  são estruturas derivadas de polimorfos da sílica. Além da substituição de parte do Si por Al, para manter a neutralidade elétrica da estrutura, o Li, que tem raio atômico

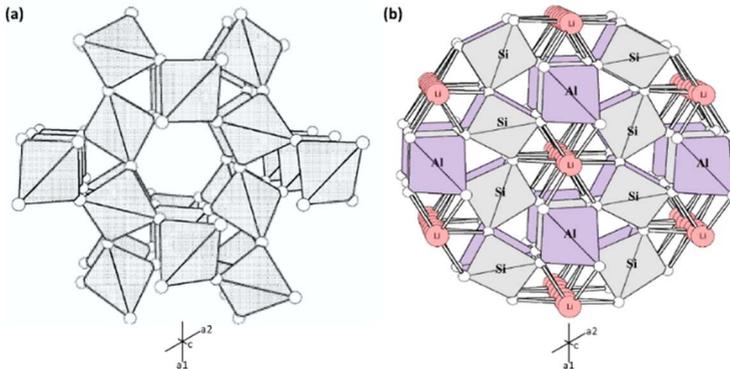
muito pequeno ocupa posições intersticiais. Por tanto ambas são conhecidas como derivações “estufadas”.

### 2.1.2.1. Eucryptita- $\beta$ (Quartzo- $\beta$ -s.s.)

Na Figura 5 pode-se perceber que a estrutura do polimorfo de sílica quartzo- $\beta$  (5(a)) é análoga à eucryptita- $\beta$  (5(b)). A estrutura é distorcida pela substituição parcial dos íons  $\text{Si}^{4+}$  pelos íons  $\text{Al}^{3+}$ . A compensação de carga é feita pela ocupação dos íons  $\text{Li}^+$  nos interstícios.

As soluções sólidas de quartzo- $\beta$  são estáveis em uma ampla faixa de composição e em temperatura ambiente, sem sofrer a transformação para quartzo- $\alpha$  a 573 °C durante o resfriamento, como a sua estrutura original. A estabilidade desta fase é limitada a uma temperatura superior, para composições com  $4 < n < 10$  entre 900-1000 °C há a transformação de quartzo- $\beta$ -s.s. para espodumênio- $\beta$ -s.s. [18]. Neste texto, portanto, quartzo- $\beta$  não se refere ao polimorfo de sílica, mas as soluções sólidas, ricas em sílica, que dão origem à família de cristais de quartzo- $\beta$  ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ) se formam a partir da composição estequiométrica da eucryptita- $\beta$  ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) até composições com  $n=10$ .

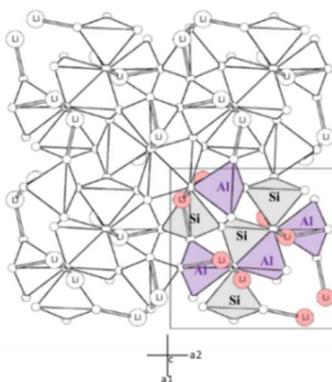
Figura 5 - Esquema mostrando (a) estrutura cristalina do quartzo- $\beta$  e (b) estrutura "estufada" da eucryptita- $\beta$  [Adaptado de 18]



### 2.1.2.2. Espodumênio- $\beta_{s.s.}$

A estrutura cristalina do espodumênio- $\beta$  é apresentada esquematicamente na Figura 6. Os cristais são análogos ao polimorfo de sílica keatita, tetraédrica, que existe apenas na forma sintética obtida em alta pressão. Como a sua estrutura original não ocorre naturalmente, a literatura não usa o nome “keatita” para se referir a família de soluções sólidas com composições  $(Li_2O.Al_2O_3.nSiO_2)$ , com  $4 < n < 10$ . Toda a região é conhecida como Espodumênio.

Figura 6 - Esquema da estrutura cristalina espodumênio- $\beta$ . [Adaptado de 18]



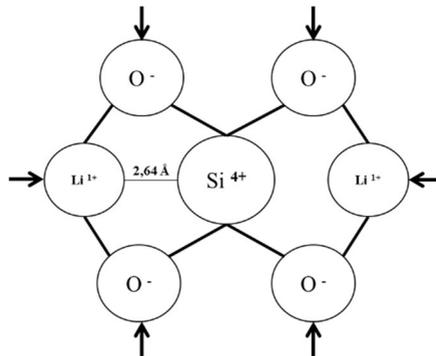
### 2.1.2.3. Comportamento Térmico

Estas modificações são responsáveis pelo comportamento atípico dos cristais presentes nesse sistema, que com aumento da temperatura sofrem baixa expansão e até mesmo retração volumétrica. A expansão térmica próxima à zero, característica deste sistema, o torna ideal para aplicações que requerem elevada resistência ao choque térmico. Normalmente, a agitação dos átomos provocada pelo aumento de temperatura faz com que os eixos da célula unitária aumentem e o cristal expanda.

No caso dos cristais de quartzo- $\beta$  a presença do lítio, com raio atômico muito pequeno, faz com que a distância entre os tetraedros também seja muito pequena, 2,64 Å à temperatura ambiente. A força repulsiva entre o lítio, alumínio e silício diminui pelo efeito da expansão térmica tal que para manter as ligações Li-O e Si-O Al-O, a distância dos vértices O-O tem que diminuir o que resulta na contração do eixo c e

na expansão dos eixos a e b. Como mostrado na Figura 7. No volume a célula contrai. O coeficiente de expansão térmica teórico da eucritita- $\beta$  é  $-9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [58].

Figura 7 - Esquema representando a contração do quartzo- $\beta$ . [Adaptado de 18]



Nos cristais de espodumênio- $\beta_{s.s.}$ , as interações que provocam a expansão muito baixa da célula são análogas as do quartzo- $\beta_{s.s.}$ . Devido ao posicionamento do lítio na estrutura da keatita, a contração ocorre nos eixos a e b, enquanto o eixo c expande. O coeficiente de expansão térmica é de  $0,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para o espodumênio- $\beta$  estequiométrico [18]. No intervalo de composição das soluções sólidas, a expansão varia entre levemente positiva à negativa dependendo da quantidade de Si.

Embora os cristais de quartzo- $\beta_{s.s.}$  apresentem  $\alpha$  mais negativo, as composições com espodumênio- $\beta$  são preferidas quando o baixo  $\alpha$  deve ser combinado com estabilidade térmica de longo prazo e em temperaturas altas, já que a estrutura é estável até aproximadamente  $1200 \text{ } ^\circ\text{C}$  [58].

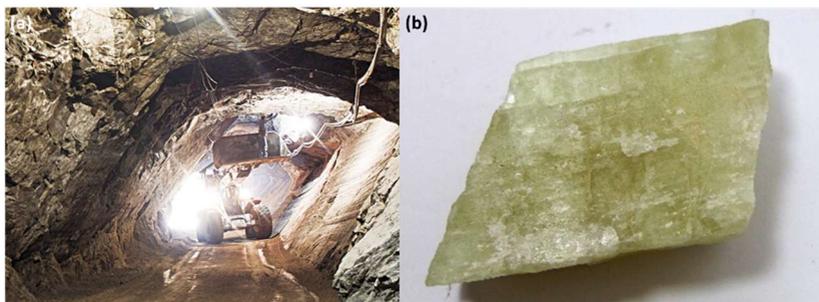
## 2.2. ESPODUMÊNIO MINERAL BRASILEIRO

Os minerais de lítio ocorrem na natureza, principalmente, em pegmatitos, que são rochas ígneas de granulometria grossa compostas por quartzo, feldspato e mica. No Brasil, o espodumênio é a principal fonte de lítio explorada comercialmente. [7]

A lavra é realizada exclusivamente pela Companhia Brasileira de Lítio (CBL), em mina subterrânea, em Araçuaí/MG. A exploração mecanizada gera anualmente 80 mil toneladas de minério bruto (ROM, do inglês *run-of-mine*). O ROM contém aproximadamente 1,5% de óxido

de lítio em massa. A Figura 8 (a) mostra uma fotografia da mina da Cachoeira operada pela CBL. Na Figura 8 (b) pode ser observada uma amostra do espodumênio- $\alpha$  encontrado na região.

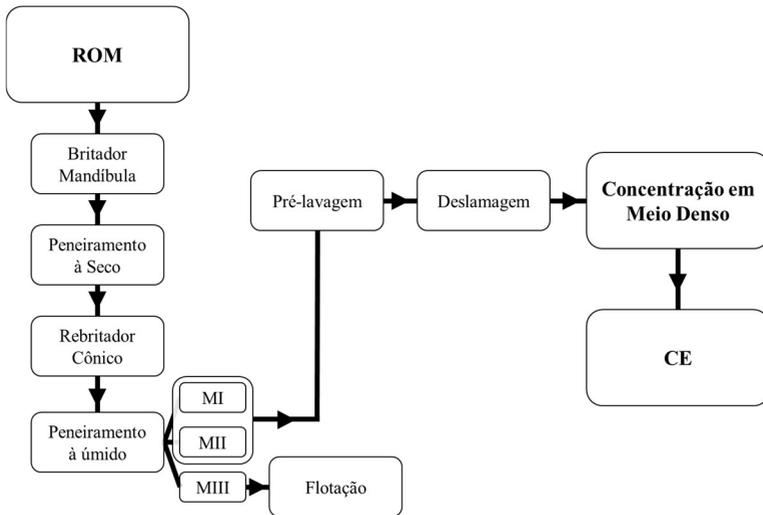
Figura 8 - Fotografias da (a) mina da Cachoeira operada CBL em lavra subterrânea de onde é extraído o (b) pegmatito contendo o mineral espodumênio- $\alpha$ .



### 2.2.1. Obtenção do Concentrado de Espodumênio em Meio Denso

A primeira etapa de beneficiamento do pegmatito bruto consiste na concentração do espodumênio por separação em meio denso. Como resumido no fluxograma da Figura 9, uma vez no pátio de estocagem, o ROM é levado ao moedor de mandíbula para a primeira cominuição. Em seguida, o mineral passa por peneiramento a úmido e é classificado em três granulometrias MI ( $\frac{1}{4}$  e  $\frac{3}{4}$  polegadas) MII ( $\frac{1}{4}$  polegadas e 0,8 mm) e MIII (<0,8 mm). O material MIII é separado para flotação, processo ainda não operante na planta da CBL. O MI e MII passam para o beneficiamento em meio denso, que consiste na pré-lavagem, deslamagem e concentração em meio denso que utiliza o ferrosilício (densidade:  $6,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ) suspenso em água. Ao fim desta etapa o concentrado de espodumênio (CE) é obtido. O CE produzido pela CBL contém cerca de 5% de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Uma parcela do CE é vendida diretamente para indústria, mas a maior parte segue para novas etapas de beneficiamento ácido e alcalino para a obtenção de carbonato e hidróxido de lítio respectivamente. <sup>[7-16-59]</sup>

Figura 9 - Fluxograma do beneficiamento do ROM obtenção do CE por separação em Meio Denso.



### 2.2.2. Aplicação dos produtos de lítio

O CETEM <sup>[17]</sup> divide as aplicações comerciais do lítio em aplicações químicas e aplicações técnicas quando é usado diretamente como minério concentrado. Já o DNPM considera aplicações prioritárias as aplicações para fusão nuclear e baterias de íons de lítio. Outras aplicações são consideradas secundárias (Figura 10).

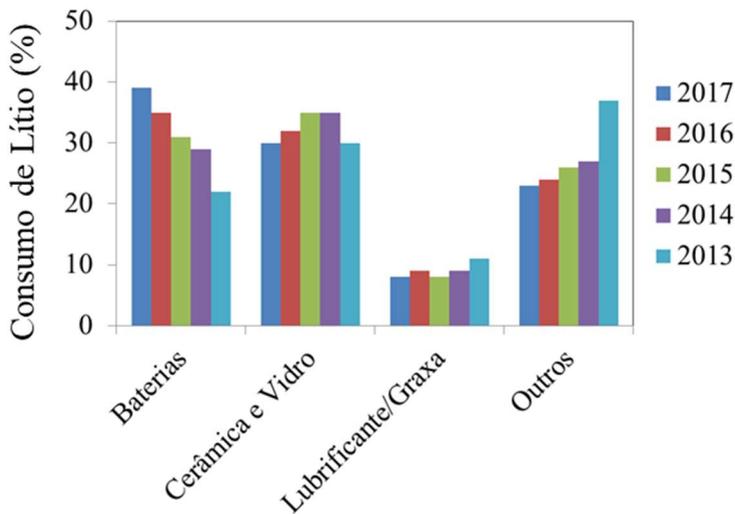
Figura 10 - Uso dos produtos de lítio na indústria. Aplicações químicas estão representadas em azul, e as aplicações técnicas estão em verde. [17]



A “febre do lítio” [9] é movida principalmente pelo uso em baterias para mover os carros híbridos e elétricos. De acordo com o órgão norte americano de recursos minerais, USGS [60] o consumo de lítio pelo setor

de baterias cresceu 17% em 5 anos (Figura 11). O setor de baterias ultrapassou o principal consumidor de lítio, a indústria de vidros e cerâmica, que hoje ocupa o 2º lugar da escala de consumo e é responsável por 30% do consumo mundial.

Figura 11 - Usos do lítio na indústria mundial. [61-65]



O cenário do mercado brasileiro de lítio é bem diferente, o consumo quase exclusivo do setor de graxas / lubrificantes deixa os produtos de lítio mais suscetíveis a oscilações sazonais do mercado. Em 2014, apesar do aumento em 6,7 % na produção de concentrados, a oferta não se traduziu em maior utilização destes na cadeia industrial. O consumo aparente de compostos químicos de lítio caiu 5,8%. Segundo o sumário mineral [16] do Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM, além da baixa diversidade de consumidores, o país produz produtos apropriados apenas para usos convencionais, não aproveitando o forte crescimento da indústria de baterias.

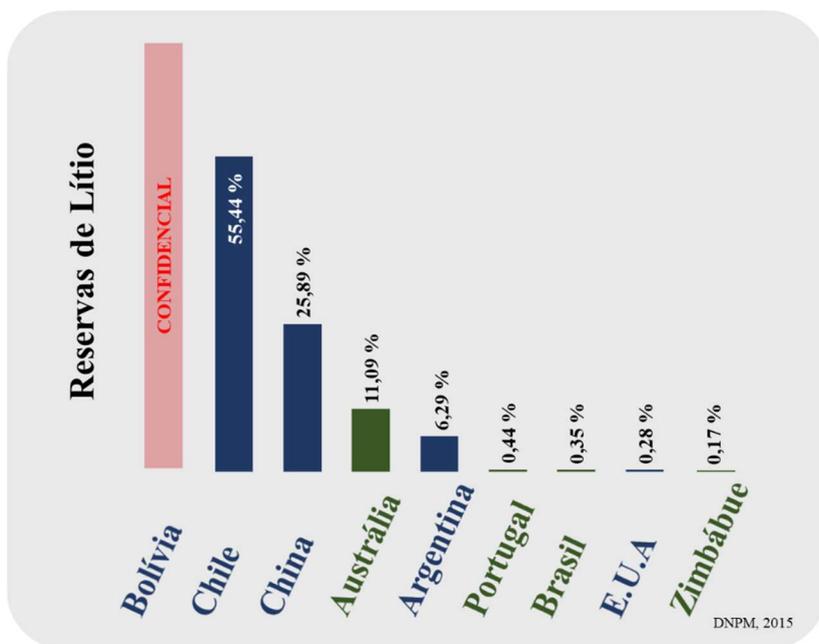
### 2.2.3. Lítio – Material estratégico

O caráter estratégico do lítio vem da importância geopolítica dos detentores de reservas deste material no setor. O lítio deve ter importância semelhante ao petróleo nos próximos 10-20 anos [7-11], impulsionado pelo

desenvolvimento dos carros elétricos. Além das baterias, há o interesse dos setores bélico e energético nas aplicações nucleares do lítio, O controle da fusão nuclear, mais eficiente que a fissão nuclear das usinas atuais, teria potencial para produzir energia limpa e ilimitada [12].

A maioria dos países que possuem reservas (Figura 12) têm regulamentações para proteger a governança das jazidas e controlar o uso dos compostos de lítio. A Bolívia, potencialmente a maior detentora de lítio, não divulga dados da sua reserva [16]. O governo norte americano mantém em sigilo os dados de produção do país, isso porque, além da reserva interna, uma única empresa americana controla uma mineradora chilena e 49% da maior mineradora australiana. [60] O Chile, em janeiro de 2016 lançou novas diretrizes para conceder maior controle às estatais na exploração do lítio. [66]

Figura 12 - Gráfico representando as reservas de lítio no mundo. A Bolívia é supostamente a maior detentora de reservas de lítio, extraído dos evaporitos do salar de Uyuni. Austrália, Portugal, Brasil e o Zimbábue extraem o lítio de fontes minerais, como o Espodumênio.



O Brasil, já previa a importância estratégica do lítio há mais de 40 anos, desde 1974 com o objetivo de proteger a reserva nacional da especulação estrangeira e garantir a soberania sobre esse recurso estratégico, o país tem leis que controlam em regime de anuência toda a cadeia produtiva do lítio. Em vigor até, pelo menos, 31 de dezembro de 2020. O Decreto nº 5.473, de 21 de junho de 2005, aprovado pela Secretaria de Assuntos Estratégicos da Presidência da República confere à CNEN o controle de todas as atividades de industrialização, importação e exportação de minerais e minérios de lítio, de produtos químicos orgânicos e inorgânicos, inclusive suas composições, fabricados à base de lítio, de lítio metálico e das ligas de lítio e de seus derivados [14]

O decreto prevê também que a CNEN deve acompanhar a evolução e o desenvolvimento tecnológico do processo industrial das empresas do setor de lítio e propor medidas de incentivo ao desenvolvimento e à consolidação do domínio tecnológico e industrial do setor.

Embora a ABDI (Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial) afirme que a ideia é posicionar o país como grande *player* da cadeia de lítio para os mercados doméstico e externo, viabilizando a implantação, desde a produção de matérias primas até a fabricação dos produtos finais [15]. O país produz produtos apropriados apenas para usos convencionais. O carbonato nacional não tem grau eletroquímico necessário para aplicação na fabricação de baterias e devido à alta pureza necessária para aplicações nucleares, também não existe hipótese do hidróxido de lítio comercial que é utilizado em graxas e lubrificantes ter seu uso redirecionado à indústria de armas atômicas, nem mesmo como aditivo de refrigeração de reatores nucleares.

O regime de anuência da CNEN foi criado com o objetivo de fortalecer a indústria brasileira, porém na prática gera entraves para o desenvolvimento industrial. O setor de graxa e lubrificante, responsável por 90% do consumo dos produtos de lítio, não está satisfeito com o fornecimento nacional e as restrições às importações impossibilitam o posicionamento do setor como competidor internacional. Segundo os produtores de graxas [15] a CBL pratica preços em torno de 50% mais altos que o produto importado e na prática, a CNEN tem liberado a quantidade máxima de 30 kg por ano de hidróxido importado por empresa.

Desde 2010 o CETEM expressa dúvida sobre a eficácia do regime de anuência da CNEN para o desenvolvimento industrial [17]. Sete anos depois, as perguntas continuam sendo pertinentes. Visando o desenvolvimento de uma cadeia produtiva forte, torna-se importante que a criação de *know-how* na fabricação de baterias e nas aplicações

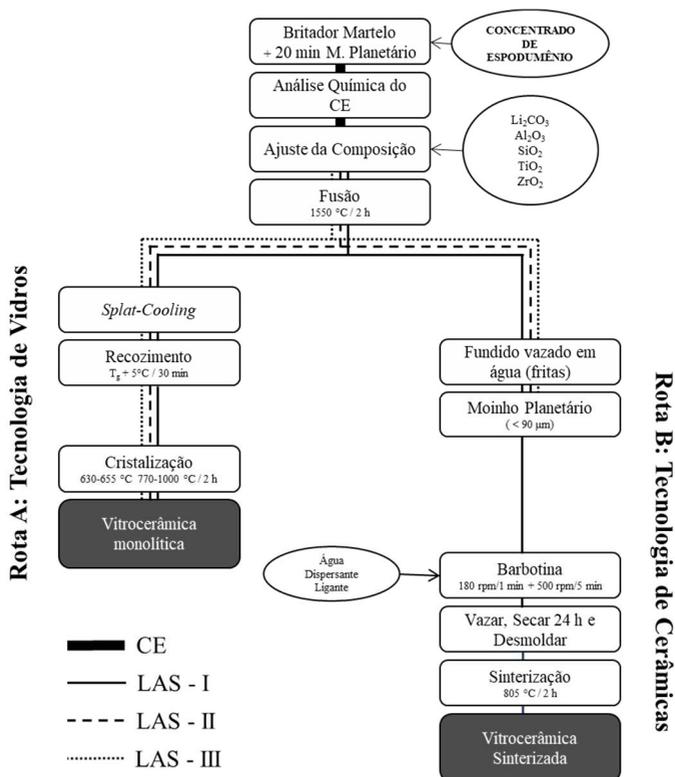
nucleares do lítio, aproveitando o máximo potencial deste material estratégico, tão importante quanto a diversificação dos ramos em aplicações secundárias do lítio, como a indústria de cerâmica e vidro, que no panorama mundial ainda representam uma fatia significativa do mercado. A reserva de mercado do lítio produzido no Brasil gera um comodismo do setor fornecedor de matéria-prima. Sem concorrência externa os produtos continuam sendo vendidos mesmo com qualidade baixa e a preços fora da realidade internacional, acarretando a perda significativa de competitividade das indústrias de transformação que consomem os produtos de lítio.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta dissertação, vitrocerâmicas do sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  foram obtidas a partir do concentrado de espodumênio, utilizado como principal matéria-prima portadora de lítio e fonte simultânea de sílica e alumina. O fluxograma apresentado na Figura 13 resume a metodologia apresentada neste capítulo. Três formulações teóricas de interesse foram definidas e as composições ajustadas a partir da análise química do lote do concentrado de espodumênio foram denominadas de LAS-I, LAS-II, LAS-III. As vitrocerâmicas foram processadas por 2 rotas diferentes, seguindo linhas tecnológicas de fabricação da indústria de vidros (rota A) e da indústria cerâmica (rota B), através das quais vitrocerâmicas monolíticas e sinterizadas foram obtidas.

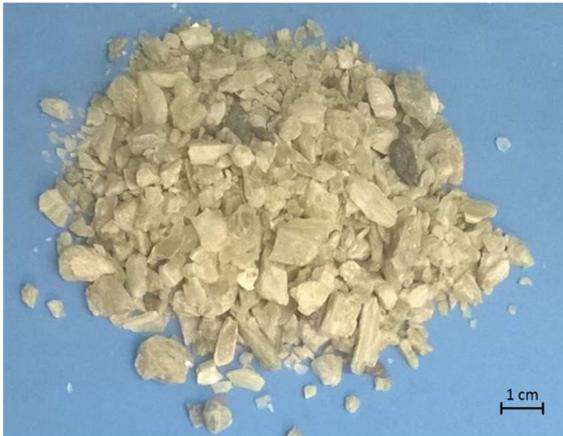
Figura 13 - Fluxograma II pelas rotas A (monolítica) e B (sinterizada) seguidos na obtenção das vitrocerâmicas denominadas LAS-I, LAS-II e LAS-III.



### 3.1. CONCENTRADO DE ESPODUMÊNIO

O concentrado de espodumênio foi fornecido pela Companhia Brasileira de Lítio (CBL). O CE no estado de fornecimento é mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Fotografia de amostra do CE no estado de fornecimento.



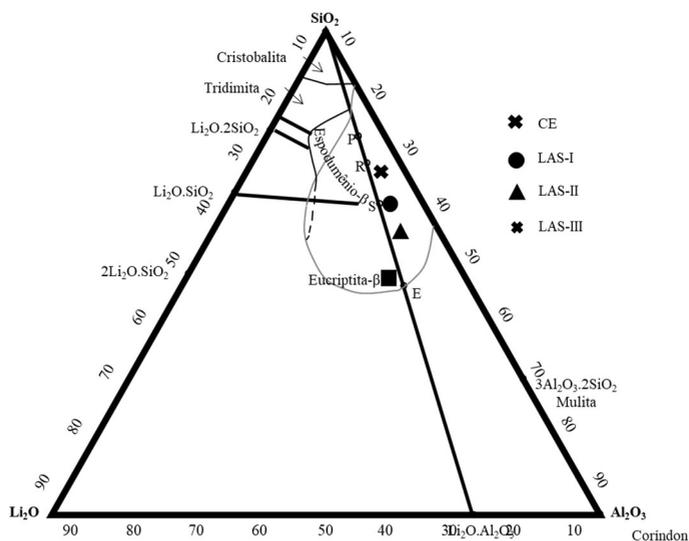
### 3.2. AJUSTE DA COMPOSIÇÃO

As cargas de óxidos para a formulação das vitrocerâmicas foram calculadas para ajustar a composição do CE. No diagrama do sistema ternário as composições estão localizadas dentro da região de formação de vidro e sobre a linha de isocomposição, onde a proporção molar de lítia e alumina é constante ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ). A posição teórica das composições LAS-I, LAS-II e LAS-III estão indicadas na Figura 15 e correspondem respectivamente à composição estequiométrica do espodumênio- $\beta$  ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ), uma composição intermediária, que pertence à região onde há formação de solução sólida de quartzo- $\beta$  ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) e à composição estequiométrica da eucripitita- $\beta$  ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

As composições foram escolhidas em região próximas à estequiometria dos cristais onde as características são conhecidas, a fim de verificar o efeito dos óxidos residuais do CE na formação da estrutura cristalina resultante das vitrocerâmicas produzidas.

O ajuste da composição foi pensado de forma que as vitrocerâmicas estudadas fossem, até certo grau, independentes da composição variável do lote fornecido de CE. Seguindo uma lógica tecnológica semelhante à utilizada, por exemplo, na indústria de transformação de ferro fundido, onde, a partir da análise química do minério de ferro, é realizado o ajuste da composição para a fabricação de diferentes estruturas de interesse, como ferro fundido cinzento ou nodular.

Figura 15 - Diagrama de fases do sistema ternário LAS e a localização das composições LAS-I ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) ●, LAS-II ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) ▲ e LAS-III ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) ■. [Adaptado de 55]



Agentes de nucleação também foram adicionados às matérias-primas das composições formuladas. 4% em massa, da combinação dos óxidos de titânio e zircônio na razão molar de 1:2 foi utilizada. As matérias-primas utilizadas para a produção dos precursores vitrocerâmicos (vidros) são apresentados da Tabela 2 e a fórmula teórica na Tabela 3.

As matérias-primas e aditivos utilizados para a produção das vitrocerâmicas sinterizadas, obtidas por colagem de barbotina são apresentados na Tabela 4. A barbotina foi preparada a partir do pó de vítreo LAS-I em meio aquoso.

Tabela 2 – Matérias-primas utilizadas na composição das vitrocerâmicas LAS-I, LAS-II e LAS-III.

<b>Formulação das Vitrocerâmicas</b>				
<b>Matérias-Primas</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>LAS-I</b>	<b>LAS-II</b>	<b>LAS-III</b>
			<b>(% em massa)</b>	
Concentrado de Espodumênio (C.E.)	CBL	76,8	72,00	67,2
Carbonato de Lítio	Synth	8,06 (4,8*)	10,48 (6,24*)	14,51 (8,64*)
Óxido de Alumínio	Vetec	6,72	14,4	20,16
Óxido de Silício	Sigma-Aldrich	7,68	3,36	0,00
Óxido de Titânio	Vetec	2,25	2,25	2,25
Óxido de Zircônio	Sigma-Aldrich	1,75	1,75	1,75

\* % em massa de Li<sub>2</sub>O contido no carbonato de lítio (LiCO<sub>3</sub>)

Tabela 3 - Formulação teórica das vitrocerâmicas LAS-I, LAS-II e LAS-III.

<b>Formulação Teórica das Vitrocerâmicas (% molar)</b>	
LAS-I	$65,30\text{SiO}_2 \cdot 16,33\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 16,33\text{Li}_2\text{O} \cdot 1,36\text{TiO}_2 \cdot 0,68\text{ZrO}_2$
LAS-II	$58,54\text{SiO}_2 \cdot 19,51\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19,51\text{Li}_2\text{O} \cdot 1,63\text{TiO}_2 \cdot 0,81\text{ZrO}_2$
LAS-III	$48,49\text{SiO}_2 \cdot 24,24\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24,24\text{Li}_2\text{O} \cdot 2,02\text{TiO}_2 \cdot 1,01\text{ZrO}_2$

Tabela 4 - Matérias-primas e aditivos utilizados para a produção de vitrocerâmica sinterizada (LAS-I), após otimização das propriedades reológicas.

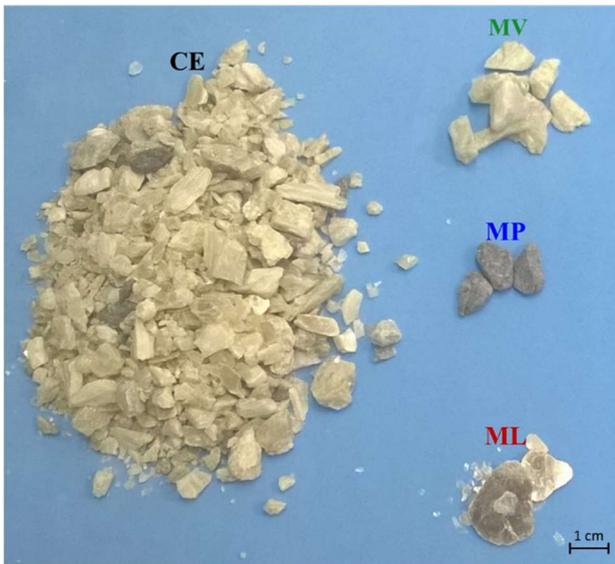
<b>Barbotina</b>			
<b>Material</b>	<b>Descrição</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>(% em volume)</b>
Fritas LAS-I			40
Água Destilada	Destilador Distiller	Cristofóli	57,5
Dispersante	Dolapix® CE64-Ácido Carboxílico	Z&S	2
Ligante	Mowilith® LDM6138-Emulsão de Látex Estireno-Acrílico	Clariant	0,5

### 3.3. PREPARAÇÃO DO CE COMO MATÉRIA-PRIMA PARA VITROCERÂMICAS

O CE foi utilizado para compor as vitrocerâmicas formuladas sem etapas adicionais de beneficiamento. Todavia, com o objetivo de caracterizar o minério e identificar as fases residuais (provenientes do processo de concentração em meio denso, realizado pela CBL) amostras das três frações visualmente distintas que compunham o CE foram separadas manualmente.

Na Figura 16 é possível perceber as três frações separadas para caracterização denominadas de ML (fração com clivagem laminar) MP (fração cinza) e MV (fração com tonalidade esverdeada).

Figura 16 – Fotografia mostrando o concentrado de espodumênio e três frações constituintes do CE manualmente separadas para caracterização MV, MP e ML.



As caracterizações das amostras de CE e das suas frações ML, MP e MV foram realizadas por meio de análise de imagens obtidas em MEV/EDS (JEOL JSN 6390 LD). A densidade real foi obtida por picnometria de gás He (Quantachrome, 1200E). A análise da estrutura dos materiais foi realizada por difratometria de raios-X (Philips, X'Pert) utilizando filtro-Ni e radiação  $K\alpha$ -Cu (1.5418 Å) à 40 kV e 30 mA. A

varredura foi realizada a  $0,02 \text{ }^\circ\text{s}^{-1}$  para  $2\theta$  entre  $5\text{-}75 \text{ }^\circ$ . A identificação das fases cristalinas foi realizada com o auxílio do banco de dados para minerais RRUFF. A composição química foi determinada por fluorescência de raios-X (Philips, PW 2400) e espectroscopia de absorção atômica (Unican, 969), para a determinação do teor de lítio.

Após a caracterização do CE, os parâmetros de moagem foram determinados a fim de aumentar eficiência do tempo de fusão das matérias-primas. Alíquotas do pó obtido após moagem em britador de martelo (SERVITECH, 01058) e após ciclos de 10 min de moagem em moinho planetário (SERVITECH, CT242) foram analisadas por espalhamento dinâmico de luz (MALVERN, 3000).

A necessidade de adição de agente nucleante foi avaliada por análise da entalpia de cristalização, calculada pela integral do pico exotérmico característico da cristalização da curva de calorimetria exploratória diferencial (TA, SDTQ600) para uma amostra do CE fundido puro em forma monolítica e em pó ( $<90 \text{ }\mu\text{m}$ ) e do CE acrescido de 4 % em massa de titânia ( $\text{TiO}_2$ ) e zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) em proporção molar de 1:2 na forma monolítica. Uma grande quantidade de trabalhos avalia o uso e a eficiência de diferentes agentes nucleantes para as vitrocerâmicas do sistema  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [67-73]. Para este sistema, a titânia produz bons resultados e é considerada um agente nucleante ainda mais eficiente quando combinada com zircônia na razão molar 1:2 [73].

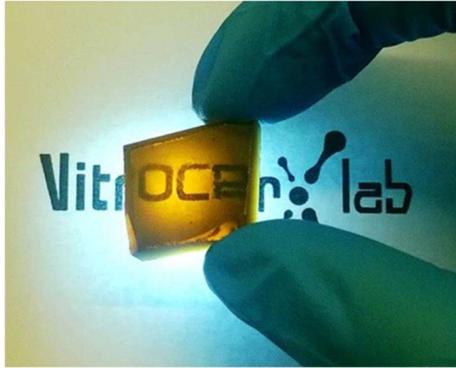
### 3.4. ROTA A: VITROCERÂMICAS MONOLÓTICAS

As matérias-primas das composições LAS-I, LAS-II e LAS-III formuladas (conforme apresentadas na Tabela 2) foram misturadas e homogeneizadas em moinho gira jarro (CIENLAB, CE-500/D) por 2 h.

As misturas preparadas foram fundidas em cadinho de platina (100 mL) em forno mufla tipo elevador (JUNG LF 0917) a  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  com patamar de 2 h.

Os fundidos foram resfriados e prensados entre duas placas de aço, técnica conhecida pelo nome em inglês, *splat-cooling*. Desta forma, foram obtidos os precursores vitrocerâmicos monolíticos, como o apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Fotografia do precursor vitrocerâmico monolítico de composição LAS-I conformado por *splat-cooling*.



A composição química dos vidros LAS-I, LAS-II e LAS-III foi determinada por fluorescência de raios-X (Philips, PW 2400) combinada com espectroscopia de absorção atômica (Unican, 969), devido ao teor de lítio.

Para verificar o caráter amorfo dos vidros produzidos, análises de difração de raios-X (Philips X'Pert) foram realizadas nas amostras em pó. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi determinada pela mudança de inclinação da reta de expansão térmica analisada por dilatometria de contato (Netzsch, DIL 402-C) em corpos de prova monolíticos de dimensões nominais ( $20 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ ) e a temperatura de amolecimento ( $T_S$ ) foi determinada pela inversão abrupta da expansão, provocada pela penetração da haste na amostra, a  $T_S$  é, por tanto, a temperatura final do ensaio que foi realizado a  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  em atmosfera de ar sintético. Através do mesmo ensaio também foi determinado o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) para temperaturas até  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  e comparado com o  $\alpha$  teórico, calculado pelo coeficiente de Appen, apresentado na equação 1<sup>[74]</sup>.

$$\alpha_T 10^{-7} = \frac{\sum \alpha_i a_i}{100} \quad (1)$$

Onde o coeficiente de expansão térmica do vidro ( $\alpha_T$ ) é o somatório dos coeficientes de cada óxido constituinte ( $\alpha_i$ ) multiplicado pela sua respectiva fração molar ( $a_i$ ) na composição formulada, dividido por 100.

Para o cálculo da curva de viscosidade dos vidros LAS-I, LAS-II e LAS-III (precursores vitrocerâmicos) além da  $T_g$  e  $T_s$ , a temperatura de amolecimento, a temperatura de fusão,  $T_m$  foi determinada por microscopia de aquecimento (Expert System Solution, Misura ODHT) a  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera natural. A curva foi obtida pelo modelo Vogel-Fulcher-Tamman, apresentado nas equações 2, 3, 4 e 5.

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (2)$$

$$T_0 = \frac{T_1 \log \eta_1 - T_3 \log \eta_3 + (T_2 \log \eta_2 - T_1 \log \eta_1) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}{\log \eta_1 - \log \eta_3 - (\log \eta_1 - \log \eta_2) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}} \quad (3)$$

$$A = \frac{T_2 \log \eta_2 - T_1 \log \eta_1 + (\log \eta_1 - \log \eta_2) T_0}{T_2 - T_1} \quad (4)$$

$$B = (T_1 - T_0)(\log \eta_1 - A) \quad (5)$$

Onde  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  são respectivamente  $T_g$ ,  $T_s$  e  $T_m$  e suas respectivas viscosidades ( $\eta_1=12\text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\eta_2=9,25\text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $\eta_3=1\text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Para avaliar a nucleação, amostras monolíticas ( $\sim 20\text{ mg}$ ) previamente tratadas por 2 h em temperaturas ( $T_N$ ) entre a  $T_g$  e a  $T_p$  em forno mufla (EDG, F1800) foram submetidas a calorimetria diferencial de varredura (TA, SDT Q600) realizada sob aquecimento de  $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em fluxo de ar sintético. Assume-se que a tendência da concentração de núcleos é a mesma do inverso da temperatura de cristalização em função da temperatura de tratamento ( $T_N$ )<sup>[45]</sup>.

Curvas de calorimetria diferencial de varredura também foram realizadas em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) para amostras monolíticas sem tratamento prévio ( $\sim 20\text{ mg}$ ) para o cálculo do expoente de Avrami ( $n$ ). O modelo pode ser usado para quantificar a cinética de cristalização e traz informações sobre a natureza do processo de cristalização, incluindo nucleação e crescimento de cristal<sup>[76]</sup>. Embora o modelo original tenha sido formulado para mudanças de fase em condições isotérmicas, várias modificações foram propostas para descrever cristalização por métodos não isotérmicos<sup>[77]</sup>. Este trabalho utilizou a modificação proposta por Jeziorny<sup>[78]</sup>.

Segundo o modelo de Avrami, o grau de conversão de fase, no caso cristalização, em condições isotérmicas é descrito pela equação (6), onde a velocidade de cristalização  $x(t)$  é modelada pelos parâmetros  $n$  e  $k$  são o expoente e a constante de Avrami respectivamente.  $n$  é obtido pelo coeficiente angular e  $k$  pelo intercepto da reta da equação (7).

$$x(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad (6)$$

$$\ln[-\ln(1 - x(t))] = \ln k + n \ln t \quad (7)$$

Na modificação proposta por Jeziorny para métodos não isotérmicos, o parâmetro  $k$  é substituído por  $k'$  que leva em consideração a taxa de aquecimento ( $\Phi$ ).

$$\ln k' = \frac{\ln k}{\Phi} \quad (8)$$

O grau de cristalização foi determinado a partir das curvas de DSC em diferentes taxas de aquecimento, seguindo a equação (9), onde  $dH/dT$  é a entalpia de cristalização em uma temperatura infinitesimal  $T$  e entre  $T_0$  e  $T_\infty$ , temperaturas inicial e final do evento, respectivamente.

$$x(T) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT} \quad (9)$$

Para determinar a velocidade de cristalização, o tempo de reação  $t$  é dado pela equação (10)

$$t = \frac{T - T_0}{\Phi} \quad (10)$$

Os valores típicos do expoente de Avrami são descritos na Tabela 5. [79]

Tabela 5 - Valores típicos do expoente de Avrami ( $n$ ) para descrever a nucleação e o crescimento de cristal em um material vitrocerâmico. [79]

<b>Expoente de Avrami</b>		
<b>n</b>	<b>Nucleação</b>	<b>Crescimento de Cristal</b>
1	Heterogênea de superfície	1-Dimensão *da superfície para o centro
2	Heterogênea de volume	1-Dimensão
3	Heterogênea de volume	2-Dimensões
4	Homogênea de volume	3-Dimensões

Além do expoente de Avrami, a energia de ativação  $E_a$  foi calculada pelo método de Kissinger pela equação (11) [80].

$$\ln \frac{T_p^2}{\Phi} = \frac{E_a}{RT_p} + C1 \quad (11)$$

Onde  $T_p$  é a temperatura característica de cristalização,  $R$  a constante universal dos gases e  $C1$  é uma constante determinada pelo intercepto da função linear.

Baseados nos resultados obtidos, as vitrocerâmicas foram tratadas conforme os ciclos térmicos realizados em forno mufla (EDG, F1800), conforme indicados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros dos tratamentos térmicos de cristalização realizados para a obtenção de vitrocerâmicas monolíticas.

<b>Vitroceraâmica</b>	<b>Temperatura</b>		<b>Taxa de Aquecimento</b>	<b>Patamar</b>
	<b>(°C)</b>		<b>(°C.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>(h)</b>
LAS-I	655	825	10	2
LAS-I	655	890	10	2
LAS-I	655	1000	10	2
LAS-II	645	805	10	2
LAS-II	655	870	10	2
LAS-II	645	1000	10	2
LAS-III	575	770	10	2
LAS-III	575	840	10	2

A aparência das vitrocerâmicas tratadas em diferentes temperaturas foi registrada em estereoscópio óptico (Opton, IS130) e a microestrutura foi observada em microscópio óptico de luz polarizada (Leica, DM4000M) com aumento de 100 vezes, na superfície livre de amostras sem ataque. As fases cristalinas foram determinadas por difratometria de raios-X (Philips, X'Pert) com o auxílio do banco de dados para estruturas inorgânicas ICSD.

### 3.5. ROTA B: VITROCERÂMICAS SINTERIZADAS

Para a rota B, os fundidos das composições LAS-I, LAS-II e LAS-III foram preparados nas mesmas condições apresentadas na rota A, no

entanto, foram resfriados em água para obtenção de fritas, com as observadas na fotografia da Figura 18.

Figura 18 - Fotografia do precursor vitrocerâmico da composição LAS-I na forma de fritas.



Subseqüentemente, as fritas foram moídas em moinho de bolas planetário e o pó vítreo passante em peneira mesh 170 (90  $\mu\text{m}$ ) foi utilizado para as caracterizações apresentadas a seguir.

Pelo carácter concorrente dos processos de sinterização/cristalização o potencial de sinterização das composições LAS-I, LAS-II e LAS-III foi estimado para determinar a melhor composição para ser trabalhada pela rota B.

Silva <sup>[81]</sup> propõe um parâmetro de sinterabilidade ( $S_c$ ) para prever a independência cinética dos processos de densificação e cristalização dos sistemas vitrocerâmicos apresentado na equação 12.

$$S_c = T_X - T_{MS} \quad (12)$$

Onde,  $T_X$  é a temperatura inicial de cristalização determinada na base do pico exotérmico característico de cristalização das curvas de fluxo de calor realizadas com taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  em fluxo de ar sintético de 100  $\text{mL}.\text{s}^{-1}$  (TA, SDT Q6000).  $T_{MS}$  é a temperatura final de densificação obtida por microscopia de aquecimento a 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  em atmosfera ambiente.

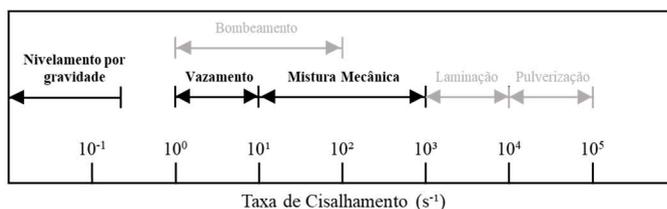
Quando maior for a independência cinética dos dois processos maior será  $S_c$ . Quando  $S_c$  é negativo significa que a cristalização ocorre

de forma concorrente, reduzindo o potencial de sinterização do sistema [18].

Após a seleção da composição que permitia o maior potencial de sinterização, foi realizado um estudo de otimização das propriedades reológicas para composição da barbotina para conformação por colagem de barbotina.

A estabilidade do pó vítreo em meio aquoso foi analisada por potencial zeta (ParticleMetric, Stabino nano-flex) com titulação de pH. As curvas de fluxo foram realizadas em viscosímetro rotacional (ThermoFische, Viscozer) para taxas de cisalhamento variando de 0-1000  $s^{-1}$ . A faixa foi escolhida por estar dentro da faixa das taxas de cisalhamento típicas do processamento por colagem de barbotina (Figura 19) [82], onde a barbotina passará pelos processos de mistura mecânica, vazamento será nivelada por gravidade.

Figura 19 – Diagrama das taxas de cisalhamento de etapas processamento cerâmico, em destaque, as etapas da colagem de barbotina. [Adaptado de 82]



Inicialmente, a quantidade em volume de dispersante foi estabelecida em suspensão aquosa com 40 % em volume de sólido. Posteriormente, o volume de sólidos foi otimizado, já com a adição de dispersante.

Com o objetivo de melhorar a resistência a verde das peças, a adição de um ligante polimérico também foi avaliada.

Após otimização das propriedades reológicas, a mistura (composição descrita na Tabela 4) foi homogeneizada em misturador mecânico a 80 rpm por 1 min seguido de 5 min a 500 rpm em moinho planetário de alta energia. A barbotina obtida foi vazada em molde de base absorvente de gesso e paredes de silicone, flexíveis para facilitar a desmoldagem. Após a secagem, a densidade aparente de oito corpos de prova a verde foi medida pela razão de massa e volume da geometria, a densidade relativa e porosidade aparente foi calculada em relação à densidade real do pó vítreo obtida por picnometria de gás He

(Quantachrome, 1200E). A Figura 20 mostra a produção das peças por colagem de barbotina.

Figura 20 - Fotografia mostrando moldes com base absorvente de gesso e paredes de silicone e corpos de prova desmoldados após secagem.



As vitrocerâmicas foram tratadas em forno mufla (EDG, F1800) conforme tratamento térmico indicado na Tabela 7.

Tabela 7 - Ciclo térmico de densificação e cristalização vitrocerâmicas sinterizadas

Vitroc <span>er</span> âmica	Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C.min <sup>-1</sup> )	Patamar (h)
LAS-I	805	10	2

As densidades e porosidade relativa das vitrocerâmicas após sinterização também foram determinadas.

### 3.6. CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO

As vitrocerâmicas obtidas pela rota A (monolíticas) e pela rota (B) foram analisadas por dilatometria de contato (Netzsch, DIL 402-C) a 10 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético para a determinação do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ).

A teoria unificada para choque térmico de Hasselman <sup>[83]</sup> propõe parâmetros R para prever o comportamento da resistência ao dano por choque térmico de material frágil. Os parâmetros R, R' e R'' determinam a resistência ao início de trinca de um material submetido a diferentes condições de tensão térmica. Os parâmetros R''' e R'''' expressam a

resistência à propagação do dano causado por choque térmico. Para exemplificar a influência do  $\alpha$  no comportamento ao choque térmico do material neste trabalho, o foco será dado para os parâmetros R e R'''. Na equação 13, o parâmetro R prevê a máxima variação de temperatura admissível para caso de mudança brusca de temperatura na superfície antes do início de trinca. Após o dano, o parâmetro R''', determina, de acordo com a equação 14, a mínima energia elástica da fratura para propagação da trinca.

$$R = \frac{\sigma_f(1 - \nu)}{\alpha E} \quad (13)$$

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2 (1 - \nu)} \quad (14)$$

Onde E é o módulo de elasticidade,  $\sigma_f$  a tensão de fratura e  $\nu$  é o coeficiente de Poisson. Analisando as equações 13 e 14 pode-se observar a inversão da influência do E e da  $\sigma_f$  para o comportamento do material submetido ao choque térmico anterior ao início da trinca e o comportamento de propagação da trinca. Portanto, modelar o comportamento ao choque térmico aumentando ou diminuindo o E ou a  $\sigma_f$  terá efeitos deletérios no comportamento ao choque térmico, seja na diferença de temperatura suportada pelo material antes do início da trinca ou no risco aumentado de uma falha rápida catastrófica. O coeficiente de expansão térmica,  $\alpha$ , por outro lado, não tem influência na energia mínima para propagação da trinca. Quanto mais próximo de zero for o valor de  $\alpha$ , maior será a resistência à variação abrupta de temperatura. Por isso, este parâmetro foi escolhido para determinar a potencialidade das vitrocerâmicas obtidas para resistir ao choque térmico.

Além disso, para uma avaliação prática da resistência ao choque térmico, três amostras da vitrocerâmica LAS-I sinterizada com dimensões nominais (30x8x3 mm<sup>3</sup>) foram submetidas a 20 ciclos de choque térmico seguindo procedimento semelhante aos descritos pelas normas ABNT NBR ISO 718:2008 e ABNT NBR 13202:2015 [84-85] para resistência ao choque térmico de vidraria de laboratório e materiais refratários respectivamente.

O módulo de elasticidade das peças foi medido (20 vezes, a cada 5 ciclos) pelo método não destrutivo de excitação por impulso (ATCP, Sonelastic). Este procedimento foi utilizado para avaliar o dano ao choque térmico pela degradação do módulo de elasticidade em caso de não haver dano visível nas peças submetidas à choque térmico.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

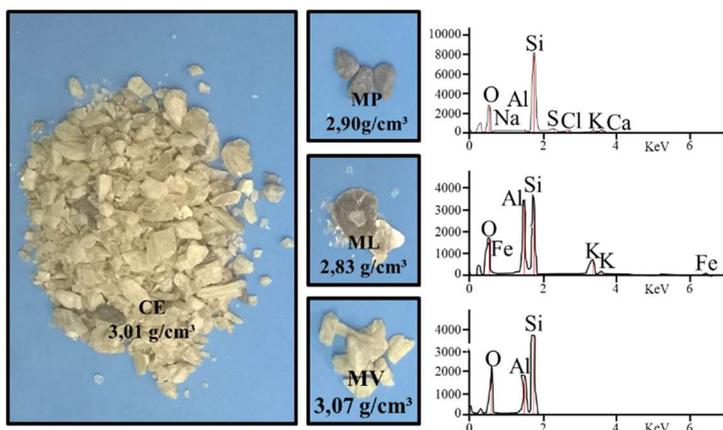
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos e a discussão destes. A caracterização do concentrado de espodumênio e a avaliação dos parâmetros para preparação do minério como matéria-prima para produção de vitrocerâmicas são apresentadas, assim como, o estudo dos parâmetros e caracterização dos materiais monolíticos e sinterizados obtidos respectivamente pela rota A (tecnológica da indústria de vidros) e rota B (tecnologia cerâmica). Finalmente as vitrocerâmicas obtidas por ambas as rotas são caracterizadas quanto à resistência ao choque térmico.

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO DE ESPODUMÊNIO

O CE foi utilizado como recebido na formulação das vitrocerâmicas, porém amostras das três frações visualmente diferentes que constituem o CE foram analisadas separadamente a fim de caracterizar de forma mais detalhada a composição mineralógica do CE.

Na Figura 21, o CE e as frações presentes (ML, MV e MP) são apresentadas com as respectivas densidades reais e análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Figura 21 - Fotografias do CE ( $3,01 \text{ g cm}^{-3}$ ) no estado de fornecimento e suas frações constituintes, identificadas como MP ( $2,90 \text{ g cm}^{-3}$ ) ML ( $2,83 \text{ g cm}^{-3}$ ) MV ( $3,07 \text{ g cm}^{-3}$ ) e seus respectivos espectros de EDS.



As três frações foram separadas manualmente pela aparência visualmente distinta. Os fragmentos da fração MP apresentam tonalidade escura e fratura frágil, já a fração ML apresentou fratura lamelar/folhada, típica de micas. A fração MV tem características mais próximas ao espodumênio- $\alpha$  mineral encontrado no Brasil, como pode ser observado se comparado à Figura 8 (b) da revisão bibliográfica.

As três frações apresentam densidades próximas, com variação de  $0,24 \text{ g.cm}^{-3}$  entre elas. O CE é obtido pela CBL por separação em meio denso, portanto minerais com densidade próxima à densidade do espodumênio teórico não são efetivamente separados por este processo. Neste sentido, vale destacar que a fração MV apresenta a densidade mais próxima da densidade do espodumênio- $\alpha$  teórico ( $3,11 \text{ g.cm}^{-3}$ ) [86]. Em análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva, foi possível perceber que a fração MV também não apresenta elementos estranhos à composição teórica  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ . Já nas frações MP e ML destacam-se a presença dos óxidos de ferro e potássio respectivamente.

O CE é uma matéria-prima portadora de  $\text{Li}_2\text{O}$ . No entanto a presença de Li, devido à sua baixa massa atômica ( $6,941 \pm 0,002 \text{ u}$ ), não é detectada pela EDS. A combinação das análises de FRX e Espectroscopia de Absorção Atômica foram escolhidas para quantificar os óxidos presentes nos no CE e nas frações constituintes. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Composições químicas (% em massa) das frações constituintes MP, ML e MV e do CE no estado de fornecimento, obtidas por FRX e AAS.

<b>MP (% em massa)</b>									<b>P.F.</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	
60,86	17,59	5,69	3,77	3,14	2,32	2,31	1,15	0,73	1,63
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	<b>MnO</b>	<b>SrO</b>	<b>Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>PbO</b>	<b>ZnO</b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>BaO</b>	
0,51	0,19	0,11	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,09	
<b>ML (% em massa)</b>									<b>P.F.</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Li<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>SrO</b>	<b>BaO</b>	
47,11	35,35	9,29	1,39	1,00	0,39	0,27	0,10	<0,1	4,99
<b>Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>PbO</b>	<b>ZnO</b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>CaO</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>		
<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,05	<0,05	<0,05		
<b>MV (% em massa)</b>									<b>P.F.</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Li<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>MnO</b>	
63,76	25,96	6,50	1,25	0,81	0,51	0,21	0,08	0,07	0,71
<b>SrO</b>	<b>BaO</b>	<b>Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>PbO</b>	<b>ZnO</b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	
0,11	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,05	<0,05	

\*Continua

CE (%)									
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Li<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>MnO</b>
67,47	23,57	3,83	1,26	1,02	1,01	0,26	0,24	0,23	0,12
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>BaO</b>	<b>Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>PbO</b>	<b>ZnO</b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>SrO</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>P.F.</b>
<0,5	< 0,1	< 0,1	<0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,09	0,07	0,55

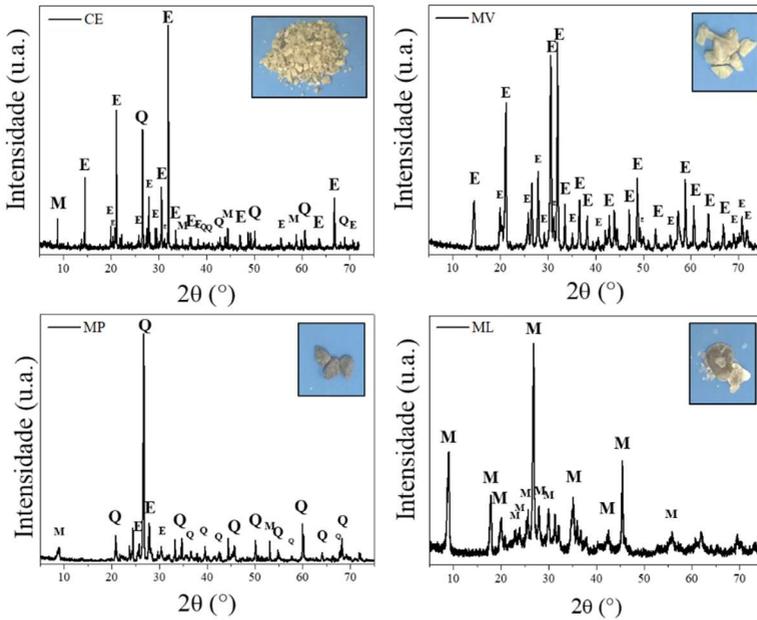
É possível perceber a contribuição da fração MP para a presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no concentrado de espodumênio, que atuará como cromóforo na vitrocerâmica. A presença do óxido de ferro na composição do vidro confere cor esverdeada, âmbar e tons de marrom ao precursor vitrocerâmico. O óxido de ferro também reduz a transmissão de radiação no infravermelho <sup>[87]</sup>, o que limitaria o uso do material em *cooktops* para cocção por infravermelho, mas não em *cooktops* para cocção por indução.

A fração ML é rica em óxido de potássio, o que pode levar a aumento do coeficiente de dilatação térmica da fase vítrea. K, assim como Na e principalmente Mg (presente em maior quantidade na fração MP) podem substituir o Li na estrutura do quartzo- $\beta$  e espodumênio- $\beta$ , o que é desejável até certa quantidade. Na fabricação do LAS comercial CorningWare® Stookey percebeu que a substituição parcial de uma certa quantidade de  $\text{Li}_2\text{O}$  por  $\text{MgO}$  eliminava o surgimento de trincas em forma de teias-de-aranha nas vitrocerâmicas de aluminossilicato de  $\text{Li}_2\text{O}$  pois aumentava a diferença de temperatura entre a nucleação e a cristalização e reduzia a viscosidade do vidro durante a cristalização <sup>[88]</sup>.

A fração MV é a responsável pelo conteúdo de lítio no CE. A composição é similar à composição teórica do minério de espodumênio (8,03 %  $\text{Li}_2\text{O}$ , 27,40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 64,58 %  $\text{SiO}_2$ ) <sup>[86]</sup>.

A análise da estrutura cristalina do CE e as fases constituintes por DRX (Figura 22) em conjunto com as caracterizações anteriormente apresentadas, permitiu a identificação da origem mineralógica dos minerais do concentrado de espodumênio.

Figura 22 - Difratogramas de raios X do CE das suas frações constituintes (MV, MP, ML). Os picos característicos são identificados por: E - espodumênio (R050252.1) M - muscovita (R050080.1) e Q - quartzo (R050125.1). Cartas disponíveis na base de dados RRUFF [89].



No espectro do CE foram identificados picos referentes ao espodumênio (E - RRUFF ID: R050252.1), muscovita (M - RRUFF ID: R050080.1) e quartzo (Q - RRUFF ID: R050125.1).

A fração MV apresenta apenas picos característicos de espodumênio- $\alpha$ , corroborando com a análise de FRX/EAA e densidade.

A fração MP apresenta majoritariamente picos de quartzo, com alguns picos característicos de espodumênio e muscovita, sendo, provavelmente uma formação de quartzito.

A fração ML apresenta picos característicos de muscovita, a formação folicular observada também é característica das micas e a composição é, de fato, próxima da teórica (11,81 %  $K_2O$ , 38,36 %  $Al_2O_3$ , 45,21 %  $SiO_2$  e 4,07 %  $H_2O$ ) [90].

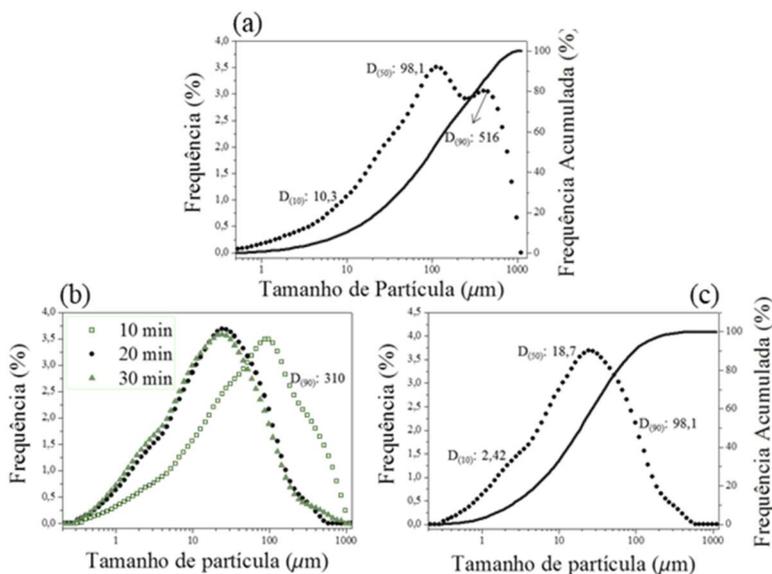
Embora neste trabalho o CE tenha sido utilizado no estado de fornecimento, pois estudar um refinamento dos métodos de concentração mineral foge do escopo desta dissertação, os resultados apresentados indicam que a obtenção de um minério de espodumênio mais puro e com

maior teor de  $\text{Li}_2\text{O}$  contido é possível, por exemplo, pela associação de técnicas de separação. As frações de quartzito e muscovita foram separadas por catação manual com sucesso. Industrialmente, métodos de separação ópticas automatizados, como os utilizados para separação de resíduos <sup>[91]</sup>, poderiam ser utilizados com o mesmo efeito.

## 4.2. PARÂMETROS DE MOAGEM DO CE

A moagem foi realizada em duas etapas, britador martelo seguido de moagem em moinho planetário de bolas, a fim de obter uma distribuição homogênea de tamanhos de partículas para melhor eficiência do tempo de fusão. A distribuição dos tamanhos de partícula após cada etapa é apresentada na Figura 23 pelos gráficos obtidos por meio de análise dinâmica de luz espalhada.

Figura 23 – Distribuição de tamanhos de partículas (a) após passagem do minério em britador martelo ( $D_{90}$ : 516  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$ : 98,1  $\mu\text{m}$ ,  $D_{10}$ : 10,3  $\mu\text{m}$ ) (b) após ciclos de 10 min em moinho planetário (c) frequência acumulada do processo otimizado: britador martelo + 20 min em moinho planetário ( $D_{90}$ : 2,42  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$ : 18,7  $\mu\text{m}$ ,  $D_{10}$ : 2,42  $\mu\text{m}$ ).



Após a primeira etapa em britador de martelos, embora o tamanho médio de partícula fosse  $<100 \mu\text{m}$ ,  $D_{50}$ :  $98,1 \mu\text{m}$ , a distribuição do tamanho de partículas era quase bimodal e 10% da amostra apresentou tamanho de partícula superior a  $516 \mu\text{m}$ .

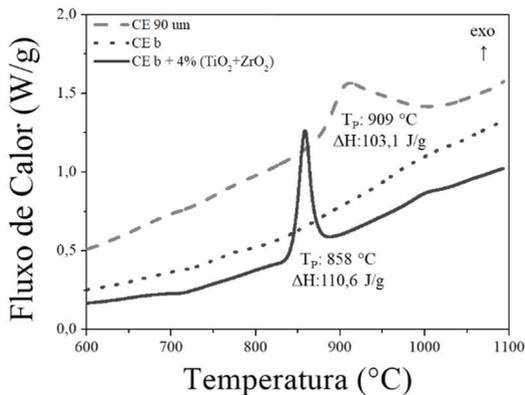
Após o primeiro ciclo de 10 min em moinho planetário uma distribuição monomodal foi obtida, 10% da amostra ainda apresentava tamanho de partícula superior a  $310 \mu\text{m}$ . A eficiência da moagem foi atingida após 20 min, com quase nenhuma modificação no perfil de distribuição após 30 min.

Após moagem em britador martelo e 20 min em moinho planetário 90% das partículas eram  $<98,1 \mu\text{m}$  com uma distribuição monomodal e tamanho médio de  $18,7 \mu\text{m}$ . Atingindo assim, uma distribuição estreita, com tamanhos de partículas  $<100 \mu\text{m}$ , ideal para o aumento da eficiência de fusão, já que materiais finos e bem misturados permitem reações mais rápidas [92].

#### 4.3. EFEITO DO AGENTE NUCLEANTE

A observação do gráfico apresentado na Figura 24 permite análise da cristalização em uma amostra do CE puro, fundido na forma monolítica (CEb) e moído (CE  $90 \mu\text{m}$ ) comparados à cristalização de uma amostra monolítica do CE fundido com a adição de 4% em massa, de agente nucleante,  $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{ZrO}_2$ .

Figura 24 – Curvas de fluxo obtidas por análise térmica exploratória efeito da adição de 4% em massa de  $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{ZrO}_2$  como agente nucleante no vidro de CE.



A adição de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  se mostrou indispensável para proporcionar a nucleação volumétrica nas vitrocerâmicas monolíticas produzidas a partir do CE. Já que o CE fundido apresentou comportamento de um vidro estável. Nenhum pico de cristalização é observado para a amostra monolítica do CE puro indicando que não há a propensão para nucleação homogênea do vidro de CE.

Já para a amostra moída do CE puro, a entalpia de formação do cristal foi de  $103,1 \text{ J.g}^{-1}$ . Indicando que para o CE puro, a cristalização preferencial é de superfície.

A análise do vidro obtido a partir do CE com a adição de agente nucleante na forma monolítica apresentou pico de cristalização em temperatura mais baixa que a amostra do CE puro moído e entalpia de formação levemente mais alta,  $110,1 \text{ J.g}^{-1}$ , indicando que a adição dos óxidos, titânia e zircônia, como agentes nucleantes promovem a nucleação de volume, já que pode ser observada em amostra monolítica, e facilitam o processo de cristalização reduzindo a temperatura de cristalização de  $909 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $858 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.4. ROTA A: CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES VITROCERÂMICOS

Os vidros monolíticos dos precursores vitrocerâmicos LAS-I, LAS-II e LAS-III foram analisados por FRX e Espectroscopia de Absorção Atômica para quantificar os óxidos presentes nos precursores vitrocerâmicos LAS-I, LAS-II e LAS-III.

Os valores calculados para cada composição também são apresentados na Tabela 9, para comparação.

É necessário ressaltar que os valores calculados foram baseados nas análises de FRX e Espectroscopia de Absorção Atômica do CE, apresentados na Tabela 8.

Tabela 9 - Composições químicas (% em massa) dos precursores vitrocerâmicos LAS-I, LAS-II e LAS-III, obtidas experimentalmente por FRX e AAS (Exp.) e valores calculados (Calc.)

Óxidos	LAS-I		LAS-II		LAS-III	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
	% massa		% massa		% massa	
SiO <sub>2</sub>	56,6	59,5	50,1	51,9	47,7	45,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,3	24,8	30,3	31,4	29,5	36,0
Li <sub>2</sub> O	10,4	7,7	11,0	9,0	13,6	11,2
TiO <sub>2</sub>	3,0	2,3	3,1	2,3	2,8	2,3
ZrO <sub>2</sub>	1,9	1,8	2,2	1,8	2,3	1,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,8	0,8	0,7	1,2	0,7
Na <sub>2</sub> O	0,8	1,0	0,8	0,9	0,7	0,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,1
K <sub>2</sub> O	0,5	0,8	0,5	0,7	0,5	< 0,1
CaO	0,3	0,2	0,3	0,2	0,4	< 0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	< 0,1
MgO	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	< 0,1
P.F.	0,4	-	0,4	-	0,6	-

\*Teores < 0,1 % de BaO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, ZnO, MnO, SrO.

A análise dos dados permite a percepção da variabilidade do CE, mesmo para óxidos que não foram ajustados os valores foram levemente alterados, com até 0,5 % de diferença entre os valores calculados e experimentais, como é o caso do óxido de ferro na análise do precursor vitrocerâmico LAS-III de 1,2, valor que supera inclusive a composição do CE puro de 1,02 %.

Estas variações são esperadas tanto pela variabilidade natural do minério, como pelo erro das análises combinadas, estimado em  $\pm 1\%$ .

Foi calculado um excesso de 2%, de Li<sub>2</sub>O, pois a maioria dos trabalhos reporta uma perda de ~2%, por volatilização do Li<sub>2</sub>O durante a fusão em temperaturas superiores à 1300 °C. No entanto, a perda não foi percebida, para nenhum dos precursores vitrocerâmicos, que apresentaram valores de Li<sub>2</sub>O ~2% superiores ao calculado.

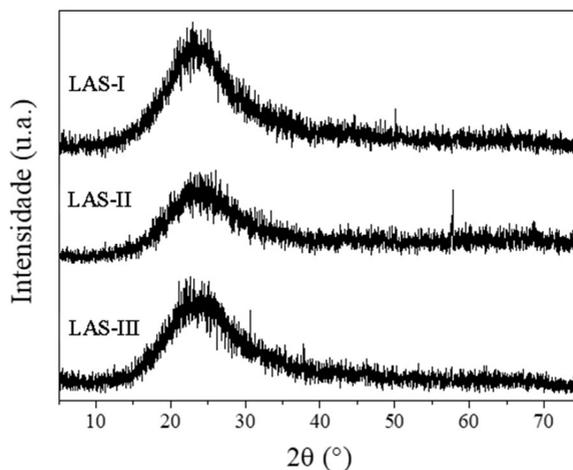
Analisando as proporções molares do sistema ternário, o LAS-III foi calculado com base na estequiometria do eucritita- $\beta$ , com proporção

molar de 1:1:2 ( $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ ). A variabilidade calculada foi de  $\pm 0,1$  enquanto a variabilidade experimental foi de  $\pm 0,7$ . O LAS-II com proporção de 1:1:3, apresentou melhor concordância dos valores, com variabilidade calculada e experimental de  $\pm 0,2$ . O LAS-I, com proporção de 1:1:4 A variabilidade dos valores calculados foi de  $\pm 0,19$ . A variabilidade percebida experimentalmente foi de  $\pm 1,3$ , causada pelo excesso de  $\text{Li}_2\text{O}$  não volatilizado. Esta diferença pode ser crítica e impedir a cristalização da estrutura de espodumênio- $\beta$ , no entanto, o erro do análise de  $\pm 1\%$  em massa, também deve ser levado em consideração.

De maneira geral, apenas o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na composição LAS-III apresentou da faixa dos 2% de variação em massa.

O caráter vítreo dos precursores vitrocerâmicos são apresentados nos espectros de DRX apresentados na Figura 25, com o característico halo amorfo presente nas três composições: LAS-I, LAS-II e LAS-III.

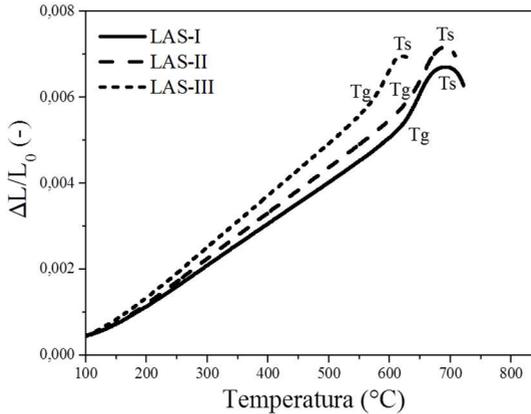
Figura 25 - Espectros de DRX dos precursores vitrocerâmicos LAS-I, LAS-II e LAS-III, halo amorfo característico dos materiais vítreos.



A ausência de fases cristalinas após resfriamento do fundido prensado entre placas de aço confirma que as composições LAS-I, LAS-II e LAS-III encontram-se dentro da região de formação de vidro.

A temperatura de transição vítrea  $T_g$  e amolecimento  $T_s$  são apontadas no gráfico de dilatométrica de contato apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Curvas de expansão térmica linear dos precursores vitrocerâmicos monolíticos de composição, LAS-II e LAS-II com identificação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e amolecimento ( $T_s$ ).



Como esperado de um vidro, todos os precursores vitrocerâmicos apresentaram  $T_g$  característica. A  $T_s$  é menor para LAS-III, composição com menor teor de alumina e sílica, mais refratários, e maior teor de lítia, óxido que atua como modificador de retículo e tem carácter mais fundente, reduzindo as temperaturas máximas de trabalho deste vidro, para LAS-I, LAS-II a temperatura de amolecimento foi a mesma, embora a diferença entre  $T_g$  e  $T_s$  seja maior para LAS-I.

Os resultados apresentados na Tabela 10 comparam os coeficientes de expansão térmica experimental ( $\alpha_{EXP}$ ) obtido pelo coeficiente angular da reta ente 100-400 °C da dilatometria de contato e o teórico ( $\alpha_T$ ) calculado pelo método de Appen.

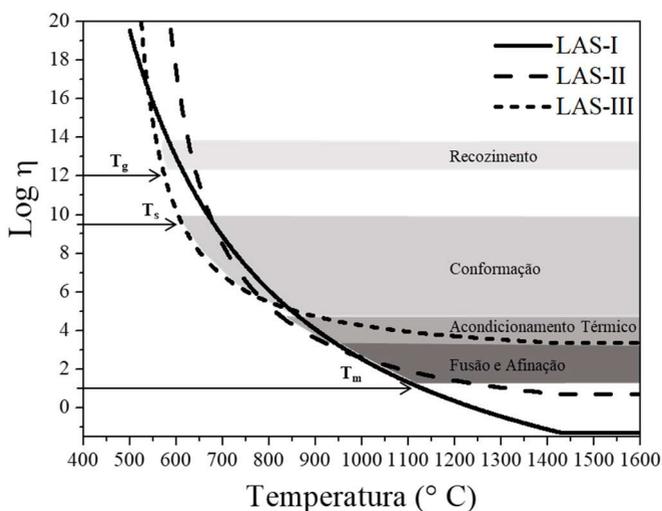
Tabela 10 - Coeficientes de expansão térmica: calculados por meio das equações propostas por APPEN ( $\alpha_T$ ) e medidos experimentalmente, dilatometria de contato, ( $\alpha_{EXP}$ ) no intervalo compreendido entre 100 e 400 °C.

<b>Vidros</b>	<b><math>T_g</math></b>	<b><math>T_s</math></b>	<b><math>T_m</math></b>	<b><math>\alpha_T</math></b>	<b><math>\alpha_{EXP}</math></b>
		<b>(°C)</b>		<b>(<math>10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}</math>)</b>	
LAS-I	655	685	1324	6,37	9,09
LAS-II	645	685	1318	6,88	9,99
LAS-III	625	619	1322	7,66	11,3

O  $\alpha_{EXP}$  é 45% maior que o teórico  $\alpha_T$ . Essa diferença foi atribuída à presença dos óxidos do CE não calculados nas formulações teóricas do LAS-I, LAS-II e LAS-III, principalmente os de potássio e sódio, que apresentam maior contribuição no aumento da expansão térmica.

A curva de viscosidade calculada por Vogel-Fulcher-Tamman é apresentada na Figura 27 com as faixas ideais de recozimento, conformação, acondicionamento térmico e fusão e afinação [58].

Figura 27 - Curvas de viscosidade dos precursores vitrocerâmicos de composição LAS-I, LAS-II e LAS-III e faixas de típicas de processamento.



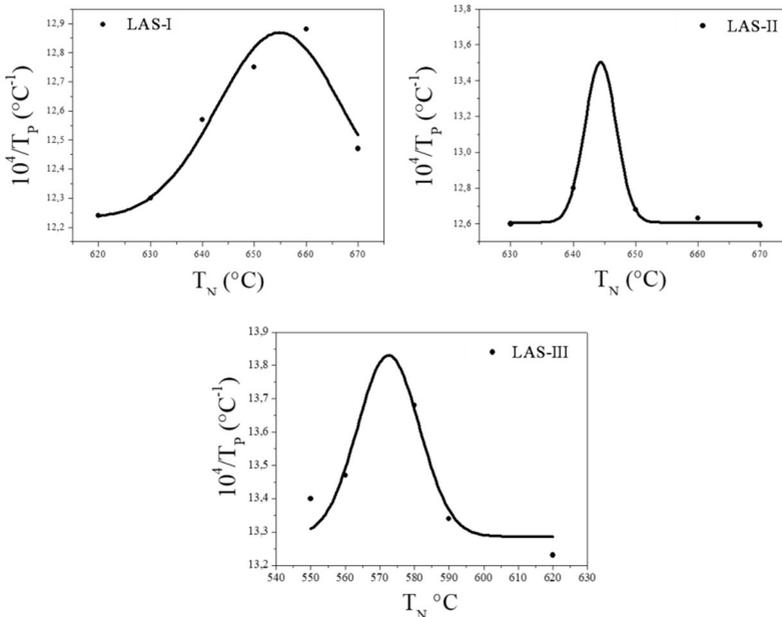
A curva do precursor vitrocerâmico LAS-III, embora apresente menor viscosidade em temperatura inferior a 800 °C, para temperaturas mais altas há pouca variação e mesmo a 1600 °C a viscosidade ideal para fusão não é atingida, o que foi percebido na prática, o fundido da composição LAS-III tinha viscosidade aparente maior que os outros e peças monolíticas apresentavam mais defeitos. Seria necessário o ajuste da formulação com a adição de um agente de refino, por exemplo, para melhorar a conformação de peças maiores.

As formulações LAS-I e LAS-II parecem ter viscosidade ideal para fusão em temperaturas tão baixas quanto 1100 °C, porém o rápido aumento de viscosidade na faixa de conformação impossibilitou a retirada dos fundidos do forno em temperaturas mais baixas que 1550 °C.

#### 4.5. ROTA A: NUCLEAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO

Na Figura 28 são apresentadas as tendências de concentração de núcleos das vitrocerâmicas LAS-I, LAS-II e LAS-III.

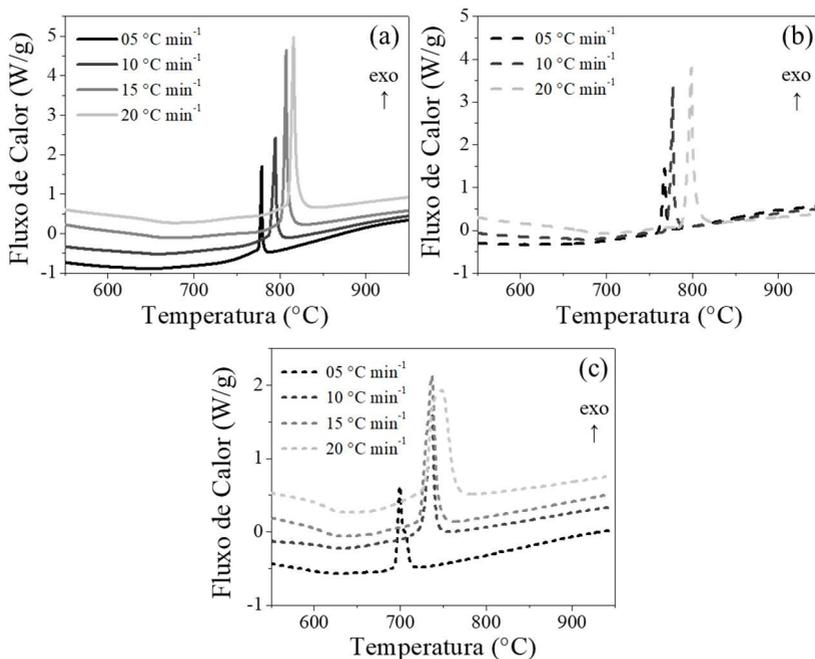
Figura 28 – Curvas do inverso da temperatura de cristalização de LAS-I, LAS-II e LAS-III em função da temperatura de tratamento  $T_N$ . A linha mostra a tendência de concentração de núcleos.



A máxima concentração de núcleos é atingida para tratamento térmico na temperatura de transição vítrea para LAS-II e LAS-III 645  $^{\circ}\text{C}$  e 575  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Já para o precursor vitrocerâmico LAS-I, a temperatura ótima para tratamento de nucleação foi 655  $^{\circ}\text{C}$ , 30  $^{\circ}\text{C}$  acima da  $T_g$ . Estas temperaturas serão adotadas para a primeira etapa do tratamento térmico de cristalização com o objetivo de promover o maior número de núcleos na matriz dos precursores vitrocerâmicos.

Análises de calorimetria diferencial de varredura também foram conduzidas para o cálculo do expoente de Avrami, a fim de obter um indicador do mecanismo de cristalização das vitrocerâmicas LAS-I, LAS-II e LAS-III, as curvas de fluxo de calor obtidas em diferentes taxas são apresentadas na Figura 29.

Figura 29 - Curvas de calorimetria diferencial de varredura dos precursores vitrocerâmicos monolíticos LAS-I, LAS-II e LAS-III aquecidos em taxas de 5, 10, 15 e 20 °C.min<sup>-1</sup>. Usadas para cálculo do expoente  $n$  de Avrami.

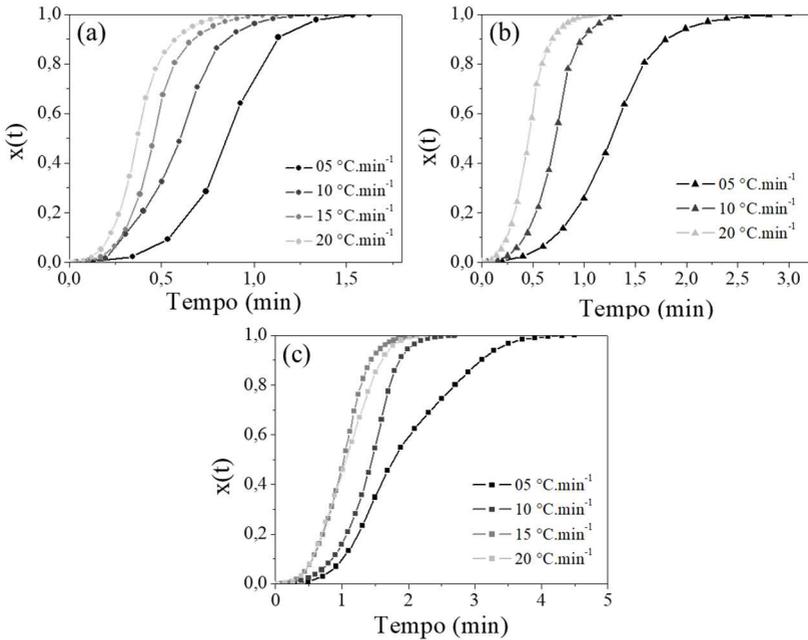


A entalpia de formação foi calculada pela integração das curvas nos eventos exotérmicos de cristalização, os valores estão apresentados na Tabela 11.

Em geral, a entalpia de formação não apresentou relação direta com a taxa de aquecimento, mas aumentou com o aumento do teor Li<sub>2</sub>O na composição variando entre 65-83 J.g<sup>-1</sup> para o LAS-I, 89-97 J.g<sup>-1</sup> para o LAS-II e 97-114 J.g<sup>-1</sup> para o LAS-III.

Pela equação 9 foram obtidas as frações cristalinas formadas em função da temperatura  $x(T)$  e o tempo de reação ( $t$ ) foi determinado pela equação 10 para obtenção das curvas de velocidade de cristalização mostradas na Figura 30.

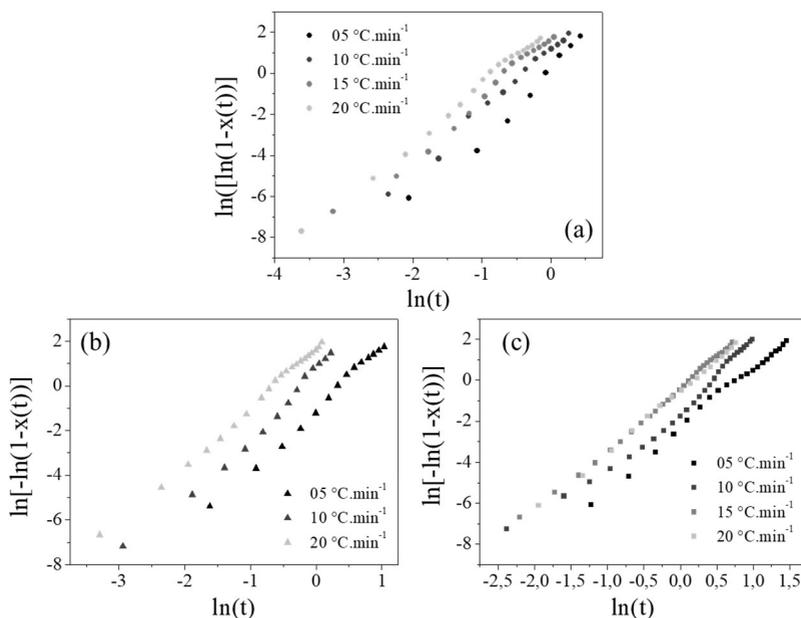
Figura 30 - Velocidade de cristalização dos precursores vitrocerâmicos de composições, LAS-I (a), LAS-II (b) e LAS-III (c), aquecidos em taxas de 5, 10, 15 e 20 °C.min<sup>-1</sup> para cálculo do expoente  $n$  de Avrami.



A velocidade de cristalização aumenta com a taxa de aquecimento, A cristalização do sistema LAS-I é a mais veloz. No sistema LAS-III sob aquecimento a 15 e 20 °C.min<sup>-1</sup> já não há mais variação perceptível da velocidade de cristalização em função da taxa de aquecimento.

Obtidas a fração cristalina  $x(t)$  e o tempo de reação,  $t$ , também foi possível obter o gráfico do  $\ln(t)$  em função do  $\ln[\ln(1-x(t))]$  para a determinação do expoente apresentadas na Figura 31.

Figura 31 – Curvas propostas pelo o modelo Avrami/Jeziorny para a avaliação de transformação de fase em condições não-isotérmicas, para as vitrocerâmicas de composição LAS-I (a), LAS-II (b) e LAS-III (c) aquecidas em taxas de 5, 10, 15 e 20 °C.min<sup>-1</sup>.



Os valores do expoente de Avrami são indicados na Tabela 11.

Tabela 11- Dados obtidos por meio do cálculo do modelo de Avrami modificado por Jeziorny.

<b>Modelo de Avrami Modificado</b>				
<b>Precusores Monolíticos</b>	<b><math>\Phi</math> (°C.min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta H</math> (J.g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>T_p</math> (°C)</b>	<b><math>n</math> -</b>
LAS-I	5	65,04	778,97	3,30 ± 0,18
LAS-I	10	71,97	794,76	3,04 ± 0,06
LAS-I	15	83,87	807,44	2,88 ± 0,09
LAS-I	20	78,57	816,05	2,83 ± 0,05
LAS-II	5	90,87	767,66	2,83 ± 0,06

LAS-II	10	97,72	777,31	$2,86 \pm 0,10$
LAS-II	20	89,46	798,17	$2,62 \pm 0,03$
LAS-III	5	114,6	699,87	$2,94 \pm 0,05$
LAS-III	10	97,52	737,04	$2,97 \pm 0,09$
LAS-III	15	100,30	736,72	$3,02 \pm 0,03$
LAS-III	20	101,70	748,24	$2,96 \pm 0,03$

O resultado indica que a nucleação de volume ocorre nas três vitrocerâmicas, proporcionado pela adição dos óxidos de titânio e zircônio como agentes nucleantes.

Além disso, os cristais devem crescer em duas dimensões nas vitrocerâmicas de composição LAS-III. O que corrobora com a literatura sobre o crescimento de cristais de quartzo- $\beta$  com uso de titânia e zircônia como agente nucleante. A suposição é que o cristal de titanato de zircônio precipita e o cristal de quartzo- $\beta$  cresce de forma radial ao redor do titanato de zircônio [19].

No caso do LAS-II e para taxas de aquecimento mais altas do LAS-I, valores de  $n$  abaixo de 3 o que indica crescimento 1-D de cristais. A presença de espodumênio- $\beta$  acicular é reportada na literatura para cristalizações de superfície [93]. Embora a transformação do quartzo- $\beta$  em espodumênio- $\beta$  seja esperada apenas para o LAS-I.

A energia de ativação foi calculada de acordo com a equação 11 e as curvas são mostradas na Figura 32, os valores calculados são apresentados em seguida na Tabela 12.

Figura 32 - Gráficos da representação de  $\ln(T_P^2/\Phi)$  em função  $1/T_P$ . A Energia de ativação de Kissinger é calculada multiplicado o coeficiente angular das retas, pela constante universal dos gases, R e a  $T_P$ .

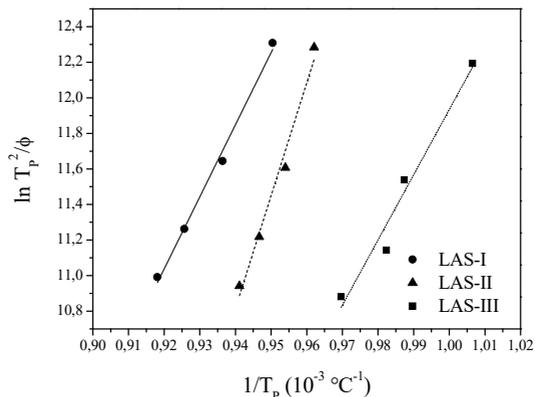


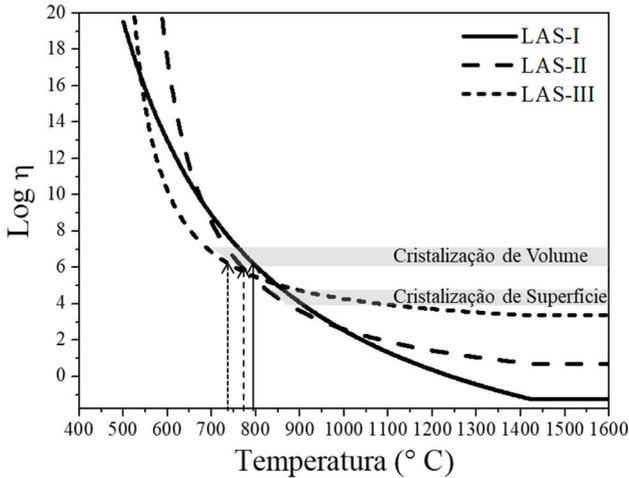
Tabela 12- Energia de Ativação de Kissinger para vitrocerâmicas de composição LAS-I, LAS-II e LAS-III.

Precursores Monolíticos	E (KJ.mol <sup>-1</sup> )
LAS-I	337 ± 2,2
LAS-II	527 ± 5,9
LAS-III	304 ± 4,5

A energia de ativação é mais alta para o LAS-II, composição mais afastada da estequiometria da eucritita- $\beta$  e do espodumênio- $\beta$ . Para as formulações LAS-I e LAS-III, calculadas próximas da estequiometria do espodumênio- $\beta$  e da eucritita- $\beta$  respectivamente, era esperado que a energia de ativação fosse menor para o LAS-III, já que a temperatura de estabilidade do cristal de eucritita- $\beta$  é inferior à temperatura do espodumênio- $\beta$ .

A partir da curva de viscosidade calculada pelo método proposto por Vogel-Fulcher-Tamman, novamente representada na Figura 33, também é possível prever o mecanismo de cristalização. A viscosidade característica para cristalização de volume ( $10^{6,37 \pm 0,51} \text{ Pa.s}^{-1}$ ) e de superfície ( $10^{4,28 \pm 0,41} \text{ Pa.s}^{-1}$ ) [94].

Figura 33 – Curvas de viscosidade característica indicando a temperatura de cristalização e viscosidade correspondente, típica de cristalização de volume para as vitrocerâmicas de composição LAS-I, LAS-II e LAS-III.



O resultado concorda com o obtido pelo cálculo do expoente de Avrami, indicando que a cristalização de volume ocorre nas vitrocerâmicas LAS-I, LAS-II e LAS-III.

#### 4.6. ROTA A: CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS MONOLÍTICAS

A coloração das vitrocerâmicas obtidas pode ser observada nas imagens realizadas em estereoscópio óptico apresentadas na Figura 34.

Figura 34 - Fotografias obtidas por estereoscópio. Amostras da vitrocerâmica LAS-I tratadas a 825 °C e 1000 °C, LAS-II tratadas a 805 °C e 1000 °C e LAS-III tratadas a 770 °C e 840 °C.



LAS-I

LAS-II

LAS-III

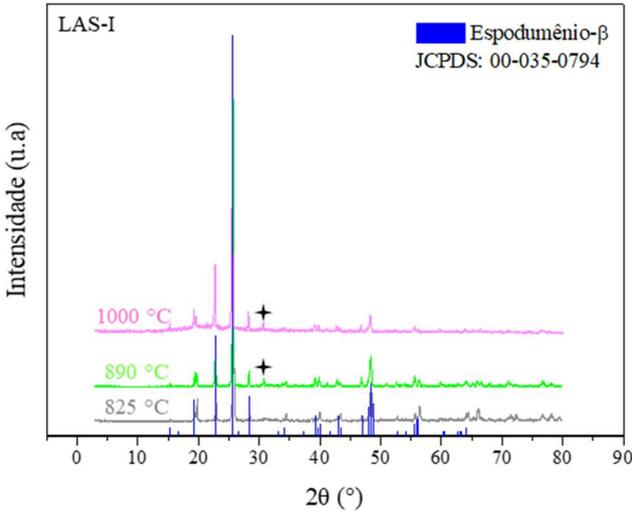
As vitrocerâmicas LAS-I e LAS-II apresentaram coloração escura para o tratamento térmico realizado em temperaturas mais baixas, 825 °C e 805 °C, respectivamente. Quando tratadas a 1000 °C, as vitrocerâmicas apresentaram coloração bege/marrom, já a vitrocerâmica LAS-III para as duas temperaturas de tratamento de cristalização, apresentou coloração em tons de roxo e cinza.

A presença de óxidos cromóforos, principalmente o óxido de ferro no CE limita a possibilidade de obtenção de peças incolores.

Todas as vitrocerâmicas são opacas. Em materiais policristalinos a porosidade residual é a principal fonte de difração da luz, o que não ocorre nas peças monolíticas. No entanto, o fenômeno de difração da luz nos contornos de grão e a deflexão provocada pela mudança de direção de cristais não cúbicos reduz a quantidade de luz transmitida através das vitrocerâmicas. Seria necessário um estudo dos tempos e temperaturas dos tratamentos de nucleação e cristalização para a obtenção de uma estrutura cristalina mais refinada, idealmente, com tamanhos de cristais sub-micrométricos, próximos no comprimento de onda da luz visível (400-700 nm) para que as peças apresentem translucidez, ou até mesmo transparência.

Os espectros de DRX das vitrocerâmicas LAS-I tratado em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 35.

Figura 35- Espectros de DRX de amostras de LAS-I cristalizadas a 1000 °C, 890 °C e 825 °C, sobreposto pela referência, em azul, Espodumênio- $\beta$ , JCPDS: 00-035-0794  
 ◆- pico mais intenso característico Titanato de Zircônio, JCPDS: 00-034-0415.

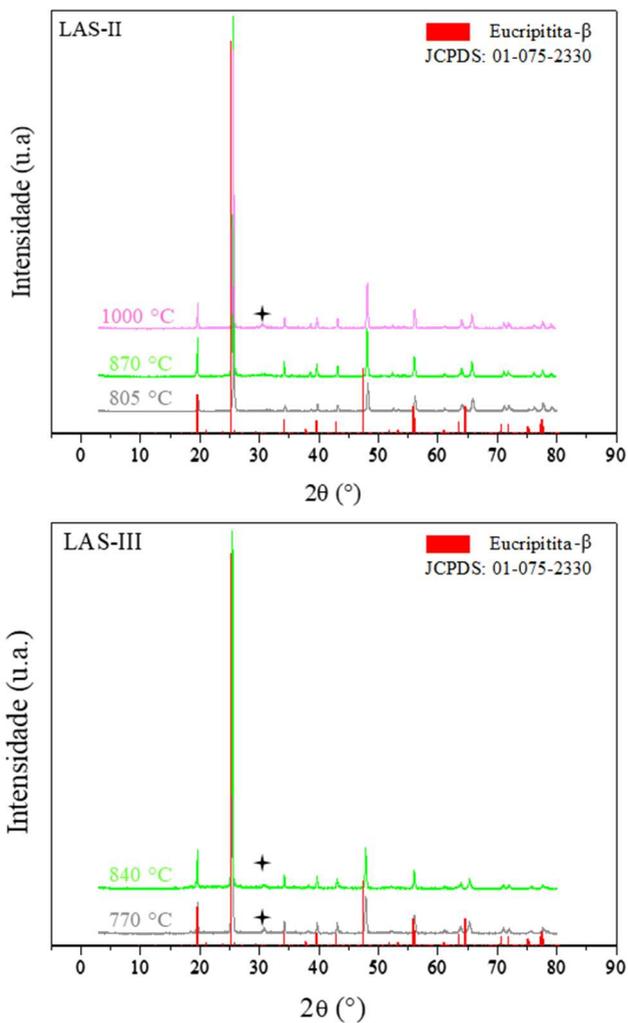


As vitrocerâmicas LAS-I tratadas em 825, 890 e 1000 °C apresentam picos característicos de picos de espodumênio- $\beta$  JCPDS: 00-035-0794. Esta fase é percebida mesmo para a amostra tratada a 825 °C, temperatura inferior à temperatura de transformação quartzo- $\beta$  → espodumênio- $\beta$ . Apesar do excesso de  $\text{Li}_2\text{O}$  observado nas análises pela EAA, apenas picos de espodumênio- $\beta$  são distinguíveis.

O pico mais intenso do titanato de zircônio JCPDS: 00-034-0415 ocorre em  $2\theta$  igual a  $30,44^\circ$  e não é sobreposto por nenhum dos picos característico de quartzo- $\beta$  ou espodumênio- $\beta$  e pode ser observado nas temperaturas mais altas de tratamento de cristalização. A estrutura agiu no sistema como agente nucleante.

Os espectros de DRX das vitrocerâmicas LAS-II e LAS-III tratadas em diferentes temperaturas de cristalização, são apresentados na Figura 36.

Figura 36 - Espectros de DRX das vitrocerâmicas LAS-II cristalizadas a 1000 °C e 870 °C e 805 °C e LAS-III cristalizadas a 840 °C e 770 °C, sobrepostos pela referência em vermelho Eucripitita- $\beta$ , JCPDS: 01-075-2330  $\blacklozenge$  - pico mais intenso característico de Titanato de Zircônio, JCPDS: 00-034-0415.



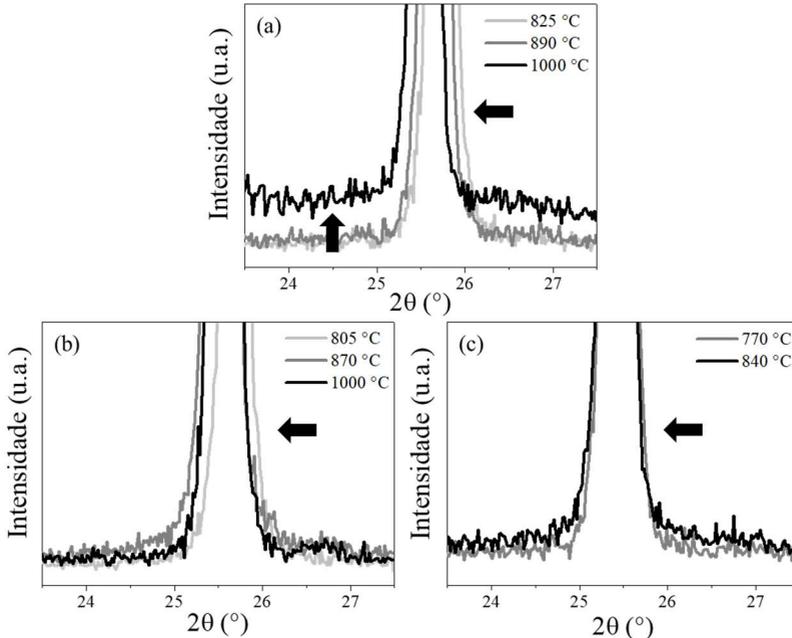
Apenas os picos de eucritita- $\beta$  são observados além do pico característico do agente nucleante, titanato de zircônio nas vitrocerâmicas LAS-II e LAS-III tratadas em diferentes temperaturas.

As vitrocerâmicas da composição LAS-II apresentaram coloração e coeficiente de Avrami similares à LAS-I, que pareciam indicar a precipitação de fases semelhantes. No entanto, a fase espodumênio- $\beta$  não é observada nos espectros de LAS-II e LAS-III, que, de fato, não era esperada, já que não é formada na região do diagrama de fases do sistema ternário  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  onde as composições LAS-II e LAS-III foram formuladas.

Para as três composições também não é observada a formação de fases cristalinas fora do sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , a presença de óxidos residuais no CE não provocou a precipitação de uma nova fase no sistema.

Na Figura 37 estão destacados detalhes dos espectros na região entre 23-28 ° onde encontra-se o principal pico característico das fases eucritita- $\beta$  e espodumênio- $\beta$ .

Figura 37 - Detalhes dos espectros de DRX das amostras (a) LAS-I (b) LAS-II e (c) LAS-III. Observando o deslocamento de base e no eixo  $2\theta$ .

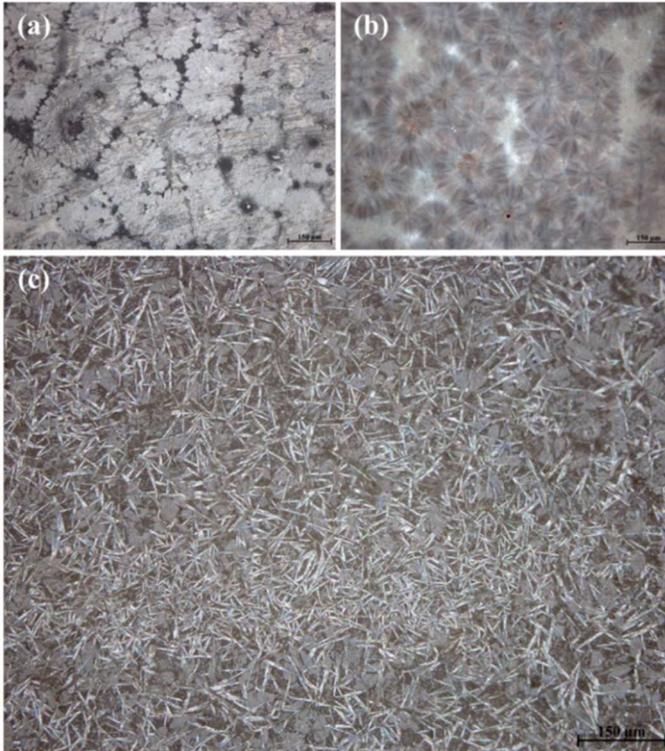


O deslocamento da linha de base do LAS-I tratado à 1000 °C (figura 38(a)) representa uma presença maior de fase amorfa, possivelmente a temperatura é superior à faixa de temperatura ideal onde a taxa de cristalização é alta.

Em todos os casos, o aumento da temperatura provocou o deslocamento dos picos mais intensos para  $2\theta$  mais baixo, característico do crescimento do tamanho de cristal com a temperatura. Mesmo nas menores temperaturas de tratamento os picos são descolados para  $2\theta$  mais baixos em relação à referência. A presença dos óxidos de magnésio, sódio e potássio na composição do CE pode ter proporcionado uma substituição parcial dos átomos de lítio na estrutura, como todos tem raio atômico superior ao Li, neste caso, a estrutura “estufada” terá tamanho de cristalito maior. No DRX esse efeito é percebido pelo deslocamento à esquerda do espectro característico.

A imagem obtida por microscopia óptica com aumento de 100x do LAS-I tratado a 825 °C é apresentada na Figura 38(a). Na Figura 38 (b) a mesma região é observada com a luz polarizada para análise da direção do crescimento dos cristais. A Figura 38 (c) mostra o LAS-I tratado a 1000 °C.

Figura 38 – Micrografias (MO) da superfície livre de amostras de LAS-I (a) tratada a 825 °C (b) a mesma região é observada com luz polarizada 0 °. (c) amostra tratada a 1000 °C. Aumento 100x. Sem ataque químico.



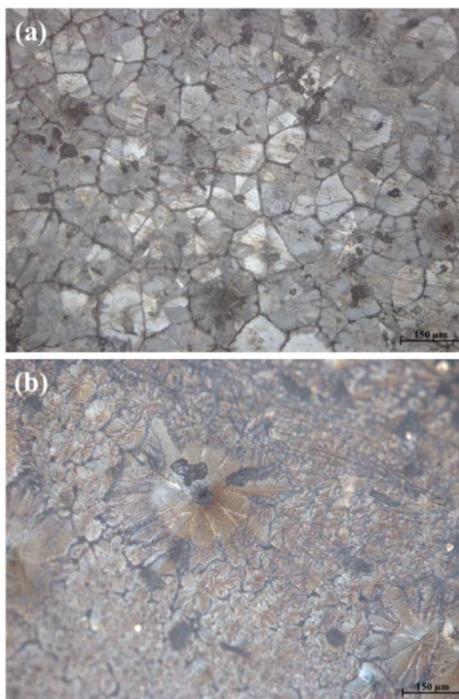
A Figura 38(a) mostra cristais com crescimento 2-D com um núcleo central, provavelmente o titanato de zircônio. A análise da mesma região em luz polarizada (Figura 38 (b)) permite inferir que o crescimento dos cristais ocorre de forma radial do centro para fora.

As vitrocerâmicas LAS-I tratadas a 1000 °C tem a presença majoritária de cristais aciculares. Características do espodumênio- $\beta$ .

As imagens mostram que a evolução de microestrutura do LAS-I ocorre como previsto pelo modelo de Avrami e estão de acordo com a literatura com a transformação do quartzo- $\beta$   $\rightarrow$  espodumênio- $\beta$ , embora a DRX tenha identificado majoritariamente espodumênio- $\beta$  para todas as temperaturas.

As microestruturas resultantes do tratamento térmico à 770 °C e 840 °C da vitrocerâmica LAS-III são apresentadas na Figura 39.

Figura 39 - Micrografias (MO) da superfície livre de amostras de LAS-III (a) tratada a 770 °C (b) tratada a 840 °C. Aumento 100x. Sem ataque químico.



Os cristais apresentam crescimento 2-D e parecem crescer de forma radial do centro para fora, como é característico dos cristais de eucritita- $\beta$ .

Quando tratados a 840 °C os cristais presentes no LAS-III continuam apresentando crescimento 2-D, porém é possível observar a presença de cristais maiores.

Não foi possível obter imagens do LAS-II por microscopia óptica.

#### 4.7. ROTA B: SINTERABILIDADE

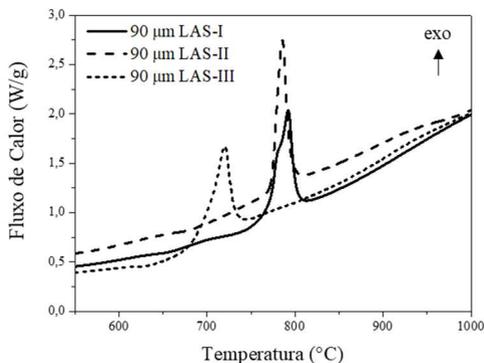
As fritas LAS-I, LAS-II e LAS-III têm mesma composição dos precursores vitrocerâmicos monolíticos e foram obtidas a partir das mesmas bateladas; por tanto, as caracterizações gerais não foram repetidas. As caracterizações focaram no processamento para obtenção de peças sinterizadas e conformadas por colagem de barbotina.

A dificuldade de densificação para vitrocerâmicas do sistema LAS é conhecida na literatura [95-96].

Por isso, o parâmetro de sinterização foi calculado para definir qual seria a composição com melhor potencial para ser obtida pela rota B.

A temperatura de início de cristalização  $T_X$  foi determinada no início do pico exotérmico de cristalização das curvas de fluxo de calor dos pós vítreos de composição LAS-I, LAS-II e LAS-III (Figura 40).

Figura 40 - Curvas de calorimetria de varredura mostrando os eventos de cristalização dos precursores vitrocerâmicos (em pó, obtido das fritas) das composições LAS-I, LAS-II e LAS-III.



As temperaturas iniciais e finais de retração,  $T_{FS}$  e  $T_{MS}$ , respectivamente, foram definidas pelo início e final da principal retração (Retração I) observada em microscópio de aquecimento, Figura 41. As temperaturas características e o parâmetro de sinterabilidade são apresentados em seguida na Tabela 13.

Figura 41 - Retração observada por microscopia de aquecimento, retração principal (retração I) em ampliação. A densificação é fortemente inibida em temperatura de início da cristalização.

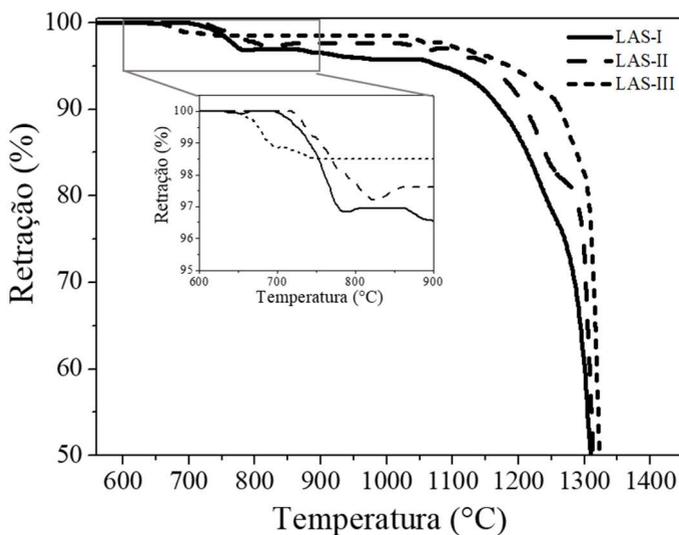


Tabela 13 - Parâmetro de sinterização  $S_C$ , valores negativos, típicos de sinterização por fluxo viscoso com cristalização concorrente.

Parâmetros de Sinterização							
PVs	$T_g$ °C	$T_X$ °C	$T_{FS}$ °C	$T_{MS}$ °C	$S_C$ °C	Retração I %	Retração Final %
LAS-I	655	760	701	804	-44	3	4,5
LAS-II	645	770	720	825	-55	2	3,5
LAS-III	625	683	636	745	-62	1,5	2,5

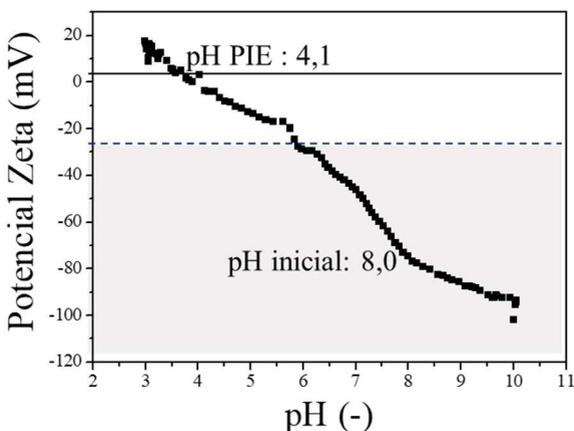
A retração final variou entre 4,5% e 2,5%. A reduzida retração observada, pode indicar que o sistema não tenha boa sinterabilidade, a proximidade das temperaturas  $T_g$  e  $T_X$  é outro indicativo, a densificação tem início com a redução abrupta da viscosidade do sistema ocorrido na temperatura de transição vítrea. O fluxo viscoso é o mecanismo de transporte de massa; no entanto o início da cristalização aumenta a viscosidade e cria uma barreira para o transporte de massa por fluxo viscoso, diminuído a capacidade de densificação. A sobreposição das temperaturas de início de cristalização e final da principal rampa de densificação resulta em um parâmetro de sinterização  $S_C$  negativo, indicando a concorrência dos processos de densificação e cristalização. Quando mais negativo, maior a dificuldade de densificação dos sistemas.

A composição LAS-I, apresentou o melhor potencial de sinterabilidade entre as composições, e por isso, foi a escolhida para a obtenção de peças sinterizadas, conformadas por colagem de barbotina foram obtidas.

#### 4.8. ROTA B: CONFORMAÇÃO POR COLAGEM DE BARBOTINA

A estabilidade do pó vítreo LAS-I em meio aquoso foi verificada em análise de potencial zeta, apresentada na Figura 42.

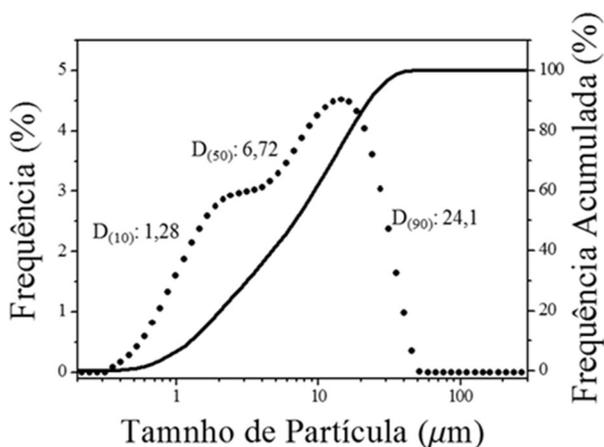
Figura 42 - Potencial zeta do pó do precursor vitrocerâmico de composição LAS-I em água. pH natural: 8,0, suspensão estável com potencial zeta de -90 mV. pH PIE: 4,1



O pH natural da suspensão é 8 e o potencial zeta é menor que -90 mV. O ponto isoelétrico foi atingido em pH 4,1. Nenhum ajuste de pH foi realizado para a obtenção da barbotina.

A distribuição do tamanho de partícula foi medida para uma alíquota da barbotina após homogeneização (Figura 43).

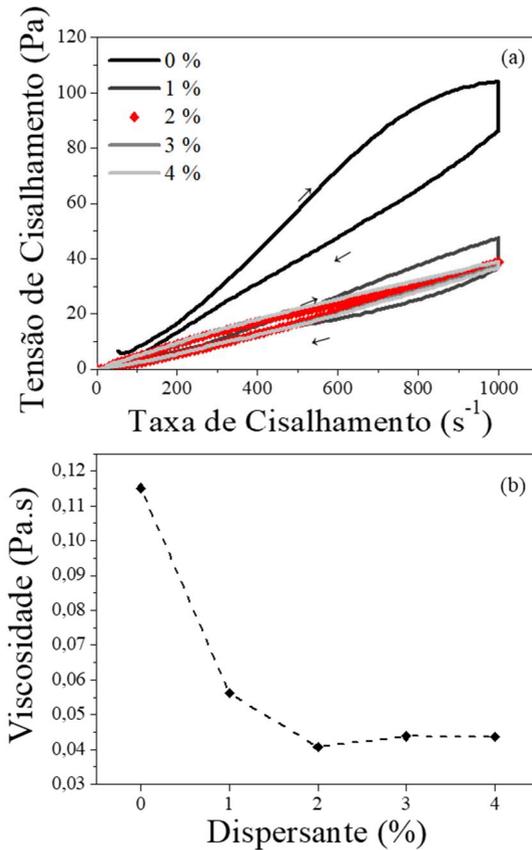
Figura 43 – Curva de distribuição do tamanho de partícula após preparação da barbotina com 40% de sólido (precursor vitrocerâmico de composição LAS-I) com  $D_{50}$ : 6,72  $\mu\text{m}$ .



O tamanho de partícula médio é de 6  $\mu\text{m}$ , com mais de 90% das partículas é menor que 24,14  $\mu\text{m}$ .

Embora a suspensão do pó vítreo LAS-I em água seja estável, a análise de potencial zeta foi realizada em suspensões com volume de sólidos  $\sim 10\%$ , máxima concentração tolerada pela técnica utilizada. A distribuição do tamanho de partícula após homogeneização também tende a ser mais estreita com tamanho médio de partícula menor, aumentando a reatividade do sistema. A barbotina preparada com água, como solvente e pó vítreo com 40 % de volume de sólidos não era estável o suficiente para a obtenção de peças conformadas por colagem de barbotina. Portanto, a necessidade de um dispersante foi avaliada pelas curvas de fluxo para barbotinas com 40 % de sólidos (Figura 44).

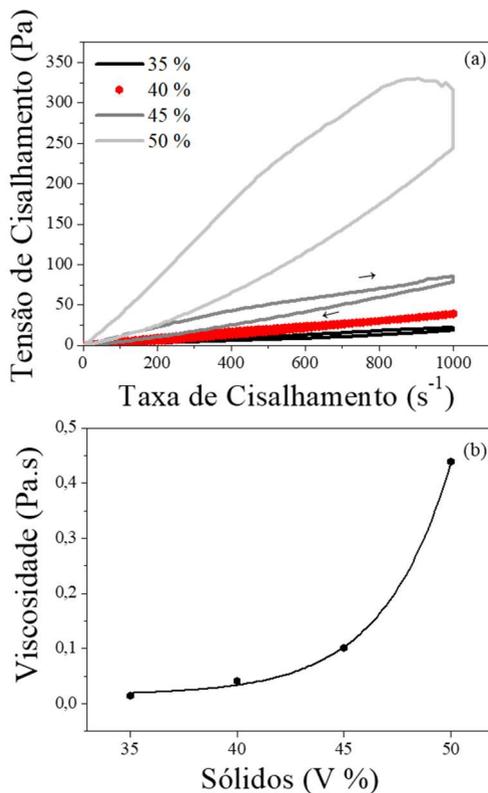
Figura 44 – Avaliação do volume de dispersante (a) curvas de fluxo com 0, 1, 2, 3 e 4% de dispersante e (b) viscosidade a  $500 \text{ s}^{-1}$ . Volume de sólido: 40%.



Um forte comportamento reopéxico é apresentado pela barbotina sem adições, como pode ser visto pela análise das curvas de fluxo na Figura 44(a). A barbotina preparada com a adição de 2% de Dolapix CE 64<sup>®</sup> apresentou a menor viscosidade (Figura 44 (b)).

Com a adição de 2% em volume de dispersante a variação do volume de sólidos foi avaliada pelas curvas de fluxo da Figura 45.

Figura 45 - Avaliação do volume de sólidos (a) curvas de fluxo com 35, 40, 45 e 50 % de sólidos e (b) viscosidade a  $500 \text{ s}^{-1}$ . Todas as amostras com a adição de 2% de dispersante

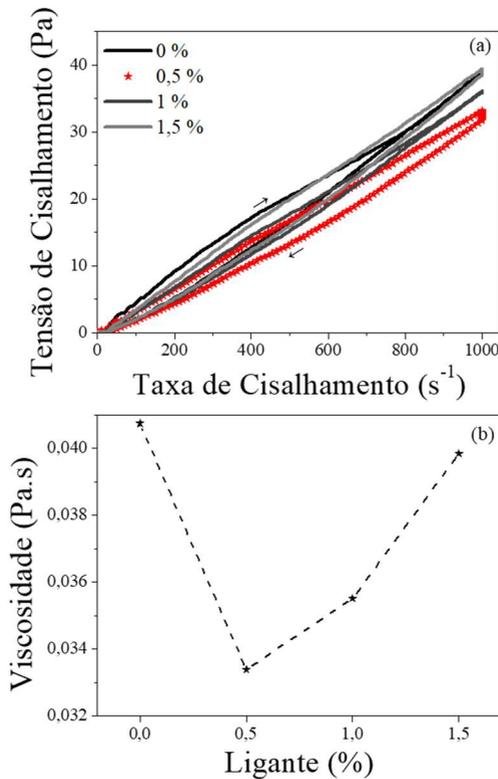


O comportamento reopéxico aumenta com o aumento da concentração de sólidos, como pode ser observado na comparação das curvas de fluxo mostradas na Figura 45(a). O volume máximo de sólidos foi definido em 40%, pelo limite anterior a subida quase exponencial da viscosidade em taxa de cisalhamento de  $500 \text{ s}^{-1}$  (Figura 45 (b)).

Os corpos de prova preparados com a barbotina composta por 40% em volume de sólido e 2% de dispersante se partiam com facilidade durante a desmoldagem. Com o objetivo de melhorar a resistência a verde, foi avaliada a adição de um ligante Mowilith LDM 6138<sup>®</sup>. Na

Figura 46, são observadas as curvas de fluxo para adição do ligante orgânico.

Figura 46 - Avaliação do volume de ligantes (a) curvas de fluxo com 0, 0,5, 1 e 1,5% de ligante e (b) viscosidade a  $500 \text{ s}^{-1}$ . Todas as amostras preparadas com 40% de sólidos e com a adição de 2% de dispersante.



Pouca diferença foi notada no comportamento reopéxico da barbotina com a adição do ligante (Figura 46 (a))

A adição de 0,5 % em volume do Mowilith reduziu a viscosidade da barbotina e melhorou a resistência a verde dos corpos conformados por colagem de barbotina, como apresentado na Figura 46 (b).

A densidade a verde dos corpos de prova preparado como barbotina com 40 % em volume de sólidos, 2 % de dispersante e 0,5 % de ligante é apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 - Densidade dos copos a verde (anterior à sinterização)

Densidade a Verde (por colagem de barbotina)		
Densidade Real	2,45	g.cm <sup>-3</sup>
Densidade Aparente	1,27 ± 0,01	g.cm <sup>-3</sup>
Densidade Relativa	52,12	%
Porosidade	47,88	%

A densidade relativa a verde foi de 52%, o que indica boa compactação para o método de colagem de barbotina.

A densidade relativa dos corpos sinterizados é apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 - Densidade após sinterização (densidade relativa de 56 %). Baixa densificação causada pela concorrência sinterização e cristalização.

Densidade Sinterizada 805 °C / 2 h		
Densidade Real	2,61	g.cm <sup>-3</sup>
Densidade Aparente	1,48 ± 0,02	g.cm <sup>-3</sup>
Densidade Relativa	55,56	%
Porosidade	44,44	%

A densidade relativa dos corpos sinterizados foi de 55,5 %, a retração de 3,5 % foi observada em relação a densidade relativa a verde. Valor próximo da retração observada pela análise de microscopia de aquecimento para a temperatura de 805 °C.

A porosidade elevada de 44,4% causará prejuízos às propriedades mecânicas das peças sinterizadas.

Métodos não convencionais de sinterização podem ser adotados, para compensar a cinética de competição entre os processos de sinterização e cristalização. Outros métodos de conformação, que proporcionem uma densidade à verde mais elevada também poderiam ser adotados para que as peças sejam sinterizadas partindo de uma densidade

relativa maior. No entanto, as duas alterações costumam acarretar limitações de geometrias e tamanho possíveis para as peças sinterizadas.

#### 4.9. RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO

O potencial para resistência ao choque térmico foi determinado pelo  $\alpha$  calculado pelo coeficiente angular na curva de dilatométrica de contato entre 100-700 °C como mostrado na Figura 47 e Tabela 16.

Figura 47 - Curvas de dilatométrica de contato das vitrocerâmicas monolíticas (a) LAS-I (b) LAS-II e (c) LAS-III e vitrocerâmica sinterizada (d) LAS-I.

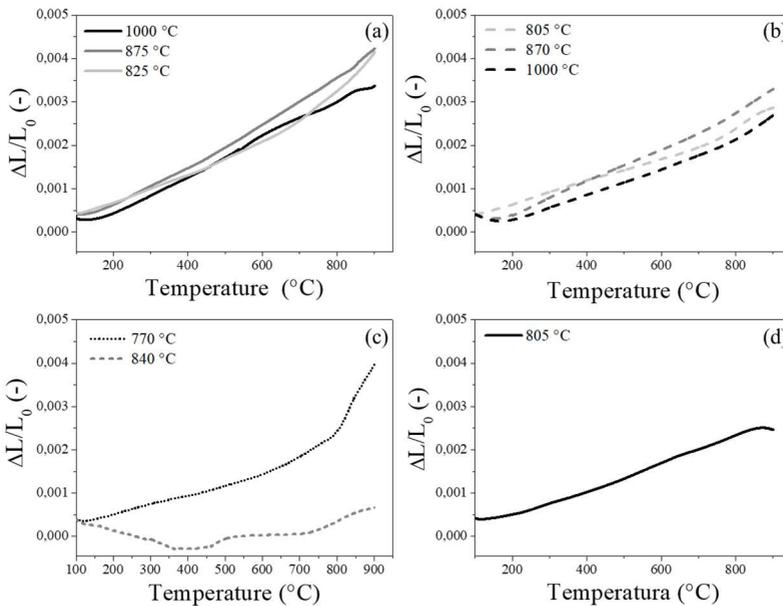


Tabela 16 - Coeficientes de expansão térmica das vitrocerâmicas LAS-I, LAS-II e LAS-III, após diferentes tratamentos térmicos.

Coeficientes de Expansão Térmica			
Vitrocêramicas	T <sub>N</sub> (°C)	T <sub>C</sub> (°C)	$\alpha_{(100-700\text{ °C})}$ (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )
LAS-I	655	825	3,524 ± 0,004
LAS-I	655	895	4,265 ± 0,005
LAS-I	655	1000	4,501 ± 0,005
LAS-II	645	805	2,578 ± 0,001
LAS-II	645	875	3,529 ± 0,004
LAS-II	645	1000	2,662 ± 0,006
LAS-III	630	770	2,351 ± 0,003
LAS-III	630	840	- 0,370 ± 0,012
LAS-I (*sinterizada)	805 °C		2,889 ± 0,004

É válido notar que, apenas a temperatura de cristalização foi variada no tratamento térmico das vitrocerâmicas monolíticas o que permite uma análise do efeito dos cristais nas composições estudadas.

As vitrocerâmicas LAS-I (Figura 47 (a)) apresentaram valores de  $\alpha$  mais elevados entre as três composições (3,524 - 4,501 x 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>) e os valores de  $\alpha$  aumentam com o aumento da temperatura. O  $\alpha$  da fase espodumênio- $\beta$  é maior que o  $\alpha$  da fase quartzo- $\beta$ , portanto, esperado que o sistema apresentasse maiores valores de  $\alpha$ . A transformação quartzo- $\beta$  → espodumênio- $\beta$ , como observado nas micrografias pode ser responsável por elevar o  $\alpha$  com o aumento da temperatura no sistema.

As vitrocerâmicas do sistema LAS-II (Figura 47 (b)) apresentam apenas a estrutura de quartzo- $\beta$ , o  $\alpha$  apresentado pelo sistema variou entre 3,529 - 2,578 x 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>, faixa menor que a apresentada pelo LAS-I. Era esperado que a os valores de  $\alpha$  diminuíssem com o aumento da fração cristalina. Pela análise do DRX, a peça tratada a 875 °C apresenta picos mais intensos, no entanto, os valores de  $\alpha$  não acompanharam a tendência prevista.

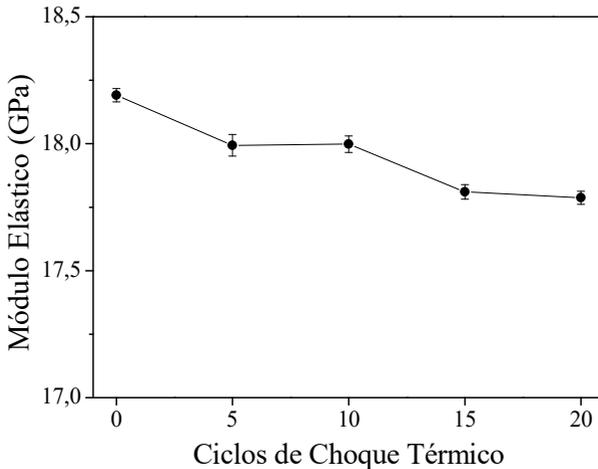
A vitrocerâmica LAS-III (Figura 47 (c)) teve a sua composição formulada próxima à estequiometria da fase eucritita- $\beta$ , que apresenta valor de  $\alpha$  negativo. O valor de  $\alpha$  para a vitrocerâmica tratada a 770 °C,

$2,351 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , foi menor que o apresentado para as vitrocerâmicas de outras composições, com o aumento da fração cristalina a  $840 \text{ } ^\circ\text{C}$ , o  $\alpha$  atingiu valores negativos,  $-0,370 \pm 0,012 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , sendo a amostra com o  $\alpha$  mais próximo de zero entre as amostras analisadas, isto é, a amostra que potencialmente apresenta o melhor comportamento ao choque térmico. Os valores de  $\alpha$  aumentam de forma significativa após  $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ , indicativo da temperatura máxima de trabalho desta composição.

Para a vitrocerâmica sinterizada LAS-I, o  $\alpha$  medido em dilatometria de contato na faixa de  $100\text{-}700 \text{ } ^\circ\text{C}$  foi  $2,889 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (Figura 47 (d)), o valor observado é menor que os valores observados nas peças monolíticas de mesma composição. Tanto a estrutura cristalina como a porosidade da peça podem contribuir para a redução do valor de  $\alpha$  em relação às peças monolíticas.

A fim de verificar de forma prática a resistência ao choque térmico e avaliar o dano ao choque térmico, amostras do LAS-I sinterizadas foram submetidas a ciclos com variação brusca de temperatura. O módulo de elasticidade foi monitorado ao longo do ensaio, como apresentado na Figura 48.

Figura 48 - Módulo de Elasticidade em função no número de ciclos de choque térmico para avaliação do dano anterior à falha. 20 ciclos a  $700 \text{ } ^\circ\text{C}$ , 5 ciclos a  $750 \text{ } ^\circ\text{C}$  e 5 ciclos a  $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ .



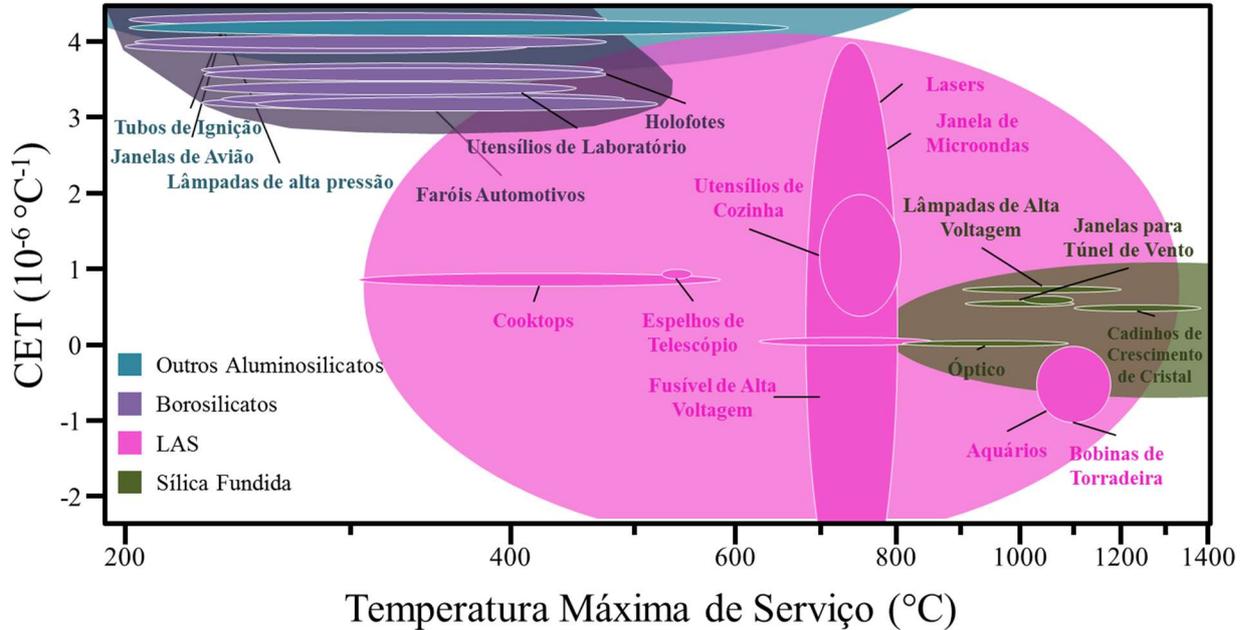
As normas ABTN <sup>[54-85]</sup>, descrevem que as peças como vidros de laboratório e cerâmicas refratárias devem ser submetidas a 20 ciclos de

choque térmico ou até ruptura da peça para avaliação da resistência ao choque térmico. As três amostras resistiram sem danos aparentes aos 20 ciclos de choque térmico com  $\Delta \sim 680$  °C.

Embora nenhum dano aparente tenha sido percebido, o módulo de elasticidade apresentou queda de 0,4 GPa após 20 ciclos.

O gráfico apresentado na Figura 49 indica diferentes aplicações para materiais com  $\alpha$  no intervalo de valores obtidos pelas vitrocerâmicas LAS-I, LAS-II e LAS-III, neste caso comparada com a temperatura máxima de serviço. É possível perceber diferentes aplicações como: invólucros de lâmpadas, faróis e holofotes, utensílios de cozinha e de laboratório, fusíveis de alta tensão, tubos de ignição, *cooktops*, entre outros.

Figura 49 - Aplicações indicadas pela base de dados de materiais vítreos e vitrocerâmicos do software CES Edupack® [97].



A seleção de materiais em um projeto depende de um conjunto de propriedades determinadas pelas condições de contorno da aplicação deste material. Este trabalho focou na resistência ao choque térmico sem se preocupar em delimitar outras propriedades para uma determinada aplicação. No entanto, o relativo controle microestrutural obtido nas vitrocerâmicas monolíticas e os resultados positivos do ensaio prático de choque térmico para vitrocerâmicas sinterizadas são indicativos de que as vitrocerâmicas obtidas a partir do CE têm um bom potencial para serem projetadas para diferentes aplicações como partes resistentes ao choque térmico.

Embora a maioria das publicações tratem de vitrocerâmica obtidas a partir de reagentes analíticos. Algumas tentativas de obtenção das vitrocerâmicas do sistema LAS a partir de espodumênio mineral são encontradas na literatura, com espodumênio australiano [98] e português [99], por exemplo. Os dois trabalhos obtiveram vitrocerâmicas monolíticas e relatam a necessidade de adição de um agente nucleante para promover a cristalização de volume. A limitação de cor e eventual não homogeneidade na coloração após o tratamento de cristalização também foi observada. A vitrocerâmica do espodumênio australiano não apresentou cristais diferentes de quartzo- $\beta$ s.s. e espodumênio- $\beta$ s.s., porém a publicação não relata o  $\alpha$  dos materiais obtidos. O  $\alpha$  da vitrocerâmica portuguesa ficou entre  $0,63 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e  $2,34 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  medido até  $300 \text{ } ^\circ\text{C}$  e  $500 \text{ } ^\circ\text{C}$ , respectivamente. Estes trabalhos reforçam a potencialidade do uso do concentrado do espodumênio como principal matéria-prima para obtenção de vitrocerâmicas do sistema LAS.



## 5. CONCLUSÃO

O CE foi utilizado com sucesso como matéria prima para a obtenção de vitrocerâmicas do sistema LAS resistentes ao choque, com bom controle da estrutura desejada. Não foi observada a formação de nenhuma fase cristalina além das esperadas, eucritita e espodumênio- $\beta$ , nas três formulações (LAS-I, LAS-II e LAS-III).

Como matéria-prima para vitrocerâmicas, a redução do teor de potássio e sódio do CE, pode ser sugerida para diminuir a diferença entre os  $\alpha$  das fases vítreas e cristalinas, evitando defeitos originados por tensões residuais. A redução do teor destes óxidos também contribuiria para a redução do  $\alpha$  final, aumentando a resistência ao choque térmico. A presença do óxido de ferro foi um fator limitante para a variação de cor.

As vitrocerâmicas do sistema LAS foram obtidas pelas tecnologias de fabricação da indústria de vidro (Rota A) e cerâmica (Rota B), com melhores resultados para Rota A, devido à baixa sinterabilidade do sistema que reduziu o potencial de densificação durante a sinterização convencional. A Rota B, no entanto pode apresentar um potencial para a obtenção de vitrocerâmicas com estruturas porosas.

A faixa de variação do  $\alpha$ :  $-0,370 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e  $4,501 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Foi observada uma relação entre a microestrutura obtida e os valores de  $\alpha$  para as vitrocerâmicas monolíticas, indicando que o processamento pode ser controlado para a obtenção do  $\alpha$  desejado. O bom desempenho da vitrocerâmica sinterizada em teste cíclico confirma o potencial deste material para diferentes aplicações em as peças que requeiram resistência ao choque térmico.



## REFERÊNCIAS

- [1] Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros Planos. Panaroma ABRAVIDRO: O mercado vidreiro em números. 2016. [ONLINE]. Disponível em: <https://app.magtab.com/leitor/136/edicao/15949> [Acessado 02 Março 2017].
- [2] Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres. 2016. O mercado brasileiro [ONLINE]. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br/brasil> [Acessado 02 Março 2017].
- [3] Associação Brasileira de Cerâmica. Cerâmica no Brasil – Números do Setor [ONLINE]. Disponível em: <http://abceram.org.br/numeros-do-setor/> [Acessado 02 Março 2017].
- [4] Associação Brasileira de Cerâmica. Matérias Primas Naturais. [ONLINE]. Disponível em: <http://abceram.org.br/materias-primas-naturais/> [Acessado 07 Março 2017].
- [5] Sampaio, J.A.; de Andrade, M.C.; Dutra, A.J.B. Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações - Capítulo 14 Bauxita. 2º ed., Rio de Janeiro: CETEM, p. 312, 2008.
- [6] Guzzo, P.L. Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações - Capítulo 31 Quartzo. 2º ed., Rio de Janeiro: CETEM, p. 689, 2008.
- [7] Braga, P.F.A.; Sampaio, J.A. Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações - Capítulo 26 Lítio. 2º ed., Rio de Janeiro: CETEM, p. 585-603, 2008.
- [8] Guadagnin, C. ‘Petróleo branco’, mercado de lítio vai crescer 290% até 2020. Gazeta do Povo, 2016. [Online] Disponível em: <http://www.gazetadopovo.com.br/economia/energia-e->

sustentabilidade/petroleo-branco-mercado-de-litio-vai-crescer-290-ate-2020-3totd5h2ddnic1ousqfwi369s [Acessado 02 Março 2017].

[9] BBC Mundo. Febre do lítio: avanço global do 'petróleo branco' é estratégica para América Latina. 2016. [Online] Disponível em: [http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2016/04/160422\\_litio\\_bolivia\\_if](http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2016/04/160422_litio_bolivia_if) [Acessado 02 Março 2017].

[10] Harlow, S. Move Over Oil – Lithium Is The Future Of Transportation. Oil Price, 2016. [Online] Disponível em: <http://oilprice.com/Energy/Energy-General/Move-Over-Oil-Lithium-Is-The-Future-Of-Transportation.html> [Acessado 02 Março 2017].

[11] Arraes, J. Países se mobilizam em torno da extração do lítio. CBN-Central Brasileira de Notícias, 2016. [ONLINE]. Disponível em: <http://cbn.globoradio.globo.com/editorias/economia/2016/05/14/PAISES-SE-MOBILIZAM-EM-TORNO-DA-EXTRACAO-DO-LITIO.htm>

[12] Forshaw, J. Nuclear fusion – your time has come. The Guardian, 2016. [ONLINE]. Disponível em: <https://www.theguardian.com/science/2012/sep/16/nuclear-fusion-iter-jet-forshaw> [Acessado 02 Março 2017].

[13] Barnaby, F. How Nuclear Weapons Spread: Nuclear-Weapon Proliferation in the 1990s. 2ª Ed. Inglaterra: Routledge, 2005.

[14] Conselho Presidência da República - Casa Civil - Subchefia para Assuntos Jurídicos. 1997. Decreto Nº 2.413 [ONLINE]. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/D2413.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/D2413.htm) [Acessado 28 Abril 2015].

[15] Belmiro, P.N. Lítio: Estímulo à cadeia ou reserva de mercado? Lubes em Foco, Jun/Jul Ano VII nº 55 Editora Onze: Rio de Janeiro, Brasil, p. 6-10, 2016.

[16] Garcia, I.J. Sumário Mineral 2014 – Lítio. Departamento Nacional de Produção Mineral, v.34, p.82-83, 2014.

- [17] Braga, P.F.A.; França, S.C.A.; dos Santos, R.C. Panorama da indústria de lítio no Brasil Anais do II Segundo Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste, p. 237-247, 2010.
- [18] Höland, W.; Beall, G. H. GLASS-CERAMIC TECHNOLOGY. 2° ed. EUA: Wiley, 2012.
- [19] Strnad, Z. Glass-Ceramic Materials: Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses - Glass Science and Technology 8. 1°Ed., Tchecoslováquia: Elsevier, 1986.
- [20] Varshneya, A.K. Fundamentals of Inorganic Glasses. 1° ed., EUA: Harcourt Brace & Company, p.13, 1993.
- [21] Zanotto, E.D.; Coutinho, F.A.B. How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table? Journal of Non-Crystalline Solids, v. 347, p. 285-288, 2004.
- [22] Stookey, S.D. Method of Making Ceramics and Product Thereof. Patente US2920971 A / DE1045056B, 1960.
- [23] Mukherjee, D.P.; Molla, A.R.; Das, S.K. The influence of  $MgF_2$  content on the characteristic improvement of machinable glass ceramics. Journal of Non-Crystalline Solids, v.433, p. 51-59, 2016.
- [24] Önen, U.; Ercenk, E.; Yilmaz, S. Development of machinable glass-ceramics produced from vermiculite. Acta Physica. v. 131, n. 1, p. 168-170, 2017.
- [25] Theocharopoulos, A.; Chen, X.; Wilson, R.M.; Hill, R.; Cattell, M.J. Crystallization of high-strength nano-scale leucite glass-ceramics. Dental Materials, v. 29, n. 11, p. 1149-1157, 2013.
- [26] Shan, Z.; Liu, J.; Shi, F.; Wang, C.; Liu, T. A new strengthening theory for improving the fracture strength of lithium disilicate glass-ceramics by introducing Rb or Cs ions. Journal of Non-Crystalline Solids. v. 481, p. 479-485, 2018.

- [27] Seidel, S.; Patzig, C.; Wisniewski, W.; Gawronski, A.; Hu, Y.; Höche, T.; C. Rüssel. Characterizing the residual glass in a MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass-ceramic. *Sci. Rep.* v. 6, n. 34965, 2016.
- [28] Vaid, C.; Murugavel, S.; Das, C.; Asokan, S. Mesoporous bioactive glass and glass-ceramics: Influence of the local structure on in vitro bioactivity. *Microporous and Mesoporous Materials.* v. 186, p. 46-56, 2014.
- [29] Baino, F., Verné, E. Production and characterization of glass-ceramic materials for potential use in dental applications: Thermal and mechanical properties, microstructure, and in vitro bioactivity. *Applied Sciences.* v. 7, n. 12, 2017.
- [30] Melli, V.; Lefebvre, L.; Lenci, M.; Mondon, M.; Sao-Joao, S.; Cigada, A.; Delafosse, D.; De Nardo, L. Resorbability of a Bioglass<sup>®</sup>-based glass-ceramic scaffold produced via a powder metallurgy approach. *Ceramics International,* v.43 n.12, p. 8625-8635, 2017.
- [31] Narasimha Rao, N.; Kityk, I.V.; Ravi Kumar, V.; Raghava Rao P.; Raghavaiah, B.V.; Czaja, P.; Rakus, P.; Veeraiah, N. Piezoelectric and elastic properties of ZnF<sub>2</sub>-PbO-TeO<sub>2</sub>: TiO<sub>2</sub> glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids,* v. 358, n. 3, p. 702-710, 2012.
- [32] Jiang, S.; Wang, X-M.; Li, J-Y.; Young, Z.; Zheng, T.; Lv, J-W. Preparation and piezoelectric properties of potassium sodium niobate glass ceramics. *Chinese Physics B.* v.24, n.6, 2015.
- [33] Jiang, S.; Wang, X-M.; Li, J-Y.; Young, Z.; Zheng, T.; Lv, J-W. Preparation and characterization of Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> glass-ceramic on piezoelectric properties. *Chinese Physics B.* v. 25, n.3, 2016.
- [34] Widanarto, W.; Ramdhan, A.M.; Ghoshal, S.K.; Cahyanto, W.T. Improved ionic conductivity of lithium-zinc-tellurite glass-ceramic electrolytes. *Results in Physics.* v. 7, p. 2277-2280, 2017.

- [35] Davis, C.; Nino, J.C. Microwave Processing for Improved Ionic Conductivity in  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  Glass-Ceramics *Journal of the American Ceramic Society*. v.98, n.8 p.2422-2427, 2015.
- [36] Li, C.; Jiang, S.; Lv, J.; Zheng, T. Ionic conductivities of Na-Ge-P glass ceramics as solid electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 633, p. 246-249, 2015.
- [37] Liu, J.; Zhang, M.; Zhu, C.; Liu, S.; Zhang, Y. Preparation and properties of ferromagnetic glass-ceramics and glass fibers in alkali-free and high-iron glass system. *Ceramics International*, v. 43, n. 5, p. 4295-4301, 2017.
- [38] Liu, J.A.; Zhang, M.M.; Yang, X.N. Preparation and characterization of coprecipitation-derived ferromagnetic glass-ceramic for hyperthermia application. *Advanced Materials Research*. v. 834-836, p. 297-300, 2013.
- [39] Liu, J.; Zhu, C.; Zhang, M.; Zhang, Y.; Yang, X. Ferromagnetic glass ceramics and glass fibers based on the composition of  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  glass system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 426, p. 375-379, 2017.
- [40] Polosan, S.; Negre, R.; Ciobotaru, I.C.; Schinteie, G.; Kuncser, V. Ferromagnetic behaviour of bismuth germanate oxides glass-ceramic materials. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 623, p. 192-196, 2015.
- [41] Abdel-Hameed, S.A.M.; Elwan, R.L. Effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoO}_3$  nucleating agents on crystallization behavior and magnetic properties of ferromagnetic glass-ceramic in the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ . *Materials Research Bulletin*. v. 47, n. 5, p. 1233-1238, 2012.
- [42] Bouajaj, A.; Belmokhtar, S.; Britel, M.R.; Ferrari, M.; Enrichi, F.  $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped silica-hafnia glass and glass-ceramic waveguides to improve the efficiency of photovoltaic solar cells. *Optical Materials*. v. 52, p. 62-68, 2016.

- [43] Zhang, X.; Ma, H.; Lucas, J.; Guimond Y.; Kodjikian, S. Optical fibers and molded optics in infrared transparent glass-ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 336, p. 49-52, 2004.
- [44] Kumar, R.; Molla, A.R.; Chakrabarti, A.; Tarafder, A. Eu<sup>3+</sup>-doped transparent potassium lanthanum silicate (KLaSiO<sub>4</sub>) glassceramic nanocomposites: Synthesis, properties and application. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 38, p.2639-2648, 2018.
- [45] Zanotto, E. D. *Crystals in Glass: A Hidden Beauty*. 1° Ed., EUA: John Wiley & Sons, p. 31 e 75, 2013.
- [46] Zanotto, E. D. A bright future for glass-ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 89, n. 8, p. 19-27, 2010.
- [47] Prado, M.O.; Zanotto, E.D. Glass sintering with concurrent crystallization. *Comptes Rendus Chimie*, v. 5, n. 11, p. 773-786, 2002.
- [48] Kang, S.J.L. *Sintering: Densification, grain growth & microstructure*. 1° Ed. Ingraterra: Elsevier, p. 47, 2005.
- [49] Buchilin, N.V.; Stroganova, E.E.; Mikhailenko, N.Yu.; Sarkisova, P.D.; Paleria, A. Crystallization-controlled pore retention in calcium-phosphate glassceramics from powder sintering of CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.42, n,5, p. 373–374, 2013.
- [50] Prado, M. O.; Zanotto, E.D. Glass sintering with concurrent crystallization. *C. R. Chimie*, v. 5, p. 773–786, 2002.
- [51] Nippon Electric Glass. Super Heat-Resistant Glass-Ceramics. [ONLINE]. Disponível em: <http://www.neg.co.jp/en/product/cg/neoceram> [Acessado em 15 de Julho de 2015].
- [52] Pyroceram. Visions 3.5 Litre Pyroceram Glass Stockpot. [ONLINE]. Disponível em: <https://www.amazon.co.uk/Visions-Litre-Pyroceram-Glass-Stockpot/dp/B0087P7VXY> [Acessado em 15 de Julho de 2015].

[53] European Southern Observatory. Secondary Mirror of ELT Successfully Cast. 2017. Disponível em: <http://www.eso.org/public/news/eso1715/> [Acessado em 28 de Maio de 2017].

[54] Schott AG. Advanced Optics in Aviation. 2010. Disponível em [http://www.schott.com/d/advanced\\_optics/00605205-b651-4226-bd56-ec3e8e2fd0c6/1.0/schott-advanced-optics-in-aviation-2010-eng.pdf](http://www.schott.com/d/advanced_optics/00605205-b651-4226-bd56-ec3e8e2fd0c6/1.0/schott-advanced-optics-in-aviation-2010-eng.pdf) [Acessado em 28 de Maio de 2015]

[55] Diagrama ternário  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [ONLINE]. Disponível em: [http://smart2000.pagesperso-orange.fr/lithium\\_ceramique.htm](http://smart2000.pagesperso-orange.fr/lithium_ceramique.htm) [Acessado 13 Maio 2015].

[56] Montazerian, M.; Singh, S. P.; Zanotto, E. D. An analysis of glass–ceramic research and commercialization. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 94, n.4, p. 30-35, 2015.

[57] Richerson, D.W. *Modern Ceramic Engineering – Properties, Processing, and Use in Design*. 2º Ed (Revised and Expanded), CRC Press, 1992.

[58] Bach, H.; Krause, D. *Low Thermal Expansion Glass Ceramics*. 2º Ed., Alemanha: Springer-Verlag, 1995.

[59] Reis, R.L.G. CBL: A Luta pela Sobrevivência do Principal Produtor de Lítio no País. *Brasil Mineral*, n.328, p. 46-57, 2013. [Online]. Disponível em: <http://www.flip3d.com.br/web/pub/signus/index.jsp?ipg=66264> [Acessado 28 Abril 2015].

[60] Jaskula, B.W.; Mahdavi, M.; Wallace, G.J. 2014 Minerals Yearbook – Lithium [Advanced Release] United States Geological Survey, 2014. [ONLINE]. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2014-lithi.pdf> [Acessado 08 Julho 2017].

[61] Jaskula, B.W. Mineral Commodity Summaries, Lithium. 2013. [ONLINE]. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2013-lithi.pdf> [Acessado 08 Julho 2017].

[62] Jaskula, B.W. Mineral Commodity Summaries, Lithium. 2014. [ONLINE]. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2014-lithi.pdf> [Acessado 08 Julho 2017].

[63] Jaskula, B.W. Mineral Commodity Summaries, Lithium. 2015. [ONLINE]. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2015-lithi.pdf> [Acessado 08 Julho 2017].

[64] Jaskula, B.W. Mineral Commodity Summaries, Lithium. 2016. [ONLINE]. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2016-lithi.pdf> [Acessado 08 Julho 2017].

[65] Jaskula, B.W. Mineral Commodity Summaries, Lithium. 2017. [ONLINE]. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2017-lithi.pdf> [Acessado 10 Julho 2017].

[66] Farinelli, V. Chile: nova política sobre lítio fortalece estatal e impede concessão de jazidas a empresas privadas. 2016. [ONLINE]. Disponível em: <http://operamundi.uol.com.br/conteudo/geral/43056/chile+nova+politica+sobre+litio+fortalece+estatal+e+impede+concessao+de+jazidas+a+empresas+privadas.shtml> [Acessado 10 Julho 2017].

[67] Chavoutier, M.; Caurant, D.; Majérus, O.; Boulesteix, R.; Loiseau, P.; Jousseume, C.; Brunet, E.; Lecomte, E. Effect of TiO<sub>2</sub> content on the crystallization and the color of (ZrO<sub>2</sub>.TiO<sub>2</sub>)-doped Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.384, p.15-24, 2014.

- [68] Cheng, K. Determining crystallization kinetic parameters of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass from derivative differential thermal analysis curves. *Materials Science and Engineering: B*, v. 60, n. 3, p.194-199, 1999.
- [69] Rao, C. S.; Ravikumar, V.; Srikumar, T.; Gandhi, Y.; Veeraiah, N. The role of coordination and valance states of tungsten ions on some physical properties of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$  glass system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, n. 16–17, p. 3094-3102, 2011.
- [70] Guo, X.; Yang, H.; Han, C.; Song, F. Nucleation of lithium aluminosilicate glass containing complex nucleation agent. *Ceramics International*, v. 33, n.7, p. 1375-1379, 2007.
- [71] Kleebusch, E.; Patzig, C.; Höche, T.; Rüssel, C. Phase formation during crystallization of a  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass with  $\text{ZrO}_2$  as nucleating agent – An X-ray diffraction and (S)TEM-study. *Ceramics International*, v. 43, n.13, p. 9769-9777, 2017.
- [72] Barbi, S.; Miselli, P.; Siligardi, C. Failure analysis of glazed LAS glass-ceramic containing cerium oxide. *Ceramics International*, v. 43, n.1, p. 1472-1478, 2017.
- [73] Maier, V. Müller, G. Mechanism of Oxide Nucleation in Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, p. 70 n. 8, p. 176-178, 1987.
- [74] Navarro, J.M.F. *El Vidrio*. 2° ed. Espanha: CSIC, p. 395, 1991.
- [75] Molla, A.R.; Rodrigues, A.M.; Singh, S.P.; Lancelotti, R.F.; Zanutto, E.D.; Rodrigues, A.C.M.; Mohammad, R.D.; Camargo, A.S.S.; Magon, C.J.; Silva, I.D.A. Crystallization, mechanical, and optical propertie of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics. *Journal American Ceramic Society*, 2017;00: p. 1-13, 2017.
- [76] Meng, Z.; Yang, L.; Geng, W.; Yao, Y.; Wang, X.; Liu, Y. Kinetic study on the isothermal and non-isothermal crystallization on monoglyceride organogels. *The Scientific World Journal*, 2014.

[77] Bianchi, O.; Oliveira, R.V.B.; Fiorio, R. Martins, J. N., Zattera, A.J.; Canto, L.B. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetic from DSC measurements. *Polymer Testing*, v. 27, p. 722-729, 2008.

[78] Jeziorny, A. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC. *Polymer*, v. 19, n. 10, p. 1142, 1978.

[79] Shaaban, E.R.; Elshaikh, H.A.; Soraya, M.M. Crystallization rate and Avrami index of different compositions of  $\text{Se}_{80-x}\text{Te}_{20}\text{Sbx}$ . *International Journal of New Horizons Physics*, v.1, p. 9-16, 2014.

[80] Chen, K.; Yang, H.M.; Gao, J.S.; Li, X.L.; Yu, C.G.; Ma, G.X.; Yuan, X. Non-isothermal crystallization kinetics of  $\text{Mg}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Ti}_5\text{Si}_5$  amorphous alloy prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 687, p. 174-178, 2016.

[81] Da Silva, M.J.; Bartolomé, J. F.; De Aza, A.H.; Mello-Castanho, A. Glass ceramic sealants belonging to BAS ( $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) ternary system modified with  $\text{B}_2\text{O}_3$  addition: A diferente approach to access the SOFC seal issue. *Journal of European Ceramic Society*, v. 36, p. 631-644, 2015.

[82] Reed, J.S. *Principles of Ceramics Processing*. 2<sup>o</sup>Ed., EUA: Wiley, 1995.

[83] D. P. H. HASSELMAN Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics *J. Am. Ceram. Soc.* v. 52, n. 11, p. 600–604, 1969.

[84] ABNT NBR ISO 718:2008 Vidraria de laboratório — Choque térmico e resistência ao choque térmico — Método de ensaio, 2008.

[85] ABNT NBR 13202:2015 Materiais refratários — Determinação do choque térmico pelo módulo de elasticidade residual, 2015.

- [86] Mineralogy Database. Spodumene. [ONLINE]. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Spodumene.shtml#.WaYK3fOGMdV> [Acessado 10 Julho 2017]
- [87] Acton, Q. A. Lanthanoid Series Elements—Advances in Research and Application Ed 2013. EUA: Scholarly Editions, p. 116, 2013.
- [88] Beall, G. H. Milestones in Glass-Ceramics: A Personal Perspective. *International Journal of Applied Glass Science*, v. 5, n. 2, p. 93–103, 2014.
- [89] Lafuente, B.; Downs, R.T.; Yang, H.; Stone, N. The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*. 2015. [ONLINE]. Disponível em: <http://rruff.info/> [Acessado 10 Julho 2017]
- [90] Mineralogy Database. Spodumene. [ONLINE]. Disponível em: [http://webmineral.com/data/Muscovite.shtml#.WaYHN\\_OGMdX](http://webmineral.com/data/Muscovite.shtml#.WaYHN_OGMdX) [Acessado 10 Julho 2017]
- [91] Green Machine. Optical Sorting Systems. [ONLINE]. Disponível em: <https://greenmachine.com/recycling-systems/optical-sorting/> [Acessado 10 Julho 2017]
- [92] Fernandes, M.H.F.V. *Introdução à ciência e tecnologia do vidro*. 1º ed. Lisboa: Universidade Aberta, p. 86-87, 1999.
- [93] Anmin, H.; Ming, L.; Dali, M. Preparation of Whisker  $\beta$ -Spodumene Glass–Ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, v. 89 n. 1, p. 358–360, 2006.
- [94] Martendal, C. P.; de Oliveira, A.P.N. Glass viscosity at crystallization temperature: an approach. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 1–10, 2017.
- [95] Riello, P.; Bucella, S.; Zamengo, L.; Anselmi-Tamburini, U.; Francini, R.; Pietrantoni, S.; Munir, Z.A. Erbium-doped LAS glass

ceramics prepared by spark plasma sintering (SPS). *Journal of the European*, v. 26, n.15, p. 3301-3306, 2006.

[96] Guedes, M.; Costa, V.; Silva, T.; Teles, A.; Yang, X. Ferro, A.C. Processing and characterization of alumina/LAS bioceramics for dental applications. *Bulletin of Materials Science*, v. 37, n.3, p. 695–703, 2013.

[97] Base de dados: CES EduPack. Advanced Level 3 Database–Ceramics sub category Glasses and Glass-Ceramics, 2013.

[98] Nordmann, A.; Cheng, Y. Crystallization behaviour and microstructural evolution of a  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass derived from spodumene mineral. *Journal of Materials Science*, v. 32, p. 83 – 89, 1997.

[99] Tulyaganov, D.; Agathopoulos, U. S.; Fernandes, H.R.; Ferreira, J.M.F. Synthesis of lithium aluminosilicate glass and glass-ceramics from spodumene material. *Ceramics International*, v. 30, p. 1023–1030, 2004.