

CLÁUDIA TEREZINHA KNISS

***UTILIZAÇÃO DE CINZAS PESADAS DE CARVÃO
MINERAL COM ADIÇÃO DE ÓXIDO DE LÍTIO NA
OBTENÇÃO DE MATERIAIS VITROCERÂMICOS***

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2001

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

***UTILIZAÇÃO DE CINZAS PESADAS DE CARVÃO
MINERAL COM ADIÇÃO DE ÓXIDO DE LÍTIO NA
OBTENÇÃO DE MATERIAIS VITROCERÂMICOS***

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Co-orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Cláudia Terezinha Kniess

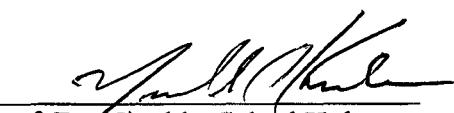
FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2001

Utilização de Cinzas Pesadas de Carvão Mineral com Adição de Óxido de Lítio na Obtenção de Materiais Vitro Cerâmicos

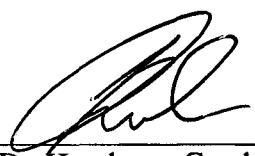
Por

Cláudia Terezinha Kniess

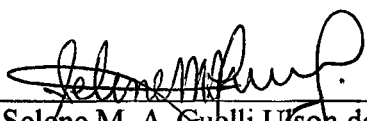
Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen
Orientador

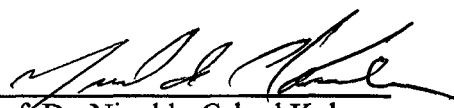


Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Co-orientador

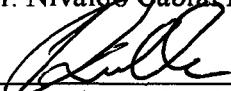


Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Coordenadora do CPGENO

Banca Examinadora:



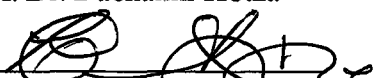
Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen




Prof. Dr. Humberto Gracher Riella



Prof. Dr. Dachamir Hotza



Prof. Dr. Humberto Jorge José



Prof.ª Dr.ª Ingeborg Kühn Arroyo

Florianópolis, 22 de Fevereiro de 2001

*“É melhor tentar e falhar que me preocupar em ver a vida passar.
É melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o fim.
Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver.....”*

Martin Luther King

*Com carinho e muita gratidão a minha família que amo,
meus pais Francisco e Teresinha, e minha irmã Anna Paula.*

Vocês são a minha razão de viver!

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Em especial ao meu orientador, Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, por todo seu incentivo, orientação e dedicação, e por acreditar em mim e no nosso trabalho. E também por toda a oportunidade de crescimento profissional e pessoal que me proporcionou através de seus ensinamentos.

Ao meu co-orientador, Prof. Humberto Gracher Riella, pelo incentivo, apoio e orientação durante toda esta caminhada. E também por sempre valorizar nossas conquistas.

Ao Prof. Dachamir Hotza, por sua participação na banca examinadora, contribuindo assim para o fortalecimento deste trabalho.

Ao Prof. Humberto Jorge José, por todo seu incentivo e apoio, e também por sua participação na banca examinadora, fortalecimento este trabalho.

À Prof^a. Ingeborg Kuhn, pela amizade sincera e incentivo durante estes anos de convívio. E também por participar da banca examinadora.

Ao meu grande amigo e companheiro de trabalho, Etney Neves, um agradecimento especial de meu coração por toda sua dedicação, apoio e auxílio durante todo o nosso trabalho. Muito obrigada por me ensinar tanto e estar sempre ao meu lado em todos os momentos. E também por questionar, discutir e discordar.

Aos professores Luiz Fernando Probst e Sônia Maria Probst, por darem a oportunidade de minha introdução à pesquisa como aluna de iniciação científica, quando eu estava apenas começando o curso de graduação. Os seus ensinamentos estarão comigo sempre.

À querida amiga Cristina Doneda Gomes da Borba, pelo incentivo e amizade nas horas mais difíceis e por me mostrar que cada resultado obtido significava uma pequena vitória.

Ao Departamento de Engenharia Química, em especial a coordenadoria de pós-graduação por todo o apoio e oportunidades em relação ao curso.

Aos meus colegas de trabalho e igualmente amigos do Laboratório de Materiais e Corrosão da Eng. Química, Valdete Wronski Ricardo, prof. Adelar Novaes, Fábio Ferreira e Carlos Guarido, por todo o auxílio e convívio durante este curso.

A Juliane Cadore, Josiane Franco, Isaura Mergen e Susanne Olsen, alunas e amigas que me acompanharam e auxiliaram durante todo o trabalho experimental. Pela dedicação e amizade com que me agradeceram e pelo prazer da convivência. Muito obrigada.

Em especial a Isaura Mergem, que com toda a sua dedicação e carinho teve uma participação especial neste trabalho.

A minha turma de mestrado, onde se encontram grandes amigos, por me receberem com tanto carinho e pelo apoio nos momentos mais difíceis. Vocês, Alexandra Fucheter, Mires Pelisser, Jean Koepsel, Marcos Rabelo, Ricardo Alves, Cristiana Gomes de Oliveira, Audrei e Márcio, foram fundamentais nesta caminhada.

Aos meus grandes amigos, Cintia Marangoni, Vivian Krauss, Ricardo Alves, Ernandes Pereira e Fernanda Checchinato por todo seu carinho, apoio e companhia durante estes anos. Em especial a minha querida amiga Cristiana Gomes de Oliveira, por todo seu companheirismo e amizade, e também por sempre irradiar alegria em nossos corações. Seria difícil expressar em palavras o que vocês significam para mim, nossos momentos estão sempre em minha lembrança. Muito obrigada!

Ao amigo Edvilson, pelo carinho e auxílio frente a coordenadoria de pós-graduação em Engenharia Química.

Aos colegas do LABAMAT, pela convivência e realização das análises de dilatométrica, difração de raios-X e microscopia eletrônica.

As minhas grandes amigas e companheiras durante muitos anos: Jerusa Roeder, Fabíola Viel, Alzete Martins, Patrícia Teixeira, Leila Maurmam, Viviane Spinelli e Márcia Meier, por todo seu incentivo, carinho e força em todos os momentos. Por todas as horas em pude recorrer e compartilhar com vocês, muito obrigada!

Aos queridos amigos Cristiane, Marli, Valdir, Cristian, Ricardo, Maurício, Marcos, Rodrigo e Gustavo todo o apoio, carinho e incentivo.

Aos amigos Elidio Angioleto e Márcio Rocha, por todo o auxílio e aprendizado que me proporcionaram.

Ao CTC (Centro de Tecnologia em Cerâmica), de Criciúma/SC, pelas análises químicas realizadas para este trabalho.

Á Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, pela realização das análises de infravermelho.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFSC, pela concessão das vias concretas para a realização deste trabalho.

Á CAPES, instituição oficial que outorgou a bolsa que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

A todas as pessoas que de alguma forma tenham acompanhado e contribuído para a realização deste trabalho.

Á Manuela Goldnen Moritz, por me agraciar com seu sorriso e esperança mesmo com toda as dificuldades.

Aos meus pais, Francisco e Teresinha, por me mostrarem desde cedo a importância dos estudos em nossa vida. E também por me ensinarem que uma caminhada é feita de um passo atrás de outro, lembrando que sempre estavam ao meu lado. Eu amo vocês.

Em especial a minha melhor amiga, minha irmã Anna Paula, por todo seu carinho, amizade, incentivo e amor sempre. E também por nunca limitar esforços em me ajudar e amparar, proporcionando-me um valioso aprendizado.

Á Deus, pela oportunidade de viver e ser feliz.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	<i>i</i>
LISTA DE TABELAS.....	<i>v</i>
LISTA DE SÍMBOLOS.....	<i>vii</i>
RESUMO	<i>ix</i>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	<i>1</i>
CAPÍTULO II - OBJETIVOS.....	<i>5</i>
CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	<i>7</i>
3.1. Reciclagem e Resíduos.....	<i>7</i>
3.2. Carvão Mineral	<i>9</i>
3.2.1. Cinzas de Carvão Mineral	<i>10</i>
3.3. Materiais Vítreos	<i>15</i>
3.3.1. Histórico	<i>15</i>
3.3.2. Definição	<i>16</i>
3.3.3. Temperatura de Transição Vítreo.....	<i>19</i>
3.3.4. Principais Constituintes dos Vidros	<i>21</i>
3.3.5. Estrutura dos Vidros.....	<i>22</i>
3.3.5.1. Teoria de Zachariasen.....	<i>22</i>

3.3.5.2. Teoria dos Cristalitos	28
3.3.5.3. Teoria Cinética.....	29
3.4. Vitrocerâmicos	31
3.4.1. Cristalização.....	32
3.4.2. Etapa de Nucleação	35
3.4.2.1. Nucleação Homogênea.....	36
3.4.2.2. Nucleação Heterogênea	38
3.4.3. O Crescimento do Cristal	40
3.4.4. Separação de Fases	43
3.4.5. Processos Térmicos para a Cristalização	43
3.4.5.1. Processo Petrúrgico	44
3.4.5.2. Processo Vitrocerâmico.....	45
3.4.6. Agentes Nucleantes	46
3.4.6.1. Óxido de Titânio.....	47
3.5. Quantificação de Fases a Partir de um Diagrama Ternário.....	48
3.6. Alguns Sistemas Vítreos e Vitrocerâmicos e Propriedades	50
3.6.1. O sistema SiO ₂ - Al ₂ O ₃ - Li ₂ O	51
3.7. Classificação de Vitrocerâmicos.....	52

CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS **55**

4.1. Caracterização das Matérias-Primas.....	56
4.1.1. Cinza Pesada de Carvão Mineral.....	56
4.1.2. Matérias-Primas Adicionadas à Cinza Pesada.....	59
4.2. Desferrificação da Cinza Pesada.....	61
4.3. Estudo de Formulações (Metodologia de Correção para Subprodutos - MCS).....	65
4.3.1. Descrição da Metodologia.....	66
4.4. Cálculo da Composição Teórica do Vidro	70
4.5. Esquema Sintetizado de Trabalho	73

4.6. Obtenção dos Vidros	74
4.7. Estudo de Cristalização do Vidro de Cinza Pesada + 15% de Li_2CO_3	77
4.7.1. Interpretação dos Fenômenos de Cristalização Utilizando Análise Térmica Diferencial	77
4.7.2. Preparo dos Corpos de Prova	79
4.7.3. Determinação Teórica da Máxima Taxa de Nucleação	79
4.7.4. Cinética de Nucleação	81
4.8. Tratamentos Térmicos.....	82
4.9. Técnicas para Caracterização dos Vidros e Vitrocerâmicos	84
4.9.1. Fluorescência de Raios-X	84
4.9.2. Análise Térmica Diferencial.....	84
4.9.3. Difratomia de Raios-X.....	85
4.9.4. Expansão Térmica Linear.....	85
4.9.5. Espectroscopia Infravermelho	86
4.9.6. Microscopia Eletrônica	86
4.9.7. Ataque Químico.....	87
4.9.8. Cálculo do Tamanho de Cristalito	87
<i>CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</i>	<i>88</i>
5.1. Obtenção e Caracterização dos Materiais Vítreos	88
5.1.1. Obtenção dos Vidros.....	88
5.2. Caracterização dos Vidros	90
5.2.1. Caracterização dos Vidros Através de Difração de Raios-X	90
5.2.2. Análise Química dos Vidros	90
5.2.3. Análise Dilatométrica dos Vidros.....	91
5.2.4. Análise Térmica dos Vidros.....	94
5.3. Determinação da Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação	96
5.3.1. Determinação da Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação para o Vidro VT1	96

5.3.2. Determinação da Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação Para o Vidro VT2	99
5.4. Determinação da Cinética de Nucleação	102
5.5. Cálculo da Energia de Ativação Para o Crescimento Cristalino.....	105
5.6. Obtenção dos Vitrocerâmicos	107
5.7. Caracterização dos Vitrocerâmicos	108
5.7.1. Caracterização dos Vitrocerâmicos Através de Difração de Raios-X..	108
5.7.2. Análise Dilatométrica dos Vitrocerâmicos	111
5.7.3. Análise Microestrutural dos Materiais Vitrocerâmicos.....	112
5.7.4. Cálculo do Tamanho de Cristalito	117
5.7.5 Análise Espectroscópica de Infravermelho dos Vidros e Vitrocerâmicos	119
5.7.6. Resistência Química dos Vitrocerâmicos	121
<i>CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....</i>	<i>123</i>
<i>CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</i>	<i>126</i>
<i>CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>	<i>128</i>

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1** - Descarte e depósito de cinzas pesadas em bacias de sedimentação. 11
- Figura 3.2** - Representação da função de distribuição atômica e arranjos atômicos para gases, líquidos, sólidos amorfos e sólidos cristalinos (VARSHENEYA, 1994). 18
- Figura 3.3** - Analogia mecânica para uma interpretação das diferenças, em termos energéticos, entre o estado cristalino estável, $T < T_f$ (a), o fundido metaestável (b) e o vidro abaixo de T_g (c). GUTZOW & SCHMELZER (1995). 19
- Figura 3.4** - Comparação entre a representação esquemática de um retículo de quartzo (a) e um vidro de sílica (b) RENAU (1994). 24
- Figura 3.5** - Representação esquemática da estrutura fragmentada de Si-O-Na, com oxigênios não ponte (NAVARRO 1985). 27
- Figura 3.6** - Esquema representativo do retículo de sílica com a introdução de cátions de Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} . (NAVARRO 1985). 27
- Figura 3.7** - Representação dos principais fenômenos que diferem a microestrutura de vitrocerâmicos. 32
- Figura 3.8** - Curvas das variações das taxas de nucleação (N) e velocidade de crescimento (U) em função da temperatura (VARSHENEYA, 1994). 35

Figura 3.9 -	Formação de um núcleo heterogêneo sobre o substrato (heterogeneidade), mostrando o ângulo de molhamento e as tensões superficiais envolvidas. STRNAD (1986) e CAMPOS & DAVIES (1978).	39
Figura 3.10 -	Processo Petrúrgico - cristalização primária de um vidro, (MINGARRO <i>et al</i> , 1993).	44
Figura 3.11 -	Processo Vitrocerâmico - cristalização secundária de um vidro, (MINGARRO <i>et al</i> 1993).	46
Figura 3.12 -	Determinação das porcentagens composicionais de um ponto P no diagrama ternário de componentes A, B e C.	49
Figura 3.13 -	Diagrama de fase para o sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ com as regiões de ocorrência de vidros e petalita (P), Li-ortoclásio (R), espodumeno (S) e eucríptita (E) e com regiões de expansão térmica negativa (I e II). VOLF (1984).	51
Figura 4.1 -	Difratograma de raios-X da cinza pesada da Usina Termoelétrica de Jorge Lacerada (CPB).	59
Figura 4.2 -	Difratograma de raios-X da cinza pesada da Usina Termelétrica de Jorge Lacerada submetida ao processo de desferrificação (CPBD).	64
Figura 4.3 -	Difratograma de raios-X do material magnético retirado da cinza pesada (MMG).	64
Figura 4.4 -	Diagrama representativo das atividades experimentais.	73
Figura 4.5 -	Perfil de temperatura para a fusão do vidro VT1.	75
Figura 4.6 -	Perfil de temperatura para fusão do vidro VT2.	75
Figura 4.7 -	Forno de fusão tipo Bottom Loading utilizado para a vitrificação dos materiais.	76
Figura 4.8 -	Fotos ilustrando a obtenção dos materiais vítreos em estudo. (a) Material fundido no interior do forno, (b) e (c) envase e prensagem do material.	77
Figura 4.9 -	Análise térmica diferencial, identificando a temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização de um vidro.	78

Figura 4.10 - Curva para identificação da temperatura de máxima taxa de nucleação como função de $T_p' - T_p$ (diferenças de pico de cristalização) versus temperatura de tratamento térmico prévio de nucleação (NEVES, 1997).	80
Figura 4.11 - Curva representativa da cinética de nucleação, a qual indica o tempo ótimo, para amostras nucleadas na temperatura de máxima taxa de nucleação (MARROTA, 1981).	81
Figura 4.12 - Ciclo térmico de nucleação e cristalização para a obtenção do vitrocerâmico VCR1.	83
Figura 4.13 - Ciclo térmico de nucleação e cristalização para a obtenção do vitrocerâmico VCR2.	83
Figura 5.1 - Difratogramas de raios-X dos vidros VT1 e VT2.	90
Figura 5.2 - Curvas dilatométricas dos vidros VT1 e VT2.	92
Figura 5.3 - Pico de cristalização identificado no ATD, para a amostra do vidro VT1 temperado.	94
Figura 5.4 - Pico de cristalização identificado no ATD, para amostra do vidro VT2 temperado	95
Figura 5.5 - Picos de cristalização identificados no ATD, para as amostras VT1 previamente nucleadas a 640 °C (a) e 720 °C (b).	97
Figura 5.6 - Curva de temperatura de máxima taxa de nucleação para o vidro VT1.	99
Figura 5.7 - Picos de cristalização identificados no ATD, para as amostras VT2 previamente nucleadas a 680 °C (a) e 730 °C (b).	100
Figura 5.8 - Curva de temperatura de máxima taxa de nucleação para o vidro VT2.	102
Figura 5.9 - Picos de cristalização identificados no ATD, para as amostras VT2 previamente nucleadas a $T_{n_{máx}}$ durante (a) 5 minutos e (b) 10 minutos.	103
Figura 5.10 - Picos de cristalização identificados no ATD, para a amostra VT2 previamente nucleada a $T_{n_{máx}}$ durante 20 minutos.	104
Figura 5.11 - $T_p' - T_p$ versus o tempo de tratamento térmico para o vidro derivado da cinza pesada corrigida.	105

- Figura 5.12** - Difratoformas de raios-X dos vitrocerâmicos VCR1 e VCR2. 109
- Figura 5.13** - Difratoformas de raios-X dos vitrocerâmicos VCR2, vitrocerâmico comercial (VCRCOM) e vitrocerâmico derivado de cinza leve. 110
- Figura 5.14** - Micrografia obtida em MEV da amostra VCR1 tratada a 7 minutos na temperatura de cristalização, revelando cristais com dimensões em média de 20,3 μm de diâmetro, distribuídos na matriz vítrea. 113
- Figura 5.15** - Micrografia obtida em MEV da amostra VCR1 tratada a (a) 10 minutos e (b) 15 minutos na temperatura de cristalização. 114
- Figura 5.16** - Micrografia obtida em MEV da amostra VCR2 tratada a 7 minutos na temperatura de cristalização, mostrando a tendência a forma esférica dos grãos, que possuem em média 1,70 μm de diâmetro. 115
- Figura 5.17** - Micrografia obtida em MEV da amostra VCR2 tratada a 10 minutos na temperatura de cristalização, mostrando a densificação dos grãos distribuídos na matriz vítrea. 116
- Figura 5.18** - Espectros Infravermelho dos materiais VT1, VCR1, VT2, VCR2 e VCRCOM. 120

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Constituintes típicos das cinzas de carvão mineral da Usina de Jorge Lacerda.	12
Tabela 3.2 - Funções características dos principais óxidos constituintes dos vidros.	21
Tabela 3.3 - Dados de raio atômico, índice de coordenação e intensidade de campo dos principais cátions constituintes de vidro (NAVARRO 1985).	25
Tabela 4.1 - Composição nominal, em óxidos, da cinza pesada de estudo.	56
Tabela 4.2 - Distribuição granulométrica da cinza pesada.	58
Tabela 4.3 - Distribuição granulométrica do carbonato de lítio adicionado a cinza pesada.	60
Tabela 4.4 - Composição química do rutilo comercial.	61
Tabela 4.5 - Composição nominal, em óxidos, da cinza pesada desferrificada.	63
Tabela 4.6 - Composições nominais, em óxidos, da cinza volante comparativamente com a cinza pesada utilizada.	66
Tabela 4.7 - Composições teórica e calculada do material vítreo.	72
Tabela 5.1 - Composição Química, em óxidos, dos materiais VT1 e VT2.	91
Tabela 5.2 - Valores de $\alpha_{(25-325)}$, T _g e T _w dos vidros.	92

Tabela 5.3 - Síntese dos resultados obtidos por análise térmica diferencial para o vidro VT1.	98
Tabela 5.4 - Síntese dos resultados obtidos por análise térmica diferencial para o vidro VT2.	101
Tabela 5.5 - Valores de T_{f1} , T_{f2} e de energia de ativação para o vidro VT2.	106
Tabela 5.6 - Valores de $\alpha_{(25-300)}$, T_g e T_w dos vitrocerâmicos.	
Tabela 5.7 - Medida de tamanho de cristalito, para os materiais VCR1, VCR2 e VCRCOM.	111
Tabela 5.8 - Ensaio de resistência química dos vitrocerâmicos VCR1, VCR2 e VCRCOM.	118

LISTA DE SÍMBOLOS

α_{25-325}	coeficiente linear de expansão térmica (°C)
a	crescimento linear do cristal (nm)
σ	tensão superficial na interface núcleo/matriz
ATD	análise térmica diferencial
b	taxa de aquecimento (°C)
DR-X	difração de raios-X
MEV	microscópio eletrônico de varredura
ΔT_c	variação de temperatura dos picos de cristalização das amostras temperadas e previamente nucleadas (°C)
E_D	energia de ativação para difusão
EDX	microanálise por energia dispersiva
FTIR	espectroscopia Infravermelho
N	número de núcleos por unidade de volume
θ	ângulo de molhamento (graus)
R	constante dos gases
T	temperatura (°C)
T_f	temperatura de fusão (°C)
T_c	temperatura de cristalização (°C)
$T_{C_{m\acute{a}x}}$	temperatura de máxima taxa de crescimento de cristais (°C)
T_g	intervalo térmico de transição vítrea (°C)

T_w	temperatura de amolecimento (°C)
T_l	temperatura liquidus (°C)
T_n	temperatura de tratamento de nucleação (°C)
$T_{n_{máx}}$	temperatura de máxima taxa de nucleação (°C)
t_n	tempo de nucleação (minutos)
t_o	tempo ótimo de nucleação (minutos)
$T_{p'}$	temperatura do pico de cristalização para amostra temperada (°C)
T_p	temperatura do pico de cristalização para amostra previamente nucleada (°C)
T_w	temperatura de amolecimento (°C)
T_{f_1} e T_{f_2}	temperatura dos pontos de inflexão de um pico exotérmico referente a curva da derivada da análise térmica diferencial (DDTA) (°C)
V_c	velocidade de crescimento do cristal
U	taxa de crescimento de cristais (comprimento por unidade de tempo)
N	Taxa de nucleação, número de núcleos por unidade de volume e por unidade de tempo
VT1	vidro temperado derivado de cinza pesada bruta + 15% de Li_2CO_3
VT2	vidro temperado derivado de cinza pesada desferrificada e corrigida + 15% de Li_2CO_3
VCR1	vitrocerâmico derivado da cristalização controlada de VT1
VCR2	vitrocerâmico derivado da cristalização controlada de VT2
VCRCOM	vitrocerâmico comercial
X	percentual de perda ao fogo (%)
X'	fator de conversão de perda ao fogo
S_c	subproduto submetido a correção
S_p	subproduto padrão
Δ	fator de correção composicional (%)
$S_{corrigido}$	subproduto corrigido
β	soma percentuais dos óxidos minoritários (%)
η	soma dos percentuais óxidos majoritários A e B (%)
κ e ν	percentuais dos componentes majoritários A e B respectivamente, corrigidos os percentuais dos óxidos minoritários (%)

RESUMO

As cinzas pesadas geradas através da combustão do carvão mineral, em usinas termelétricas, apresentam características constitucionais propícias para a utilização como matéria-prima para a obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos. Os estudos visando a obtenção de vitrocerâmicos a partir destas cinzas são motivados por fatores de ordem social, ambiental e econômica. No entanto, os muitos óxidos da cinza podem agir como agentes indutores, neutros ou inibidores na formação de produtos, sendo necessário portanto, em alguns casos, ajustar esta composição para a obtenção de materiais com características desejadas. Este trabalho visa a obtenção de materiais vitrocerâmicos com características específicas, como baixo coeficiente de dilatação térmica, a partir deste subproduto. Para tal, partiu-se do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$, através da mistura de 85 % de cinza pesada e 15% de carbonato de lítio, aditivo utilizado para a obtenção das fases cristalinas desejadas: aluminossilicato de lítio e virgilita. Observa-se que vidros obtidos a partir deste subproduto apresentam uma significativa quantidade de óxidos de ferro. Estes óxidos são responsáveis pela característica de opacidade das cinzas, o que conseqüentemente resulta em vidros opacos, limitando assim sua aplicação tecnológica. Para isto, uma metodologia de correção composicional, englobando a retirada magnética do óxido de ferro na forma de magnetita, é proposta. As técnicas empregadas para a caracterização dos vidros e vitrocerâmicos foram: fluorescência de raios-X, análise térmica diferencial, difração de raios-X, análise dilatométrica, espectrometria de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os materiais resultantes apresentaram diferentes características, como coeficiente de dilatação térmica e características microestruturais. Em geral, o material derivado do subproduto corrigido através da metodologia proposta apresentou melhores resultados em comparação com o material derivado da cinza bruta, no entanto ambos vitrocerâmicos apresentaram coeficientes de dilatação térmica negativos e cristalitos de pequeno tamanho, na ordem de nanômetros (em média 35 nm).

ABSTRACT

The bottom ashes generated through the combustion of mineral coal in thermoelectric plants, present favorable constitutional characteristics for their use as raw material for the obtainment of vitreous and glass-ceramics materials. Studies aiming at the obtainment of glass-ceramics starting from these ashes are motivated by factors of social, environmental, and economical order. However, many oxides from these ashes can act as inductive agents, neutral or inhibitors in the development of products, therefore being necessary, in some cases, to adjust this composition in order to obtain materials with the desired characteristics. The aim of the present study is to obtain glass-ceramics materials with specific characteristics and with low coefficient of thermal dilation, starting from this by-product. In order to accomplish such task, we started from the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ system, through the mixture of 85% of bottom ash and 15% of lithium carbonate, an additive which is used to obtain the desired crystalline phases: lithium aluminosilicate and virgilite. It is observed that the glasses obtained starting from this by-product present a significant amount of iron oxides. These oxides are responsible for the opaque characteristic of the ashes, which consequently results in opaque glasses, thus limiting their technological application. In order to tap into this matter, a compositional correction methodology, including the magnetic retreat of iron oxide in the magnetite form is proposed. The techniques employed in the characterization of glasses and glass-ceramics were x-ray fluorescence, thermal differential analysis, x-ray diffraction, dilatometrical analysis, infrared spectrometry, and scanning electron microscopy. The resulting materials presented different characteristics such as coefficient of thermal dilation and microstructures characteristics. In general, the material derived from the by-product corrected through the methodology proposed presented better results in comparison to the material derived of gross ash. However, in the nanometer order, both glass-ceramics glass-ceramics presented negative coefficients of thermal dilatation and small size crystallites (on average 35 nm).

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Num panorama no qual se reflete o equilíbrio entre o consumo e a conservação de recursos minerais, energéticos e ambientais, a *reciclagem de materiais* exerce papel importante em vários aspectos, tais como: na economia de jazidas escassas de matéria-prima, na diminuição da poluição indiscriminada e no racionamento de energia. Neste sentido gera-se um ritmo de produção de matéria-prima básica mais adequado ao consumo de bens e de serviços pela sociedade.

Qualificar resíduos como subprodutos industriais exige primeiramente uma reflexão sobre o conjunto de fatores políticos, sociais e econômicos que possam justificar o empenho científico. A tentativa de amenizar os problemas decorrentes da geração de resíduos restringe-se basicamente no estabelecimento das condições de contorno para sua aplicação. Tecnicamente o que difere um subproduto de uma matéria-prima de primeira linha são as impurezas que acompanham a matéria-prima de interesse.

A utilização das teorias que regem os fenômenos de cristalização para o desenvolvimento de materiais vitrocerâmicos a partir de cinzas pesadas, foi um importante passo para a obtenção tecnológica de materiais de elevado valor agregado, gerando opções de uso industrial que diminuem os problemas ambientais e possibilitem a redução dos custos das matérias-primas necessárias ao processo. Um forte argumento no caso brasileiro, são as quantidades de cinzas geradas pela combustão dos carvões nacionais (subbetuminoso), que podem chegar a mais de 50% em massa (SOUZA, 1986). Estas cinzas possuem valor de mercado pelo menos quatro vezes menor que muitos minerais comerciais. O custo de produção pode ser reduzido tanto em função da matéria prima ser um resíduo de baixo valor como também pela sua apresentação física (KNISS *et al*, 2000a).

A produção destes materiais a partir da fusão e cristalização de vidros, os chamados vitrocerâmicos, tem-se mostrado interessante pela possibilidade do desenvolvimento de microestruturas diferenciadas, com tamanho de grão reduzido, orientação aleatória, com a presença de fase amorfa residual em quantidades diferenciadas, mas com porosidade reduzida. Estas características permitem a obtenção de materiais com propriedades diferentes daquelas obtidas em cerâmicas produzidas por processos convencionais, sendo os vitrocerâmicos caracterizados por uma grande diversidade em seu comportamento. Outra característica importante na produção de vitrocerâmicos é então a possibilidade de utilização de matérias-primas difíceis de serem reaproveitadas nos processos convencionais, como é o caso de resíduos industriais, onde se destacam, entre outros, as escórias de alto forno, escórias de acesaria, cinzas volantes e pesadas de carvão mineral.

No caso específico da cinza pesada de carvão mineral, majoritariamente formada por quartzo (SiO_2) e mulita ($3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), questiona-se sua aplicação nos meios industriais não por se tratar de uma matéria-prima inadequada a produção de materiais vítreos, mas sim, por sua inexplorada natureza. São inúmeras as possibilidades de reações. Os muitos óxidos da cinza podem agir como agentes indutores, neutros ou como inibidores na formação de produtos. Países ricos em reservas de carvão, e que as utilizam, tem além das vantagens energéticas e metalúrgicas, a eminente disponibilidade de cinza como matéria-prima. A existência de parques industriais nas áreas de fabricação de vidros e cerâmicas de

revestimento valida o esforço científico e evidenciam a necessidade de planos de pesquisas que aprofundem o conhecimento, possibilitando respostas tecnológicas.

Este trabalho propõe a obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir de cinzas pesadas de carvão mineral geradas no complexo termelétrico de Jorge Lacerda, localizado entre os municípios de Capivari de Baixo e Tubarão (SC). A geração de cinzas neste complexo é estimada em 818 mil toneladas/ano. Devido as suas características físico-químicas, a cinza seca ou volante gerada é vendida as cimenteiras e concreteiras que a empregam no cimento Portland ou como adições minerais ao concreto; todavia as cinzas pesadas não alcançam o mesmo mercado constituindo assim um grande problema de ordem ambiental (ROCHA, *et al* 1998). A este quadro geral, acrescenta-se ainda que, a falta de conhecimentos e tecnologias para o reaproveitamento das cinzas pesadas e o grande volume de cinzas geradas, fazem com que as bacias de decantação das cinzas sejam unidades de disposição final, acentuando ainda mais o impacto ambiental e estético na região vizinha de influência da operação da usina.

Dentro do contexto, na tentativa de absorver os benefícios de um material vitrocerâmico e da busca de soluções para a diminuição de seu custo, a introdução de matérias-primas alternativas constituem um importante segmento da pesquisa. A reutilização de certos materiais considerados como resíduos, permite que estes retornem ao ciclo de processamento para uso posterior, otimizando a relação energia/meio ambiente/materiais, o que acarreta num melhor aproveitamento dos recursos, sejam eles materiais ou energéticos. No entanto, é necessário um alto nível de tecnologia e de desenvolvimento de materiais, a fim de poder competir com os materiais convencionais. O mérito se prende aos casos nos quais os materiais obtidos são comparáveis aos materiais convencionais em aparência, propriedades e qualidade de serviço, sem a penalidade de custo adicional (ESTRELA, 1996). Dar um destino para estes subprodutos constitui um grande desafio.

Em relação a estrutura deste trabalho, os capítulos I e II dedicam-se a uma breve introdução sobre o tema desenvolvido, juntamente com a apresentação dos objetivos principais. O capítulo III ressalta uma revisão bibliográfica relacionando os principais conceitos e trabalhos realizados referentes a esta área de interesse. Os

procedimentos experimentais adotados são elucidados no capítulo IV. Já o capítulo V reserva a apresentação e discussão dos resultados obtidos. Este capítulo é complementado com a caracterização física e química destes materiais, através de técnicas instrumentais como Análise térmica Diferencial, Fluorescência de Raios-X, Difração de Raios-X e Espectroscopia Infravermelho. Finalizando o trabalho, o capítulo VI apresenta as conclusões observadas relacionando-se com o capítulo VII, onde algumas sugestões são referidas.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos gerais o desenvolvimento de recursos humanos, a pesquisa cooperativa e a aplicação dos resultados na área de cerâmicas vítreas, envolvendo temas relativos a obtenção e caracterização de vidros e vitrocerâmicos obtidos a partir de cinzas pesadas de carvão mineral no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$.

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- apresentar mais uma alternativa de aplicação ao subproduto resultante da queima do carvão mineral;
- desenvolver uma metodologia de correção de composição para subprodutos;
- obter as mesmas fases cristalinas no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ através de vitrocerâmicos derivados de cinzas volantes e cinzas pesadas de carvão mineral;

- observar a influência do elevado teor de óxido de ferro presente na composição da cinza pesada e propor alternativas para a minimização do problema;
- compreender os mecanismos que governam a cristalização nos materiais em estudo: a nucleação e o crescimento de cristais em vidros (controle microestrutural), para a obtenção dos materiais vitrocerâmicos com características desejadas;
- caracterizar os materiais vítreos e vitrocerâmicos desenvolvidos;
- obter materiais vitrocerâmicos que possuam propriedades comparáveis com materiais comerciais, como coeficiente de expansão térmica negativo.

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados fundamentos indispensáveis para a compreensão do trabalho de pesquisa desenvolvido. Em parceria com tais conceitos, realizou-se uma revisão bibliográfica referente aos trabalhos desenvolvidos nesta área de interesse.

3.1. Reciclagem e Resíduos

As atividades industriais produzem uma determinada quantidade de substâncias (resíduos) não inerentes aos objetivos da produção em si. Desta forma, sendo a emissão de efluentes (sólidos, líquidos e gasosos) uma consequência do processo produtivo, impactos danosos causados ao meio ambiente podem ser

amenizados, através da diminuição das quantidades descartadas. Tendo em vista que a redução da geração de resíduos, apesar de prioritária, é tecnicamente limitada, o melhor caminho a ser seguido é o da reciclagem (KRUGER, 1995).

A *reciclagem* pode ser definida como a reintrodução de resíduos obtidos a partir de um produto, normalmente destinados à estocagem, novamente em um processo produtivo, com economia de material e energia (ESTRELLA, 1996) e (OLIVEIRA, 1998).

No contexto da reciclagem, é importante a correta definição de termos como:

↳ **Resíduo** → Utilizado para designar o que resta de um processo produtivo.

↳ **Rejeito** → Utilizado para designar o resíduo que não apresenta aplicação.

↳ **Subproduto** → Utilizado para designar um resíduo que pode ser aplicado como matéria-prima para uma série de outras indústrias.

Do ponto de vista ecológico, a reciclagem é uma forma de evitar os inconvenientes que a disposição ou estocagem de resíduos causa à comunidade e às empresas geradoras. Com restrições cada vez mais rigorosas, a disposição de resíduos chega em alguns casos, à proibição emanante muitas vezes das próprias comunidades que não permitem, em geral, a construção de aterros em suas vizinhanças. A existência de terrenos disponíveis para a construção de aterros dentro de um raio economicamente viável para as empresas, está fortemente pressionada por exigências oriundas de órgãos que visam a preservação do meio ambiente. Em consequência eleva-se o custo de construção, tornando a disposição adequada de resíduos uma fonte de preocupações cada vez maior para as empresas (CHEHEBE, 1994). Isto posto, a redução das quantidades de resíduos descartadas passa a ser, não mais uma solução apenas para a geração de resíduos, mas também uma etapa de um processo de reciclagem.

3.2. Carvão Mineral

O carvão mineral é oriundo da decomposição, sob condições específicas, das florestas que ocorreram no período Carbonífero, da era primária. Embora seja largamente utilizado no hemisfério norte, o carvão mineral representa apenas 5% do consumo de energia primária no Brasil, mesmo sendo o combustível fóssil mais abundante do país. As reservas do referido produto, concentradas na região Sul, somam 2,5 bilhões de toneladas. Embora pequenas, comparando-se com os cinco trilhões de toneladas no mundo, as reservas nacionais são suficientes para mais dois séculos de exploração. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), as usinas termelétricas são os principais consumidores de carvão mineral no Brasil, utilizando cerca de 60% do total produzido. Em seguida, vêm as indústrias de cimento (16%), químicas (5,5%), papel e celulose (4,5%) e de alimentos (4%). As demais indústrias consomem o restante da produção. De acordo com o Ministério da Ciência e Tecnologia, "a utilização de carvão mineral para geração de energia é uma das mais desenvolvidas tecnologicamente".

Considerado o maior recurso energético brasileiro não renovável, o carvão mineral já identificado em território nacional possibilitaria, considerado o consumo durante a vida média normal de usinas termelétricas, a instalação de cerca de 60.000 MW, ou seja, mais do que a capacidade hoje instalada em usinas brasileiras. Porém, esse carvão nunca será extraído totalmente. Grande parte desse minério estende-se em camadas finas ou profundas demais para serem exploradas. Além disso, em alguns casos seria necessário usar mais energia para retirar os últimos resíduos de carvão da profundidade da terra do que a própria energia que são capazes de produzir (AREA_EDUCATIVA, 1999). Ressalta-se que o carvão mineral nacional apresenta alguns problemas: seu poder calorífico é cerca da metade daquele encontrado nos produtos comercializados internacionalmente; seu elevado teor de cinza torna quase proibitivo o custo de transporte e agrava substancialmente os custos de proteção ambiental.

Em razão da existência de riquezas minerais tais como o carvão mineral, argila e caulim, a região Sul de Santa Catarina abriga a maior concentração de

indústrias de extração mineral e de produtos minerais não metálicos do Estado, localizadas em sua maioria nos municípios de Criciúma, Siderópolis, Lauro Müller, Içara, Urussanga, Tubarão e Cocal do Sul. Sendo assim, Santa Catarina apresenta-se como o estado de maior produção de carvão mineral do País, participando com mais de 65% da produção nacional, e como o principal pólo cerâmico do Brasil, sediando as mais importantes empresas brasileiras produtoras de pisos e azulejos com massa clara, feita a partir de reservas de argila e caulim encontradas com facilidade em seu subsolo. O estado também conta com dezenas de olarias e produtores de cerâmica vermelha.

3.2.1. Cinzas de Carvão Mineral

O combustível utilizado na obtenção de vapor de água para a produção da energia termelétrica é o carvão-vapor pulverizado. O vapor gerado movimentando as turbinas, que, acopladas aos alternadores permitem a geração da energia elétrica.

O tipo de carvão utilizado depende da região em que se encontra a Usina. As cinzas são classificadas como secas (volantes) ou pesadas (úmidas), em função das diferentes zonas de temperatura na caldeira durante o processo de queima do carvão pulverizado nas usinas termelétricas (MARQUES e FONSECA, 1996). O resíduo finamente dividido resultante da combustão é arrastado pelos gases de exaustão (cinza volante). O material que se aglomera, caindo no fundo da câmara de combustão, denomina-se cinza pesada ou de fundo.

A cinza volante é separada dos gases de combustão por processos mecânicos e/ou eletrostáticos. Por ser finamente dividida é facilmente transportada, sendo estocada em silos ou lançada ao meio ambiente hidraulicamente. Já a cinza pesada é depositada em bacias de sedimentação, Figura 3.1.



Figuras 3.1 - Descarte e depósito de cinzas pesadas em bacias de sedimentação.

A partir da composição química destas cinzas, Tabela 3.1, registra-se a presença de óxidos formadores de estruturas vítreas, além de óxidos que podem agir como agentes nucleantes. Estes promovem a cristalização quando da realização de tratamento térmico.

Tabela 3.1 - Constituintes típicos das cinzas de carvão mineral da Usina de Jorge Lacerda.

Constituintes	Cinza Pesada (%)	Cinza Leve (%)
SiO ₂	54,35	58,00
Al ₂ O ₃	22,82	27,48
Fe ₂ O ₃	9,96	5,66
MnO	0,03	0,03
MgO	0,51	0,88
TiO ₂	1,07	1,41
Na ₂ O	0,16	0,30
K ₂ O	2,40	2,74
P ₂ O ₅	0,06	0,28
Perda ao Fogo	7,07	3,45

Em 1997, somente referindo-se a ELETROSUL no Complexo Jorge Lacerda, em Santa Catarina, foram consumidas 2.091.158,65 toneladas de carvão-vapor. Tal quantidade originou como rejeito industrial um total bruto de cinzas de 878.286,73 toneladas, equivalendo, aproximadamente, a 483.057,64 toneladas de cinzas volantes (55%) e 395.228,98 toneladas de cinzas pesadas (45%). Já no Complexo Termelétrico de Charqueadas (Rio Grande do Sul) foram consumidos 482.367,98 toneladas de carvão-vapor, num total bruto de 265.302,39 toneladas de cinzas. Coube 149.244,65 toneladas às cinzas volantes (56,25%) e 116.057,74 toneladas às cinzas pesadas (43,75%). Logo, a quantia total de rejeito industrial acumulou-se em 1.143.589,12 toneladas de cinzas, produzidas em 1997, somente pela ELETROSUL. Parte desse material é vendido e o restante lançado ao meio ambiente. O depósito atual de cinzas pesadas junto à usina termelétrica Jorge Lacerda em Santa Catarina está estimado em 1.500.000 toneladas, sendo incrementado por uma produção contínua de aproximadamente 300.000 ton/ano. Estes depósitos são altamente agressivos ao ecossistema local, destacando-se os processos de lixiviação que

levam a uma constante contaminação dos lençóis freáticos e dos mananciais hídricos, comprometendo assim as fontes de abastecimento na água da região (HOTZA e NARDI, 1998).

Segundo MARQUES e FONSECA (1996), o estudo da viabilidade da reciclagem de cinzas de carvão para fabricação de materiais vitrocerâmicos, representa uma atraente alternativa para solucionar problemas de meio ambiente, além da grande perspectiva na produção de um material com características compatíveis com sua utilização e economicamente competitivas, caracterizando-se como um bem durável para o uso da sociedade.

Diversos trabalhos sobre o uso de cinzas volantes, têm mostrado a possibilidade do uso deste material na composição de concretos, tijolos e outros materiais de aplicação na indústria da construção civil, além da produção de materiais vitrocerâmicos. No entanto verifica-se que a temperatura de fusão deste subproduto é muito alta (superior a 1700 °C), o que inviabilizaria sua utilização. Uma alternativa, bastante utilizada pelos pesquisadores, como NEVES (1997), é a introdução de Li_2O que atua como material fundente, reduzindo a temperatura de fusão da cinza e a viscosidade do vidro formado.

CUMPSTON (1992), utilizou cinza volante para produzir vitrocerâmicos, onde adicionou carbonato de cálcio (CaCO_3) para reduzir a temperatura de fusão e eliminar a possibilidade da presença de cristais de sílica residual no vidro, e 1% em peso de TiO_2 , atuando como agente nucleante. O vidro foi produzido por fusão a 1400 °C por 2 horas. O tratamento térmico de cristalização envolveu aquecimento à 700 °C por 1 hora para nucleação, e temperaturas entre 900 e 1200 °C, por 4, 10 ou 48 horas para cristalização.

CIOFFI (1993), estudou a obtenção de vitrocerâmicos utilizando como única matéria prima a cinza volante, já que o ajuste da composição pela adição de outros componentes reduziria o interesse econômico do projeto. O vidro foi fundido, em cadinho de platina, por aquecimento a 1600 °C por 4 horas. O material produzido não foi vazado em função de sua elevada viscosidade. O material apresentou temperatura de transição vítrea a 800 °C e temperatura de cristalização entre 1147°C e 1195 °C, sendo formadas as fases de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) e anortita

($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), que apresentaram uma distribuição mais fina quando submetidas a tratamento prévio de nucleação na temperatura de máxima taxa determinada como sendo 790 °C.

CIOFFI (1994) voltou a estudar este material, mas desta vez verificando a adição de MgO na redução da viscosidade e no favorecimento da formação de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Estas fases aumentariam a resistência mecânica do material. O agente nucleante utilizado foi o TiO_2 . O vidro de baixa viscosidade, fundido a 1500 °C por 4 horas, apresentou separação de fases que foi responsável pela morfologia da microestrutura do vitrocerâmico produzido.

Em relação a cinza pesada, trabalhos como o de ROCHA *et al* (1999) estudam a utilização deste subproduto na produção de artefatos de cimento para a indústria civil, substituindo tanto o cimento Portland empregado na dosagem dos artefatos, como o agregado (areia fina e grossa).

De uma forma geral, observam-se nos trabalhos referentes a utilização de cinzas de carvão mineral, que um dos principais problemas consiste nas diferenças de composições químicas das cinzas estudadas, que variam de lote para lote. Torna-se nítida a grande variação nos teores de Al_2O_3 e principalmente de óxido de ferro, ambos interferem significativamente na temperatura de fusão e na viscosidade (KNISS *et al* 2000a).

Estudos realizados por MARQUÊS E FONSECA (1996) discutem que o processo de fabricação de vitrocerâmicos envolve altas temperaturas e significativo consumo energético. No entanto, a utilização das cinzas de carvão como insumo na obtenção destes materiais envolve uma economia significativa em termos energéticos. Essa constatação decorre do conteúdo residual das cinzas, além da contribuição nas reações de formação de uma rede majoritária de silicatos.

Atualmente ainda são poucos os trabalhos existentes na literatura sobre o uso de cinzas de carvão mineral para a produção de materiais vítreos e vitrocerâmicos. A cinza leve é a mais difundida, pois a cinza pesada, como já discutido anteriormente, é de difícil beneficiamento devido ao elevados teores de componentes como o óxido

de ferro, por exemplo, que dificultam sua utilização. Isto evidencia a importância do trabalho realizado, pois com certeza abrirá caminhos para diversos trabalhos futuros.

3.3. Materiais Vítreatos

3.3.1. Histórico

As matérias primas naturais vítreas (aquelas que tem a capacidade de formar vidro, por exemplo, a sílica) forneceram ao homem os primeiros objetos de vidro, usados para confecção de armas, utensílios domésticos, peças de adorno, etc.

Supõe-se que a descoberta dos vidros artificiais ocorreu após a descarga elétrica atmosférica sobre as cinzas deixadas no chão arenoso em tempos pré-históricos. Com o passar dos tempos e a descoberta do fogo, o homem teve os meios para se iniciar na arte cerâmica.

O vidro mais antigo que se conhece, data de 12 milênios AC, aplicado na ornamentação de colares. Desta época até o início da Era Cristã temos amuletos, estatuetas, etc.

O verdadeiro início do emprego de vidro vem do período Bizantino, nos primórdios da Era Cristã. Conheceu-se o *Closoué*, esmaltação a seco sobre o ouro e o *Champlevé*, esmaltação a seco sobre o cobre trabalhado. Dos primeiros séculos de nossa era até o século XV, os esmaltados e vidrados se espalharam pela Europa e Ásia, com considerável desenvolvimento nos últimos séculos (NAVARRO, 1985). Houve uma transição gradual da arte para a indústria. Em 1600 foi editado o primeiro livro sobre vidro, com base menos empírica e já indicando o uso do Bórax, Arsênio, Chumbo, etc.

A rapidez do desenvolvimento tecnológico com o aparecimento de novas técnicas nos séculos seguintes, bem como matérias-primas mais puras como o

carbonato de sódio Solvay (Barrilha), novos óxidos corantes e outros materiais de largo emprego na indústria cerâmica (principalmente determinados tipos de argila para manter a suspensão do vidro em água, etc.) evoluíram gradativamente esta tecnologia, a ponto de termos hoje uma grande indústria devotada a este campo tecnológico. Hoje se observa este grande desenvolvimento através de produtos tais como: porcelanas especiais, isoladores térmicos, cimentos especiais, revestimentos (pisos e azulejos), telhas, etc. das mais variadas composições, estruturas, cores, acabamentos, etc. (NAVARRO, 1995).

3.3.2. Definição

De acordo com GUTZOW & SCHMELZER (1995), o fato dos vidros apresentarem características de diferentes estados da matéria torna-os de difícil conceituação. Estudos experimentais indicam que os vidros têm viscosidade demasiadamente elevada, uma forma definida e propriedades mecânicas de sólidos frágeis. Por outro lado, propriedades típicas de líquidos podem ser encontradas nos vidros, como a ausência de uma ordenação cristalina de longo alcance.

Vidros são materiais que podem ser obtidos a partir de óxidos ou metais, utilizados na forma pura ou em misturas. Tem como principal característica comum a ausência de uma estrutura ordenada, como a que define os materiais cristalinos.

Uma das mais antigas definições de materiais vítreos considera que os vidros são produtos da fusão de materiais inorgânicos que foram resfriados em condições que impediram a cristalização (KREIDL e UHLMANN, 1983). Esta definição é válida para os vidros de silicatos, que constituem a categoria mais comum, mas não engloba um grande número de vidros não óxidos e/ou produzidos por técnicas que não envolvem fusão direta.

DONEDA (1993), resumindo o exposto por NAVARRO (1985), denomina vidros os corpos sólidos que apresentam rigidez mecânica à temperatura ambiente, mas que possuem características estruturais específicas, pois não apresentam a

estrutura típica do estado sólido cristalino. Os corpos vítreos apresentam um grau de ordenação estrutural apenas ao redor dos íons que compõem seu retículo, o que os diferencia da ordenação de longo alcance dos materiais cristalinos.

O vidro possui uma estrutura desordenada a longa distância entre 1,0-1,5 (nm), ou seja, não existe a repetição da célula unitária, característica de um material cristalino. Mas pode haver um certo ordenamento a curta distância, como por exemplo, dos tetraedros de SiO_2 , que se ligam de forma aleatória (ZARZYCKY, 1982). Este aspecto diferencia um material amorfo de um vítreo, pois, apesar dos dois termos serem usados como sinônimos, o termo amorfo define materiais onde não existe sequer o ordenamento a curta distância. Pode-se, por exemplo, ter um material amorfo obtido por evaporação, material este que não é um vidro, pois não apresenta a transição vítrea (FELTZ, 1993).

Outra classificação do estado vítreo compara a estrutura atômica do vidro com a de gases, líquidos e sólidos, mostrando a semelhança entre a estrutura do vidro e a de líquidos. A Figura 3.2 apresenta curvas de densidade atômica, em função da distância para gases, líquidos, sólidos e vidros. Os cristais, que possuem distribuição regular dos átomos, têm a curva de densidade atômica representada por linhas verticais, com uma pequena dispersão resultante das vibrações atômicas; nos gases não existem posições de equilíbrio, enquanto líquidos e vidros apresentam estruturas que não são regularmente espaçadas nem totalmente aleatórias. Este comportamento permite concluir que, tanto em vidros como em líquidos, existe um arranjo de curta distância; entretanto o arranjo de longa distância, típico de estruturas cristalinas, está ausente.

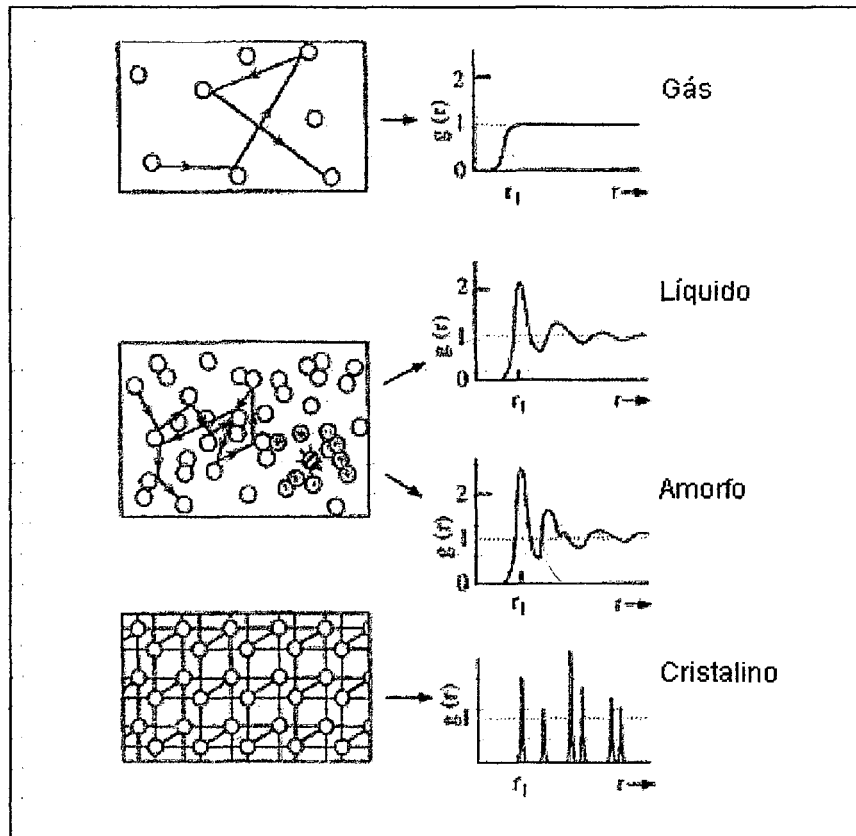


Figura 3.2 - Representação da função de distribuição atômica e arranjos atômicos para gases, líquidos, sólidos amorfos e sólidos cristalinos (VARSHENEYA, 1994).

A análise de várias definições põe em evidência o conflito de idéias sobre o conceito do que vem a ser um vidro, aqui considerado como um material derivado de elementos inorgânicos, não cristalinos, que apresentam caracteristicamente um intervalo de transição (T_g). Apesar da validade de todas as definições e classificações apresentadas, a forma mais difundida e tecnologicamente utilizada, para caracterizar os materiais vítreos envolve o conceito de temperatura de transição vítrea definida a partir de comportamento do material frente às variações de temperatura.

GUTZOW e SCHMELZER (1995), descrevem as diferenças entre um sólido cristalino, um fundido e um vidro, em termos energéticos, através de uma analogia mecânica, Figura 3.3, onde o estado cristalino corresponde a um mínimo absoluto do poço de potencial e o fundido superesfriado a um local elevado mínimo. A fim de se transferir do estado metaestável para o estado cristalino estável, o sistema tem que superar uma barreira potencial ΔG_{\max} . ΔG é a força motriz termodinâmica de cristalização. O vidro é representado nesta analogia por uma bola aderida na parede do poço de potencial acima do mínimo. A cristalização é, comumente, precedida por processos de estabilização. A força termodinâmica de estabilização (ΔG_s) está também indicada.

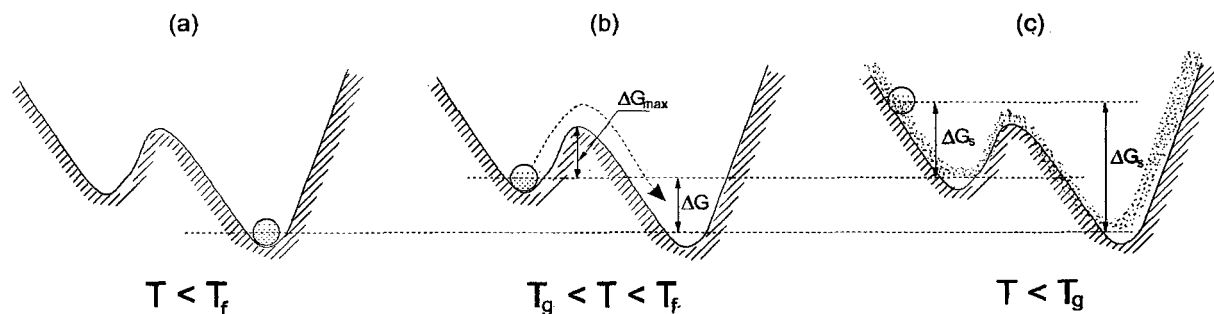


Figura 3.3 - Analogia mecânica para uma interpretação das diferenças, em termos energéticos, entre o estado cristalino estável, $T < T_f$ (a), o fundido metaestável (b) e o vidro abaixo de T_g (c). GUTZOW e SCHMELZER (1995).

3.3.3. Temperatura de Transição Vítreo

Como a temperatura de fusão, T_f , caracteriza um material cristalino, a temperatura de transição vítreo, T_g , caracteriza um vidro. A temperatura de transição vítreo é definida como a temperatura onde ocorre a intercessão da curva para o estado vítreo e a curva do líquido supercongelado. Logicamente, a curva do estado

vítreo depende da taxa de resfriamento utilizada. Assim, podemos ter diferentes T_g para a mesma substância. Então se pode sumarizar:

↳ T_g é uma temperatura representativa da faixa de transição vítrea;

↳ T_g não é definido somente em função do material, mas também do processamento térmico a que é submetido.

Segundo VOGEL (1985), a importância do processamento térmico pode ser confirmada quando valores de T_g , obtidos a partir de amostras de um mesmo material, submetidas a diferentes taxas de resfriamento, são comparados. Além da diferença volumétrica, deve ser destacada a diferença de temperatura de transição vítrea apresentada pelos materiais vítreos, pois a taxa de resfriamento é inversamente proporcional a temperatura de transição vítrea.

No resfriamento lento o material apresenta contração volumétrica controlada até atingir a temperatura definida como temperatura de fusão. Neste ponto estão presentes no sistema tanto líquido quanto sólido. Com a formação da fase sólida cristalina envolve a liberação de calor, a temperatura extrema permanecerá constante em T_f até que todo o líquido seja convertido a sólido. A cristalização ocorrerá sempre que existir um volume de núcleos de cristalização e que a taxa de crescimento destes núcleos seja elevada, o que depende em muito da velocidade de resfriamento já que estão envolvidos mecanismos de difusão.

No resfriamento rápido não existe tempo para ocorrer a nucleação nem o crescimento de cristais, o que faz com que, mesmo a temperatura inferior a T_f , exista um material com estrutura não ordenada. Com o prosseguimento do resfriamento o líquido super-resfriado apresenta um aumento de viscosidade, com conseqüente redução da mobilidade iônica, até atingir o ponto em que o material passa a ser um sólido não cristalino ou material vítreo.

3.3.4. Principais Constituintes dos Vidros

De acordo com MAGELLA (1999), na formulação de um vidro, deve ser considerada a ação de determinados componentes no resultado final de suas propriedades físico-químicas. Os principais constituintes dos vidros podem ser agrupados de acordo com seu mecanismo de ação, a saber:

↳ **Vitrificantes:** SiO₂, B₂O₃, P₂O₅

↳ **Fundentes:** Na₂O, CaO, K₂O, PbO, B₂O₃, Li₂O

↳ **Estabilizantes:** BaO, MgO, PbO, Al₂O₃, ZnO

↳ **Devitrificantes:** ZnO, MgO, BaO, ZrO₂, TiO₂

A Tabela 3.2. sumariza o citado por SCHABBACH (1999) sobre as funções e características dos principais óxidos constituintes dos vidros.

Tabela 3.2 - Funções características dos principais óxidos constituintes dos vidros.

Óxidos	Funções	Principais Características
SiO ₂	Vitrificante	Principal constituinte na formação do vidro. Proporciona resistência química e elevada dureza. Diminui o coeficiente de expansão térmica do vidrado.
PbO	Fundente Estabilizante	Diminui a temperatura de fusão e aumenta o brilho. Proporciona coloração e auxilia na obtenção de um baixo coeficiente de expansão térmica.
Na ₂ O	Fundente	Elevada atividade química; forte fundente.
Li ₂ O	Fundente	Elevada atividade química; forte fundente. Diminui o coeficiente de expansão térmica.
Al ₂ O ₃	Estabilizante	Aumenta a resistência à abrasão e a viscosidade. Diminui o coeficiente de expansão térmica.
CaO	Estabilizante Devitrificante	Aumenta a resistência química e a dureza. Diminui o coeficiente de expansão térmica. Atua como fundente em temperaturas superiores a 1100 °C.
MgO	Estabilizante Devitrificante	Possui as mesmas características do CaO, além de : aumentar a viscosidade do vidrado; reduzir a tensão superficial.
ZnO	Estabilizante Devitrificante	Aumenta o brilho, a resistência química, a elasticidade. Diminui o coeficiente de expansão térmica dos vidrados.
TiO ₂	Opacificante Devitrificante	Melhora a resistência química. Aumenta a resistência à abrasão.
ZrO ₂	Opacificante	Opacificante mais usado industrialmente. Estabilizador de cores.

Uma característica importante na formulação de uma mistura para a obtenção de um material vítreo é o ponto de fusão do material. Para que o processo torne-se economicamente viável, a fusibilidade deve ser considerada. Neste trabalho, os materiais vítreos são obtidos a partir de cinzas pesadas de carvão mineral, que tem sua temperatura de fusão acima de 1700 °C. No entanto, isto não inviabiliza de nenhuma forma a sua utilização, pois aditivos podem ser adicionados a este subproduto agindo com fundentes, com a finalidade de abaixar esta temperatura.

Para a obtenção dos materiais em estudo, foi escolhido como aditivo carbonato de lítio, produzindo assim vidros no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$.

3.3.5. Estrutura dos Vidros

O desenvolvimento de uma teoria que explique de forma satisfatória a estrutura dos materiais vítreos é muito complexa, tão quanto é a definição de vidros. Ao longo dos anos várias teorias têm sido apresentadas e discutidas por muitos autores. Entre as principais podemos destacar: a teoria de Zachariasen, definida como modelo do retículo ao acaso, a teoria de Lebedev definida como a hipótese de cristalitos e, o conceito cinético de nucleação e cristalização.

3.3.5.1. Teoria de Zachariasen

De acordo com este modelo, os vidros são vistos como redes tridimensionais ou arranjos tridimensionais sem simetria e periodicidade. Existe uma unidade estrutural elementar, porém ela não é repetida regularmente. Para óxidos, na fase vítrea, esta unidade elementar é um tetraedro de oxigênio. Considerando a hipótese de que um vidro contém uma energia similar ao seu par na fase cristalina, Zachariasen (1932) considerou as condições para construir uma rede aleatória e

sugeriu quatro regras para a formação de um vidro óxido, regras estas que são dadas abaixo:

- ↳ Cada íon oxigênio deve estar ligado a não mais do que dois cátions;
- ↳ O número de coordenação de íons oxigênio em torno do cátion central deve ser maior ou igual a 4;
- ↳ Os poliedros de oxigênio são ligados uns aos outros pelos vértices e não pelas arestas ou faces;

Deve-se assim supor que os átomos no vidro estão ligados entre si de modo semelhante aos cristalinos, formando estruturas tridimensionais que, ao contrário do que ocorre em cristais ordenados, não são simetricamente distribuídos no espaço.

Esse modelo assume que a distância interatômica não apresenta valores fixos em função da desordem estrutural, o que é comprovado por difração de raios-X onde, ao invés de picos bem definidos de difração, dão observadas bandas.

Esta teoria é utilizada também para relacionar as seguintes características estruturais e propriedades (VOGEL, 1985):

↳ A ruptura de ligações em função da diferença de distâncias interatômicas é um fenômeno contínuo, resultando em um intervalo de transição vítrea, ao invés de uma temperatura de fusão definida.

↳ O vidro não é um composto químico definido, não podendo o mesmo ser definido através de uma simples fórmula.

↳ A transparência do vidro é explicada pela existência de estrutura contínua, sem a presença de contorno de grão.

A Figura 3.4 representa a diferença entre um sólido cristalino e um vidro, comparando um esquema da rede cristalina de SiO_2 (a) com a de um retículo aleatório de sílica vítrea (b). Os cátions de Si^{4+} encontram-se ligados aos íons de O^{2-} através de seus vértices, formando grupos tetraédricos (SiO_4). Segundo a teoria de

Zachariasen, a diferença entre o caso (a) e o (b) não está nas unidades poliédricas (tetraedros Silício-Oxigênio), mas na sua orientação relativa (RENAU, 1994).

A Figura 3.4 (b) mostra que no vidro de sílica todos os íons O^{2-} estão ligados com cátions Si^{+4} , e por isso os íons oxigênios são chamados de “pontes”, mas a ligação Si-O-Si é rompida pela introdução de algum outro óxido. Este rompimento ocorre para o cátion se posicionar na estrutura, e resulta em dois oxigênios não ponte (um do óxido adicionado e outro que estava ligado ao silício).

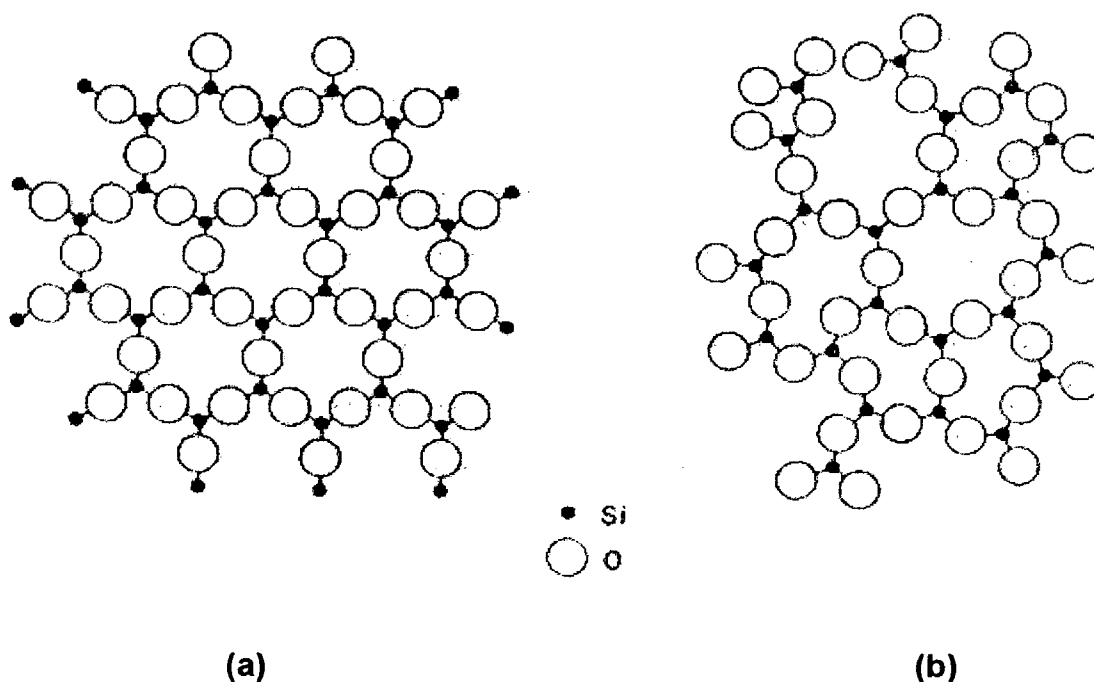


Figura 3.4 - Comparação entre a representação esquemática de um retículo de quartzo (a) e um vidro de sílica (b) RENAU (1994).

A influência de cada cátion na estrutura da sílica é uma função do seu raio iônico R^+ e de sua carga Z , ou seja, da sua intensidade de campo $Z/(R^+)^2$. A intensidade de campo pode ser vista como o poder polarizante do cátion sobre o ânion oxigênio. A Tabela 3.3. representa os valores, obtidos por DIETZEL (1942), de raio iônico, carga iônica e intensidade de campo para os principais cátions

constituintes do vidro. Dentre eles encontram-se também os principais constituintes do vidro de cinza pesada de carvão mineral.

Tabela 3.3 - Dados de raio atômico, índice de coordenação e intensidade de campo dos principais cátions constituintes de vidro (NAVARRO 1985).

Cátions	Raio Iônico [Å]	Índice de Coordenação	Intensidade de Campo
Si	0,39	4	1,56
Al	0,57	4	0,97
Al	0,57	6	0,84
Ti	0,64	6	1,25
Mg	0,78	6	0,45
Ca	1,06	8	0,33
B	0,25	3	1,65
B	0,25	4	1,45
Zn	0,83	4	0,59
Pb	1,36	6	0,34
Mg	0,78	6	0,45
Li	0,78	6	0,23
Na	0,98	6	0,19
K	1,33	8	0,13

NAVARRO (1985) sugere uma classificação dos cátions em função da sua atuação nos vidros. A classificação destes íons é feita em três classes:

↳ **Formadores de retículo:** são os responsáveis pela formação do retículo, onde os cátions e os oxigênios encontram-se ligados entre si, originando ilhas estáveis dentro de uma estrutura de alta viscosidade. Os cátions formadores são os de alto valor de intensidade de campo, como o Si. Observa-se que ele é um cátion de pequeno raio iônico e alta densidade de carga iônica, o que faz com que suas ligações sejam de alto valor de enlace. O baixo valor de índice de coordenação deste cátion contribui para que estas poucas ligações sejam de alta energia.

↳ **Modificadores de retículo:** os cátions de baixo valor de intensidade de campo são conhecidos como modificadores e entre eles encontram-se os alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição. Estes cátions rompem a estrutura vítrea, diminuindo a sua viscosidade.

↳ **intermediários ou anfóteros:** entre os cátions formadores e os modificadores, encontram-se os cátions intermediários, como o Al. Os cátions intermediários podem agir como formadores de retículo, como o exemplo do Al_2O_3 no retículo de SiO_2 , que forma AlO_4 graças a uma ligação química mais estável com o oxigênio, aumentando a viscosidade do meio e podem agir como modificadores quando o meio for favorável.

GUTWOW e SCHMELZER (1995), destacam que a visão das ações dos íons em vidros é realizada baseando-se na ação dos íons isoladamente. Pouco se sabe do comportamento real destes íons em sistemas multicomponentes.

Segundo NAVARRO (1985), a introdução de íons no retículo de sílica na forma de óxidos modificadores, os quais possuem raio iônico maior que o do retículo, determina a ruptura deste. A Figura 3.5 mostra uma estrutura de sílica com adição do óxido alcalino Na_2O , onde é possível verificar que os cátions modificadores Na^+ tendem a se alojar nos espaços vazios dentro do retículo, ligando-se a um oxigênio não-ponte e exercendo atração aos demais íons circundantes.

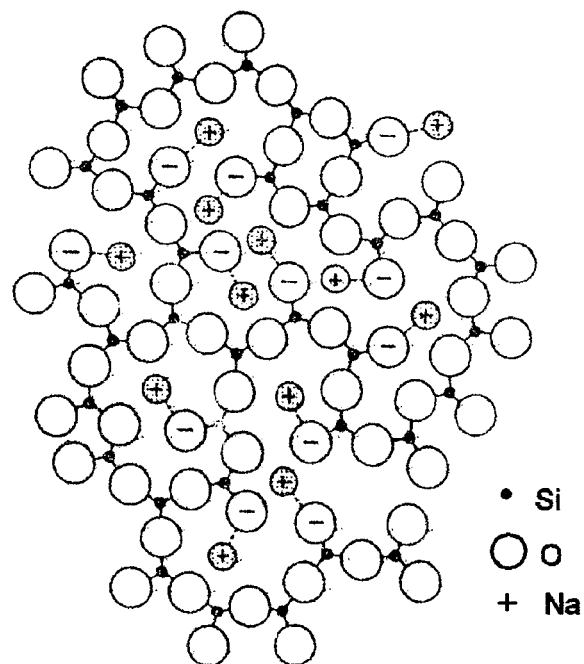


Figura 3.5 - Representação esquemática da estrutura fragmentada de Si-O-Na, com oxigênios não ponte (NAVARRO 1985).

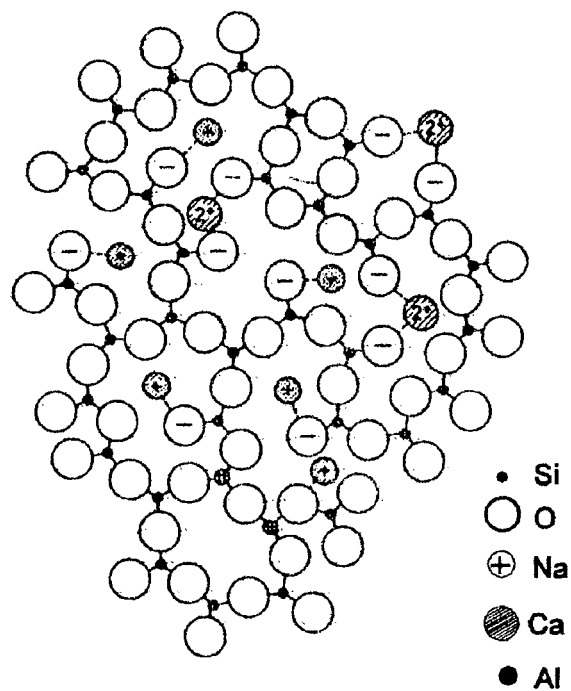


Figura 3.6 - Esquema representativo do retículo de sílica com a introdução de cátions de Na⁺, Ca²⁺ e Al³⁺. (NAVARRO 1985).

O aumento de fragmentação é observado através da diminuição da temperatura de amolecimento do vidro e da perda de sua rigidez mecânica. Os óxidos alcalino-terrosos, com seus íons bivalentes, determinam uma menor fragmentação na estrutura vítrea, pois seus cátions funcionam como íons pontes entre dois oxigênios não-ponte. Este fato pode ser observado Figura 3.6, onde se verifica um reticulado menos fragmentado que o da Figura 3.5.

TAYLOR (1986), afirma que o vidro comporta reações polares e apolares de maneira irregular. Isto explica o fato do vidro não ter uma temperatura de fusão, mas uma larga faixa de transição, já que as ligações químicas não se rompem concomitantemente.

3.3.5.2. Teoria dos Cristalitos

Tem-se verificado que padrões de difração de raios-X de uma substância, na fase cristalina, apresentam picos nas regiões angulares onde a mesma substância, na fase amorfa, apresenta largos halos difusos. Esta observação levou a hipótese de que os vidros eram compostos de conjuntos de cristalitos (pequenos cristais), de composições químicas variadas, composições estas que aparecem no diagrama de fases da substância considerada (VARSHENYA, 1994).

Lebedev e outros pesquisadores russos (VOGUEL, 1983) não concordaram com a definição de vidro como materiais amorfos e procuram definir até que ponto os vidros são similares a estruturas cristalinas.

Estes pesquisadores sugeriram que a estrutura dos vidros não é desordenada, como postulou Zachariasen, existindo evidências de que existem estruturas ordenadas de curto alcance, similares às encontradas em cristais. Para justificar esta afirmação os pesquisadores consideram que:

↳ Vidros de silicato nada mais são que acúmulos de microcristais de vários silicatos, denominados cristalitos;

↳ Estes cristalitos são separados entre si por uma fase amorfa onde o grau de desordem aumenta com o afastamento do cristalito,

↳ Os cristalitos não são meramente fragmentos de redes cristalinas. Na realidade são considerados como estruturas deformadas semelhantes às estruturas cristalinas.

Segundo VOLF (1984), como argumentação para justificar esta teoria pode-se citar as variações bruscas em determinadas propriedades do vidro. Um exemplo é a mudança brusca de índice de refração, apresentada por vidros ricos em SiO_2 , a 520°C . Esta temperatura está muito próxima a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \beta$ do quartzo, levando à proposição de que o vidro é constituído por cristais de quartzo submicroscópicos.

3.3.5.3. Teoria Cinética

De acordo com a teoria cinética, que considera os vidros como uma fase amorfa onde cristais podem ser formados, o fato de um determinado líquido formar um vidro durante o resfriamento é um problema estritamente cinético que envolve, por um lado, a taxa de nucleação (I) e a taxa de crescimento de grão (U), e por outro lado, a velocidade com que a energia térmica armazenada pode ser eliminada.

A capacidade de um líquido formar uma estrutura amorfa pode estar relacionada com fatores como a taxa de resfriamento, número de núcleos cristalinos, além de diversas propriedades dos materiais como tensão superficial nas interfaces líquido-cristal e entropia de fusão.

BORBA (2000), discute outras abordagens encontradas na literatura (KREIDL e UHLMANN, 1983) em relação ao estado vítreo, onde três fatores são indispensáveis para a formação de um vidro:

↳ *Estrutural*: este fator é descrito, segundo a teoria de Zachariasen, como a possibilidade dos cátions estarem cercados por átomos de oxigênio formando

tetraedros. Estes tetraedros devem estar ligados entre si pelos vértices e os átomos de oxigênio só podem estar ligados a dois cátions, como já discutido anteriormente no item 3.3.5.1.

↳ *Termodinâmico*: na temperatura de fusão as vibrações no reticulado são suficientes para colapsar a estrutura, pois os átomos descrevem movimentos rítmicos ao redor de uma posição original, necessitando de maior liberdade. A energia adicionada ao sistema é gasta para remover os elementos dos sítios, até que todo o sistema se torne líquido. À medida que o sistema é resfriado, a mobilidade dos elementos constituintes é restrita e o líquido poderá solidificar formando vidro. Este impedimento à ordenação estrutural pode ser um aumento da viscosidade ocasionado pela diminuição da temperatura, como no caso dos silicatos (VOGEL, 1985).

↳ *Cinético*: deve ser considerado como o principal fator na formação de um vidro, já que o fato que deve ser abordado neste processo é quão rápido um líquido deve ser resfriado para se transformar em um vidro, evitando a formação de cristais. Quanto maior a taxa de resfriamento utilizada, maior a probabilidade de se obter um vidro.

No resfriamento rápido não existe tempo para ocorrer à nucleação nem o crescimento de cristais, o que faz com que, mesmo a temperatura inferior a T_f , exista um material com estrutura não ordenada. Este material é denominado líquido super-resfriado. Com o prosseguimento do resfriamento o líquido super-resfriado apresenta um aumento de viscosidade, com conseqüente redução da mobilidade atômica, até atingir o ponto em que o material passa a ser considerado como um sólido não cristalino ou material vítreo. Como já discutido anteriormente, o intervalo de temperatura entre a formação do líquido super-resfriado e o material vítreo é conhecido como intervalo de transição vítrea.

3.4. Vitrocerâmicos

A existência freqüente na indústria vidreira de defeitos provocados pela cristalização indesejada em materiais vítreos fez com que se multiplicassem os esforços para conhecer quais eram as condições mais favoráveis para a estabilidade dos vidros com respeito à cristalização (NEVES, 1997).

Os conhecimentos adquiridos para prevenir a cristalização indesejada foram, posteriormente, úteis para produzi-la controladamente, surgindo desta forma uma nova e ampla gama de materiais denominados *vitrocerâmicos*.

De acordo com a definição corretamente mais aceita, "vitrocerâmicos são sólidos policristalinos preparados pela cristalização controlada de vidros", ou seja, a partir de um material vítreo pode-se estabelecer um crescimento controlado de fases cristalinas no interior dessa rede vítrea mediante tratamento térmico conveniente. Cabe lembrar que, segundo definição já apresentada, vidros são materiais completamente não-cristalinos do ponto de vista cristalográfico, ou seja, não possuem qualquer tipo de ordem cristalina a longas distâncias atômicas TOFFOLI (1991).

O processo de cristalização para obtenção de vitrocerâmicos é composto de duas etapas: nucleação e crescimento de cristais, cuja teoria envolvida tem sido descrita por vários autores como: ZARZYCKI (1982), KREIDL e UHLMANN (1983), VOGEL (1985), STRNAD (1986), FELTZ (1993) e, GUTZOW e SCHMELZER (1995).

O estudo e acompanhamento da cristalização e da separação de fases são importantes tanto para evitá-los, quando o objetivo for o de produzir vidros, como controlá-los, quando se pretende a produção dos materiais vitrocerâmicos

Na Figura 3.7 estão representados os principais fenômenos que podem ocorrer durante o resfriamento do vidro, ou em tratamentos térmicos posteriores, e que são responsáveis pela cristalização e separação de fases (VARSHENYA, 1994).

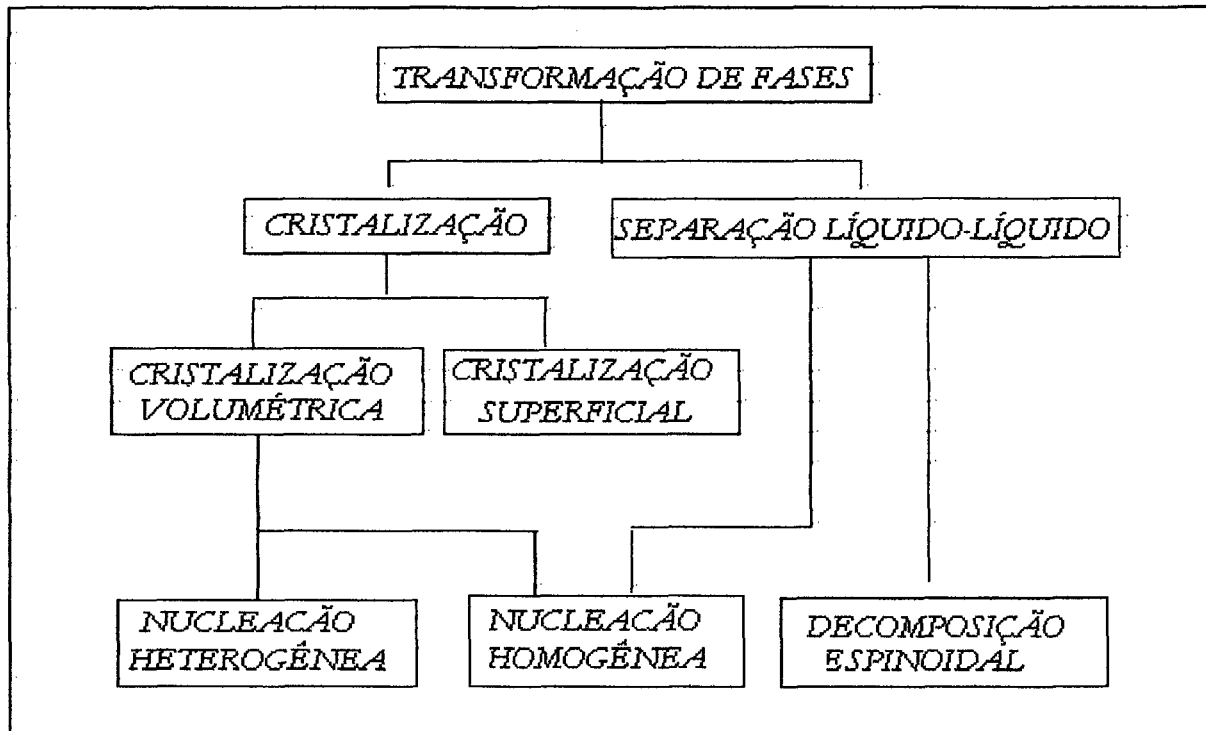


Figura 3.7 - Representação dos principais fenômenos que diferem a microestrutura de vitrocerâmicos.

3.4.1. Cristalização

Define-se a cristalização como sendo o processo através do qual se forma uma fase sólida estável, com arranjo geométrico ordenado, a partir de uma fase metaestável estruturalmente desordenada. A fase ordenada formada apresenta a mesma composição da fase desordenada.

NEVES (1997), resumindo o exposto por MINGARRO *et al* (1993) e NAVARRO (1985), relata que as substâncias vítreas quando são efetivamente resfriadas abaixo de sua temperatura "liquidus", encontram-se congeladas em um estado de superesfriamento com um conteúdo energético maior que o correspondente a seu equilíbrio termodinâmico, podendo evoluir, em condições favoráveis. Este fenômeno se dá em virtude da tendência do sistema em diminuir sua energia. Nestas circunstâncias, a diminuição de ΔG ocorre pela cristalização e é

denominada de “devitrificação”, já que constitui um fenômeno que se opõe à própria natureza do vidro.

No entanto, McMILLAN (1980) afirma que, para que um material seja considerado vitrocerâmico, ele deve apresentar uma cristalinidade de pelo menos 50 %, sendo que se pode chegar, por vezes, a uma cristalinidade quase total, de até aproximadamente 98%. Essa cristalinidade deve ter surgido no material propositalmente, ou seja, deve ter sido projetada; desse modo, deve-se diferenciar uma vitrocerâmica de uma peça de vidro que tenha sofrido o processo de devitrificação espontânea, problema de processo com o qual a indústria vidreira tem que, por vezes, se deparar e que consiste na cristalização indesejada de produtos que previamente eram totalmente vítreos.

A devitrificação se processa geralmente na superfície da peça, de forma heterogênea e quase sempre incontrolável, além, de conduzir a uma quantidade de fases (s) cristalinas (s) muito menores do que no caso dos vitrocerâmicos, que, por outro lado, apresentam a formação controlada de fases cristalinas, homogeneamente distribuídas no interior da estrutura do material TOFFOLI (1991).

Obviamente, há uma faixa de temperatura propícia ao crescimento de cristais ou à nucleação; porém, geralmente, durante a fabricação de vidros comerciais, a temperatura decresce rapidamente nessa região, atingindo tal estado de viscosidade que faz com que se iniba o processo de difusão dos átomos. Abaixo dessas temperaturas, para todos os propósitos práticos, o vidro comum pode ser considerado estável.

Na devitrificação ocorre geralmente a nucleação superficial de um vidro, não se obtendo assim um artigo ou uma peça com boas propriedades físicas. O objetivo com os vitrocerâmicos é o de conseguir um material com textura microcristalina muito homogênea, o que não ocorre na devitrificação, que começa na superfície e se estende depois para o interior da peça, uma vez que geralmente a composição da superfície é diferente e tem elementos que tendem a baixar a energia de superfície e/ou catalisar a nucleação.

O processo de cristalização pode ser dividido em duas etapas, ditas: nucleação ou formação de germes cristalinos e crescimento de cristais pela deposição de material sobre os núcleos formados.

A Figura 3.8 apresenta um esquema das curvas de taxa de nucleação (N) e taxa de crescimento dos cristais (U) em função da temperatura. As curvas apresentam uma distribuição normal em torno de uma temperatura, conhecida como temperatura de máxima taxa de nucleação e de cristalização, respectivamente para as curvas N e U, sendo a temperatura de máxima taxa de nucleação inferior a de cristalização (VARSHENYA, 1994). Na temperatura de máxima taxa de nucleação ($T_{n_{max}}$) o número de núcleos formados é máximo, em relação a temperaturas inferiores e superiores. Da mesma forma na temperatura de máxima taxa de crescimento ($T_{c_{max}}$), o crescimento dos cristais é favorecido com menores restrições. As temperaturas $T_{n_{max}}$ e $T_{c_{max}}$ são características de cada sistema. Quanto mais separadas estiverem as duas curvas maior é a inibição do sistema aos eventos de nucleação e crescimento, enquanto que a sobreposição das duas curvas indica o contrário (FELTZ, 1993; GUTZOW e SCHMELZER, 1995). Esta afirmação pode ser explicada pelo fato da curva N estar associada a T_g e da curva U a temperatura de cristalização (T_c), e quanto mais distante T_c estiver de T_g , mais separadas as curvas e maior a tendência do sistema a permanecer no estado vítreo, sem cristalizar. O intervalo de temperatura compreendido entre a temperatura de fusão T_f e a temperatura do evento T são definidas como zona metaestável de super-resfriamento e determina a força motriz para seu acontecimento, já que na temperatura de fusão todo o sistema está em equilíbrio (ZARZYCKI, 1982; GUTZOW e SCHMELZER, 1995).

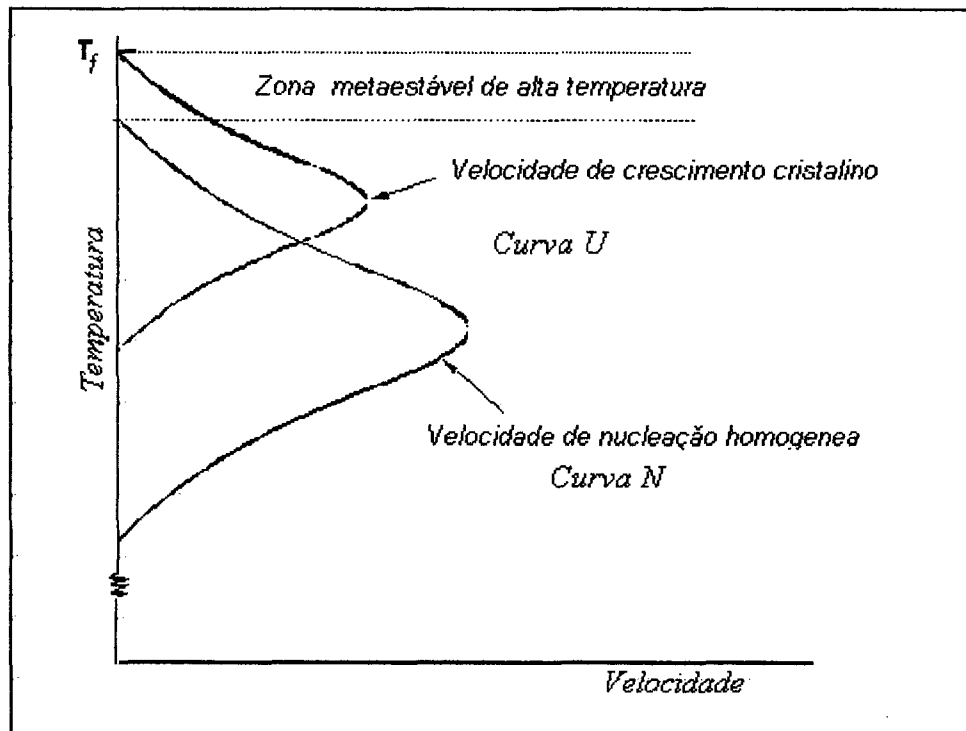


Figura 3.8 - Curvas das variações das taxas de nucleação (N) e velocidade de crescimento (U) em função da temperatura (VARSHNEYA, 1994).

3.4.2. Etapa de Nucleação

A nucleação, que consiste na formação de embriões que se tornarão posteriormente núcleos para o crescimento do cristal, pode ser classificada em nucleação homogênea e heterogênea. No primeiro caso os germes são formados a partir de próprio material fundido, enquanto no segundo os embriões se formam sobre superfícies já existentes. Estas superfícies podem ser impurezas, superfícies de bolhas ou mesmo as superfícies das peças.

3.4.2.1. Nucleação Homogênea

Ocorre devido a flutuações químicas e de temperatura que produzem um certo ordenamento a uma distância maior do que a existente no vidro, originando um germe que possui a mesma composição química da fase que será formada a partir dele. Caso este germe alcance um raio crítico a partir do qual ele é estável o fenômeno de nucleação passa a existir. A variação de energia livre associada à nucleação homogênea depende dos termos da energia superficial e da energia volumétrica do embrião que está se formando (VARSHNEYA, 1994).

A formação de uma fase cristalina causa uma variação da energia livre do sistema ou total (ΔG_T), dada por dois termos, um negativo que corresponde à energia de cristalização liberada por unidade de volume ao produzir-se a cristalização, e outro, de sinal contrário, que representa o trabalho necessário para a criação de uma nova superfície.

Considerando a formação de núcleos esféricos e de raio "r", a variação de energia livre será dada pelo balanço energético (NAVARRO 1985) :

$$\Delta G_T = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (3.1)$$

Onde:

σ = tensão superficial na interface núcleo/matriz;

ΔG_V = energia livre volumétrica

Dependendo se no balanço anterior, dado pela equação 3.1, predomine o valor do primeiro ou do segundo termo, a nucleação estará favorecida ou impedida respectivamente.

Na formação de uma fase cristalina ocorre uma diminuição da energia livre que favorece a estabilidade do núcleo. Entretanto, se o raio deste for muito pequeno e, portanto, sua superfície muito grande com respeito ao seu volume, predominará o termo correspondente à energia superficial. Sendo assim, como o balanço resulta positivo, a energia livre do sistema aumentará e o núcleo não será estável, ou seja, voltará a dissolver-se. As condições de sobrevivência só se darão quando, estatisticamente, produzir-se um agrupamento molecular suficientemente grande que permita a formação de um núcleo estável, cujo raio seja igual ou superior ao raio crítico exigido para a sua estabilidade. Quando o raio dos núcleos alcança o valor crítico, predomina o termo correspondente a energia de cristalização, ou seja, que conduz o sistema à diminuição da energia total e à estabilidade.

O raio crítico (r_c) dos núcleos corresponde à variação máxima de entalpia livre. Desta forma, derivando esta em relação à "r", igualando-se a zero e substituindo-a na equação 3.1, obtém-se a variação máxima de energia livre que equivale à energia de ativação necessária para vencer a barreira da nucleação.

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (3.2)$$

Onde:

ΔG_V = variação de energia de cristalização liberada por unidade de volume

ΔG_{\max} = variação máxima de energia livre

A variação de ΔG_T em função da temperatura depende principalmente da variação de ΔG_V , a qual é diretamente proporcional ao grau de superesfriamento $T_1 -$

T_N :

$$\Delta G_V = \frac{T_l - T_N}{T_l} L \quad (3.3)$$

Onde:

T_l = temperatura liquidus

T_N = temperatura de nucleação

L = calor latente de fusão da fase cristalina por unidade de volume

Quanto maior grau de superesfriamento, ou quanto mais próximo à temperatura de nucleação estiver da temperatura “liquidus”, menor será ΔG_V e maior a energia ΔG_{max} necessária para a formação de núcleos, até o ponto onde se iguala a energia de ativação para a difusão, o que ocorre em $T_{n_{max}}$, onde a velocidade de nucleação é máxima (N_{max}). A partir deste momento, para temperaturas de nucleação menores, a taxa de nucleação diminui (STRNAD, 1986).

3.4.2.2. Nucleação Heterogênea

A existência de partículas estranhas à fase nucleante pode produzir modificações favoráveis ao trabalho de formação de núcleos. As preexistências de superfícies sejam estas impurezas oriundas ou não das paredes do recipiente de fusão e bolhas contidas no fundido, reduzem a energia interfacial σ , e, portanto o valor da variação de entalpia livre relativamente à do processo de nucleação homogênea.

Segundo STRNAD, a nucleação heterogênea envolve a formação do núcleo de uma nova fase a partir da superfície de um limite de fase já existente. Na cristalização volumétrica de materiais vitrocerâmicos é necessário que as posições de nucleação estejam uniformemente distribuídas por todo o volume do vidro inicial. Se a nucleação ocorrer em um limite de fase, entre a superfície do recipiente ou ar e o vidro e então, proceder sua cristalização da superfície para o interior da amostra (volume), a mesma é denominada cristalização superficial.

Em sistemas onde a nucleação homogênea da fase requerida não ocorre ou ocorre a baixas taxas, uma pequena adição de uma substância adequada (agente nucleante), pode conduzir para a cristalização volumétrica a uma alta taxa de nucleação. O mecanismo de nucleação heterogênea a partir da adição de um agente nucleante pode ser explicado pela diminuição da barreira termodinâmica à nucleação.

A influência da fase heterogênea pode ser avaliada pelo ângulo de contato, θ , entre ela e a matriz (fundido), figura 3.9. O valor deste ângulo é definido pela relação entre as tensões interfaciais das diferentes fases:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{HF} - \sigma_{HC}}{\sigma_{CF}} \quad (3.4)$$

Onde:

σ_{HF} = tensão interfacial entre a heterogeneidade e o fundido (vidro)

σ_{HC} = tensão interfacial entre a heterogeneidade e a fase cristalina primária

σ_{CF} = tensão interfacial entre a fase cristalina primária e o fundido (vidro)

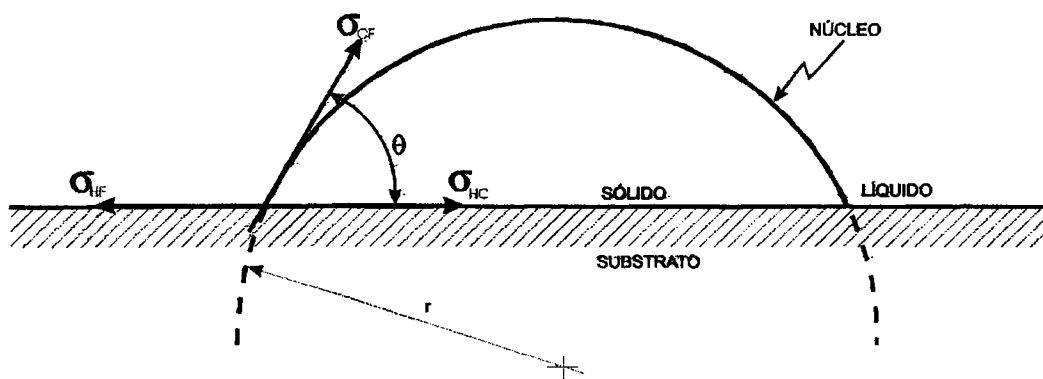


Figura 3.9- Formação de um núcleo heterogêneo sobre o substrato (heterogeneidade), mostrando o ângulo de molhamento e as tensões superficiais envolvidas. STRNAD (1986) e CAMPOS & DAVIES (1978).

O ângulo de molhamento é considerado, de acordo com a equação 3.4, um fator decisivo para determinar se a superfície estranha é apropriada ou não para formação de núcleos.

De acordo com MINGARRO (1993) e NAVARRO (1985), a variação máxima de entalpia livre para a nucleação em um processo heterogêneo pode ser expressa em função do que se requer em um processo de nucleação homogêneo, por intermédio de um fator de proporcionalidade f_{θ} .

$$(\Delta G_{max})_{het.} = \Delta G_{max} f_{\theta} \quad (3.5)$$

Onde o valor de f_{θ} é dado por:

$$f_{\theta} = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (3.6)$$

Como f_{θ} é um valor entre zero e 1, a variação da energia livre para nucleação heterogênea é sempre inferior à nucleação homogênea e, portanto, mais fácil de ocorrer.

3.4.3. O Crescimento do Cristal

O crescimento de cristal é definido como a continuação do processo de nucleação. Indica quando o embrião atinge o tamanho crítico e é constituído pela deposição de átomos na interface líquido-núcleo, sendo que a eficiência depende da velocidade com que esta deposição ocorre, que é função da difusão atômica (VARSHENYA, 1994).

A etapa de crescimento do cristal é influenciada pela taxa de transferência de calor interface cristal-líquido, taxa de transporte de unidades estruturais e taxa de reação com que as novas estruturas são incorporadas ao retículo (STRNAD, 1996). A cinética com que transcorrem ambos os processos influi decisivamente sobre o resultado final da cristalização. Se o aquecimento ou resfriamento é conduzido com rapidez nas imediações da temperatura que corresponde a velocidade de máxima nucleação e lentamente no intervalo em que é máximo o crescimento cristalino, se obterá um pequeno número de cristais de tamanho elevado. Pelo contrário, um aquecimento ou resfriamento lento na zona de máxima velocidade de nucleação conduzirá a formação uniforme de numerosos cristais. Desta forma, é muito importante a determinação da curva de aquecimento ou resfriamento do vidro, em alguns casos para evitar a devitrificação indesejada, e em outros, para obtê-la controladamente.

A velocidade de crescimento do cristal (V_c), é definida como o número de constituintes depositados por unidade de tempo e de superfície sobre um núcleo. NAVARRO (1985) discute a velocidade de crescimento cristalino através da equação:

$$V_c = aA \left[\exp \frac{-E_D}{RT} \right] \left[1 - \exp \frac{-\Delta G}{RT} \right] \quad (3.7)$$

Onde:

- a = crescimento linear do cristal;
- A = fator de frequência;
- E_D = energia de ativação para a difusão;
- R = constante dos gases;
- T = temperatura.

Sendo $\Delta G = \frac{T_l - T}{T_l} L$, onde:

$T_l - T$ = grau de superesfriamento;

T_l = temperatura liquidus;

L = calor latente molar de fusão.

As curvas de nucleação e crescimento são ferramentas importantes para o controle final de microestrutura do vitrocerâmico, pois, se o objetivo é atingir uma microestrutura refinada de alta densidade cristalina, a região de máxima taxa de nucleação é a região de interesse tecnológico.

Na prática as temperaturas de máxima nucleação e máximo crescimento de grão não são coincidentes, sendo que a distância entre estas pode ser utilizada para explicar a maior ou menor facilidade que determinados materiais apresentam para cristalização. Em geral, a primeira situa-se a temperaturas mais baixas que a de crescimento cristalino. Quanto mais distantes estas temperaturas, maior dificuldade de cristalização e conseqüentemente, maior a facilidade de formação de vidros, Figura 3.8.

Segundo BORBA (2000), os seguintes mecanismos são possíveis de ocorrer nesta etapa de crescimento cristalino:

↳ *Crescimento normal*: neste caso os átomos podem ser incorporados ou retirados de qualquer sítio da estrutura. Sendo assim, a rugosidade de superfície, a nível cristalográfico, é um importante parâmetro para que ocorra a fixação dos átomos na estrutura;

↳ *Crescimento a partir de nucleação superficial*: neste modelo a taxa de crescimento depende da frequência de formação e distribuição de núcleos bidimensionais na interface, a qual não apresenta rugosidade a nível cristalográfico;

↳ *Crescimento em discordância helicoidal*: ocorre numa superfície lisa que contém discordância *helicoidal* na interface que favorece a formação de novos sítios.

3.4.4. Separação de Fases

A separação de fases líquido-líquido é definida termodinamicamente como um fenômeno onde uma fase única e heterogênea se decompõe em duas fases de composições diferentes. Ocorre sempre que a energia livre da mistura de duas fases for menor que a da fase original.

Esta separação se origina em razão da conseqüente ação de cátions, formadores e modificadores do vidro. Seu efeito é controlado pela carga e raio iônico destes, que diferem a força de ligação, ou força de campo, gerado dentro da estrutura do vidro. Quanto maior este campo, maior a probabilidade de ocorrer separação de fases.

CUMPSTON (1992) verificou através de um estudo do desenvolvimento de vitrocerâmicos a partir de cinzas volantes, que no sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ não houve efeito do tempo de nucleação sobre o material produzido, indicando que em 1 hora foi atingido o máximo de nucleação, e que a melhor temperatura de crescimento de cristais foi de 1000 °C, já que temperaturas maiores resultaram na redução da possibilidade de ocorrência de mecanismos de separação de fases.

3.4.5. Processos Térmicos para a Cristalização

MINGARRO *et al* (1993), afirma que a devitrificação controlada pode ser realizada através de tratamentos térmicos adequados, classificados em dois processos distintos: *Processo Petrúrgico* e *Processo Vitrocerâmico*.

3.4.5.1. Processo Petrúrgico

Estudos realizados por RINCOM e ROMERO (1996), demonstram que no caso do Processo Petrúrgico, Figura 3.10, se obtém materiais vitrocerâmicos segundo ciclos térmicos similares aos de formação de mineral, quer dizer, a partir da nucleação e cristalização de um fundido desde sua temperatura líquidus durante o resfriamento até a temperatura ambiente (cristalização primária de um fundido).

Neste processo é necessário um rigoroso controle da composição química inicial, a qual deve favorecer a obtenção de fundidos que possam cristalizar fases com facilidade e substituições isomorfas, já que a cristalização vai depender da capacidade dos constituintes para se organizarem entre si para formar estruturas cristalinas estáveis.

O Processo Petrúrgico é mais comumente aplicado na fabricação de materiais vitrocerâmicos a partir de matérias-primas naturais (rochas e minerais) e resíduos indústrias (escórias, cinzas, etc.). Em geral, o processo é seguido de: fusão e homogeneização do fundido; moldagem e ciclo de esfriamento lento, apropriado para conseguir a cristalização das fases cristalinas majoritárias (MINGARRO *et al*, 1993).

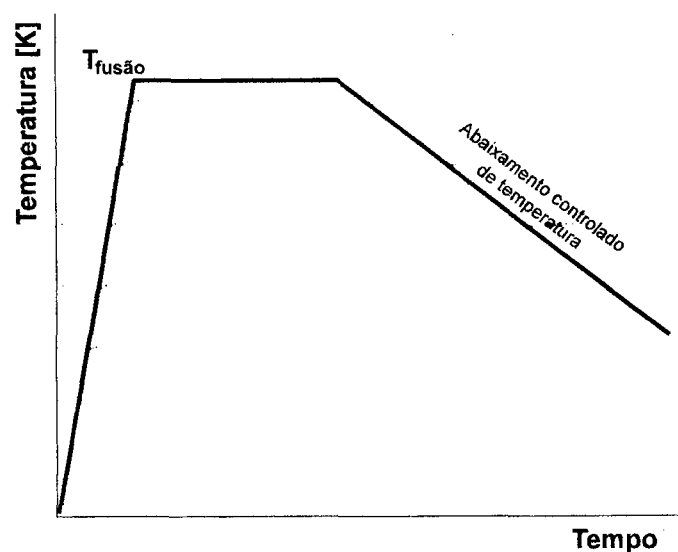


Figura 3.10 -Processo Petrúrgico - cristalização primária de um vidro, (MINGARRO *et al*, 1993).

3.4.5.2. Processo Vitrocerâmico

O processo Vitrocerâmico, Figura 3.11, compreende a obtenção inicial de um vidro, a partir do qual, mediante tratamentos térmicos de nucleação e cristalização, obtém-se materiais vitrocerâmicos com uma microestrutura e propriedades determinadas, que estão em função da composição química do material e das aplicações posteriores deste material (McMILLAN, 1980).

Torna-se importante ressaltar, que no processo Vitrocerâmico, o controle da cristalização, quer dizer, o controle da nucleação e cristalização do vidro de partida, é o aspecto mais delicado do mesmo. A cristalização controlada do vidro depende, entre outros fatores estruturais e composicionais, de seu comportamento termodinâmico e cinético, o qual determinará os ciclos térmicos mais adequados a serem aplicados em cada caso para a obtenção do material final desejado.

A maior vantagem deste processo, segundo RINCOM e ROMERO (1996), é que devido ao próprio processo de vitrificação de partida que implica em sua obtenção, permite incorporar em sua composição numerosos resíduos minerais e industriais, como lodos, escória e cinzas. Estes resíduos podem, desta maneira, não só serem inertizados, como também serem convertidos, sem risco para o meio ambiente, em matérias-primas úteis para fabricação de novos produtos.

O processo Vitrocerâmico está sendo muito aplicado para a reciclagem de resíduos minerais e industriais.

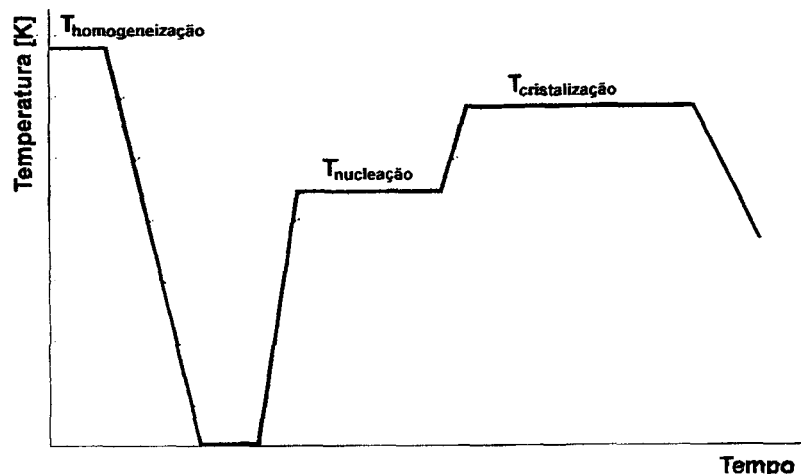


Figura 3.11 - Processo Vitrocerâmico – cristalização secundária de um vidro, (MINGARRO *et al* 1993).

3.4.6. Agentes Nucleantes

Em ambos os processos (Vidrocerâmico e Petrúrgico) são usuais a adição de agentes nucleantes nas composições originais, sobretudo para favorecer a cristalização, naqueles sistemas que dão lugar a vidros muito estáveis e, portanto, apresentam uma baixa tendência a cristalização. O uso de agentes nucleantes é geral, mesmo em vidros com alta tendência à cristalização (como os formados a partir de rochas, minerais e resíduos industriais). O uso se justifica mais para o refino da microestrutura e melhoria das propriedades mecânicas que para provocar a nucleação, RINCOM e ROMERO (1996).

Segundo VOGEL (1985), uma das características de vidros para obtenção de materiais vitrocerâmicos é que estes contenham concentrações pequenas de aditivos que promovam a nucleação (catalisadores), tais como fluoretos, fosfatos, óxidos como TiO_2 , ZrO_2 , entre outros.

De acordo com STRNAD (1986), as substâncias que possibilitam ou aceleram a nucleação volumétrica são denominadas agentes nucleantes. O grupo de agentes nucleantes que são normalmente adicionados nos vidros em quantidades pequenas

(0,01 a 1% em massa), tais como, Ag, Au, Pt, Rh, Pd, Cu, têm baixa solubilidade em silicatos fundidos e seus íons dissolvem-se exibindo uma tendência a serem reduzidos ao estado metálico. O mecanismo de ação destes agentes nucleantes ao aumentar a taxa de nucleação da fase cristalina principal é, provavelmente, baseado na nucleação heterogênea.

Um segundo grupo de agentes nucleantes inclui aqueles que são adicionados aos vidros em grande quantidade (no máximo até 20% em massa) para alcançar o efeito requerido. Este grupo inclui agentes nucleantes típicos, especialmente TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , SnO_2 e um número de outras substâncias, como Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , sulfitos (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd), ou da combinação destas, as quais têm sido utilizadas como agentes nucleantes efetivos na iniciação da nucleação volumétrica (STRNAD, 1986). O conhecimento do mecanismo de nucleação envolvendo estes tipos de agentes nucleantes é limitado, já que envolve um número de variáveis dependentes das propriedades químicas e físicas dos mesmos, da composição do vidro inicial, do tratamento térmico e da história térmica.

ELLIEN *et al* (1984) produziram vitrocerâmicos a partir de cinzas de carvão mineral, sem a utilização de agentes nucleantes. A cinza foi fundida a 1500 °C por 2 horas. O tratamento de cristalização foi realizado a 650 °C e 700 °C por duas horas para nucleação e a 800 °C, 900 °C, e 950 °C por 5 e 10 horas para o crescimento dos cristais. O baixo teor de cristalinidade, como cristais de 1,2 μm , ocupando apenas 23% do volume, foi justificado pela ausência de um agente nucleante em quantidade adequada.

3.4.6.1. Óxido de Titânio

O agente nucleante empregado nos materiais desenvolvidos neste trabalho é o óxido de titânio. Este agente nucleante é o mais indicado para materiais do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$. RINCOM e ROMEIO (1996) sugerem que a maior parte dos vitrocerâmicos comerciais existentes, é obtida a partir de vidros de silicatos com LiO_2 .

Estes vitrocerâmicos possuem boas propriedades mecânicas e elétricas. Quando se utiliza TiO_2 como catalisador de nucleação obtém-se materiais com coeficientes de dilatação térmica baixa (JACCODINE, 1961). O óxido de titânio melhora a resistência química e a gretagem. Este último requisito manifesta-se rapidamente com pequenos percentuais do óxido e fica idêntico mesmo aumentando-se os percentuais.

Segundo RENAU (1994), este óxido pode existir em três formas diferentes: rutilo, anatasia e broockita.

Pesquisadores como NORDMANN e CHENG (1989) discutem a cristalização de fases de aluminossilicato de lítio em vidros contendo TiO_2 como agente nucleante, observando que quando maior a concentração deste agente nucleante, menor a temperatura requerida para que ocorra a cristalização.

Estudos realizados por FERRANDIS *et al* (1971) comprovam a prévia separação de fases antes da cristalização do material com a utilização deste agente nucleante.

Na literatura existem diversos trabalhos em relação à utilização de óxido de titânio, nos quais os estudos concentram-se na variação da concentração deste ou na comparação com outros agentes nucleantes também utilizados. Trabalhos como de NEVES, *et al* (1998), HSU e SPEYER (1989), MAIER e MULLER (1987), entre outros, podem ser citados como exemplos do exposto acima.

3.4.7. Quantificação de Fases a Partir de um Diagrama Ternário

O estabelecimento da adequada composição da massa vítrea (proporções adequadas das matérias primas de partida) pode ser solucionado pelo estudo termodinâmico do problema.

Para a obtenção de informações sobre as reações entre os óxidos que representam a parcela majoritária, a ferramenta a ser utilizada é o diagrama de

fases, que constitui um método claro e conciso para a representação gráfica do equilíbrio para uma determinada composição e temperatura.

No caso de subprodutos industriais e minerais, geralmente, a elevada quantidade e variedade de óxidos, na sua maioria com teores baixos, tornam difícil a interpretação termodinâmica. Para tornar viável a avaliação sugere-se considerar apenas os componentes majoritários (KNISS *et al* 2000 b).

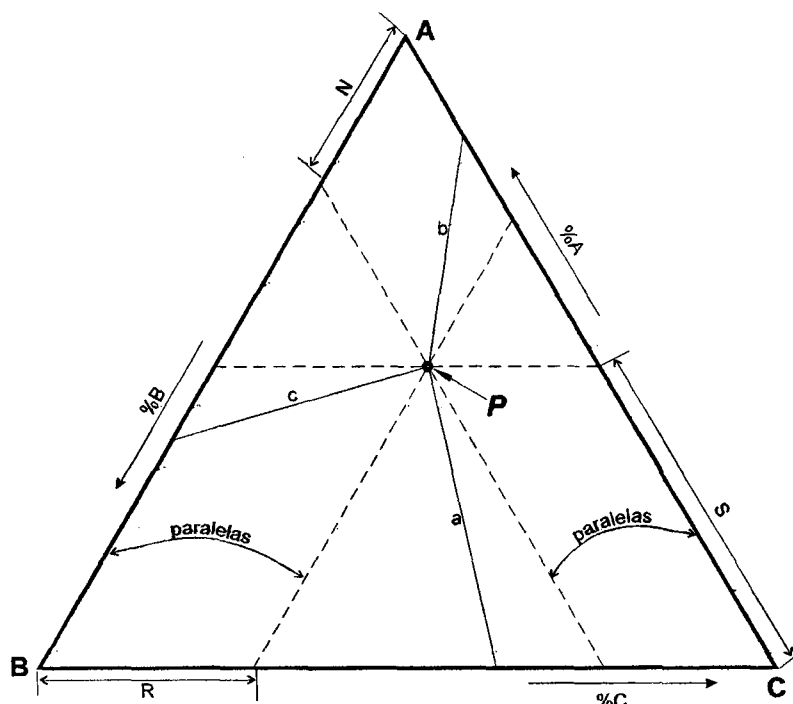


Figura 3.12 - Determinação das porcentagens composicionais de um ponto P no diagrama ternário de componentes A, B e C.

As linhas "a", "b" e "c" do diagrama ternário representado na Figura 3.12, ligam pontos eutéticos dos diagramas binários "AB", "BC" e "AC", a um ponto eutético representado tridimensionalmente no diagrama ternário, onde coexistem os componentes "A", "B", "C" e a fase líquida.

Para um ponto P, mostrado na Figura 3.12, pode-se calcular os percentuais de cada componente, pelas equações que seguem (regra da alavanca):

$$\begin{array}{ccc} \%A = \frac{SC}{AC} & \%B = \frac{NA}{AB} & \%C = \frac{BR}{BC} \end{array}$$

$$\%A + \%B + \%C = 100\%$$

$$XA + XB + XC = 1$$

3.4.8. Alguns Sistemas Vítreos e Vitrocerâmicos e Propriedades

Os sistemas $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - X$ são os mais indicados para formulações de vidros e vitrocerâmicos. As cinzas de carvão apresentam majoritariamente $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ em sua constituição. Alguns exemplos podem ser citados (McMILLAN, 1979 e VARSHENYA, 1994)

↳ O sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ pode gerar uma variedade de fases cristalinas, tais como a cristobalita, tridimita, cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), mulita ($3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) e outras. Os vitrocerâmicos resultantes deste sistema são caracterizados por uma baixa expansão térmica, alta resistência mecânica, elevada estabilidade a altas temperaturas, boas propriedades dielétricas e transparência a microondas.

↳ O sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ apresenta como propriedades uma boa resistência mecânica, resistência ao ataque químico e uma excelente resistência à abrasão.

↳ Fases cristalinas importantes no sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$, por exemplo, eucritita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), espodumeno ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) e petalita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$), encontram-se no diagrama ternário dentro da região vítrea, Figura 3.13. São principalmente substâncias com coeficiente de expansão térmico baixo.

↳ Destacam-se também com grande faixa de propriedades e usos os ternários SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O , SiO_2 - Al_2O_3 - BaO e SiO_2 - Al_2O_3 - ZnO .

3.4.8.1. O sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O

De acordo com STRNAD (1986), os materiais vitrocerâmicos baseados no sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O são principalmente materiais com coeficiente de expansão térmico baixo. O tipo de fase cristalina depende primeiramente da composição inicial, do tratamento térmico e dos agentes nucleantes empregados. As utilizações são as mais diversas, sendo função destas propriedades. Dentre algumas, podem ser citadas: janela de fornos microondas, com baixa perda dielétrica; placas para fogões elétricos, utensílios domésticos e culinários, com baixo coeficiente de expansão térmica e resistência ao choque térmico e trocadores de calor (STRNAD, 1986, McLELLAN, 1984).

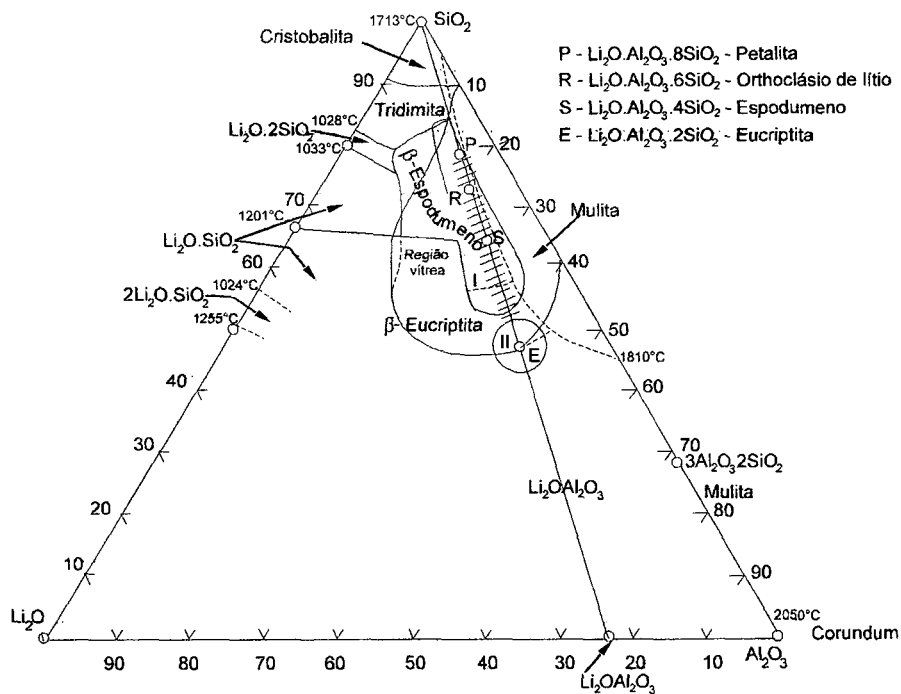


Figura 3.13 – Diagrama de fase para o sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ com as regiões de ocorrência de vidros e petalita (P), Li-ortoclásio ®, espodumeno (S) e eucryptita (E) e com regiões de expansão térmica negativa (I e II). VOLF (1984).

Os estudos relacionados a este sistema geraram uma série de trabalhos referentes a obtenção de fases vitro-cerâmicas de aluminossilicato de lítio. O agente nucleante mais eficiente deste sistema tem sido o TiO_2 ou fases ricas deste.

NEVES (1997), utilizou cinza volante neste sistema para produzir vitro-cerâmicos. Foram utilizados diversos aditivos com a finalidade de reduzir a temperatura de fusão, como carbonato de sódio, carbonato de lítio e carbonato de cálcio. No entanto, apenas a utilização de 15% de carbonato de lítio resultou em uma redução significativa da temperatura de fusão e da viscosidade do fundido. Através de ensaios de análise térmica diferencial, o autor definiu para o vidro obtido, a temperatura de máxima taxa de nucleação $720\text{ }^\circ\text{C}$ e de máximo crescimento de cristais $851\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que as principais fases formadas foram aluminossilicato de lítio e virgilita.

SHYU e LEE (1995) investigaram a influência da adição de B_2O_3 e/ou P_2O_5 nas características de sinterização, cristalização, microestrutura e coeficiente de expansão térmica da fase cristalina β -spodumeno ($\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2$). Os autores constataram que estes agentes reduzem a viscosidade do vidro, promovendo a sua densificação, além de afetarem significativamente nas características citadas anteriormente.

Outros trabalhos envolvendo o sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ também podem ser citados, como o estudo envolvendo a cinética de cristalização em vidros $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ (HERMAN e HENCH, 1968) e os efeitos da adição de óxidos na cristalização de vidros $2\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ (NATUSITA e TASHIRO, 1973), entre outros.

3.4.9. Classificação de Vitrocerâmicos

A diversidade de possibilidades para produção de materiais vitrocerâmicos resultam em uma grande variedade de produtos que foram descritos e classificados por diversos autores em função da aplicação, fases formada, matérias primas ou propriedades.

De acordo com MANFREDINI *et al* (1994), pode-se dividir diferentes tipos de vitrocerâmicos em:

↳ **Vitrocerâmicos com baixa expansão térmica:** nesta classe se encaixam os materiais desenvolvidos neste trabalho. São materiais aplicados quando se deseja estabilidade dimensional ao serem submetidos a mudanças de temperatura. Substituem materiais cerâmicos com base em cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) ou β -spodumeno ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), que apresentam dificuldades de sinterização.

Neste contexto, os vitrocerâmicos mais empregados pertencem ao sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O , com composições que favorecem a formação de fases como α ou β -spodumeno ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ou β -eucryptita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). O controle do processo de cristalização destas fases permite a produção de materiais com coeficientes de expansão térmica abaixo ou próximos de zero ou até negativos.

↳ **Vitrocerâmicos para janelas eletromagnéticas:** Para esta função são utilizados materiais que apresentam propriedades de transmissão e propriedades dielétricas específicas. Os principais materiais produzidos nesta área empregam o sistema $\text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, onde $\text{M} = \text{Mg}$ ou Zn .

↳ **Vitrocerâmicos refratários:** Existe a possibilidade de produção de vitrocerâmicos capazes de suportar temperaturas superiores a 1000°C , o que ainda é inferior às temperaturas suportadas por cerâmicas produzidas por processos convencionais. Os sistemas mais utilizados nesta área são os que permitem a formação de aluminossilicatos de magnésio e zinco e silicatos de bário.

↳ **Vitrocerâmicos para aplicação médica:** Onde são desenvolvidos materiais para uso em implantes de ossos e na área odontológica, principalmente em sistemas que permitem a produção de apatita. A principal vantagem deste material é a característica de bioatividade, ou seja, o implante reage com o organismo favorecendo a regeneração do sistema.

↳ **Vitrocerâmicos resistentes a corrosão, para indústria civil:** São materiais produzidos a partir de rochas basálticas e escórias de indústrias siderúrgicas. Sua

composição está baseada no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$, sendo que as principais fases formadas são anortita, mervinita, melilita, diopsita e wolastonita.

↳ **Vitrocerâmicos para outras aplicações:** Além das aplicações citadas acima é importante registrar o interesse no uso de vitrocerâmicos, entre outros, em junções metal cerâmica, armazenamento de resíduos radioativos e materiais supercondutores.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais relacionados a este trabalho foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química juntamente com o Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica, ambos da Universidade Federal de Santa Catarina. As análises de Fluorescência de Raios-X foram realizadas junto ao Centro de Tecnologia em Cerâmica, situado em Criciúma/SC. As análises de Espectroscopia Infravermelho foram realizadas através da Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Neste capítulo são apresentados os procedimentos realizados para a obtenção e caracterização dos materiais vítreos e vitrocerâmicos em estudo, como também a otimização de parâmetros experimentais e matérias-primas utilizadas.

4.1. Caracterização das Matérias-Primas

4.1.1. Cinza Pesada de Carvão Mineral

A cinza pesada utilizada nas formulações dos vidros é resíduo da queima do carvão mineral subbetuminoso da Usina Termoelétrica de Jorge Lacerda, situada no município de Capivari de Baixo, SC. Para utilizar-se um resíduo como subproduto visando uma determinada aplicação, o primeiro passo a ser excetuado é analisar a composição química do material. De posse da porcentagem de seus constituintes, pode-se então agregar um valor ou uma finalidade que justifique sua utilização. A análise química deste subproduto, realizada através da técnica de fluorescência de raios-X, está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição nominal, em óxidos, da cinza pesada de estudo.

Óxido	Percentual em Massa (%)
SiO ₂	54,34
Al ₂ O ₃	22,82
Fe ₂ O ₃	9,96
CaO	1,55
Na ₂ O	0,17
K ₂ O	2,40
MnO	0,03
TiO ₂	1,07
MgO	0,52
P ₂ O ₅	0,06
Perda ao fogo	7,07

Observa-se através da análise química do subproduto em estudo, que a cinza pesada apresenta em sua constituição características propícias para a obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos. Sua composição apresenta cerca de 77% em massa constituída de SiO_2 e Al_2O_3 , onde o primeiro representa cerca de 54,35% da massa total da cinza. O silício pertence aos elementos formadores de rede, dos quais, os óxidos são capazes de existir no estado vítreo. VOLF (1984) expõe que apesar da diferença de carga, o íon alumínio (Al^{3+}) é juntamente com o silício, cujo íon é Si^{4+} , um dos elementos típicos que podem compor um material vítreo. Entretanto, ele é incapaz de formar individualmente um vidro, ou seja, seu óxido, o corindum (Al_2O_3). O alumínio apresenta a característica de formar tetraedros em vidros multicomponentes. Os tetraedros $[\text{AlO}_4]$ e $[\text{SiO}_4]$ são de tamanhos similares, de modo que, em reticulados de silicatos o $[\text{AlO}_4]$ é capaz de substituir parcialmente o $[\text{SiO}_4]$, por substituição isomorfa, elevando a fusibilidade da massa vítrea.

Submeteram-se os lotes de cinzas pesadas de carvão utilizados a secagem em estufa a 180°C durante 24 horas. Removeu-se a fração com teores de material carbonoso detectáveis macroscopicamente, pois a presença de carbono gera gases que podem permanecer presos, dificultando a homogeneidade da amostra. Posteriormente a parcela resultante foi submetida a etapa de moagem, em moinho de bolas, por aproximadamente 1 hora.

A distribuição granulométrica das matérias-primas torna-se importante em relação a homogeneidade da mistura dos componentes da formulação desejada. Segundo NAVARRO (1985), a granulometria é uma importante variável no processo, pois define a reatividade das partículas com a água existente na mistura e contribui, também, na segregação das impurezas da massa fundida. A distribuição granulométrica da cinza pesada foi realizada por técnica de peneiramento, segundo a norma MPIF Standard 05, Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Distribuição granulométrica da cinza pesada.

μm	Mesh	Percentual em Massa (%)*
297	48	14,64
212	60	7,61
150	100	26,78
63	250	31,44
45	325	12,21
< 45	325	6,55

* Percentuais em massa referente a média de três ensaios

A caracterização das fases cristalinas deste subproduto foi realizada através da técnica de difração de raios-X. Em relação as características químicas e mineralógicas da cinza pesada bruta (CPB), pode-se observar através do difratograma apresentado na Figura 4.1, que a mesma é constituída basicamente por duas fases cristalinas majoritárias, o quartzo (SiO_2 - JCPDS 5-490) e a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - JCPDS 15-776). No entanto, este subproduto também apresenta as fases minoritárias magnetita (Fe_3O_4 - JCPDS 19-629) e hematita (Fe_2O_3 - JCPDS 13-534), derivadas do elevado teor de óxido de ferro presente em sua constituição.

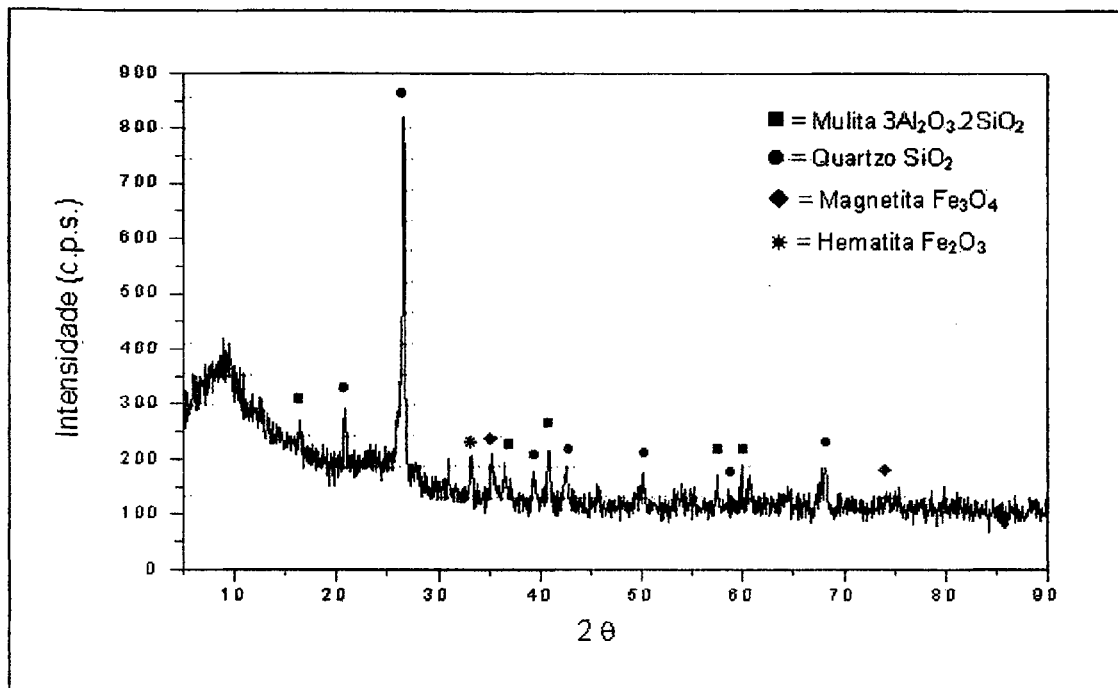


Figura 4.1- Difratoograma de raio-X da cinza pesada da Usina Termoelétrica de Jorge Lacerada (CPB).

4.1.2. Matérias-Primas Adicionadas à Cinza Pesada

As matérias-primas utilizadas nas formulações dos vidros, juntamente com cinza pesada foram: carbonato de lítio PA (NUCLEAR), alumina ALCOA SG 1000 (99,5%) e rutilo comercial (INB-Indústrias Nucleares), fonte de TiO_2 , utilizado como agente nucleante.

A cinza pesada de carvão mineral é constituída de uma ampla mistura de óxidos, sendo Al_2O_3 e SiO_2 os majoritários e vários outros com menores teores que podem agir como fundentes. Em relação às matérias primas adicionadas á cinza pesada, estas foram selecionadas segundo critérios de fusibilidade descritos na literatura, (NAVARRO, 1985; CIOFFI *et al.*, 1994 e RENU 1994), baseando-se no diagrama $SiO_2 - Al_2O_3 - X$, onde "X" é o componente do ternário que depende do tipo de aditivo utilizado.

Uma série de testes foram realizados em relação a otimização composicional da mistura. Como aditivo, visando a diminuição da viscosidade do fundido, como também a obtenção de fases vitro-cerâmicas de aluminossilicato de lítio, utilizou-se carbonato de lítio. A análise granulométrica desta matéria-prima está exposta na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Distribuição granulométrica do carbonato de lítio adicionado a cinza pesada.

μm	Mesh	Carbonato de Lítio (%)*
212	65	14,2
150	100	38,5
75	200	35,9
63	250	9,1
53	270	1,0
45	325	0,9
<45	325	0,4

* Percentuais em massa referente a média de três ensaios

Os materiais obtidos pertencem então ao sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{LiO}_2$. Materiais resultantes deste sistema apresentam ótimas vantagens tecnológicas, já comentadas anteriormente. De acordo com a literatura, como em NAVARRO (1985) e GUTZOW & SCHMELZER (1995), o agente nucleante mais adequado para obtenção de vitrocerâmicos neste sistema é o TiO_2 , utilizado neste trabalho na forma de rutilo, cuja composição está representada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Composição química do rutilo comercial utilizado.

Óxido	Percentual em Massa (%)
TiO ₂	95,4
U ₃ O ₃	0,003
ThO ₂	0,009
Na ⁺	0,02
K ⁺	0,02
SiO ₂	0,83
Fe ₂ O ₃	0,49
P ₂ O ₅	0,036
ZrO ₃	1,33
S	0,02
V ₂ O ₅	0,42

4.2. Desferrificação da Cinza Pesada

Em relação ao estudo desenvolvido neste trabalho, observou-se durante todo o intervalo que uma das principais dificuldades em utilizar-se cinza pesada como subproduto está, dentre outros aspectos, no alto teor de óxido de ferro (cerca de 9,96%) presente em sua composição. O estado de oxidação do ferro presente torna-se preocupante, pois a tendência termodinâmica da evolução de seus óxidos é diminuir sua energia livre através de reações químicas redox, as quais podem desqualificar o produto e modificar o meio.

A atmosfera do forno é outro aspecto que pode influenciar na coloração de vidros e vidrados contendo ferro. Assim, em atmosferas redutoras, tonalidades entre cinza, amarelas e verdes podem ser desenvolvidas, enquanto que tons de vermelho

são obtidos em atmosferas oxidantes. A combinação do alto teor de ferro com os demais óxidos confere ao produto final total opacidade, resultando uma coloração preta. A retirada de um dos óxidos de ferro das cinzas pesadas não garante a diminuição total da opacidade do produto derivado, já que outros óxidos presentes ainda podem dificultar a transparência. No caso de vidros comerciais, a presença destes óxidos, mesmo em pequenas quantidades, causa coloração intensa.

As formas mais importantes de óxido de ferro existentes são o FeO (wustita), Fe₃O₄ (magnetita), α -Fe₂O₃ (hematita) e γ -Fe₂O₃. A hematita apresenta a mesma estrutura do corindum (Al₂O₃), enquanto que os outros três apresentam estruturas muito relacionadas entre si. Assim, as estruturas FeO, Fe₃O₄ e γ -Fe₂O₃ apresentam um empacotamento cúbico compacto, no qual os cátions, ferrosos e/ou férricos, ocupam os vazios octaédricos e/ou tetraédricos. (AMOROS *et al*, 1994)

Para a minimização deste problema, propõe-se a retirada magnética dos óxidos de ferro presentes, através da submissão da mesma a um campo magnético de 1000 Gauss. A diferença de massas entre a amostra inicial e amostra desferrificada determinará o percentual de material magnético retirado. A análise química da cinza pesada desferrificada está exposta na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Composição nominal, em óxidos, da cinza pesada deferrificada.

Óxido	Percentual em Massa (%)
SiO ₂	55,48
Al ₂ O ₃	23,21
Fe ₂ O ₃	5,36
CaO	1,36
Na ₂ O	0,16
K ₂ O	2,39
MgO	0,51
TiO ₂	1,05
MnO	0,03
P ₂ O ₅	0,06
Perda ao fogo	9,41

Através da Tabela 4.5 observa-se que do total de 9,96% de óxidos de ferro presentes na cinza pesada bruta (majoritariamente magnetita e hematita), retirou-se cerca de 53,8%. Neste processo também são retiradas, embora minoritárias, quantidades de outros constituintes da cinza, como SiO₂, Al₂O₃.

As Figuras 4.2 e 4.3 representam as difratometrias de raios-X da cinza pesada deferrificada (CPBD) e do material magnético retirado (MMG), respectivamente. Depois de submetida ao processo de deferrificação, a cinza apresenta o perfil relacionado da Figura 4.2. Os picos referentes a fase magnetita anteriormente presentes em CPB apresentam-se ausentes. Em análise ao material magnético retirado, observa-se a presença das fases quartzo (SiO₂) mullita (3Al₂O₃.2SiO₂) e magnetita (Fe₃O₄), o que é possível associar que a retirada do material magnético se faz na forma de ferro magnetita. Esta observação está de acordo com estudos realizados por NEVES (1998), onde as cinzas volantes de carvão mineral são submetidas ao processo de deferrificação.

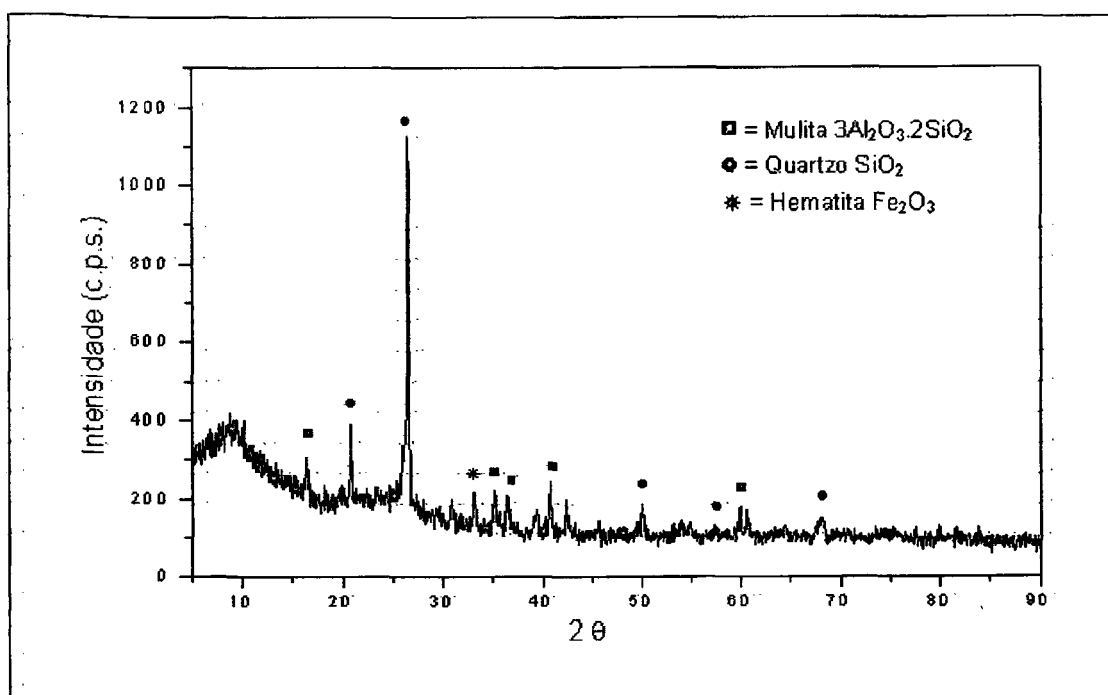


Figura 4.2 - Difratoograma de raios-X da cinza pesada da Usina Termelétrica de Jorge Lacerada submetida ao processo de desferrificação (CPBD).

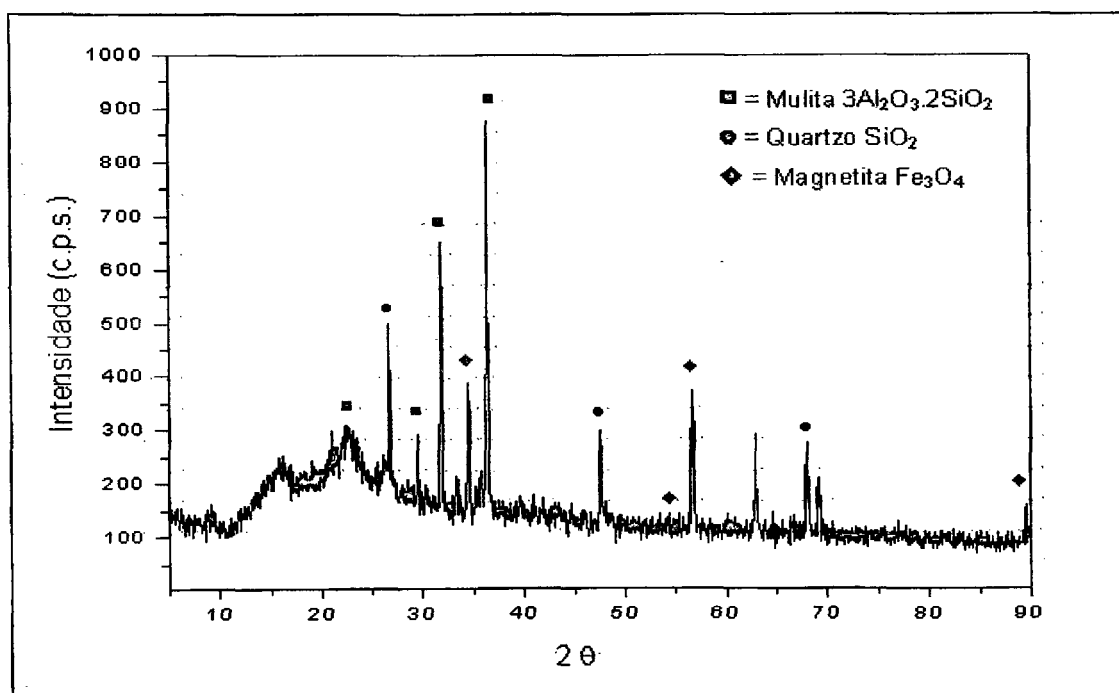


Figura 4.3 - Difratoograma de raios-X do material magnético retirado da cinza pesada (MMG).

O estudo utilizando a cinza pesada bruta, sem qualquer tipo de correção, também foi realizado. Este estudo paralelo, visando a comparação entre os materiais obtidos, produziram resultados valiosos em relação a caracterização entre ambos.

4.3. Estudo de Formulações (Metodologia de Correção para Subprodutos - MCS)

É comum que as tentativas para utilização de resíduos para produção de vidros apresentem dificuldades na reprodutibilidade dos resultados obtidos. A mudança de lotes do material é acompanhada por variações da composição química e mineralógica. A matéria-prima utilizada neste trabalho, cinza pesada de carvão mineral, apresenta um grau elevado na variação de suas propriedades físico-químicas. Prevendo o sucesso da possibilidade de fusão, cálculos simples são propostos baseando-se apenas na análise química do subproduto.

Sendo assim, um dos objetivos deste trabalho consiste em propor uma Metodologia de Correção para Subprodutos (MCS), visando a solução de problemas relacionados com a reprodutibilidade de resultados quanto a mudança de lotes de material ou até mesmo referente a variações na composição química quanto a utilização de diferentes subprodutos industriais.

Para a avaliação desta metodologia, tomou-se como base a composição química da cinza volante de carvão mineral, portanto em termos de comparação, este é o subproduto padrão. Com isto, espera-se obter as mesmas fases vitrocerâmicas, fases de aluminossilicato de lítio e virgilita, ao utilizar-se cinzas volantes ou cinzas pesadas corrigidas através da MCS, ambas com a adição de 15% de carbonato de lítio. As composições químicas das duas cinzas utilizadas estão comparativamente expostas na Tabela 4.6. Durante várias partes do trabalho serão realizadas comparações deste tipo, pois de acordo com os referentes trabalhos descritos na literatura, constatou-se que a comparação com a cinza leve seria a mais adequada e produtiva em termos de contribuições científicas.

Tabela 4.6 - Composições nominais, em óxidos, da cinza volante comparativamente com a cinza pesada utilizada.

Óxido	Percentual em Massa (%)	
	Cinza Volante	Cinza Pesada
SiO ₂	54,76	54,35
Al ₂ O ₃	28,30	22,82
Fe ₂ O ₃	4,23	9,96
CaO	1,04	1,55
Na ₂ O	0,33	0,17
MgO	1,30	0,52
K ₂ O	2,84	2,40
TiO ₂	2,42	1,07
Li ₂ O	0,02	-
S	0,08	-
MnO	-	0,03
P ₂ O ₅	-	0,06
Perda ao fogo	3,02	7,07

4.3.1. Descrição da Metodologia

As equações que seguem descrevem resumidamente a metodologia aplicada.

Subproduto Padrão (Sp)

➤ **Variáveis (%):** A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, L

➤ **Número de Variáveis** = 11

➤ **Percentual de Perda ao Fogo** = X

Subproduto Submetido a Correção (Sc)

➤ **Variáveis (%):** A*, B*, C*, D*, E*, F*, G*, H*, I*, J*, L*

➤ **Número de Variáveis = 11**

➤ **Percentual de Perda ao Fogo = Y**

*** Correção da Perda ao fogo para Cada Componente****Subproduto Padrão**

Por exemplo, para o componente A:

$$X' = \frac{X \cdot A}{100} \quad (4.1)$$

$$X' + A = A_1 \quad (4.2)$$

Onde:

X' = Fator de Correção perda ao Fogo

X = Percentual de perda ao Fogo

A = Percentual do componente A

Composição Corrigida a Perda ao Fogo (N): A₁, B₁, C₁, D₁, E₁, F₁, G₁, H₁, I₁, J₁, L₁

Sendo:

$$\sum_{L_1}^{A_1} N = 100\% \quad (4.3)$$

Subproduto Submetido a Correção

Aplicando-se as equações 4.1 e 4.2 nos componentes do subproduto submetido a correção, tem-se para Sc:

Composição Corrigida a Perda ao Fogo (N^{}):* A₁^{*}, B₁^{*}, C₁^{*}, D₁^{*}, E₁^{*}, F₁^{*}, G₁^{*}, H₁^{*}, I₁^{*}, J₁^{*}, L₁^{*}

Então, para o subproduto submetido a correção de composição percentual corrigida a perda ao fogo, A₁^{*}, B₁^{*}, C₁^{*}, D₁^{*}, E₁^{*}, F₁^{*}, G₁^{*}, H₁^{*}, I₁^{*}, J₁^{*}, L₁^{*}, considera-se os óxidos A₁^{*}, B₁^{*} e C₁^{*} como sendo os componentes a corrigir, sendo que:

$$\sum_{L_1^*}^{A_1^*} N^* = 100\% \quad (4.4)$$

Variáveis Significativas: A₁ = A₁^{*}

$$B_1 = B_1^*$$

$$C_1 = C_1^*$$

O objetivo é igualar os percentuais destas variáveis significativas. No entanto, ao alterar-se seus valores no subproduto a ser corrigido, haverá modificações nos demais percentuais, que posteriormente também deverão ser corrigidos para que se mantenha a condição descrita pela equação 4.4. Determinou-se um fator de conversão Δ , que nada mais é do que a diferença entre os percentuais dos componentes a serem corrigidos.

$$\text{Então:} \quad A_{1c}^* = \Delta A + A_1 \quad (4.5)$$

$$B_{1c}^* = \Delta B + B_1 \quad (4.6)$$

$$C_{1c}^* = \Delta C + C_1 \quad (4.7)$$

Onde:

Δ = fator de Conversão (+) acréscimo
(-) decréscimo

Sendo:

$$\sum_{L_1}^{D_1} N^* + A_{1c}^* + B_{1c}^* + C_{1c}^* = \delta\% \quad (4.8)$$

Para componente que ainda não foi corrigido,

$$\sum_{L_1}^{D_1} N^* = \% \text{ não corrigido} = \gamma\% \quad (4.9)$$

Para cada componente, como por exemplo D_1^* :

$$D_{1c}^* = \frac{100 \cdot \% D_1^*}{\delta\%} \quad (4.10)$$

Onde: $D_{1c}^* = \% \text{ corrigido de } D_1^*$

Através desta metodologia tem-se o subproduto de composição corrigida:

$$S_{\text{corrigido}} = A_{1c}^*, B_{1c}^*, C_{1c}^*, D_{1c}^*, E_{1c}^*, F_{1c}^*, G_{1c}^*, H_{1c}^*, I_{1c}^*, J_{1c}^*, L_{1c}^*$$

Através do exposto anteriormente, observa-se a possibilidade de trabalhar de diversas maneiras em relação a metodologia proposta. Pode-se então corrigir quaisquer numero de variáveis, em função de valores padrões. Isto permite uma grande flexibilidade de trabalho.

No caso do subproduto em estudo, as variáveis significativas foram os percentuais de óxido de alumínio, óxido de ferro e titânio. Estes componentes foram assim corrigidos.

No entanto, partiu-se da obtenção de dois vidros distintos, VT1 obtidos através da cinza pesada bruta, e VT2 a partir da cinza pesada desferrificada, com aproximadamente 50% do teor de óxido de ferro em relação a cinza bruta, e corrigida através da MCS. Através deste procedimento teve-se a oportunidade de avaliar a influência de diferentes constituintes nos materiais.

Então, os materiais de trabalho são:

VT1 – Vidro a partir de cinza bruta (sem desferrificação) + 15%Li₂CO₃

VT2 – Vidro a partir de cinza desferrificada corrigida + 15%Li₂CO₃

4.4. Cálculo da Composição Teórica do Vidro

Partiu-se do diagrama ternário SiO₂ - Al₂O₃ - Li₂O para a obtenção de fases vitro-cerâmicas de aluminossilicato de lítio e virgilita. Para isto, adicionou-se à cinza pesada corrigida 15% de carbonato de lítio, conforme elucidado em estudos realizados por NEVES (1997). Os estudos apresentados por este autor, mostram a obtenção destas fases através de cinza volante.

Como a matéria-prima utilizada não é sintética (pura), mais sim uma mistura de diferentes óxidos, considerou-se apenas a fração de óxidos majoritários para a determinação da região de trabalho. Para isto, trabalhou-se com a fração minoritária conforme os cálculos a seguir. Esta consideração é importante, pois a presença dos constituintes minoritários, mesmo que em pequenas porcentagens, podem levar a formação de fases que não estão em equilíbrio com o diagrama analisado.

Soma dos óxidos minoritários : β

Percentual dos Óxidos Majoritários Corrigidos : A e B

$$A + B = \eta \quad (4.11)$$

Onde:

A e B = Percentuais dos óxidos majoritários A e B.

Sendo assim,

$$\eta_A = \frac{A \cdot 100}{\eta} \quad (4.12)$$

$$\eta_B = \frac{B \cdot 100}{\eta} \quad (4.13)$$

Para a determinação do percentual dos óxidos majoritários A e B:

$$\beta_A = \frac{\eta_A \cdot \beta}{100} \quad (4.14)$$

$$\beta_B = \frac{\eta_B \cdot \beta}{100} \quad (4.15)$$

Onde:

β = soma dos percentuais dos óxidos minoritários.

$$A + \beta_A = \kappa \quad (4.16)$$

$$B + \beta_B = \nu \quad (4.17)$$

Onde:

κ e ν = percentual dos componentes majoritários A e B respectivamente, corrigidos os percentuais dos óxidos minoritários.

A Tabela 4.7 representa as composições teórica calculada e experimental obtida (através de análise de fluorescência de raios-X) do material vítreo VT2, em relação aos óxidos majoritários, considerando a adição de 15% de carbonato de lítio. Observa-se através desta tabela, que a amostra apresentou sua composição equivalente a composição teórica calculada através da MCS, confirmando a teoria de ajuste dos óxidos majoritários em função dos minoritários.

Tabela 4.7 - Composições teórica e calculada do material vítreo.

Componentes Majoritários	Composição Teórica Calculada	Composição Experimental Obtida
SiO ₂	59,06	58,58
Al ₂ O ₃	34,24	34,58
Li ₂ O	6,61	6,83

Através dos valores de composição fornecidos pela tabela 4.7, pode-se localizar no diagrama ternário SiO₂-Al₂O₃-Li₂O a região de trabalho para VT2. Observa-se que o ponto teoricamente calculado aproxima-se do ponto obtido experimentalmente. Ressalta-se também que esta região coincide com a região de trabalho esperada, conforme descrita na literatura (NEVES, 1997).

4.5. Esquema Sintetizado de Trabalho

O diagrama abaixo ilustra de uma forma sucinta os procedimentos experimentais realizados. No decorrer do trabalho, estes itens serão explanados detalhadamente.

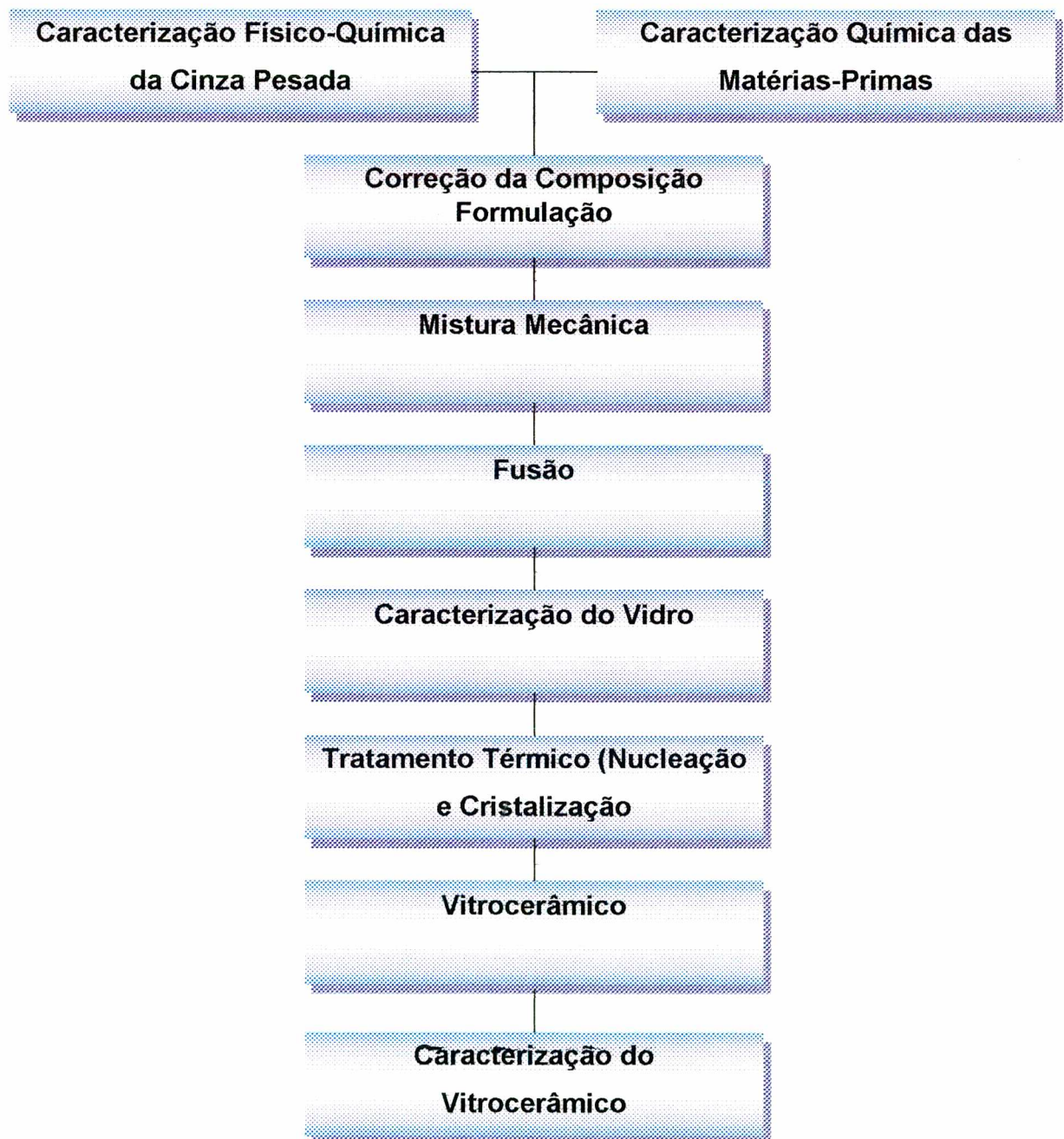


Figura 4.4 - Diagrama representativo das atividades experimentais.

4.6. Obtenção dos Vidros

Os materiais vítreos foram obtidos através da fusão de misturas de composição igual a 85% de cinza pesada com a adição de 15% de Li_2CO_3 (em massa).

A misturas foram calcinadas em mufla a 800°C durante 4 horas. As fusões foram realizadas em cadinhos de ZAS (zircônio-alumina-sílica), sendo este o tipo de cadinho mais adequado para o sistema em estudo. A escolha de um tipo de cadinho propício é uma importante etapa do processo. Estudos realizados por DAVIES (1970) citam a importância do tipo, formato e tamanho do cadinho, em relação às reações que podem ocorrer na interface cadinho/vidro e a eventual difusão de algum elemento químico.

De acordo com as discussões anteriores sobre a composição da cinza pesada, sabe-se que vários óxidos minoritários constituintes podem agir como agentes fundentes da massa vítrea, apesar da cinza pesada bruta fundir a aproximadamente 1800°C . Sendo assim, os vidros provenientes do sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O a partir de cinza pesada tendem a apresentar uma viscosidade satisfatória, com relativa facilidade de envase. No entanto, a programação de temperatura para a fusão do material consiste em um parâmetro a ser otimizado para o sucesso do processo.

Estudos preliminares, testando vários ciclos com diferentes tempos e temperaturas de fusão conduziram as condições apresentadas nas figuras 4.5 (VT1) e 4.6 (VT2) como as melhores opções para obtenção de vidros homogêneos com viscosidade apropriada para o envase. As composições em estudo foram fundidas sob estes ciclos, que apresenta, para o vidro VT1, um patamar a 1310°C por 30 minutos, onde ocorre a decomposição do carbonato de lítio e um patamar a 1400°C , visando a homogeneização da massa vítrea. Para o vidro VT2, a programação de temperatura difere-se da anterior, pois com menor teor de óxido de ferro em sua formulação, que também funciona com agente fundente, a temperatura e tempo de fusão do material tornam-se maiores. A programação de fusão abrange um patamar

à 1310 °C por 30 minutos, onde ocorre a decomposição do carbonato de lítio e um patamar a 1550 °C, visando então a homogeneização da massa vítrea.

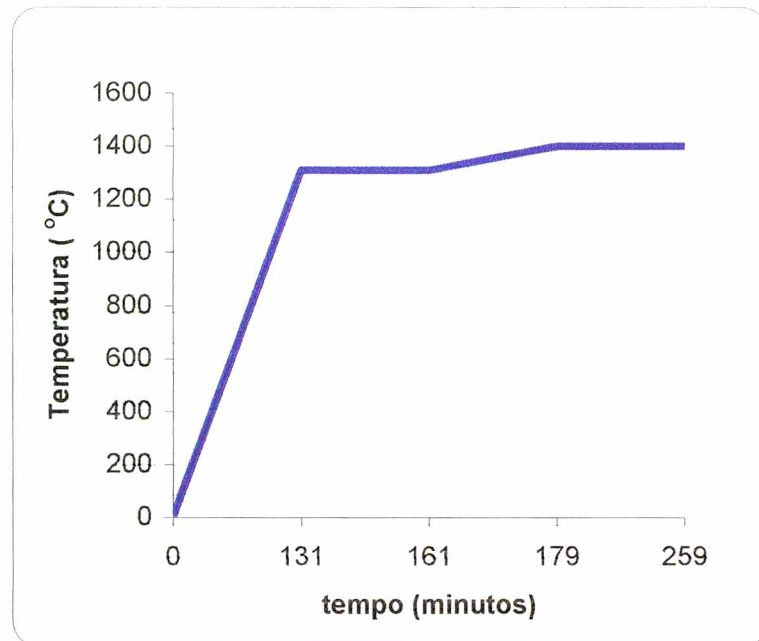


Figura 4.5 - Perfil de temperatura para a fusão do vidro VT1.

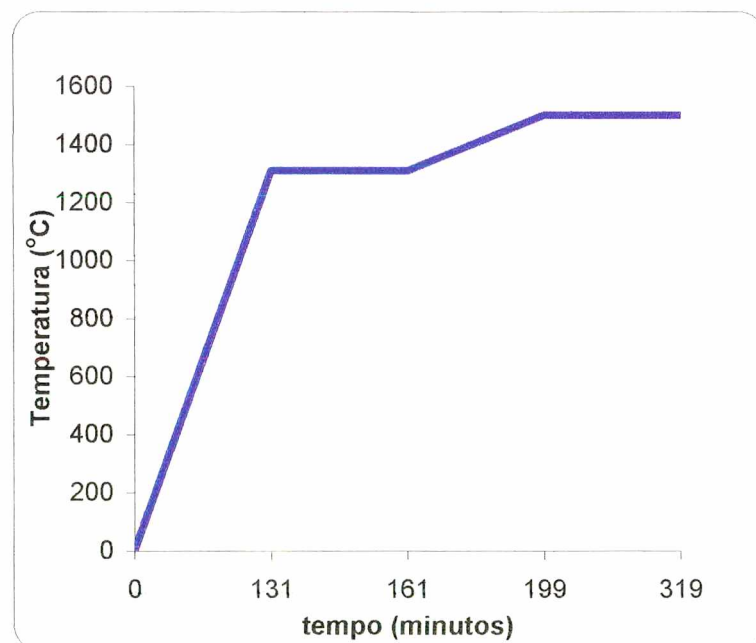


Figura 4.6 - Perfil de temperatura para fusão do vidro VT2.

Para a realização das fusões utilizou-se um forno elétrico de fusão tipo Bottom Loading (Schaly), que possui limite de temperatura máxima em 1700 ° C, Figura 4.7.

Os vidros foram vazados em placa de inox e prensados com chapa de mesmo material para evitar a devitrificação conforme ilustra o esquema representado na Figura 4.8. Características como a viscosidade de envase, transparência, homogeneidade e ausência de bolhas foram consideradas.

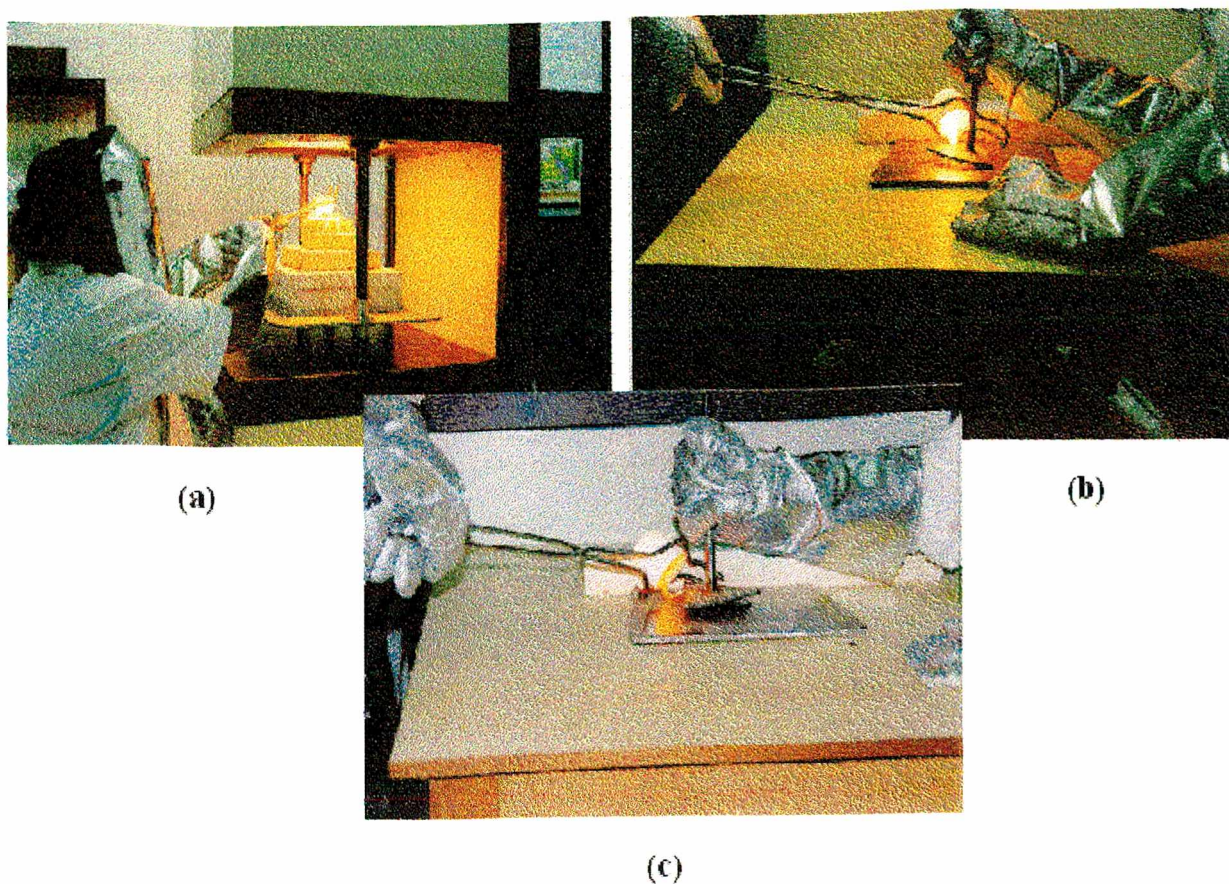


(a)



(b)

Figuras 4.7 (a) e (b) - Forno de fusão tipo Bottom Loading utilizado para a vitrificação dos materiais.



Figuras 4.8 – Fotos ilustrando a obtenção dos materiais vítreos em estudo. **(a)** Material fundido no interior do forno, **(b) e (c)** envase e prensagem do material, evitando a cristalização indesejada (devitrificação do material).

4.7. Estudo de Cristalização do Vidro de Cinza Pesada mais 15% de Li_2CO_3

4.7.1. Interpretação dos Fenômenos de Cristalização Utilizando Análise Térmica Diferencial

De acordo com a literatura (MARROTA, 1981), a análise térmica diferencial de varredura (DTA), proporciona investigações de propriedades simples sobre uma

ampla faixa de temperaturas, sendo extensamente aplicada aos estudos de cristalização. Outras técnicas muito utilizadas são o método clássico, através de observações em microscópio ótico e eletrônico, e o método DR-X. A Figura 4.9 representa uma análise térmica diferencial hipotética identificando as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_c) a taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de um material vítreo.

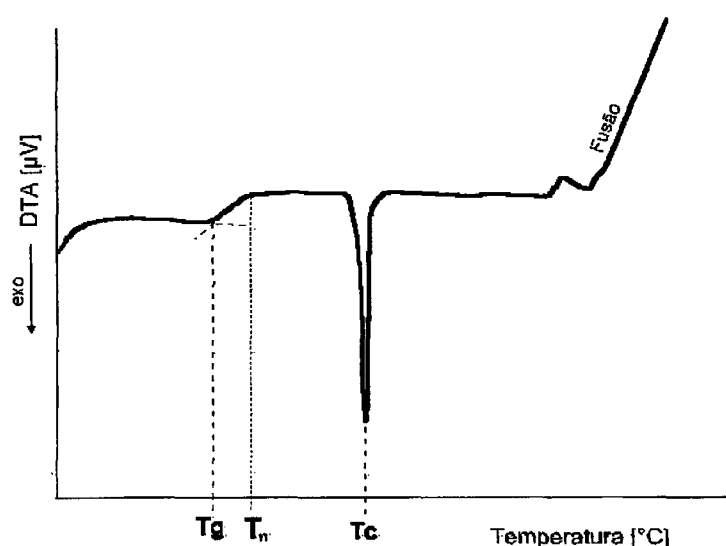


Figura 4.9 - Análise térmica diferencial, identificando a temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização de um vidro.

O método utilizando DTA permite avaliar a eficiência do tratamento térmico de nucleação empregado, através da variação dos picos de cristalização da amostra temperada em relação à amostra previamente nucleada. Através deste procedimento pode-se estimar a temperatura de máxima taxa de nucleação ($T_{n_{\max}}$), e a cinética de nucleação, ou seja, a frequência de núcleos no tempo (t_n).

Esta metodologia possui como vantagens principais, em comparação com outras técnicas, a rapidez e facilidade na realização das medidas, a necessidade de

pequena quantidade de amostra (no caso material vítreo) necessária e o fato dos tratamentos térmicos poderem ser realizados no próprio forno do equipamento.

No entanto, o método apresenta a desvantagem de não permitir a extração de informações sobre a frequência de núcleos por unidade de volume e também da cinética de crescimento cristalino.

4.7.2. Preparo dos Corpos de Prova

Corpos de prova do material vítreo obtido foram preparados para ensaios de DTA, como também para os tratamentos térmicos de nucleação e cristalização. O material foi embutido em cera de abelha e cortado em disco diamantado em "cut off" de marca ISOMET. Os corpos de prova referentes aos ensaios de DTA foram cortados no tamanho de 3mm^3 .

4.7.3. Determinação Teórica da Máxima Taxa de Nucleação

A curva de máxima taxa de nucleação pode ser obtida preparando-se previamente amostras para os mesmos tempos ($t_n = \text{constante}$) e em temperaturas de nucleação diferentes. Segundo MARROTA (1981), a diferença entre a temperatura do pico de cristalização, (T_p'), da amostra temperada e o valor de T_p , para as amostras previamente nucleadas, versus a temperatura de tratamento térmico (nucleação) pode expressar a curva de máxima taxa de nucleação.

As diferenças dos picos de cristalização das amostras temperadas (T_p') e dos picos de cristalização das amostras previamente nucleadas (T_p) em função das temperaturas de nucleação (T_n) foram então obtidas conforme teoricamente mostra a Figura 4.11.

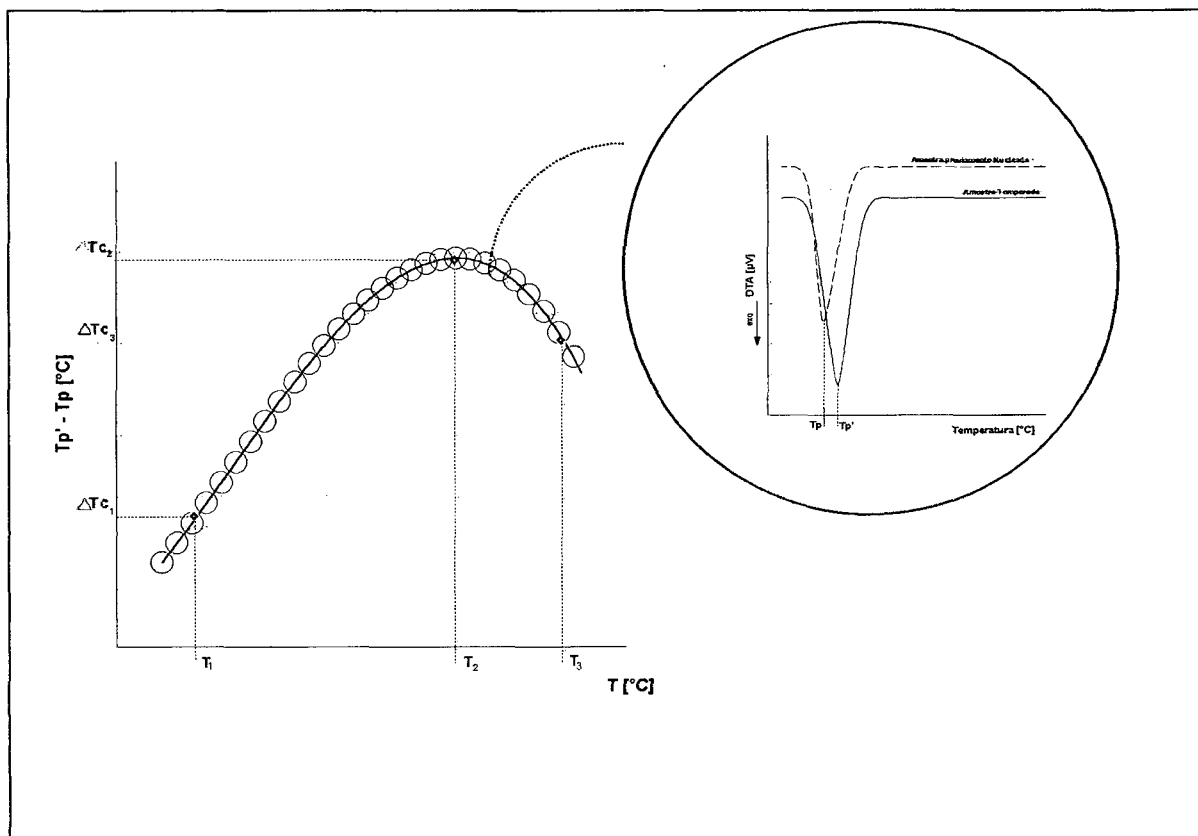


Figura 4.10 - Curva para identificação da temperatura de máxima taxa de nucleação como função de $T_p' - T_p$ (diferenças de pico de cristalização) versus temperatura de tratamento térmico prévio de nucleação .

A temperatura de máxima taxa de nucleação é apresentada na Figura 4.10 (T_2), onde T_1 , T_2 e T_3 representam diferentes temperaturas de tratamento a partir da T_g . T_p' é o pico de cristalização da amostra temperada e T_p , o pico de cristalização da amostra previamente nucleada.

As temperaturas de nucleação foram estipuladas a partir da determinação prévia da temperatura de transição vítrea através de análise térmica diferencial com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. As amostras temperadas e previamente nucleadas por 15 minutos em diferentes temperaturas, a partir da T_g , foram ensaiadas à taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. O valor de 15 minutos foi otimizado

através de diversas análises preliminares, juntamente com informações extraídas da literatura, como em NEVES (1997).

4.7.4. Cinética de Nucleação

Tratando-se previamente as amostras em diferentes tempos na temperatura de máxima taxa de nucleação ($T_{n_{max}}$), ou seja, $T_p - T_p$ versus os tempos de tratamento térmico, obtém-se uma curva de nucleação isotérmica, cujo comportamento permite avaliar um número de núcleos, que aumenta com a duração do tratamento cristalino.

A Figura 4.11 ilustra uma curva cinética de nucleação. O tempo ótimo (t_o) é determinado como sendo o tempo de tratamento térmico máximo na T_n , que não ocasiona comparativamente modificações do DR-X do vidro precursor.

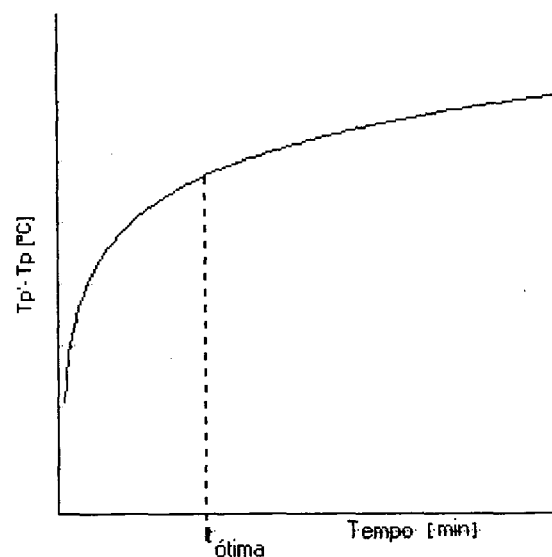


Figura 4.11 - Curva representativa da cinética de nucleação, a qual indica o tempo ótimo, para amostras nucleadas na temperatura de máxima taxa de nucleação (MARROTA, 1981).

4.8. Tratamentos Térmicos

O controle microestrutural de um material vitrocerâmico, através de um processo de cristalização controlada, consiste em uma grande ferramenta para o monitoramento das propriedades do mesmo. Para isto, necessita-se avaliar o comportamento do material em relação à mudança de determinados parâmetros, como tempo de nucleação e cristalização.

Os tratamentos térmicos de nucleação e cristalização foram realizados em forno para tratamento térmico tipo Lab-0.36/TB-1300 °C (Schaly). De acordo com a literatura e após alguns experimentos preliminares, optou-se por manter o tempo de nucleação constante e variar o tempo de cristalização, com o objetivo de avaliar o comportamento do crescimento cristalino nos materiais VCR1 e VCR2.

Os valores de temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização, obtidos através de análise térmica diferencial (DTA), foram utilizados como critério para a escolha das temperaturas de tratamento. Tais informações foram utilizadas para descrever o comportamento em relação ao crescimento cristalino dos materiais.

Os materiais vitrocerâmicos VCR1 e VCR2 foram obtidos através dos ciclos térmicos de cristalização controlada descritos nas figuras 4.12 e 4.13 respectivamente. Para obtenção do material VCR1 foi aplicado um ciclo térmico de 15 minutos na temperatura de máxima taxa de nucleação determinada (720 °C), seguidos de 20 minutos na temperatura de cristalização (832 °C) no vidro de origem (VT1). Já para VCR2, a permanência do vidro VT2 na temperatura de máxima taxa de nucleação (730 °C) foi de 15 minutos, seguidos de 30 minutos a 866 °C.

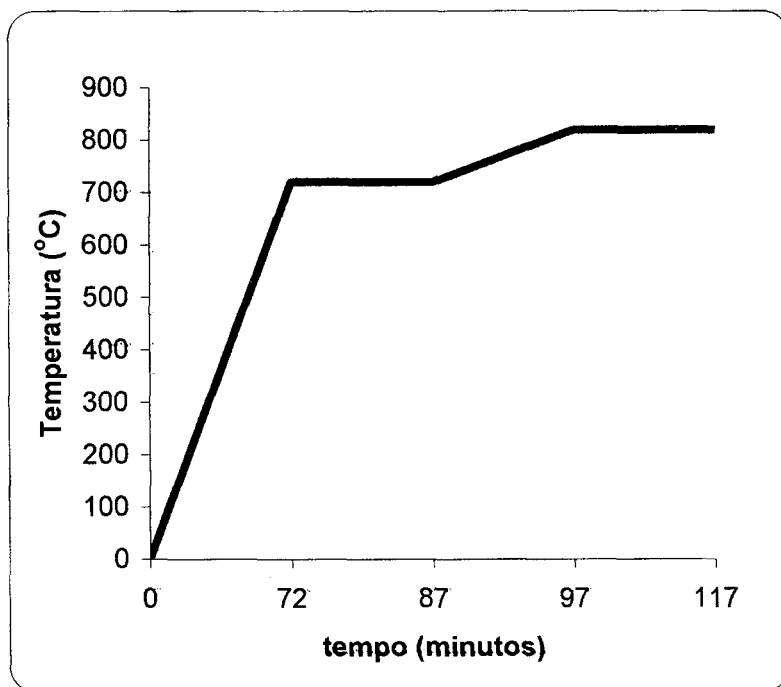


Figura 4.12 - Ciclo térmico de nucleação e cristalização para a obtenção do vidro cerâmico VCR1.

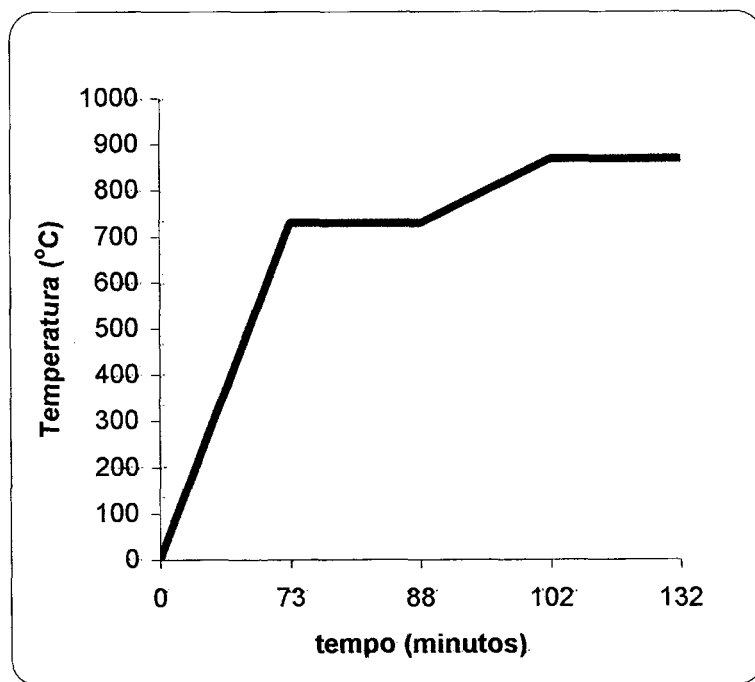


Figura 4.13 - Ciclo térmico de nucleação e cristalização para a obtenção do vitrocerâmico VCR2.

4.9. Técnicas para Caracterização dos Vidros e Vitrocerâmicos

4.9.1. Fluorescência de Raios-X

As análises químicas das matérias-primas utilizadas na obtenção dos vidros e vitrocerâmicos, como também dos materiais obtidos, foram realizadas através da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), num equipamento Philips, pertencente ao Centro de Tecnologia em Cerâmica (Criciúma/SC). As amostras em pó foram prensadas na forma de pastilhas.

4.9.2. Análise Térmica Diferencial

Os vidros obtidos (VT1 e VT2) foram caracterizados através de análise térmica diferencial com o objetivo de verificar características como: o comportamento durante o aquecimento; caracterizar o intervalo de transição vítrea, no qual consta a temperatura de transição vítrea (T_g) e avaliar a temperatura de cristalização (WESLEY, 1985).

O equipamento utilizado para o estudo do comportamento térmico do vidro através de DTA foi um STA Netzsch, modelo 409 C. Ambos cadinhos utilizados, porta amostra e de referência, foram de alumina, sendo o ensaio realizado em atmosfera ao ar com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O preparo dos corpos de prova se fez conforme o procedimento descrito em 4.7.2.

4.9.3. Difractometria de Raios-X

A técnica de difratometria de raios-X foi empregada neste trabalho com o objetivo de identificar as fases cristalinas resultantes da cristalização dos materiais vítreos em estudo, como também avaliar características dos materiais vitrocerâmicos. O equipamento utilizado foi um difrâmetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e 30 mA.

Para a caracterização dos materiais, as amostras em pó, com granulometria inferior a $35 \mu\text{m}$, foram compactadas em um porta amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação, de modo a minimizar efeitos de orientação preferencial. As condições de análise foram: passo de $0,05^\circ$, tempo de passo de 1s e intervalo de medida, em 2θ de 10 a 80° . Para identificação das fases presentes, utilizou-se o banco de dados JCPDS.

4.9.4. Expansão Térmica Linear

Os ensaios de expansão Térmica Linear foram realizados num equipamento BP, modelo RB 300, com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. As amostras possuíam dimensões de aproximadamente $3 \times 3 \times 15 \text{ mm}$. O vidro e o vitrocerâmico em estudo tiveram seus comportamentos dilatométricos analisados, de modo a avaliar o coeficiente linear de expansão térmica (α_{25-325}), a temperatura de transição vítrea (T_g), no qual através desta técnica pode ser mais bem definida, e a temperatura de amolecimento (T_w). Tais resultados foram comparados com os valores relativos ao produto vitrocerâmico comercial.

4.9.5. Espectroscopia Infravermelho

A técnica de Espectroscopia Infravermelho (FTIR) foi realizada com o objetivo de avaliar o comportamento do vidro e do vitrocerâmico obtido quanto a organização dos grupos funcionais. Para isto, as amostras em pó dos materiais analisados foram prensados na forma de pastilhas, juntamente com KBr, de modo a diminuir a concentração de amostra de acordo com o limite de detecção do equipamento (Perkin Elmer com transformada de Fourier).

4.9. 6. Microscopia Eletrônica

Para o estudo das amostras através da técnica de microscopia eletrônica utilizou-se um microscópio Philips, modelo XL 30 com filamento de tungstênio, acoplado com microsonda EDX.

Os corpos de prova dos vidros temperados, como também dos vidros submetido a diferentes tratamentos térmicos foram embutidos em resina acrílica, lixados com lixas de 320, 400 e 600, polidos com pastas de polimento de 3 μ m e 1 μ m, e então atacados com solução de ácido fluorídrico 1% pelo tempo de 1 minuto com a finalidade de revelar os cristais. Como não são condutores, os corpos de prova foram recobertos com uma fina camada de ouro para a realização de ensaios de microscopia eletrônica.

Esta técnica permite o fornecimento de informações sobre forma, distribuição e, eventualmente até sobre o tipo de cristalização.

4.9.7. Ataque Químico

Os materiais vitrocerâmicos obtidos, juntamente com um material comercial, foram submetidos a ataque químico em meios ácido (HCl 5%), básico (NaOH 5%) e salino (Na₂CO₃ 5%). Neste sentido foram considerados os procedimentos descritos por STRNAD (1986) para o sistema SiO₂ - Al₂O₃ - Li₂O. Para a realização dos ensaios, preparou-se corpos de prova no formato de pequenos cubos. As amostras foram lavadas com acetona, secas em estufa a 110 °C até o peso constante. Após os ataques, nas soluções determinadas, as amostras foram lavada com água e secas novamente a 110 °C até o peso constante (ROMERO e RINCÓN ,1997). A resistência química foi determinada através da perda de massa por unidade de superfície. Foram consideradas as perdas de massa das amostras submetidas a estas soluções durante 24 horas na temperatura de 95 °C.

4.9.8. Cálculo do Tamanho de Cristalito

O tamanho de cristalito pode ser investigado por diferentes métodos, sendo alguns de aplicação mais simples e imediata, como o método de Scherrer, e outros baseados num desenvolvimento matemático mais elaborado, como o método de Fourier.

A determinação do tamanho de cristalito dos vitrocerâmicos obtidos, como também da amostra comercial foram obtidos através da aplicação do software "CRISTALCAL", desenvolvido por BORBA (2000), baseado no método de Fourier.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Obtenção e Caracterização dos Materiais Vítreos

5.1.1. Obtenção dos Vidros

No item 4.6 descreveu-se a metodologia de obtenção dos vidros VT1 e VT2. O comportamento do vidro VT1, derivado da cinza pesada bruta, indicou uma demasiada viscosidade de envase e pouca transparência, apresentando contudo uma homogeneidade adequada. A mistura foi inicialmente, entre algumas fusões testes, fundida na temperatura de 1400 °C em um único patamar. No entanto, observou-se que a mistura transbordava do cadinho, dificultando assim o envase e processamento do material. Uma possível causa da ocorrência deste fenômeno pode ser em função de algum componente da formulação formar fase gasosa. A minimização do problema foi encontrada fazendo-se um patamar preliminar no ciclo

de fusão a 1310 °C, temperatura em que ocorre a decomposição do carbonato de lítio (PERRY, 1980). Outro fator adicional em relação a este material é a presença de elevados teores de óxido de ferro. Este elemento, citado para fins práticos como Fe_2O_3 , é proveniente da matéria prima cinza pesada. Considerando sua influência sobre a transparência e a cor do vidro, observou-se que estas propriedades são seriamente afetadas por estes teores, que originaram um material escuro e pouco transparente. Para a obtenção de materiais de maior apelo comercial, estes teores não são admissíveis. Outra característica observada foi a fragilidade aparente deste material, pois o mesmo apresentou-se quebradiço durante o processo de preparo de corpos de prova para as análises posteriores.

Em relação ao vidro VT2, derivado do subproduto corrigido, observou-se que seu comportamento apresentou uma boa viscosidade de envase, homogeneidade adequada e ausência de bolhas. Em comparação com VT1, necessitou-se de uma maior temperatura de fusão (1550 °C). Em relação à transparência e a cor do material, percebeu-se que as mesmas apresentaram visualmente mudanças significativas, apresentando um coloração marrom escura, menos acentuada do que no vidro VT1. Ao trabalhar-se com o material, também se constatou uma maior resistência do mesmo ao corte de amostras para o preparo de corpos de prova. Cabe ressaltar que este material obedeceu aos parâmetros de temperatura de fusão descritos em NEVES (1997) para a obtenção de vidros com cinza leve.

Considerando com maior atenção a fragilidade aparente observada no material VT1, NAVARRO (1985) elucida os processos de “têmpera química”, que consiste na geração de tensões de compressão produzidas por uma modificação superficial da composição química. Dentre os procedimentos que envolvem este processo, destaca-se o intercâmbio superficial de íons do vidro por outros de maior tamanho. Neste processo, as camadas tensionadas se formam pela substituição de íons alcalinos da superfície por outros mais volumosos que entram forçosamente nos retículos vazios, que os íons salientes deixam vagos, e produzem uma compressão reticular superficial. No caso dos materiais em estudo, isto pode estar acontecendo em relação aos íons ferro, justificando a maior fragilidade do material VT1.

Em todas as fusões realizadas não se observaram reações paralelas entre o cadinho e o material a ser fundido.

5.2. Caracterização dos Vidros

5.2.1. Caracterização dos Vidros Através de Difração de Raios-X

As curvas de difração de raios-X, comprovando o estado vítreo como resultados do produto de fusão das composições VT1 e VT2, estão apresentadas na Figura 5.1. Observou-se através dos difratogramas em 5.1 que os mesmos apresentaram um comportamento diferenciado, no entanto ambos os vidros apresentaram características estruturais derivadas de um processo de resfriamento suficientemente rápido a fim de garantir a máxima ausência de ordenação estrutural do vidro. Isto quer dizer que não houve o processo de devitrificação indesejado na obtenção destes materiais, pois os vidros não apresentaram quaisquer picos cristalinos em seus respectivos difratogramas.

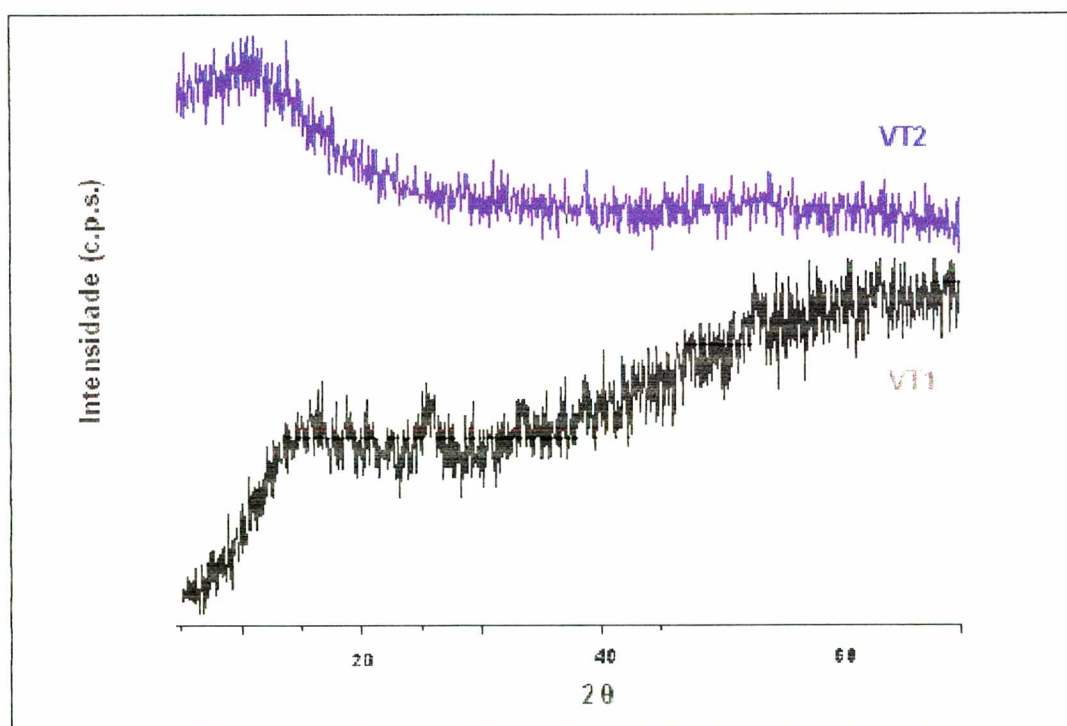


Figura 5.1 - Difratogramas de raios-X dos vidros VT1 e VT2.

5.2.2. Análise Química dos Vidros

A Tabela 5.1 apresenta a análise química quantitativa, realizada por fluorescência de raios-X, evidenciando os principais óxidos constituintes dos vidros VT1 e VT2. Através destes dados pode-se observar diferenças composicionais significativas nas amostras, principalmente nos teores de óxido de ferro e óxido de titânio, influenciando assim nas diferenças características dos materiais.

Tabela 5.1. Composição Química, em óxidos, dos materiais VT1 e VT2.

ÓXIDO	VT1	VT2
SiO ₂	49,25	50,45
Al ₂ O ₃	27,79	29,78
Fe ₂ O ₃	10,07	5,26
TiO ₂	1,40	2,37
K ₂ O	1,92	1,90
Li ₂ O	6,26	5,89
Demais óxidos < 1%	3,31	4,35

5.2.3. Análise Dilatométrica dos Vidros

Com o objetivo de caracterizar o comportamento em relação a expansão, em função da temperatura, dos materiais obtidos, realizou-se ensaios dilatométricos nos vidros VT1 e VT2, Figura 5.2.

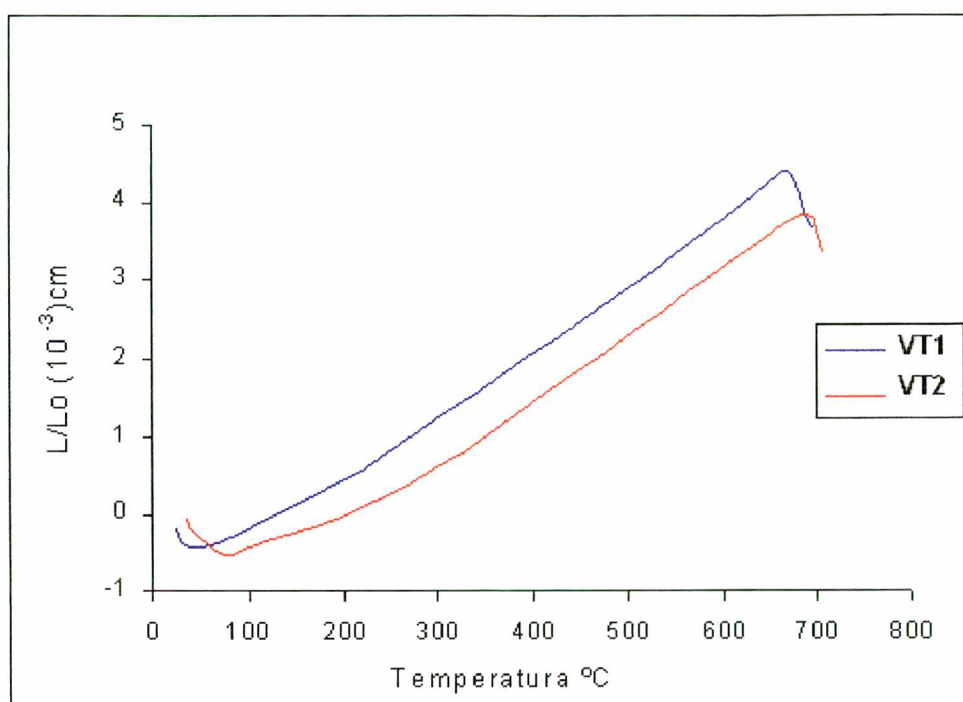


Figura 5.2 - Curvas dilatométricas dos vidros VT1 e VT2.

A Tabela 5.2 resume os valores dos coeficientes de dilatação térmica linear, medidos no intervalo de 25 a 325 °C (α_{25-325}), juntamente com as temperaturas de transição vítrea (T_g) e amolecimento (T_w) dos vidros em estudo.

Tabela 5.2 - Valores de $\alpha_{(25-325)}$, T_g e T_w dos vidros.

	VT1	VT2
$\alpha_{(25-325)}$ ($10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	51,9	30,1
T_g (°C)	639,0	642,0
T_w (°C)	669,0	686,0

A análise das curvas da Figura 5.2 apresenta o comportamento diferenciado dos dois vidros, VT1 e VT2, onde o vidro VT2 apresenta um valor de α inferior ao vidro VT1.

A intensidade da dilatação térmica que experimenta um vidro quando exposto ao aumento de temperatura depende de suas características reticulares. Nos vidros convencionais de óxidos a coesão de seu retículo é dada:

↳ pela configuração estrutural que determina o índice de coordenação de seus íons formadores;

↳ pela intensidade das ligações entre os íons formadores;

↳ pela intensidade da ligação entre o oxigênio e os íons modificadores.

A substituição de SiO_2 por Al_2O_3 exerce a influência sobre a dilatação térmica quando o íon Al^{3+} entra no retículo como formador de rede em coordenação tetraédrica, pois fecham-se ligações com o oxigênio aumentando a coesão reticular. Com isto, pode-se dizer que o aumento do percentual de Al_2O_3 diminui o coeficiente de dilatação térmica (NAVARRO, 1985). Os agentes nucleantes também podem apresentar um efeito pronunciado na dilatação térmica, pois o Ti^{4+} pode atuar como formador ou modificador de retículo. O Ti^{4+} ao ocupar o sítio do Si^{4+} introduz ligações mais fracas, facilmente rompida pelos álcalis. Desta forma, é possível explicar os diversos motivos pelo qual o vidro VT2 possui menor coeficiente de dilatação térmica, já que é a formulação com o maior teor de TiO_2 . Os agentes nucleantes em geral diminuem o coeficiente de dilatação nesta ordem (RENAU, 1994):



5.2.4. Análise Térmica dos Vidros

O comportamento térmico dos vidros VT1 e VT2 pode ser observado através das curvas de ATD que representam as temperaturas de cristalização dos vidros, Figuras 5.3 e 5.4. A temperatura de cristalização para VT1 foi determinada como sendo 832,36 °C. Já para VT2 a temperatura de cristalização foi de 866,0°C. Esta diferença nos valores de temperatura relaciona-se em função, dentre outros fatores composicionais, da presença de elevados teores de óxido de ferro na mistura VT1. Sabe-se, de acordo com a literatura, que o óxido de ferro pode também agir com agente nucleante em sistemas vítreos. Em relação ao material vítreo obtido a partir de cinza leve por NEVES (1997), observou-se que o valor de temperatura de VT2 aproximou-se do valor referido (851,60 °C)

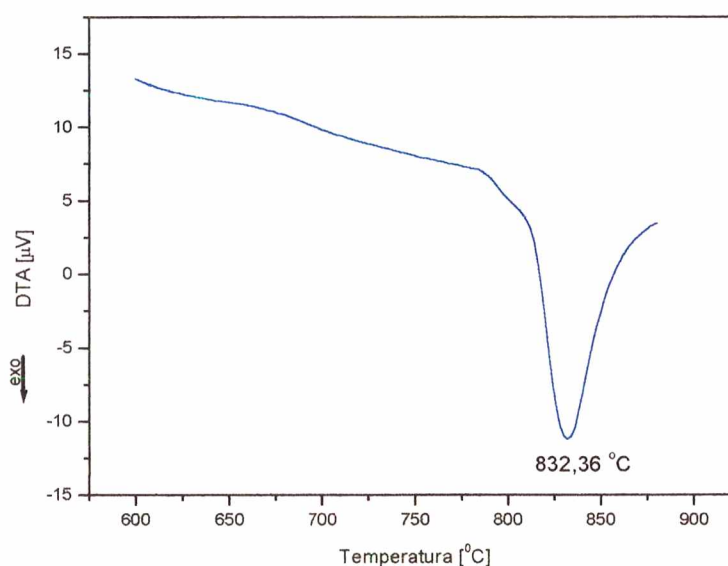


Figura 5.3 – Pico de cristalização identificado no ATD, para amostra do vidro VT1 temperado.

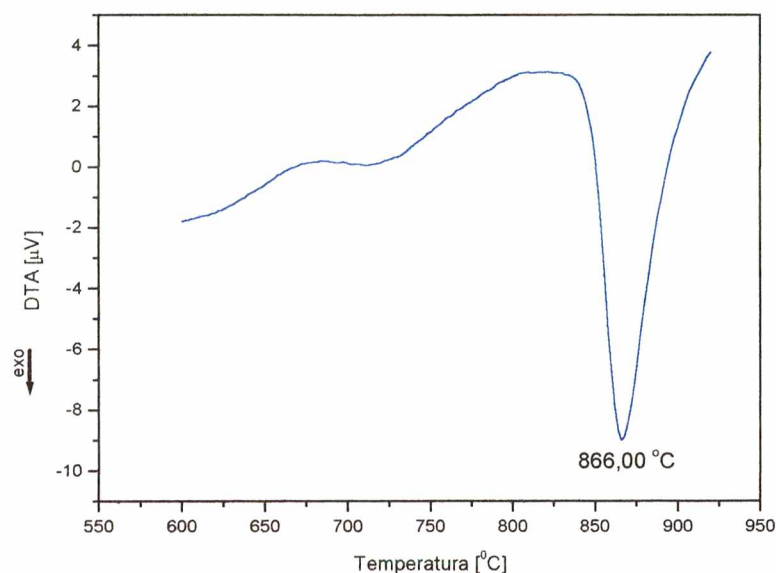


Figura 5.4 - Pico de cristalização identificado no ATD, para amostra do vidro VT2 temperado.

Em relação à largura dos picos de cristalização das amostras, observou-se que o pico de cristalização na curva de VT1 apresentou-se com uma largura maior que o pico na curva de VT2. Isto induz a considerar que em VT1 a cristalização superficial também poderá ocorrer, associada com o mecanismo volumétrico. BORBA (2000) resumizando a abordagem dada por El-SHENNAWI *et al* (1998) reforça as conclusões encontradas, ao afirmar que os picos exotérmicos de cristalização largos indicam uma pequena propensão à cristalização e/ou a tendência à cristalização superficial, enquanto que picos mais estreitos indicam uma alta velocidade de cristalização e/ou um processo de cristalização volumétrico.

Ressalta-se na literatura, como em TASHIRO (1985), a importância do fator composicional para a obtenção de vidros propícios a nucleação volumétrica, a qual pode ser incentivada através da utilização de óxidos modificadores, como o Li_2O . Tal fato pode ser explicado em função dos cátions modificadores serem pequenos e apresentarem alta intensidade de campo, necessitando de um arranjo mais ordenado de íons oxigênio, que são ânions grandes com intensidade de campo

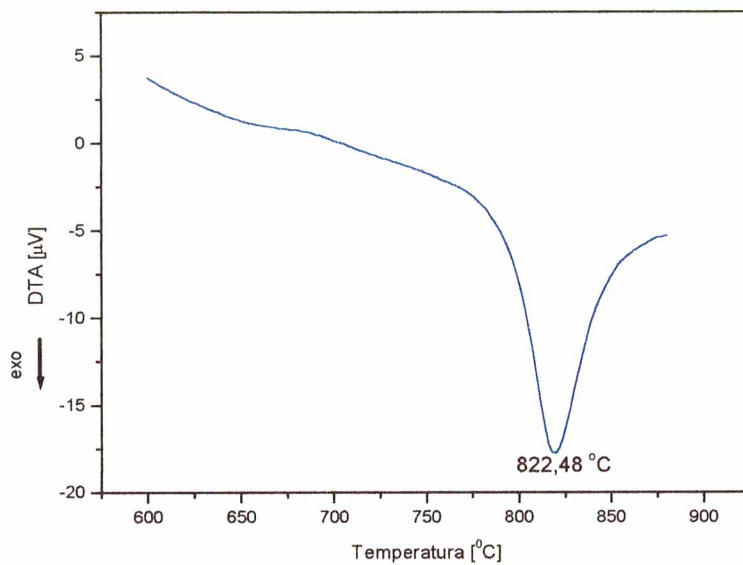
pequeno. Desta forma, com os íons pequenos a transmissão para uma estrutura ordenada pode ocorrer mais facilmente.

5.3. Determinação da Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação

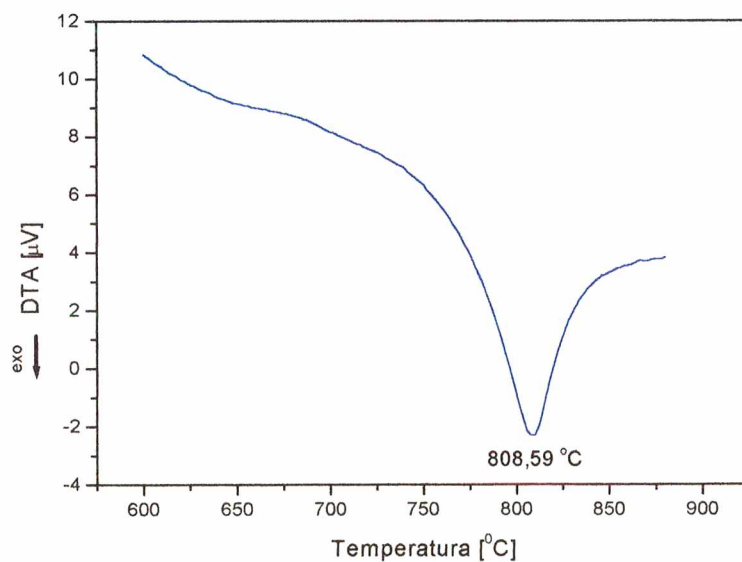
As amostras temperadas e previamente nucleadas por 15 minutos em diferentes temperaturas, a partir de T_g foram ensaiadas no ATD à taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. O tempo de 15 minutos foi otimizado através das observações experimentais decorrentes de análises preliminares.

5.3.1. Determinação da Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação para o Vidro VT1

A temperatura do pico de cristalização para a amostra temperada, T_p' , foi determinada como sendo $832,36^\circ\text{C}$, Figura 5.3. As amostras previamente nucleadas por 15 minutos a temperaturas crescentes, a partir de T_g ($639,0^\circ\text{C}$), foram ensaiadas no ATD, obtendo-se o T_p das amostras, conforme exemplificado na Figura 5.5, para o tratamento nas temperaturas de 640°C e 720°C .



(a)



(b)

Figura 5.5 - Picos de cristalização identificados no ATD, para as amostras VT1 previamente nucleadas a 640°C (a) e 720°C (b).

A Tabela 5.3 ilustra a síntese dos resultados obtidos através das análises térmicas realizadas na amostra VT1 nucleadas a diferentes temperaturas.

Tabela 5.3 - Síntese dos resultados obtidos por análise térmica diferencial para o vidro VT1.

Temperatura de Nucleação (°C)	Temperatura de Cristalização (°C)	Tp' - Tp (°C)
640	822,48	9,88
660	826,06	6,30
680	829,50	2,86
700	818,10	14,26
710	817,50	14,86
720	808,59	23,77
730	820,20	12,16
740	823,88	8,48

As diferenças Tp'-Tp versus as temperaturas de tratamento prévio de nucleação resultaram na curva de máxima taxa de nucleação representada na Figura 5.6. A temperatura de máxima taxa de nucleação foi determinada como sendo aproximadamente 720 °C. Nesta temperatura ocorre a maior formação de núcleos, temperatura na qual a nucleação é favorecida.

De acordo com VARSHENYA (1986), as reações redox, envolvidas no agente nucleante utilizado, como também em alguns constituintes da cinza pesada, como o óxido de ferro, estão relacionadas com a parte mais crítica da fusão do vidro, a operação de refinamento e, também, com o processo de nucleação.

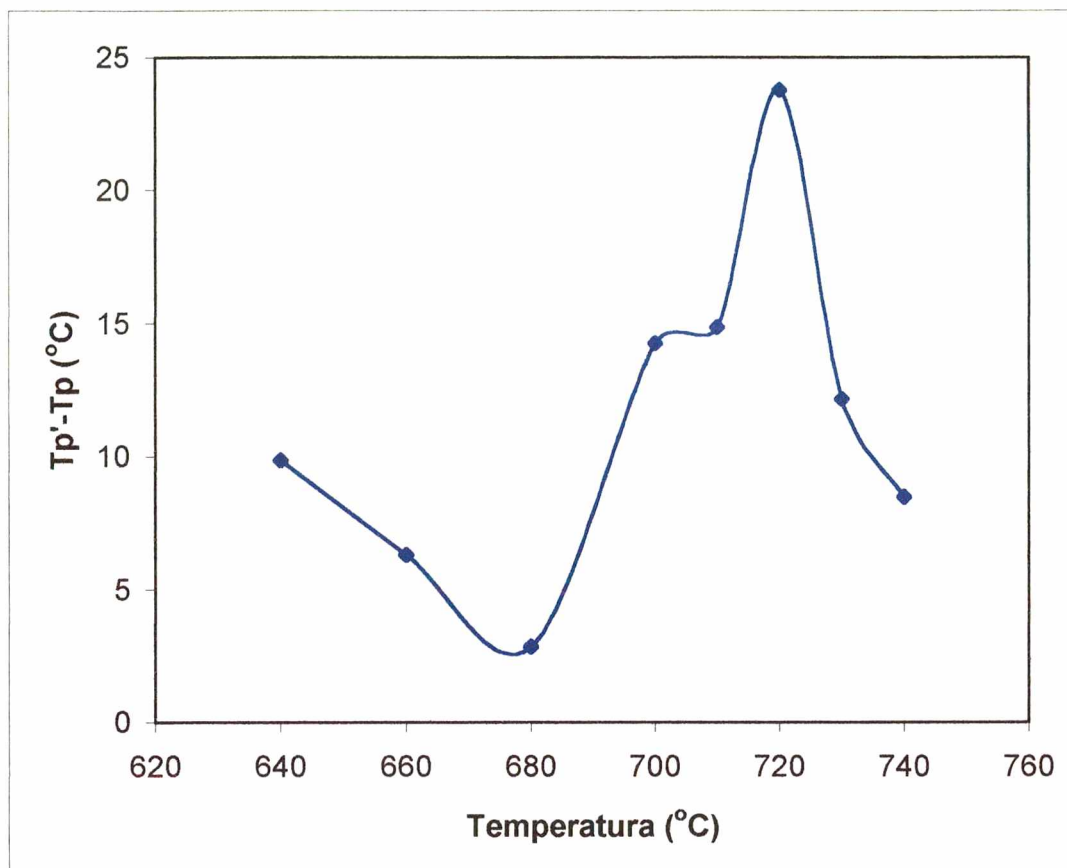
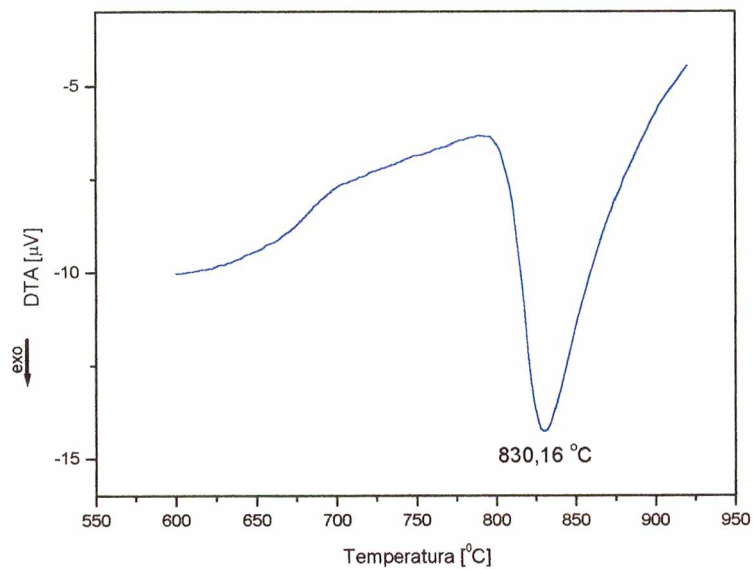


Figura 5.6 - Curva de temperatura de máxima taxa de nucleação para o vidro VT1.

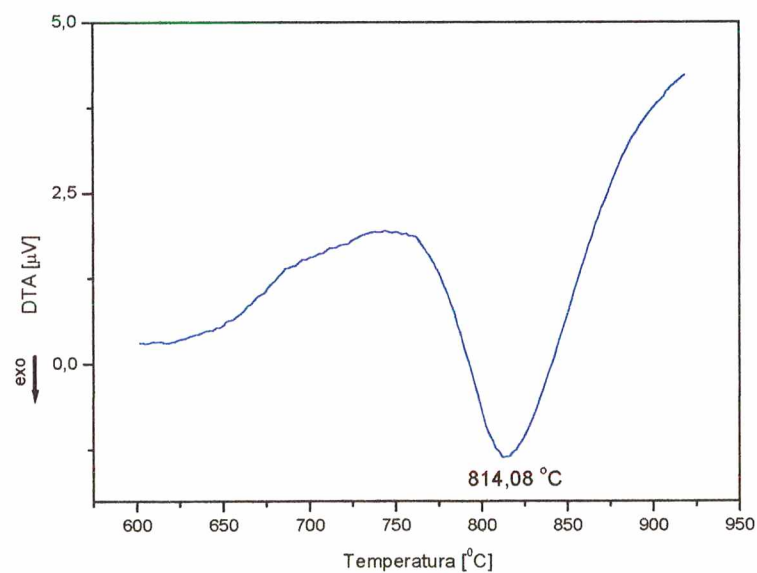
5.3.2. Determinação da Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação Para o Vidro VT2

Em relação ao vidro VT2, a temperatura do pico de cristalização para a amostra temperada, T_p' , foi determinada como sendo 866 °C. , Figura 5.4.

As amostras previamente nucleadas por 15 minutos a temperaturas crescentes, a partir de T_g (642 °C), foram ensaiadas no ATD, obtendo-se o T_p das amostras, conforme exemplificado na Figura 5.7, para o tratamento nas temperaturas de 680 °C e 730 °C. Segundo MAGELLA (1999), o deslocamento da temperatura de cristalização, observado pela redução da temperatura de cristalização com o aumento da temperatura de tratamento, representa a maior formação de núcleos.



(a)



(b)

Figura 5.7 - Picos de cristalização identificados no ATD, para as amostras VT2 previamente nucleadas a 680°C (a) e 730°C (b).

A Tabela 5.4 ilustra a síntese dos resultados obtidos através das análises térmicas realizadas na amostra VT2 nucleadas a diferentes temperaturas. Analisando os diagramas obtidos, observa-se também a diferença de intensidade entre os picos exotérmicos, que se relaciona com a energia de cristalização liberada.

Tabela 5.4 - Síntese dos resultados obtidos por análise térmica diferencial para o vidro VT2.

Temperatura de Nucleação (°C)	Temperatura de Cristalização (°C)	Tp' - Tp (°C)
680	830,16	35,84
700	827,66	38,34
710	826,28	39,72
720	825,17	40,83
730	814,08	51,92
740	839,43	26,57

As diferenças $T_p' - T_p$ versus as temperaturas de tratamento prévio de nucleação resultou na curva de máxima taxa de nucleação representada na Figura 5.8. A temperatura de máxima taxa de nucleação foi determinada como sendo aproximadamente 730 °C. A partir desta temperatura, os valores de $T_p' - T_p$ começam a decrescer em decorrência de uma maior formação de núcleos, que por sua vez, é uma consequência da tendência à estabilização do sistema. Pode-se dizer então, que a partir da temperatura de máxima taxa de nucleação começa a se processar a cristalização. Através dos resultados obtidos, observou-se que somente com valores de temperatura de tratamento acima da temperatura de transição vítrea do material obtém-se valores significativos de temperatura de tratamento para traçar o gráfico da diferença $T_p' - T_p$ versus temperatura de tratamento. Isto pode ser explicado em função de que para temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, que caracteriza um estado altamente viscoso, não se obtém mobilidade suficiente para que ocorra a difusão de matéria e consequentemente a nucleação.

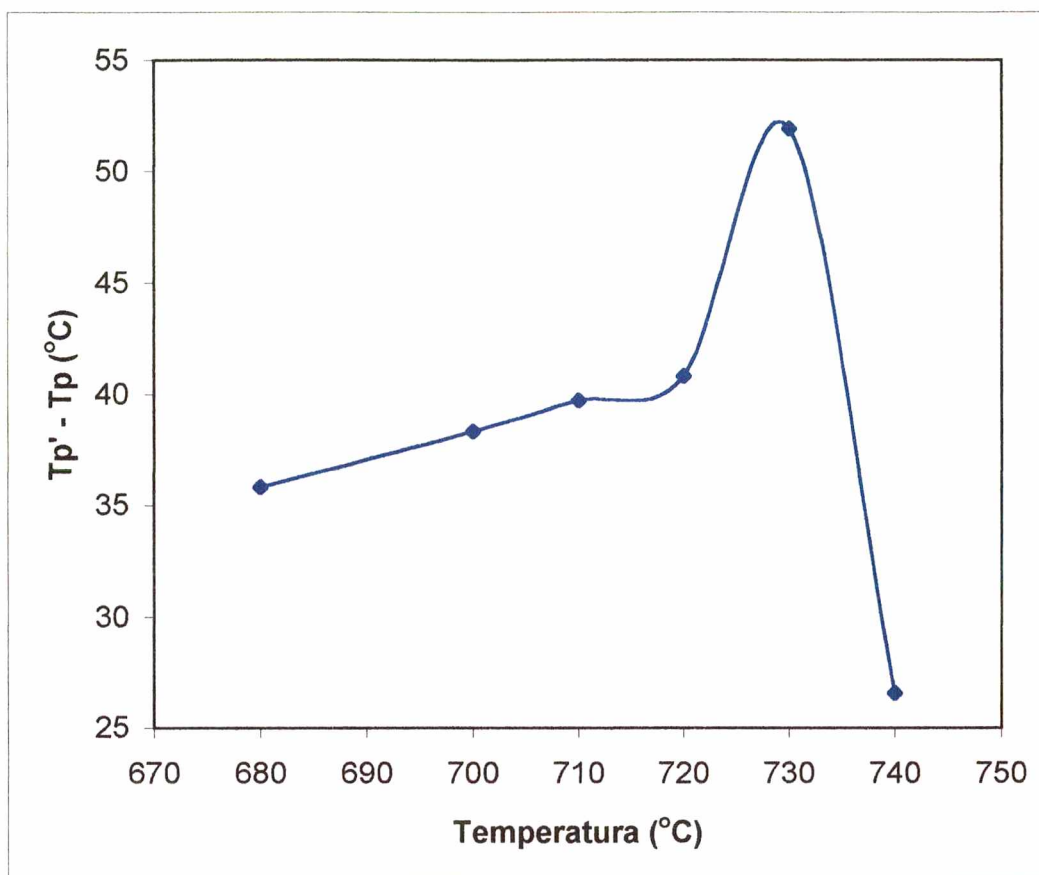
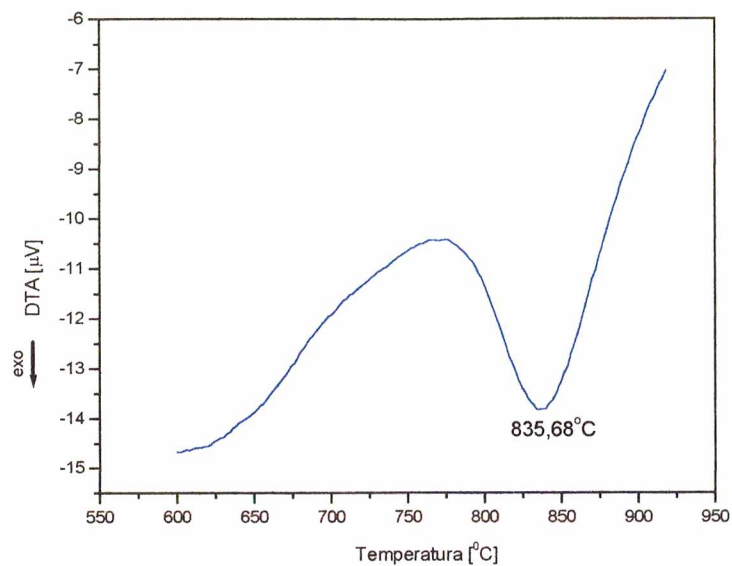


Figura 5.8 - Curva de temperatura de máxima taxa de nucleação para o vidro VT2.

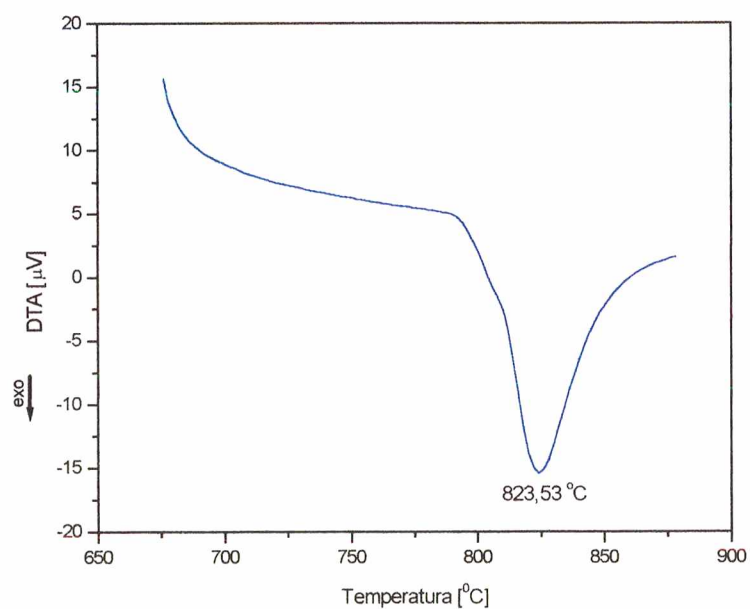
5.4. Determinação da Cinética de Nucleação

A curva de cinética de nucleação foi determinada para o material VT2, em função deste material ser o material de interesse em relação ao objetivo principal deste trabalho. Justificando tal interesse, vale ressaltar que a obtenção do material a partir de cinza bruta visa a comparação com os demais resultados, não desviando portanto o objetivo deste trabalho. Os valores de $T_{p'}$ e $T_{p'} - T_p$ para o tempo de 15 minutos foram tomados do experimento anterior.

As amostras previamente nucleadas em $T_{n_{máx}}$ em tempos crescentes, a partir de 5 minutos, foram ensaiadas no ATD, a taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As análises estão expostas nas figuras a seguir



(a)



(b)

Figura 5.9 - Picos de cristalização identificados no ATD, para as amostras VT2 previamente nucleadas a $T_{n\text{máx}}$ durante (a) 5 minutos e (b) 10 minutos.

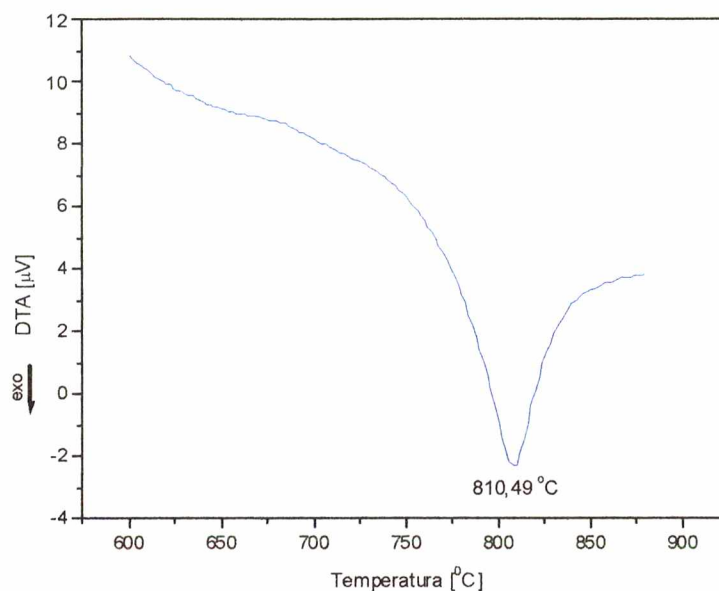


Figura 5.10 - Picos de cristalização identificados no ATD, para as amostras VT2 previamente nucleadas a $T_{n_{máx}}$ durante 20 minutos.

Através dos valores $T_p' - T_p$ versus os tempos de tratamento térmicos prévios de nucleação, obteve-se a curva da cinética de nucleação, ou seja, a frequência qualitativa de núcleos em relação ao tempo. Esta curva está representada na Figura 5.11.

A tendência da curva obtida relaciona-se com os resultados descritos na literatura, como em MARROTA (1981). O tempo ótimo de nucleação (t_0) para $T_{n_{máx}}$ foi determinado como sendo 15 minutos. Este resultado significa que neste tempo máximo de tratamento térmico na $T_{n_{máx}}$ não foram observadas comparativamente com o vidro temperado, alterações na difratometria da amostra e nem formação de fases cristalinas.

A importância da determinação deste parâmetro cinético se dá em função de desejar-se realizar um processo de tratamento térmico controlado para a obtenção de materiais vitrocerâmicos com características específicas, pois assim tem-se um adequado monitoramento da etapa de nucleação.

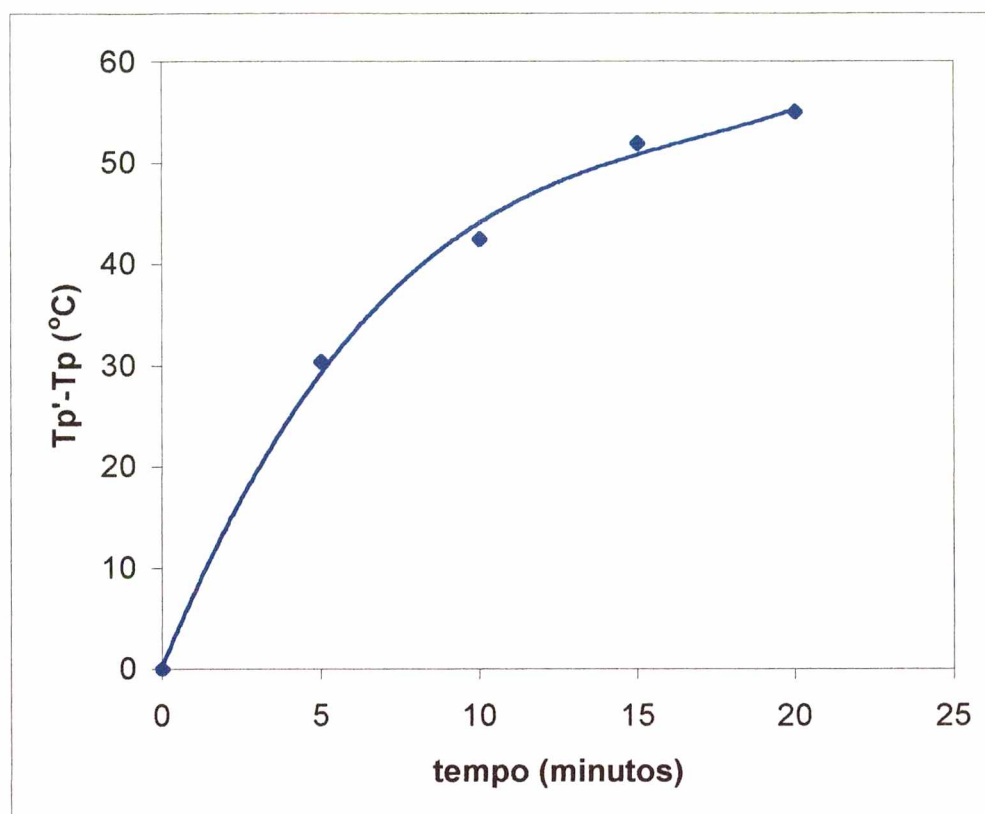


Figura 5.11 - $T_p' - T_p$ versus o tempo de tratamento térmico para o vidro derivado da cinza pesada corrigida.

5.5. Cálculo da Energia de Ativação Para o Crescimento Cristalino

Existem na literatura, como em MATUSITA *et al* (1975), AUGIS *et al* (1978) e CIOFFI *et al* (1994); diversos métodos de análises para a determinação da energia de ativação para a cristalização de vidros através de análise térmica diferencial. Para a determinação dos valores de energia dos vidros deste trabalho, adotou-se o método desenvolvido por MARROTA *et al* (1982). A partir dos picos exotérmicos dos termogramas das amostras tratadas em sua respectiva temperatura de máxima taxa de nucleação, é possível calcular as energias de ativação de cristalização segundo a seguinte expressão:

$$\frac{E}{R} \left(\frac{1}{Tf_1} - \frac{1}{Tf_2} \right) = k \quad (5.1)$$

sendo Tf_1 e Tf_2 as temperatura dos pontos de inflexão de um pico exotérmico referente a curva da derivada da análise térmica diferencial (DDTA) e k uma constante cujo valor é 1,59 para a cristalização superficial e 0,64 para a cristalização volumétrica.

A amostra VT2 foi tratada na suas respectiva temperatura de máxima taxa de nucleação durante o tempo ótimo de nucleação determinado (15 minutos). O cálculo do valor da energia, em kJ mol^{-1} , foi realizado através da equação 5.18 .

A Tabela 5.4. representa resumidamente os resultados obtidos através da derivadas DDTA para vidro VT2 tratado a $730\text{ }^\circ\text{C}$, juntamente com os valores de energias calculados.

Tabela 5.4 - Valores de Tf_1 e Tf_2 energia de ativação para o vidro VT2.

Amostra	T_c ($^\circ\text{C}$)	Tf_1 (K)	Tf_2 (K)	$E_{\text{at Volume}}$ (kJ mol^{-1})
VTD02	814,08	1094,25	1126,55	114,43

O valor da energia de ativação para o material VT2 foi calculado com sendo $114,43\text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor mostrou-se inferior aos valores encontrados na literatura. Isto se dá em função, dentre outros fatores, no fator composicional do material, no qual pode influenciar no favorecimento do crescimento cristalino. Pode-se relacionar esta observação com alguns trabalhos realizados no mesmo sistema, obtidos a partir de cinzas volantes, como em CIOFFI (1994). O Este autor determinou a energia de ativação para crescimento cristalino de seu material como sendo $316,0\text{ kJ mol}^{-1}$. No entanto, a composição química da cinza volante utilizada por este autor apresenta variações significativas em relação ao percentual de agentes nucleantes comparados com os percentuais da cinza utilizada neste trabalho.

5.6. Obtenção dos Vitrocerâmicos

O processo de cristalização para a obtenção dos materiais vitrocerâmicos VCR1 e VCR2 foi realizado em dois estágios, nucleação e crescimento, sendo considerados parâmetros como temperatura de nucleação, temperatura de crescimento e tempo de crescimento. Estes parâmetros foram previamente otimizados e controlados para a obtenção de materiais com as características desejadas. A temperatura de máxima taxa de nucleação, juntamente com a cinética de nucleação (item 5.4) foram utilizadas para a obtenção dos materiais vitrocerâmicos em estudo.

Segundo CALLISTER (1994), através da cristalização controlada consegue-se obter uma microestrutura caracterizada por finos cristais, livre de tensões residuais, conferindo uma alta resistência mecânica ao produto vitrocerâmico. Sua constituição compreende uma proporção de 95 a 98% em volume, de cristais da ordem de 1 μ m ou menores e uma fase vítrea residual, formando uma microestrutura tipicamente livre de poros, (KINGERY *et al*, 1976). Tamanhos pequenos de cristais, que melhoram as propriedades dos materiais, podem ser obtidos pelo controle do tratamento térmico. Tratamentos a baixas temperaturas, onde a taxa de nucleação é alta, favorecem um menor tamanho de cristal (RINCÓN, 1996).

Visualmente não foi constatado nenhum sinal de deformação em quaisquer amostras submetidas ao tratamento térmico aplicado; tampouco houve quebra ou formação de trincas em quaisquer peças tratadas. O fato dos materiais terem resistido a um tratamento térmico nas temperaturas determinadas, sem que houvesse ocorrido deformações ou amolecimento das peças de vidro tratadas, indica que o tratamento ocasionou um aumento de refratariedade em relação ao vidro original, explicado na literatura (ROUSE, 1985 e BEALL, 1976) em função da presença dos núcleos cristalinos no interior das peças.

5.7. Caracterização dos Vitrocerâmicos

Nesta parte do trabalho, além de serem apresentados os resultados em relação a caracterização dos materiais vitrocerâmicos obtidos, serão realizadas algumas comparações destes resultados com os resultados referentes a caracterização do material obtido a partir de cinza leve, como também com os resultados de caracterização de um material comercial. Um dos objetivos deste trabalho é a obtenção de materiais que possuam coeficientes de dilatação térmica próximo a zero ou até negativos. A estes materiais, com suas propriedades térmicas específicas, podem ser agregados diversas finalidades, como por exemplo chapas de material vitrocerâmico para fogões elétricos. O material comercial citado para comparações consiste em uma dessas chapas comerciais. Ressalta-se que não existe na América Latina tecnologia para a produção deste material, sendo, portanto importado dos Estados Unidos ou Alemanha.

5.7.1. Caracterização dos Vitrocerâmicos Através de Difração de Raios-X

Os vitrocerâmicos VCR1e VCR2 foram caracterizados por difração de raios-x (DRX). Os difratogramas estão representados na Figura 5.12. A análise destes difratogramas indica que os tratamentos térmicos realizados foram capazes de favorecer a formação das fases cristalinas esperadas.

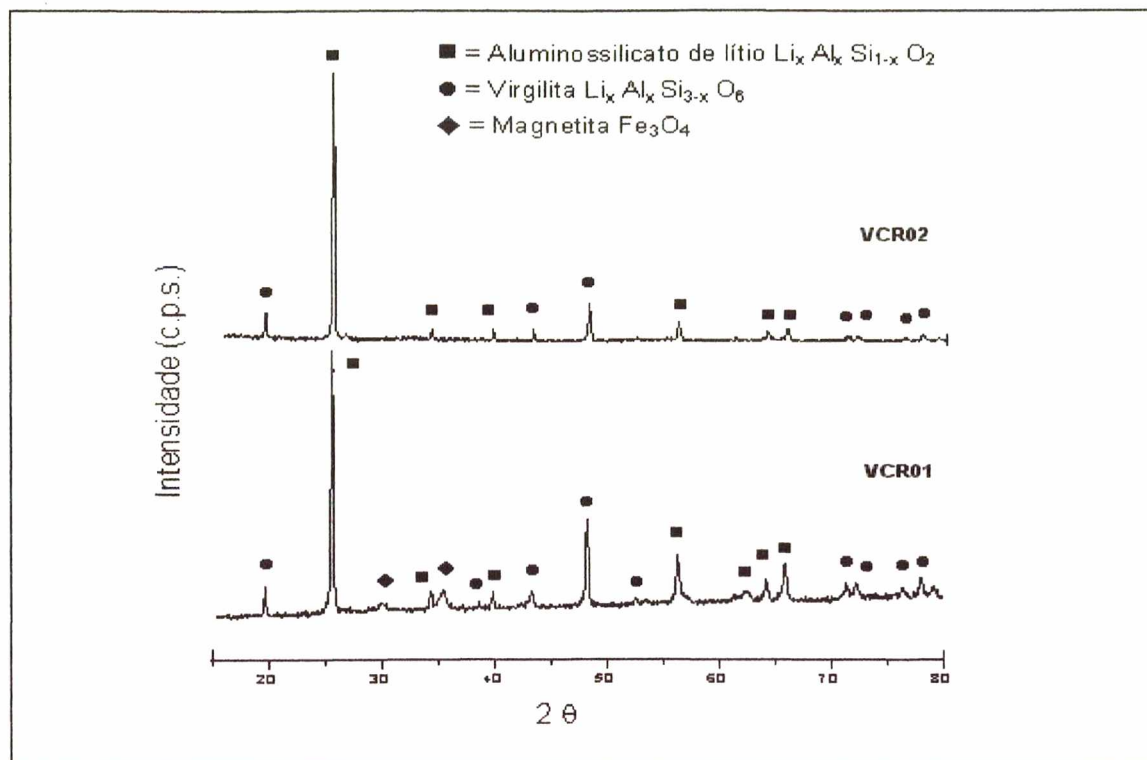


Figura 5.12 - Difratomogramas de raios-X dos vitrocerâmicos VCR1 e VCR2.

Em relação ao VCR1 constata-se a presença das fases cristalinas aluminossilicato de lítio $\text{Li}_x \text{Al}_x \text{Si}_{1-x} \text{O}_2$ (JCPDS 15-527) e virgilita $\text{Li}_x \text{Al}_x \text{Si}_{3-x} \text{O}_6$ (JCPDS 21-503), juntamente com magnetita Fe_3O_4 (JCPDS19-629) justificada pelo elevado percentual de óxido de ferro presente na cinza pesada.

Já no material derivado do subproduto corrigido (VCR2), observa-se além das fases de aluminossilicato de lítio e virgilita, o não aparecimento da fase magnetita, evidenciando a validade do método de desferrificação executado.

Através da Figura 5.13 pode-se avaliar comparativamente os difratogramas do material obtido VCR2, com os materiais VCRLE, obtido através de cinza leve (NEVES, 1997) e VCRCOM, material vitrocerâmico comercial. Diante destes difratogramas, percebe-se o sucesso do método de ajuste proposto, pois as

semelhanças entre os difratogramas de VCR2 e VCRLE, são evidentes, apresentando as mesmas fases cristalinas.

Torna-se interessante, contudo, a comparação destes vitrocerâmicos, obtidos a partir de 85% de subproduto industrial, com o material comercial. Percebe-se uma grande identidade entre os materiais, em relação às fases cristalinas formadas. Esta característica ressalta a possibilidade da obtenção, através de cinzas de carvão mineral, de produtos de alto valor agregado, Figura 5.13.

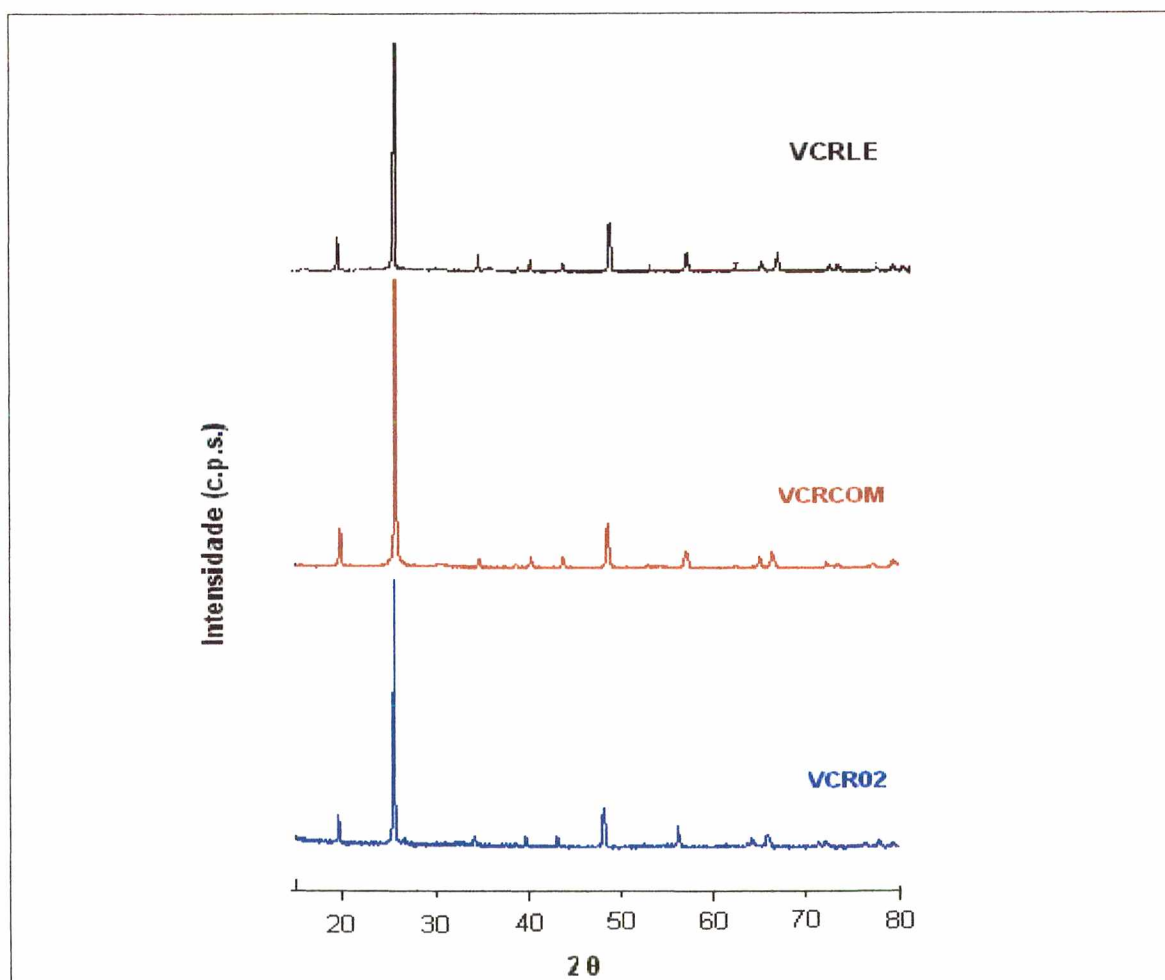


Figura 5.13 - Difratogramas de raios-X dos vitrocerâmicos VCR2, vitrocerâmico comercial (VCRCOM) e vitrocerâmico derivado de cinza leve (VCRLE).

5.7.2. Análise Dilatométrica dos Vitrocerâmicos

A Tabela 5.5 apresenta os valores de (α_{25-325}) , e T_w para os vitrocerâmicos em estudo, obtidos através da análise dilatométrica dos materiais.

Tabela 5.5 - Valores de $\alpha_{(25-300)}$ Tg e T_w dos vitrocerâmicos

	VCRD01	VCRD02	VCRCOM
$\alpha_{(25-300)} (10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	-17,2	-23,4	-19,8
$T_w (^\circ\text{C})$	971	978	976

Comparando-se as medidas de $\alpha_{(25-325)}$ dos vidros (Tabela. 5.5) com a dos respectivos vitrocerâmicos originados por tratamento térmico, percebe-se uma diminuição destes valores nas duas situações. A literatura é concisa ao afirmar que é raro o vidro e o vitrocerâmico apresentarem o mesmo valor de expansão térmica (STRNAD, 1986). Segundo ZARZYCKI (1982), esta propriedade depende da natureza dos átomos e do ordenamento a curta distância.

Ressalta-se também o aumento dos valores de T_w dos vitrocerâmicos VCR1 e VCR2 em relação aos vidros, ressaltando a sua característica de suportar temperaturas de trabalho até em torno de $970 \text{ } ^\circ\text{C}$, com pouca deformação dimensional.

Os materiais VCR1 e VCR2 apresentaram coeficientes de expansão térmica condizentes com os valores encontrados na literatura para fases vitro-cerâmicas derivadas do diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$. Termodinamicamente esperava-se encontrar materiais com coeficiente de expansão térmica negativo (regiões I e II na Figura 3.13). No entanto, o vitrocerâmico VCR1 não apresentou uniformidade em seu relatório de coeficiente de dilatação. Mais especificamente, esta amostra mostrou uma dilatação negativa até o intervalo de 25 a $400 \text{ } ^\circ\text{C}$. Após esta temperatura, houve um aumento neste coeficiente, até $900 \text{ } ^\circ\text{C}$. Já a amostra VCR2

apresentou uma uniformidade de seus resultados relativo ao comportamento de α com o aumento da temperatura.

Comparando-se os valores de α (25-300 °C) com os materiais obtidos a partir de cinza leve ($- 8 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e material comercial ($- 19,4 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), observou-se que o vitrocerâmico em estudo VCR2 apresentou melhores resultados ($- 23,4 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), apresentando assim uma boa qualidade do material em relação ao seu valor agregado.

5.7.3. Análise Microestrutural dos Materiais Vitrocerâmicos

Os materiais vitrocerâmicos em estudo foram submetidos a tratamentos térmicos de nucleação nas respectivas temperaturas de máxima taxa determinadas e a diferentes tempos na temperatura de cristalização, com o objetivo de avaliar o comportamento da microestrutura frente ao crescimento cristalino.

A análise microestrutural dos materiais, realizada em MEV, teve como característica relevante à limitação instrumental. Acredita-se que a dificuldade se deu na necessidade de grandes aumentos, considerando que as amostras são cerâmicas. O fato dos cristais possuírem tamanhos pequenos ocasionou dificuldade em observa-los em MEV.

Em relação ao material VCR1, obtido a partir de cinza bruta, a Figura 5.17 representa sua microestrutura submetida a 7 minutos na temperatura de crescimento cristalino. Observa-se que o crescimento se deu de forma demasiadamente rápida e desordenada, originando uma morfologia de poucos grãos com elevado tamanho, em comparação com VCR2. Pode-se observar também a falta de homogeneidade no formato dos mesmos. A figura 5.14 apresenta o tamanho dos grãos, que em média possuem 20,3 μm de diâmetro.

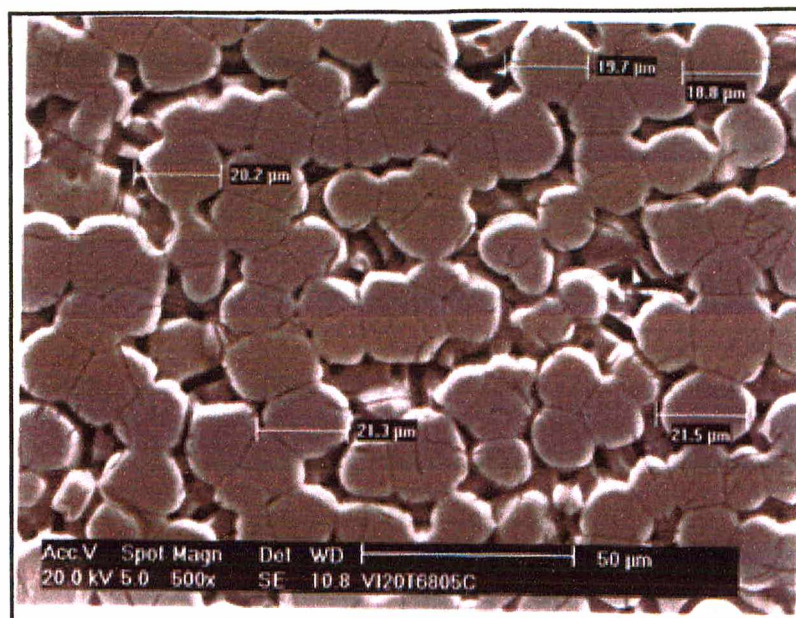
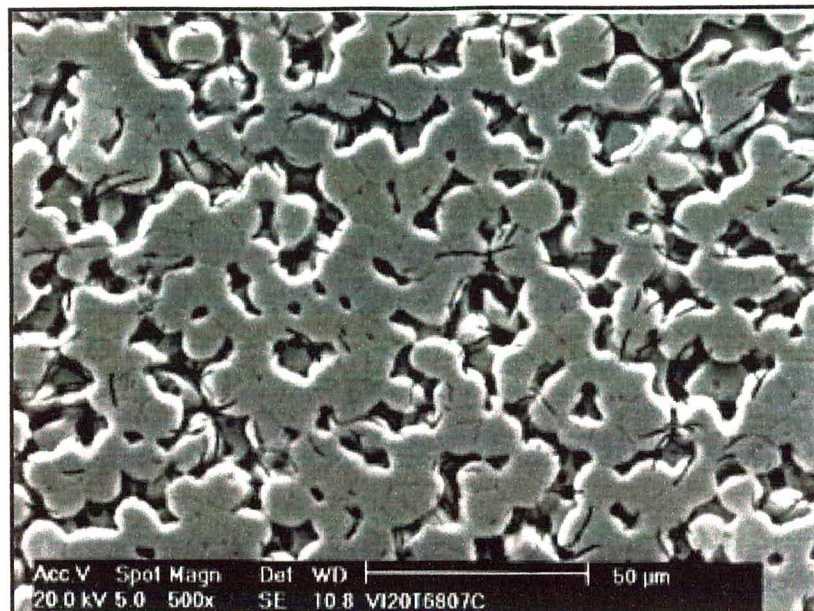
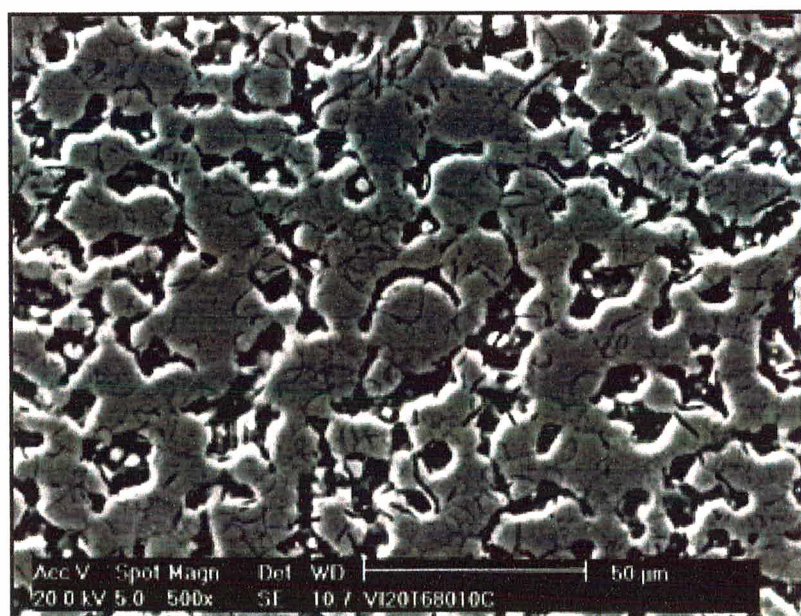


Figura 5.14 – Micrografia, obtida em MEV da amostra VCR1 tratada a 7 minutos na temperatura de cristalização, revelando cristais com dimensões em média de 20,3 µm de diâmetro, distribuídos na matriz vítrea.

Em 10 minutos na temperatura de cristalização, Figura 5.15 (a), observa-se que os grãos desta amostra se acoplam uns nos outros, coalescendo precocemente, até formar um todo compacto. A Figura 5.15 (b), após 15 minutos na temperatura de cristalização, apresenta o material já com estrutura de esqueleto, com sua microestrutura deformada. Estas características conferem ao material VCR1 uma menor resistência ao desgaste, menor resistência mecânica juntamente com uma diminuição do apelo visual, já observado anteriormente. Através da análise microestrutural deste material, percebe-se a dificuldade do monitoramento da cristalização do mesmo, fazendo com que haja um afastamento do processo de cristalização controlada objetivado.



(a)



(b)

Figura 5.15 – Micrografia, obtida em MEV da amostra VCR1 tratada a (a) 10 minutos e (b) 15 minutos na temperatura de cristalização.

A amostra VCR2 também submetida ao crescimento cristalino isolado. O material submetido a 7 minutos na sua temperatura de cristalização tem sua microestrutura exposta nas Figura 5.16. A Figura 5.16 expõe a tendência ao crescimento cristalino volumétrico apresentado pelo material. Como não foi encontrada nenhuma frente de cristalização a partir da superfície, pode-se afirmar este fato. No entanto, acredita-se que o ataque químico utilizado na revelação dos cristais se de em tempo mais prolongado que o desejado, prejudicando assim a melhor identificação da forma dos grãos. Sugere-se para um novo ataque a diminuição da concentração do ácido ou do tempo de ataque.

Observou-se também, através da Figura 5.16, que o material vitrocerâmico VCR2 apresentou, comparativamente a VCR1, melhores características, ou seja, grãos definidos distribuídos aleatoriamente, juntamente com uma microestrutura mais refinada, com grãos de menor tamanho. Os grãos apresentam tendência a forma esférica, concordando com estudos descritos na literatura, como em JACODINE (1961).

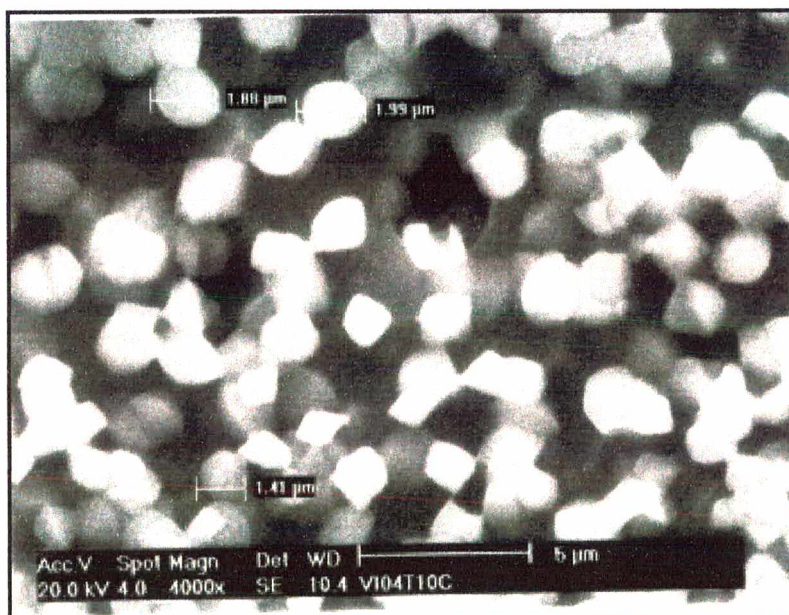


Figura 5.16 – Micrografia, obtida em MEV da amostra VCR2 tratada a 7 minutos na temperatura de cristalização, mostrando a tendência a forma esférica dos grãos, que possuem em média 1,70 µm de diâmetro.

Constatou-se outra informação importante a respeito da porcentagem de fase cristalina formada. Houve um aumento na densificação dos grãos neste material, Figura 5.17. Observou-se a presença de muitos grãos de pequeno tamanho, aumentando assim a porcentagem de fase cristalina presente. Isto resulta em mais uma evidência do refino microestrutural deste material, obtendo ganhos em relação a propriedades como resistência mecânica e química. Além disso, os grãos estão dispostos aleatoriamente no volume, o que favorece a melhora de propriedades mecânicas relacionadas com tenacidade e propagação de trincas.

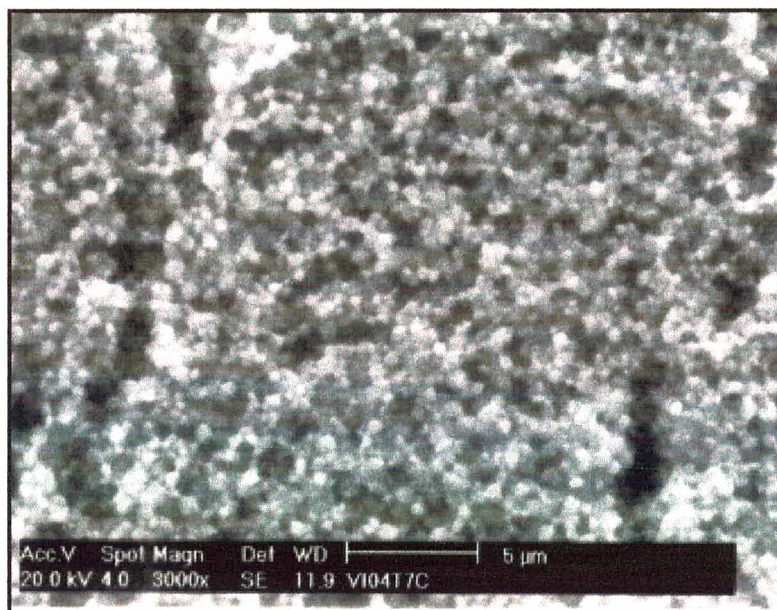


Figura 5.17 – Micrografia, obtida em MEV da amostra VCR2 tratada a 10 minutos na temperatura de cristalização, mostrando a densificação dos grãos distribuídos na matriz vítrea.

Os cristais funcionam como amortecedores da trinca que se propaga na matriz vítrea, resultando em uma maior tenacidade dos vitrocerâmicos em relação aos vidros de mesma composição química (VARSHENYA, 1994). Além do tamanho de cristal, as propriedades de coeficiente de dilatação térmica e condutividade elétrica e as características microestruturais conferem um conjunto de características

apresentadas pelos diversos sistemas vitrocerâmicos, tais como: alta dureza superficial; alta resistência à abrasão; alta resistência mecânica; excelente durabilidade química; baixa porosidade (VOGEL, 1985).

5.7.4. Cálculo do Tamanho de Cristalito

Em materiais vitrocerâmicos, cujos cristais são formados a partir de uma cristalização controlada de um material vítreo, é possível planejar uma microestrutura em função das propriedades desejadas. Este planejamento pode ser realizado em termos da fase a ser cristalizada, a qual é determinado pela composição vidro de origem e pelo mecanismo de cristalização envolvido no processo. Também pode ser realizado em função do tamanho final do cristalito. O tamanho de cristalito influencia em propriedades físicas como transparência, dilatação térmica e em propriedades mecânicas, sendo a análise de seu tamanho uma ferramenta valiosa para a caracterização e análise microestrutural de um material.

Para o cálculo de tamanho de cristalito através do método de Fourier foi utilizado um programa computacional desenvolvido por BORBA (2000). Este programa foi implementado a partir das equações descritas em BORBA (2000). O programa, denominado CRISTALCALC*, foi desenvolvido em linguagem "C", com utilização em ambiente Windows. Este programa tem como requisito de entrada um arquivo em extensão DAT, contendo o perfil do pico a ser analisado. O segundo requisito do programa é um arquivo de entrada em extensão DAT, contendo um perfil de um pico de um material padrão. Este material pode ser um monocristal isento de defeitos e com uma largura de pico tão pequena, que para fins práticos é assumida como proporcional aos erros instrumentais do equipamento. Para a determinação do tamanho de cristalito dos materiais deste trabalho, utilizou-se como padrão um monocristal de Si, fornecido pelo Instituto de Pesquisas Nucleares

(IPEN), no qual o pico posicionado em $2\theta = 28,48^\circ$ é relativo à orientação cristalográfica (111).

A tabela 5.6 apresenta os valores de tamanho de cristalito das amostras VCR1, VCR2 e VCRCOM (comercial), obtidos através dos cálculos realizados pelo CRISTALCALC.

Tabela 5.6 -Medida de tamanho de cristalito, para os materiais VCR1, VCR2 e VCRCOM.

Amostra	Tamanho (nm)
VCR1	32
VCR2	35
VCRCOM	19

Através da tabela acima observa-se que o vitrocerâmico VCRCOM possui o menor tamanho de cristalito apresentado, contribuindo assim para caracterização de boas propriedades físicas e mecânicas, decorrentes do refino de sua microestrutura.

Em relação aos materiais obtidos, VCR1 e VCR2, constatou-se que os mesmos apresentaram tamanho de cristais muito pequenos, na ordem de nanômetros, contribuindo para a melhoria de características relacionadas a dilatação térmica e propriedades mecânicas, justificando também a dificuldade de observá-los em MEV. Partindo-se da avaliação de microestrutura em MEV (item 5.7.3) observou-se que o vitrocerâmico com menor teor de ferro apresentou tamanho de grão menor do que o material obtido a partir de cinza bruta. No entanto, o cálculo de tamanho de cristalito apresentou tamanho aproximado de cristalitos entre ambos. Segundo DONEDA (2000), a literatura especializada utiliza a terminologia cristalito, definido como um domínio correspondente a uma região coerente de difração, na qual não existe diferença de orientação entre as células unitárias. A limitação destes domínios coerentes de difração é provocada por defeitos superficiais, tais como: falha de empilhamento, contorno de pequeno ângulo e microtrincas (MORIMOTO,

1987). Percebe-se, então, que o cristalito é uma região diferente do grão, podendo até atingir sua dimensão na ausência dos defeitos citados.(VARSHENYA 1994).

Acredita-se que a presença de grãos grandes e cristalitos pequenos apresentados por VCR1 é decorrente da maior quantidade de contornos de grãos presentes em sua microestrutura, ocasionado conseqüentemente uma maior superfícies de defeitos. Esta energia de defeitos é, portanto, decorrente da irregularidade presente em sua microestrutura.

5.7.5 Análise Espectroscópica de Infravermelho dos Vidros e Vitrocerâmicos

A técnica de espectroscopia de Infravermelho (FTIR) foi utilizada para análise comparativa do comportamento quanto a cristalização dos materiais em estudo. A absorção é fortemente influenciada pelo grau de cristalização e pela forma, dimensão e orientação das partículas. No caso dos silicatos, nos quais um átomo está coordenado por um certo número de oxigênios, o espectro de FTIR fornece informações sobre a natureza do átomo central (NAKAMOTO, 1986). De uma forma geral, quanto menor o número de coordenação mais próximo o oxigênio está do cátion, estando esta ligação associada a uma maior freqüência de vibração (SALLA, 1996). Segundo DONEDA (2000) esta regra pode ter uma exceção para os casos onde o poliedro de coordenação é irregular, contendo neste caso, ligações com distâncias variáveis.

A Figura 5.18 apresenta os espectros dos materiais VT1, VCR1, VT2, VCR2 e VCRCOM. Nos espectros experimentais dos vidros, a banda mais intensa ocorreu em torno de 996 cm^{-1} , relativa ao estiramento assimétrico ν (SiOSi). A segunda mais intensa está em torno do intervalo de $700\text{-}712\text{ cm}^{-1}$, relativa a vibrações de deformação da ligação δ (SiOSi) (NAKAMOTO, 1986).

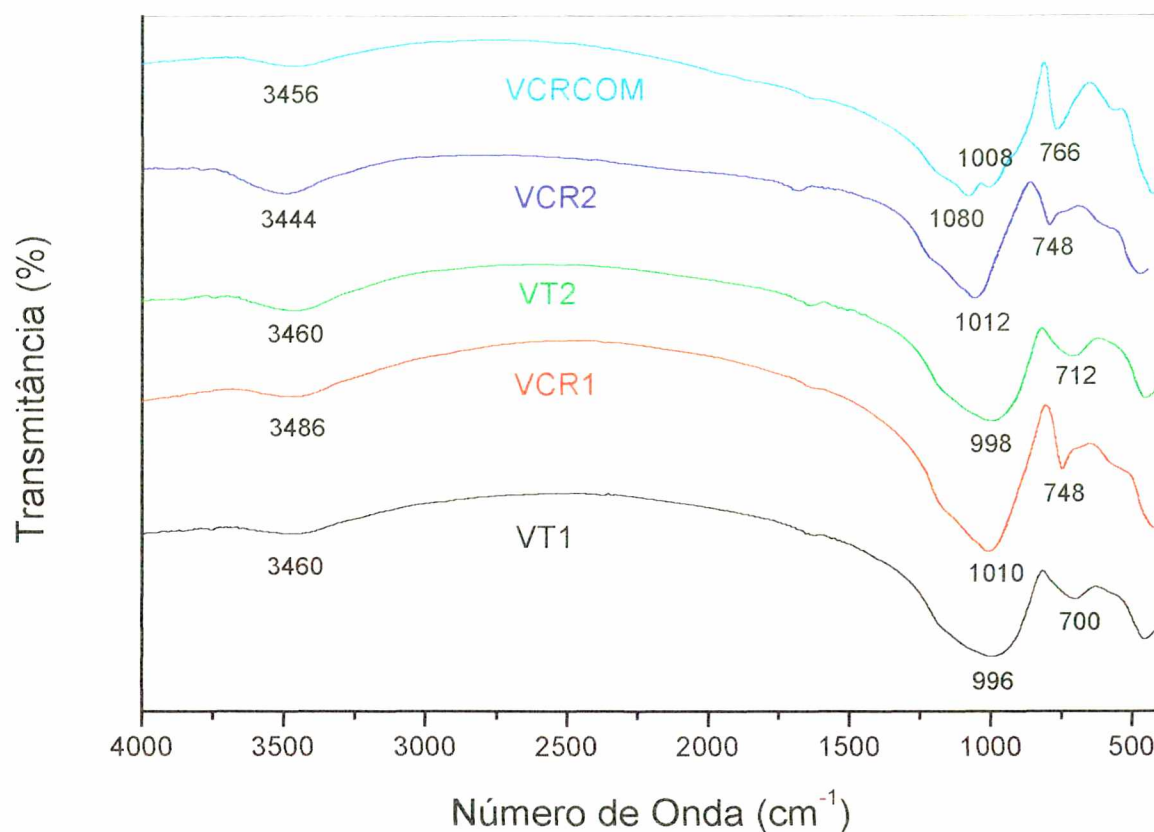


Figura 5.18 - Espectros Infravermelho dos materiais VT1, VCR1, VT2, VCR2 e VCRCOM.

Os espectros indicam que o tratamento térmico da amostra VT1 produziu uma estrutura mais ordenada que a vítrea, confirmando resultados anteriores que ressaltavam a formação de fases cristalinas em VCR1. Isto pode ser explicado através do deslocamento das duas principais bandas para um maior número de onda, na amostra vitrocerâmica, indicando que as forças de ligação aumentaram em função do aumento de cristalinidade.

Em relação aos espectros das amostras VT2 e VCR2, também apresentaram características de deslocamentos de picos relativas a produção de uma estrutura mais ordenada que a vítrea. Observou-se também, que as bandas referentes as amostras submetida ao tratamento térmico de cristalização apresentam-se mais

estreitas, características de um maior grau de ordenação estrutural, ou seja, constatou-se que as banda mais estreitas indicam o aumento da cristalinidade.

5.7.6. Resistência Química dos Vitrocerâmicos

A determinação do ataque químico de materiais vítreos e vitrocerâmicos é muito simples do ponto de vista operativo. O único problema está na dependência de um grande número de variáveis que é preciso fixar para poder estabelecer procedimentos comparativos de evolução. A resistência química destes materiais depende de uma série de fatores, como pH da solução de ataque, tempo de ataque, composição e história térmica do material (NAVARRO, 1985). Para a caracterização dos materiais em estudo, optou-se por amostras cortada em cubos, pois apresentam a vantagem de oferecer resultados mais representativos do comportamento do material nas condições de trabalho.

Um dos procedimentos mais simples de ataque, ainda que um pouco carente de valor informativo, consiste em determinar a perda de peso experimentada por uma amostra durante o ensaio. Neste trabalho, submeteu-se as amostras VCR1, VCR2 e VCRCOM ao ataque em meios ácido (HCl 5%), alcalino (NaOH 5%) e salino (Na_2CO_3 5%), conforme especificado em STRNAD (1986) e descrito em 4.9.8. Este método, apesar do exposto acima, foi escolhido em função de procurar-se fazer uma comparação entre os materiais em estudo, e não estudar intimamente as modificações estruturas ocasionadas individualmente nos materiais. A Tabela 5.7 expõe os resultados obtidos.

Tabela 5.7 - Ensaio de resistência química dos vitrocerâmicos VCR1, VCR2 e VCRCOM.

	Meio Ácido		Meio Alcalino		Meio Salino	
	Perda de Massa (mg/mm ³)	Porcentagem de massa	Perda de Massa (mg/mm ³)	Porcentagem de massa	Perda de Massa (mg/mm ³)	Porcentagem de massa
Amostra						
VCR1	5,575	2,403	6,62	2,917	0,0	0,0
VCR2	0,082	0,026	2,036	0,918	0,0	0,0
VCRCOM	0,050	0,015	1,401	0,431	0,0	0,0

Em meio alcalino, a perda de massa decresceu a partir do vitrocerâmico VCR1. Em relação ao meio ácido, como consequência do predomínio protiônico, o ataque transcorre preferencialmente pelo mecanismo de difusão iônica. Pode-se constatar que os materiais foram menos resistentes em meio alcalino, comparando-se com os demais meios. A estabilidade e durabilidade química dos materiais vitrocerâmicos são afetadas pela composição das fases cristalina com também pela composição e quantidade da fases de vidro residual em sua morfologia. Íons metálicos alcalinos, com no caso o Li⁺ são mais estáveis na fase cristalina do que nas fases de vidro residual. Consequentemente, estes íons alcalinos são mais rapidamente removidos da fase vítrea durante a ação da água em materiais vitrocerâmicos (VARSHENYA, 1984). Em geral, materiais vitrocerâmicos possuem boa resistência química, sendo necessário, portanto que a fase vítrea residual não contenha grande concentração de óxidos alcalinos em particular. A composição química desta fase residual é afetada pelo tratamento térmico e também especialmente pela composição inicial do vidro. Isto explica a menor resistência química do material VCR1, pois sua microestrutura apresenta-se irregular, com a presença de quantidade significativa de fase vítrea residual, diminuindo assim sua resistência química em comparação com os materiais VCR2 e VCRCOM, que apresentam uma maior cristalinidade, com a presença de baixa quantidade de fase vítrea residual.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

O estudo e desenvolvimento deste trabalho, em função da obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir de cinzas pesadas de carvão mineral, propiciaram as conclusões descritas a seguir.

1. A matéria-prima cinza pesada constitui uma atraente fonte de SiO_2 e Al_2O_3 para a obtenção de materiais vítreos. Mesmo com consideráveis teores de óxido de ferro permite o seu processamento, pois é possível através do processo de desferrificação utilizado converter este percentual em teores admissíveis.
2. O uso de aditivos adequados a cinza pesada baixa a viscosidade do fundido e direciona para a obtenção das fases vitrocerâmicas desejadas.
3. Através da metodologia de correção de composição química para subprodutos desenvolvida e aplicada, é possível solucionar problemas relativos a diferenças de lotes de mesmo material, como também referentes a mudanças composicionais de um subproduto para o outro, garantindo assim a reprodutibilidade dos resultados.

4. Os vidros derivados da cinza pesada apresentaram temperaturas de fusão economicamente viáveis.
5. Os vidros obtidos a partir deste subproduto apresentaram coloração escura oriunda principalmente dos elementos da cinza. Apesar desta possuir diversos óxidos que causam coloração acentuada, destaca-se o óxido de ferro como agente de fundamental contribuição para a concentração de cor.
6. As amostras de vidros temperadas ensaiadas no ATD apresentaram picos de cristalização de 832,36 °C para o vidro VT1 e 866,0 °C para VT2, acentuando a ação do óxido de titânio como agente nucleante. Adiciona-se também a contribuição do óxido de ferro.
7. O vidro derivado da cinza pesada bruta apresentou menor temperatura de máxima taxa de nucleação, em torno de 720 °C. Já o vidro derivado da cinza corrigida apresentou sua máxima formação de núcleos em 730 °C.
8. O tempo ótimo para o tratamento térmico de nucleação foi determinado como sendo 15 minutos.
9. Os tratamentos térmicos aplicados para a obtenção dos materiais vitrocerâmicos foram adequados para a formação das fases cristalinas. As fases vitrocerâmicas majoritárias cristalizadas a partir dos vidros temperados foram identificadas como sendo aluminossilicato de lítio e virgilita.
10. O material vitrocerâmico VCR2 apresentou as mesmas fases cristalinas que o material derivado da cinza leve, evidenciando a validade do método de ajuste proposto.
11. O material vitrocerâmico VCR2 apresentou identidade em relação às fases cristalinas com o material comercial analisado, conferindo uma opção de utilização em relação a um valor agregado.
12. Ambos materiais conferiram um coeficiente de dilatação térmica condizente com o sistema adotado. No entanto, o material VCR2 apresentou melhores resultados, apresentando o menor coeficiente de dilatação térmica ($\alpha_{25-300}^{\circ}\text{C}$).

13. A vantagem em utilizar-se o material corrigido é evidente, pois o material VCR2 apresentou melhores características e propriedades em relação comparativamente ao material VCR1.

14. Ressalta-se a possibilidade de refino microestrutural do material derivado da cinza pesada corrigida, obtendo-se grãos pequenos e homogeneamente distribuídos.

15. Destaca-se a obtenção de cristalitos de pequeno tamanho, na ordem de nanômetros, contribuindo para boas qualidades microestruturais dos materiais vitrocerâmicos obtidos.

16. A busca de técnicas de caracterização complementares possibilitou transpor dificuldades analíticas encontradas em cada etapa, além de conduzir ao entendimento dos mecanismos envolvidos.

17. A partir da investigação e desenvolvimento deste trabalho, que constitui uma novidade no campo de obtenção de materiais vítreos a partir deste subproduto no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiO}_2$, demonstrou a possibilidade de reciclar o subproduto de cinza pesada, transformando-o em materiais sólidos de caráter vítreo e vitrocerâmico, que através de suas características e propriedades tecnológicas podem ser utilizados na indústria vidreira. Além disto, comprovou-se a possibilidade de agregar até 85% de cinza pesada na composição dos materiais.

CAPÍTULO VII

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como prosseguimento do desenvolvimento do presente trabalho, pode-se sugerir:

1. A adição de agentes químicos nas composições estudadas derivados de matérias-primas minerais.
2. Realização das fusões em cadinhos maiores, ou seja, em condições de escala ampliada.
3. Obtenção de corpos de prova maiores para a possibilidade de estudo das propriedades mecânicas dos materiais.
4. Análise quantitativa das fases cristalinas formadas.
5. Investigação detalhada da influência do percentual de óxido de ferro nos materiais vítreos, juntamente com as reações envolvidas.

6. Estudo da parcela de óxidos minoritários constituintes da cinza pesada de carvão mineral.
7. Avaliação do processamento adequado para o material em relação ao seu valor agregado.
8. Verificação das propriedades térmicas do material vitrocerâmico desenvolvido.
9. Obtenção de uma chapa do material vitrocerâmico desenvolvido, visando a comparação de propriedades com o material comercial.
10. Realização dos experimentos utilizando outras técnicas, como por exemplo, o método clássico, correlacionando os resultados.
11. Caracterização os materiais obtidos através de espectroscopia UV-visível.
12. Desenvolvimento de um software abordando a metodologia de correção para subprodutos.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMOROS, A. L. J.; BELTRAN, V. P. **Introducción al estudio de los diagramas de equilibrio**. Instituto de tecnologia ceramica, Espanha, 1990.

Área Educativa. Disponível em http://www.area_educativa.hpg.com.br. Acesso em: novembro 2000.

BEALL, G. H. Process for forming a basaltic glass-ceramic product – United States Patent 4009015, Feb., 1997 **apud TOFFOLI, S. M. Estudo de propriedades de Vidro e Vitrocerâmica de um Basalto do Estado de São Paulo. São Paulo, S.P., 1991.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade Federal de São Paulo. 111p.

BORBA, C. D. G. **Obtenção e caracterização de vitrocerâmicos de nefelina: medição de tamanho de cristalito e quantificação de fases por difração de raios-X.** Florianópolis, SC, Abr, 2000. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. 137p.

- CALLISTER Jr., W. D. **Materials science and engineering**. 3.ed. New York: Wiley & Sons, Inc., 1994.
- CAMPOS FILHO, M. P.; DAVIES, J. G. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978.
- CHEHEBE, J. L.; YUAN, M. C.; CASELATO, L. M. T. **Gestão Ambiental na Siderurgia Brasileira. Metalurgia e Materiais**. p. 868-882, Set. 1994,
- CIOFFI, R.; PERNICE, P.; ARRONNE, A.; MAROTTA, A.; QUATTRONI, G. Nucleation and Crystal Growth in a Fly Ash Derived Glass. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 28, p.143-148, 1993.
- CIOFFI, R.; PERNICE, P.; ARRONNE, A.; CATAURO, M.: Glass-ceramics from fly ash with added Li_2O . **Journal of the European Ceramic Society**. v.13, p. 143-148, 1994.
- CUMPSTON, B., SHADAMAN F., RISBUD, S. Utilization of Coal-Ash Minerals for Technological Ceramics. **Journal of Materials Science**, v.27. ...p.1781-1784, 1992.
- DAVIES, M. W. et al. Slagceram: a glass ceramic from blast-furnace slag. **J. of The Iron Steel Institute**, p.348-370., Apri. 1970.
- DIETZEL, A. Z. **Elektrochem**, v.48, p. 9-23, 1942 **apud** VARSHENYA, A.. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. Academic Press, Inc., New York, 1994.
- DONEDA, C. **Efeito de aditivos endurecedores em fritas cerâmicas de monoqueima rápida: relação entre viscosidade, microestrutura e resistência a abrasão**. Florianópolis, SC, Abr, 2000. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.

- EILEEN, J. D., RISBUD, S. H. crystallization and properties of glasses prepared from Illions coal fly ash. **Journal of Materials Science**, v.19, pg. 1760-1766, 1984.
- EL-SHENNAVI, A. W. A.; MORSI, M.M.; KHATEER, G. A.; ABTEL-HAMEED, S.A.M. Thermodynamic investigation of crystallization behavior of pyroxenic basalt-based glasses. **Journal of Thermal Analysis**, v. 51, p. 553-560, 1998.
- ESTRELA, S. P. **Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina**. Florianópolis, SC, Jul, 1996. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. 181 p.
- FELTZ, A. **Amorphous: Inorganic Materials and Glass**. New York: VHC, 1993. 445p.
- FERRANDIS, A. V.; PENÃ, J. M. G.; LOPEZ, J. M. R. Estudio de la cristalización en algunos vidrios Del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cd}-\text{SiO}_2$ observada fundamentalmente por microscopia electrónica. **Boi. Soc. Esp. Ceram. vidr.** v.14 1975.
- FONSECA, M. V. **Reciclagem de rejeitos sólidos: desenvolvimento, em escala de laboratório, de materiais vítreos a partir do xisto retornado, de São Mateus do Sul, PR**. São Paulo, SP, 1990. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- FREIMAN, S. W. y HENCH, L. L. Kinetics of crystallization in $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ glasses. **Journal American Ceramic Society**. v.51, p383-386, 1968.
- GUTZOW, I & SCHMELZER, J. **The vitreous state. Thermodynamics, structure, rheology and Crystallization**. 1995.
- HSU, J.; SPEYER, F. Comparison of the effects of titania and tantalum oxide nucleating agents on the crystallization of $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ glasses. **Journal American Ceramic Society**, v.12, p. 2334-41, 1989.

HOTZA, D.; NARDI, J. V. **Termelétricas da Região Sul do Brasil Enfocadas como Agentes de Poluição Ambiental: Solução do Problema da Cinza em Função da Engenharia Rodoviária.** II^o Encontro Ibero-Americano de Unidades Ambientais do Setor de Transporte, 1998.

Disponível em <<http://200.19.192.8/iiiencontro/autores/P27/principal.htm#10>>

Acesso em: outubro de 2000.

JACCODINE, J. R.: Study of devitrification of lithium glass. **Journal American Ceramics Society.** v.10, p. 472-475, 1961.

JCPDS (Powder Diffraction File search Manual). International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, U.S. A, 1981

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics.** New York: John Wiley & Sons, inc. 2 ed., 1976.

KNISS, C. T., NEVES, E., KUHNEN, N. C., RIELLA, H. G. **Método Para Ajuste da Composição Química de Subprodutos Destinados a Produção de Vidros.** 14^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro, SP, dez. 2000. (a)

KNISS, C. T., NEVES, E., KUHNEN, N. C., RIELLA, H. G. **Ajuste na Composição de Cinza Pesada para a Obtenção de Materiais Vítreatos.** 23^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG. Mai. 2000. (b)

KREIDL, N. J. UHLMANN, D. R. **Glass: Science and Technology:** v.1: Glass-forming systems. New York: Academic Press, 1983. 465p.

KRUGER, P. V. **Panorama Mundial do Aproveitamento de Resíduos na Siderurgia. Metalurgia e Materiais,** p. 116-119, fev. 1995.

- MAGELLA, M. A. **Desenvolvimento de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir de escórias da produção de aços inoxidáveis.** Florianópolis, SC, Jun, 1999. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina. 65 p.
- MANFREDINI, T.; PELLACANI, C. G.; RINCON, J. M. **Glass Ceramic materials: fundamentals and application.** Moderna Muchi editore (Series of Science, Engineering and Tecnology), 1997, 250 p.
- MARIMOTO, N. I. **Caracterização de Filmes Finos de Silicato de Titânio por Técnicas de Difração de Raios-X.** São Paulo, SP, 1987. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- MAROTTA, A.; BURI, A.; BRANDA, F.: Nucleation in glass and differential thermal analysis. **Journal of Materials Science.** v.16, p.341-344, 1981.
- MAROTTA, A.; BURI, A.; SAIELLO, F. Activation energy for the Crystallization of Glass from DDTA Curves. **Journal of Materials Science.** v.17, p.105-108, 1982.
- MARQUES, M.; FONSECA, M. V. A. Aspectos de Pré Viabilidade Econômica de Cinzas da Carvão na Obtenção de Vitrocerâmicas. **Cerâmica.** v.42, p. 669-672, set/out, 1996.
- MATUSITA, K.; TASHIRO, M.: Effect of added oxides on the crystallization of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses. **Physics and Chemistry of Glasses.** v.14, 1973 .
- McHALE, A. E.; ROTH, R. S. **Phase equilibria diagrams: oxide.** v.12. Ohio: ACS, 1996.
- McMILLAN, P. W. **Glass-ceramics.** 2. ed. New York: Academic Press, 1979. London.

- MINGARO V., CALLEJAS, P.; RINCON, J. M.: Materiales vitrocerámicos: El proceso vitrocerámico. **Boi. Soc. Esp. Ceram. vidr.** v. 32, p.157-167, 1993.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.** 4 ed. New York: Wiley, 1986. 484p.
- NAVARRO, J. M. F. **El vidrio.** 2 ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1985. 667p.
- NEVES, E. **Obtenção de Materiais Vítreos e Vitrocerâmicos a Partir de Cinzas Volantes de Carvão Mineral.** Florianópolis, SC, Ago, 1997. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina. 91p.
- NEVES, E.; POFFO, E. RIELLA, H. G. Efeito da adição de Na_2O na viscosidade e devitrificação do vidro de cinza volante + Li_2O . **Química Nova** Jul/Agos, n.4, v.21, 1998.
- NORDMANN, A. CHENG, Y. B. Crystallization behaviour and microstructural evolution of $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ glass derived from spodumene mineral. **Journal of Materials Science.** v.32, p.83-89, 1997.
- OLIVEIRA M. B. **O que é Recicagem.** Disponível em <http://www.unb.br/admin/corpdce/aspeer/recicla>. Acesso em: outubro 1999.
- PÉREZ, M. R. Procesado y caracterización de nuevos vidrios e materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de residuos industriales de goethita. **Boi. Soc. Esp. Cerám. Vidrio** v. 35, p.127-128, 1996.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química.** Rio de Janeiro: Guanabara dois S. A., 1980.

- RENAU, R. G. **Pastas y Vidriados en la Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos**. Colorobbia, España, s.a., 1994.
- RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Glass Ceramics as building Materials. **Materiales de Construcción**. v.46, n.242-243, p. 91-105, 1996.
- ROCHA J. C.; CHERIAF, M.; POZZOBON, C. MAIA, M. S. **Reaproveitamento das cinzas pesadas do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda na elaboração de materiais de construção: aspectos tecnológicos e ambientais**. XV SNPTEE – Seminário Nacional de Produção e transmissão de Energia Elétrica. Foz do Iguaçu, PR, Out 1999.
- ROMERO, M.; RINCÓN, J. M. Obtención y Caracterización de Vidrios Obtenidos a Partir de Residuos Industriales de Goethita (FeOOH). **Bol. Soc. Cerám. Vidrio** v. 36, p.39-34, 1997.
- ROUSE, C. G.; TOFFOLI, S. M. Recristalização e propriedades de um vidro de basalto. **Cerâmica**. V.31, p. 105-110, 1985.
- SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Editora da UNESP. 1996. 223.p.
- SCHABBACH, L. M. **Formulação de fritas cerâmicas utilizando delineamento de misturas**. Florianópolis, SC, Mar, 1999. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. 102 p.
- SHUY J. J.; LEE, H.H. Sintering Crystallization, and Properties of B_2O_3/P_2O_5 – doped $Li_2Al_2O_3.4SiO_2$ glass ceramics. **Journal American Ceramics Society**. n.78, v.8, p.2161-2167, 1995.
- STRNAD, Z. **Glass-ceramic materials: glass science and technology**. New York: Elsevier Science Publishing Company, v.8, 1986. 268p.

THASHIRO, M. Crystallization of Glasses: Science and technology. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.73, p.574-584, 1985.

TAYLOR, J. R. ; BULL, A. C. **Cerâmico glaze technology**. London: Oxford Press, 1986.

TOFFOLI, S. M. **Estudo de propriedades de Vidro e Vitrocerâmica de um Basalto do Estado de São Paulo**. São Paulo, S.P., 1991. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade Federal de São Paulo. 111p.

VARSHENYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. Academic Press, Inc., New York, 1994.

VOLF, Milos B. **Chemical approach to glass**. Glass Works Kavalier, Sázava, Czechoslovakia, 1984.

VOGEL, W. **Chemistry of glass**. Ohio: The American Ceramic Society. 1985. 325p.

ZACHARIASEN, W. J. **Journal American Ceramics Society**, v. 48, p. 9-23, 1942.
apud VOGEL, W. **Chemistry of glass**. Ohio: The American Ceramic Society. 1985.

ZARZYCKY, J. **Les verres et l'état vitreux**. Paris: Mason, 1982. 385 p.