

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO DE MATERIAL VITROCERÂMICO
A PARTIR DE CINZA PESADA
DE CARVÃO MINERAL**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA
A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

ETNEY NEVES

FLORIANÓPOLIS, JUNHO DE 2002

BIOGRAFIA DO AUTOR

Etney Neves nasceu em maio de 1969, em Laguna, Estado de Santa Catarina, Brasil. Em 1989 iniciou seus trabalhos de Docência. Em 1992 ele se graduou Químico Industrial. No período de 1996-1997 foi professor na Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE. Ele orientou 2 trabalhos e participou de 3 bancas examinadoras de Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), nas áreas de metais e cerâmica. Suas orientações enfocaram trabalhos ligados a rotinas industriais. Suas contribuições possibilitaram a solução e melhoramento no processamento de produtos comerciais. Desligou-se da instituição para iniciar seus trabalhos de Doutorado. Desde 1994 ele esteve estudando no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. Neste período recebeu os títulos de Mestre em Engenharia Mecânica e Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais por esta Escola, publicou 28 artigos científicos e registrou 3 patentes na área de vidros e vitrocerâmicos. Em 1999 ele estudou no *Instituto de Química dos Silicatos da Academia Russa de Ciências* e no *Instituto Otto Schott da Universidade Friedrich Schiller de Jena, Alemanha*; onde realizou parte dos trabalhos experimentais de sua Tese de Doutorado. Sua trajetória é marcada pela dedicação aos estudos de compostos multicomponentes (resíduos industriais). Esta característica fez com que ele se voltasse também ao entendimento de sistemas de *processamento de -materiais*. Neste mesmo período ele colaborou ativamente no desenvolvimento de 3 temas de Dissertação de Mestrado nas linhas de “Materiais Cerâmicos” (vidros e vitrocerâmicos) e “Meio Ambiente” (utilização de resíduos sólidos industriais). Recentemente ele também divulgou dois estudos com abordagens conceituais inovadoras: *Intelligent Glass Ceramic Materials* (2002) e *Principles to Obtain Glass Composite Materials - A Proposition for Study* (2001). Atualmente ele co-orienta um trabalho de Dissertação de Mestrado em Tecnologia da Saúde (placas vitrocerâmicas inteligentes para fixação óssea). Sua dedicação lhe garantiu adicionalmente experiência na elaboração de matrizes para conformação e produção de peças em alta alumina e mais 12 ligas especiais pelos processos de colagem, prensagem e extrusão. A 12 (doze) anos ele desenvolve atividades em cargo de direção (não remunerado), no Instituto Perene e Fundação Perene (organizações não governamentais das áreas de Educação, Meio Ambiente, Ciência e Tecnologia)^{EN}.

^{EN} etneyneves@hotmail.com

**OBTENÇÃO DE MATERIAL VITROCERÂMICO
A PARTIR DE CINZA PESADA
DE CARVÃO MINERAL**

ETNEY NEVES

**ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Prof. Dr. Ing. Humberto Gracher Riella - Orientador

Prof. Dr. Alexandre Lago - Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA

Prof. Ph. Dr. João Cardoso de Lima (UFSC)

Prof^a Dr^a Nivaldo Cabral Kuhnen (UFSC)

Prof. Dr. Dachamir Hotza (UFSC)

Prof^a. Dr^a. Ruth Hinrichs (UFRGS)

Prof. Dr. José Roberto Martinelli (IPEN)

Aos meus pais Domingos e
Maria da Conceição e irmãos
Ektor e Stephan.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Humberto Gracher Riella por sua orientação.

Agradeço aos professores, Ph. Dr. João Cardoso de Lima (UFSC), Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen (UFSC), Dr. Dachamir Hotza (UFSC), Dr^a. Ruth Hinrichs (UFRGS) e Dr. José Roberto Martinelli (IPEN), por participarem como membros da banca examinadora.

Agradeço ao PGMAT/UFSC por seu suporte no desenvolvimento deste trabalho e ao LabMAT/UFSC por ser a matriz da minha mesa, a base física de uma boa parte da experimentação e o berço para a avaliação dos resultados.

Agradeço a CAPES por seu auxílio financeiro para realização deste trabalho.

Agradeço a GERASUL por sua colaboração no fornecimento das cinzas de carvão mineral.

Agradeço outra vez ao Prof. Ph. Dr. João Cardoso de Lima por sua preciosa ajuda na quantificação das fases. Muito obrigado por sua orientação!

Agradeço novamente a Prof^a Dr^a. Ruth Hinrichs por me receber no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Muito obrigado por suas muitas e muitas horas de observação e orientação no Microscópio Eletrônico de Transmissão.

Agradeço ao Dr. Vladimir Fokin do *Instituto de Química dos Silicatos da Academia Russa de Ciência de St. Petersburgo*. Muito obrigado por me receber, por me tratar como alguém da própria família e por seus ensinamentos. Este agradecimento não seria completo sem o registro de minha admiração a todos os demais pesquisadores da equipe, em especial a Dr^a Irina Polyakova, Dr. Nikolay S. Yuritsyn e Dr. Boris Z. Pevzner.

Agradeço ao Prof. Dr. Christian Rüssel e Dr. José Aroni do *Instituto Otto Schott da Universidade Friedrich Schiller de Jena, Alemanha*. Muito obrigado por me receberem e por todo o apoio durante minha estada no *Otto Schott*.

Agradeço ao Dr. Ricardo A. N. Ferreira do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear por sua colaboração através dos ensaios de Difusividade Térmica.

Aos bolsistas de iniciação científica André Luis Spiller e Daniel Tridapalli, acadêmicos do Curso de Engenharia de Materiais da UFSC e meus amigos, um

agradecimento especial pelo elevado profissionalismo e dedicação ao trabalho. Muito obrigado.

Agradeço a bolsista de iniciação científica Josiane Franco, acadêmica do Curso de Engenharia Química da UFSC, por seu empenho no desenvolvimento de uma parte desse trabalho.

Agradeço ao acadêmico Jeferson Luis Ferreira do Curso de Engenharia de Materiais da UFSC e a Analista de Sistemas Soraia Cristine Lenzi pelo auxílio nas correções.

A Bianca Eastwood Gruginiski e família, em especial a seus pais David e Loris, por toda a amizade e apoio.

Faço uma justa homenagem aos Professores MSC. José Possamai Della (PERENE), Dr. Orestes Estevan Alarcon (UFSC) e Dr. Edgar Dutra Zanotto (UFSCar) por contribuírem, de forma direta ou indireta, para que eu me tornasse hoje um Aprendiz na área de resíduos industriais (no primeiro caso) e de vidros.

Gostaria muito que o leitor desse agradecimento tivesse sido espectador *in loco* do que vivi durante este longo tempo de Mestrado e Doutorado. Mas imagine comigo agora nessa lembrança, folheando esta tese, o mundo microscópico que caminhei e registrei. Neste período voltei também muitas vezes para casa, deixando um rastro de observações de culturas que me transformaram. Muito obrigado a todos!

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
.....	
CAPÍTULO 2 – VIDROS E VITROCERÂMICOS	05
.....	
2.1. A natureza do vidro	05
.....	
2.2. As características de materiais vitrocerâmicos	10
.....	
2.3. A nucleação de vidros	11
.....	
2.3.1. A nucleação homogênea	11
.....	
2.3.2. A nucleação heterogênea	14
.....	
2.3.3. O efeito dos agentes nucleantes.	17
.....	
2.4. O crescimento cristalino.	18
.....	
2.4.1. A cristalização superficial.	20
.....	
2.4.2. A cristalização volumétrica.	20
.....	
2.5. Os tipos de processos térmicos para cristalização controlada.	20
.....	
2.6. A classificação de vitrocerâmicos em função das matérias-primas de partida.	22
.....	
2.7. O sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$	23
.....	
2.7.1. A fase anortita.	25

.....	
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.	27
.....	
3.1. Particularidades das matérias-primas.	27
.....	
3.1.1. Procedência e histórico técnico da cinza pesada.	27
.....	
3.1.2. Característica Química da Cinza Pesada.	28
.....	
3.1.3. Granulometria da cinza pesada.	28
.....	
3.1.4. Característica mineralógica da cinza pesada.	29
.....	
3.1.5. Desferrificação da cinza pesada.	30
.....	
3.1.6. Fração magnética retirada da cinza pesada.	32
.....	
3.1.7. Matérias-primas adicionadas à cinza pesada.	32
.....	
3.2. Cálculos estequiométricos da composição estudada.	34
.....	
3.2.1. Primeiras equações para aplicação da Metodologia de Correção de Subprodutos (MCS)	35
.....	
3.2.2. Quantificação de fases a partir de um diagrama ternário.	37
.....	
3.2.3. Determinação do ponto teórico (Subproduto Padrão)	39
.....	
3.3. Seqüência de obtenção e pré-estudo dos vidros e vitrocerâmicos.	42
.....	
3.3.1. Obtenção dos vidros.	42
.....	
3.3.2. Determinação das Temperaturas de Transição Vítreas e Cristalização.	42

.....	
3.3.3. Avaliação da tendência de nucleação.	44
.....	
3.4. Técnica para interpretação dos fenômenos de nucleação utilizando a análise térmica diferencial.	44
.....	
3.4.1. Tratamentos térmicos de nucleação.	46
.....	
3.4.2. Determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação.	46
.....	
3.4.3. Cinética de nucleação em T_n	47
.....	
3.5. Ciclo térmico para crescimento cristalino.	48
.....	
3.6. Preparação de amostras.	49
.....	
3.6.1. Corpos de prova para DTA.	49
.....	
3.6.2. Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.	49
.....	
3.6.3. Amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET.	49
.....	
3.6.4. Preparação de amostras para DRX.	50
.....	
3.7. Ensaio de caracterização e de avaliação do desempenho.	50
.....	
3.7.1. Viscosidade.	50
.....	
3.7.2. Expansão Térmica Linear.	51
.....	
3.7.3. Estimativa do grau de cristalinidade – Método de Ruland.	51
.....	

3.7.4. Análise de Ataque Químico.	52
.....	
3.7.5. Resistência à Flexão.	52
.....	
3.7.6. Difusividade Térmica.	53
.....	
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.	55
.....	
4.1. Primeira Parte – Obtenção dos Vidros.	55
.....	
4.2. Caracterização dos Vidros.	56
.....	
4.2.1. Análise Química.	57
.....	
4.2.2. Análise Térmica Diferencial.	58
.....	
4.2.3. Viscosidade.	60
.....	
4.2.4. Dilatometria.	61
.....	
4.3. A transição do vidro para vitrocerâmico.	63
.....	
4.3.1. Verificação da tendência de nucleação.	63
.....	
4.3.2. Determinação da Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação.	67
.....	
4.3.3. Determinação da Cinética de Nucleação.	71
.....	
4.4. Segunda Parte – Vitrocerâmico VT10.	74
.....	
4.4.1. Fases vitrocerâmicas obtidas.	75

.....	
4.5. Grau de Cristalinidade.	77
.....	
4.6. Caracterização do Vitrocerâmico.	77
.....	
4.6.1. Expansão térmica.	77
.....	
4.6.2. Resistência a flexão.	78
.....	
4.6.3. Ataque químico.	80
.....	
4.6.4. Difusividade Térmica.	81
.....	
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.	82
.....	
5.1. Cinza Pesada.	82
.....	
5.2. Vidros.	82
.....	
5.3. Vitrocerâmico.	83
.....	
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	84
.....	
BIBLIOGRAFIA.	85
.....	
APÊNDICES.	91
.....	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curvas de Volume-Temperatura (a) e Calor específico - Temperatura (b), para um vidro e um cristal. FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).	5
Figura 2- Analogia mecânica para uma interpretação das diferenças, em termos energéticos, entre o estado cristalino estável, $T < T_f^1$ (a), o fundido metaestável (b) e o vidro abaixo de T_g (c). GUTZOW & SCHMELZER (1995).	7
Figura 3 - Comparação entre a representação esquemática de um retículo cristalino de SiO_2 (a) e um vidro de sílica (b). RENAU (1994)..	7
Figura 4- Representação esquemática da estrutura fragmentada de Si-O-Na, com oxigênios não ponte. FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).	9
Figura 5 - Esquema representativo do retículo de sílica com a introdução de cátions de Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} . FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).).	10
Figura 6 - Variação da energia livre de nucleação em função do raio dos núcleos. FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).).	13
Figura 7 - 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).).	15
Figura 8 - Casos limites de molhamento entre o núcleo e o substrato na nucleação heterogênea. CAMPOS & DAVIES (1978).).	16
Figura 9 - Interface coerente entre duas fases: (a) com alinhamento perfeito, (b)	

¹ Temperatura de fusão.

com leve desalinhamento. STRNAD (1986).).	17
.	
Figura 10 - Ilustração da influência do grau de superesfriamento sobre a velocidade de nucleação homogênea e crescimento cristalino, McMILLAN (1979)).	19
.	
Figura 11 - Processo petrúrgico. [Cristalização primária de um vidro: obtenção do vidro e tratamentos térmicos posteriores se incluem dentro de um único processo de resfriamento]. VICENTE MINGARRO et alii (1993).).	21
.	
Figura 12 - Processo vitrocerâmico. [Cristalização secundária de um vidro: aplicação de ciclos térmicos posteriores e distintos ao da obtenção do vidro]. VICENTE MINGARRO et alii (1993).).	22
.	
Figura 13 - Diagrama ternário do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. LEVIN (1974).	24
.	
Figura 14 – Características da Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$): (a) célula unitária do sistema triclinico e (b) forma do cristal.	25
.	
Figura 15 - Difratoograma de raios-x identificando os picos cristalinos do quartzo (SiO_2), , da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), , da Magnetita (Fe_3O_4), \blacklozenge , e Hematita, \star , na cinza pesada.	30
.	
Figura 16 - Difratoograma de raios-x identificando os picos cristalinos do quartzo (SiO_2), , da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), , e Hematita, \star , na cinza pesada desferrificada.	31
.	
Figura 17 - Difratoograma de raios-x identificando os picos cristalinos do quartzo (SiO_2), , da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), , e da Magnetita (Fe_3O_4), \blacklozenge , no material magnético retirado da cinza pesada.	32
.	

Figura 18 - Cálculo das percentagens no diagrama ternário, para um ponto P	38
.....	
Figura 19 – Ponto teórico estimado na região da Anortita, diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, considerando uma mistura de 70% Cinza Pesada com 30% Volastonita. . . .	41
Figura 20 – Representação de um ensaio dilatométrico de um vidro hipotético identificando a temperatura de transição vítrea, T_g	43
.....	
Figura 21 - Análise térmica diferencial, identificando a temperatura de cristalização de um vidro hipotético.	43
.....	
Figura 22 - 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.	47
.....	
Figura 23 - Curva da cinética de nucleação, indicando o tempo ótimo, para amostras nucleadas a temperaturas de máxima taxa de nucleação.	48
.....	
Figura 24 – Ilustração da determinação do grau de cristalinidade, baseado no Método de Ruland, através de ensaios de DRX.	51
.....	
Figura 25 – Teste de resistência à flexão de um corpo de prova por três pontos.	53
.....	
Figura 26 – Princípio do Método do Flash de Laser para medição de propriedades térmicas de materiais: α = difusividade térmica, λ = condutividade térmica e C_p = calor específico.	54
.....	
Figura 27 - Difrátograma de raio-x dos vidros VT's.	56
.....	
Figura 28 – Parcela do diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ destacando a região da	

Anortita: (1) = ponto teórico da composição do vidro de partida e (2) = pontos experimentais dos vidros VT's.	58
.....	
Figura 29 – Análises térmicas diferenciais, a taxa de aquecimento de 5°C/min., dos vidros VT's correlacionando o surgimento do pico de cristalização com o percentual de Rutilo no vidro.	59
.....	
Figura 30 – Curvas de viscosidade dos vidros VT's em função do teor crescente de Rutilo Comercial na composição base (70% Cinza Pesada + 30% de Volastonita).	60
.....	
Figura 31 – Curvas de expansão térmica linear dos vidros VT's destacando as respectivas temperaturas de transição vítrea (T_g – taxa de aquecimento de 5°C/min): VT0 = 727°C; VT2 = 739°C; VT4 = 715°C; VT6 = 728°C; VT8 = 727°C; VT9 = 740°C; VT10 = 757°C; VT12 = 767°C.	62
.....	
Figura 32 – MEV's mostrando as morfologias das microestruturas dos vidros VT's: VT0 até VT9 = predominantemente crescimento superficial; VT10 e VT12 = indícios de crescimento volumétrico.	64
.....	
Figura 33 – Microestruturas destacando o fenômeno de cristalização superficial do vidro VT2: (a) frente de crescimento superficial evoluindo sobre a matriz vítrea; (b) colisão entre duas frentes de crescimento; (c) e (d) detalhe da interfase entre a fase cristalina e o vidro.	65
.....	
Figura 34 – Micrografia do interior da amostra de vidro VT4 após o ensaio no DTA: surgimento de possíveis “bolhas secundárias”.	66
.....	
Figura 35 - Morfologias das microestruturas dos vidros VT9 e VT10: (a) choque das quatro frentes de crescimento cristalino superficial na região central da amostra VT9 e (b) indícios da cristalização originada no interior da amostra VT10 (cristalização volumétrica).	67

.....	
Figura 36 - Picos de cristalização, identificados no DTA, para duas amostras (a) e (b) do vidro temperado VT10.	67
.....	
Figura 37 - DTA identificando os picos de cristalização das amostras do vidro VT10 previamente nucleadas por vinte minutos a temperaturas crescentes: a)760°C, b) 780°C, c) 800°C - I, d) 800°C - II, e) 810°C, f) 820°C – I, g) 820°C – II, h) 820°C – III, i) 830°C – I, j) 830°C – II, l) 830°C – III, m) 840°C – I, n) 840°C – II, o) 860°C, p) 880°C – I, q) 880°C – II.	70
.....	
Figura 38 - T_p' - T_p versus a temperatura de tratamento térmico para o vidro VT10: equivalente a freqüência qualitativa de núcleos em função das temperaturas de tratamento térmico a tempo constante.	71
.....	
Figura 39 - Picos de cristalização identificados no DTA para as amostras do vidro VT10 previamente nucleadas em T_n : a) 5 min., b) 10 min. - I, c) 10 min. - II, d) 15 min., e) 25 min. - I, f) 25 min. - II, g) 30 min.	73
.....	
Figura 40 - T_p' - T_p versus o tempo de tratamento térmico para o vidro VT10: equivalente a freqüência qualitativa de núcleos em função dos tempos de tratamento térmico a temperatura constante (T_n).	73
.....	
Figura 41 – Micrografia do material vitrocerâmico revelando a área cristalizada: (a) área no volume levemente atacado e (b) interface fortemente atacada da cristalização superficial com a volumétrica.	74
.....	
Figura 42 - Difratoograma de raios-x identificando as fases cristalinas do vitrocerâmico VT10.	75
.....	
Figura 43 – Micrografia em MET do pó do vitrocerâmico VT10 e EDS de uma das	

“placas” presentes.	76
.....	
Figura 44 – Morfologia da microestrutura do vitrocerâmico VT12: dedução visual do provável crescimento de pagioclásios (placas compostas por celas unitárias do sistema triclinico) a partir de bastões de TiO_2 (rutilo) ou fases ricas deste óxido.	76
Figura 45 – Curva de expansão térmica do vitrocerâmico VT10.	78
.....	
Figura 46 – Região principal da fratura de um corpo de prova do vitrocerâmico VT10 apresentando as características típicas da superfície de fratura de materiais frágeis nos arredores da origem da fratura iniciada na superfície.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de raio atômico, índice de coordenação e intensidade de campo dos principais cátions constituintes do vidro de cinza pesada KLEIN e HURLBUT (1993).	08
.....	
Tabela 2 - Exemplos de materiais vitrocerâmicos baseados no sistema CaO - Al ₂ O ₃ - SiO ₂ , STRNAD (1986).	23
.....	
Tabela 3 – Dimensões e ângulos da célula unitária da Anortita.	26
.....	
Tabela 4 – Composição nominal, em óxidos, da cinza pesada.	28
.....	
Tabela 5 - Distribuição granulométrica da cinza pesada bruta.	29
.....	
Tabela 6 - Distribuição granulométrica da cinza pesada de partida (desagregada).	29
.....	
Tabela 7 - Composição nominal, em óxidos, da Volastonita e Rutilo comercial.	33
.....	
Tabela 8 - Distribuição granulométrica da Volastonita adicionada a cinza pesada.	34
.....	
Tabela 9 - Distribuição granulométrica do Rutilo adicionado a cinza pesada.	34
.....	
Tabela 10 - Composição Química dos materiais utilizados para produção do vidro de partida descontada a perda ao fogo.	39
.....	
Tabela 11 - Composição química provável de um vidro derivado de 70% cinza + 30% Volastonita considerando o percentual de “outros” óxidos presentes.	40
.....	
Tabela 12 - Composição química provável da cinza e Volastonita considerando apenas os óxidos majoritários SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e CaO da composição de cinza	40

e Volastonita.

Tabela 13 - Consideração respectiva para cada material (cinza e volastonita), de 70% e 30% da composição de seus óxidos descritos na Tabela 12.	40
.....	
Tabela 14 - Composição química provável de um vidro derivado de 70% cinza + 30% Volastonita considerando apenas os óxidos majoritários SiO_2 , Al_2O_3 e CaO	41
Tabela 15 - Formulações da cinza pesada aditivada com matérias-primas minerais.	42
.....	
Tabela 16 – Análise Química, Espectroscopia por Fluorescência de raios-x, apresentando a composição nominal em óxidos dos Vidros VT's.	57
.....	
Tabela 17 - Composição nominal em óxidos dos Vidros VT's considerando apenas os três óxidos majoritários do vidro base.	57
.....	
Tabela 18 - Amostras do vitrocerâmico VT10 com a camada superficial.	80
.....	
Tabela 19 - Amostras do vitrocerâmico VT10 sem a camada superficial.	80
.....	

SIMBOLOGIA

f = fator de proporcionalidade;

α = coeficiente de dilatação linear;

a = crescimento linear do cristal;

\varnothing = diâmetro;

a_s e a_n = distância interatômica;

DTA = análise térmica diferencial;

b = taxa de aquecimento;

δ = desvio da simetria da rede cristalina;

$\Delta G_{\text{máx}}$ = variação máxima de energia livre;

ΔG_T = variação da energia livre total;

ΔG_V = variação da energia livre volumétrica;

DRX = difração de raios-x;

ΔT_c = variação de temperatura dos picos de cristalização das amostras temperadas e previamente nucleadas;

E_D = energia de ativação para difusão;

EDS = microanálise por espectrômetro de energia dispersiva;

I = frequência de nucleação;

k = constante de Boltzmann;

L = calor latente de fusão;

MEV = Microscópio eletrônico de varredura;

MET = Microscópio eletrônico de Transmissão;

MO = microscópio ótico;

N = número de núcleos por unidade de volume;

O = vazios octaédricos;

θ = ângulo de molhamento;

PFX = percentual de perda ao fogo do subproduto padrão (Sp);

PFY = percentual de perda ao fogo do subproduto a corrigir (Sc);

R = constante dos gases;

σ = tensão superficial;

T = temperatura;

T = vazios tetraédricos;

T_c = temperatura de cristalização;

T_g = intervalo térmico de transição vítrea;

T_L = temperatura liquidus;

T_n = temperatura de máxima taxa de nucleação;

t_n = tempo de nucleação;

t_o = tempo ótimo de nucleação;

T_p = temperatura do pico de cristalização para amostra temperada;

T_p' = temperatura do pico de cristalização para amostra previamente nucleada;

U = velocidade de crescimento do cristal;

v = fator de frequência;

VT0 = vidro derivado da mistura base de 70% cinza pesada + 30% Volastonita;

VT2 = vidro derivado de 98% mistura base + 2% Rutilo comercial (com o mesmo raciocínio para VT4, VT6, VT8, VT9, VT10 e VT12);

VT's = conjunto dos vidros estudados;

X_A , X_B e X_C = frações dos componentes "A", "B" e "C" respectivamente; X_{CS} = frações cristalinas.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de vitrocerâmicos que derivem de vidros constituídos basicamente por elevadas quantidades de cinza pesada de carvão mineral e que, simultaneamente, correspondam a um ponto do diagrama ternário base SiO_2 - Al_2O_3 - CaO . Foram preparadas e verificadas as tendências de cristalização de 8 (oito) vidros [composição base de 70% cinza pesada + 30% Volastonita (CaSiO_3)]. O agente nucleante utilizado foi TiO_2 (incorporado a mistura na forma de Rutilo Comercial). Para a determinação da *temperatura de máxima taxa de nucleação* (T_n) e do *tempo ótimo de nucleação* (t_o), foi utilizado o método baseado nos recursos da Análise Térmica Diferencial (DTA). Outras técnicas utilizadas foram: Fluorescência de Raio-X (Análise química), Granulometria, Difração de Raio-X (DRX), Dilatometria, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Viscosimetria, Flash de Laser (difusividade térmica), Grau de Cristalinidade (Método de Ruland), Ataque Químico e Resistência a Flexão. O vidro, com composição estequiométrica na região da Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), evoluiu através de tratamentos térmicos para um material vitrocerâmico. Cristais de Ortoclásio e Rutilo também foram identificados.

ABSTRACT

The work objective is the attainment of glass ceramics which derive basically of glasses with high amounts of mineral coal bottom ash, that have simultaneously the chemical composition corresponding to one point of the SiO_2 - Al_2O_3 - CaO ternary diagram. Eight glasses [base composition 70% bottom ash + 30% Wolastonite (CaSiO_3)] were prepared and then the crystallization trend was verified. The TiO_2 was the nucleating agent, incorporated to the mixture in the form of commercial Rutile. For the determination of the *temperature of maximum nucleation rate* (T_n) and the *excellent time of nucleation* (t_0), the method based on the features of the Differential Thermal Analysis (DTA) was used. Others techniques had been used, as the X-ray Fluorescence (chemical analysis), Particle size (Granulometry), X-ray Diffraction, Dilatometry, Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Viscosity measurements (Viscosimetry), Laser Flash (thermal diffusivity), Crystallinity degree (Ruland Method), Chemical Attack (resistance) and Flexure (bending) Test. The glass with stoichiometric composition in the Anorthite region ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) has developed a glass ceramic material through thermal treatments.

1. INTRODUÇÃO

Rejeitos serão sempre indesejáveis a quaisquer processos. Porém, para certas plantas industriais a geração de “resíduos” é inevitável. As siderúrgicas e usinas termoelétricas podem ser enquadradas neste grupo. Estas empresas produzem, respectivamente, elevadas quantidades de escórias de alto forno e cinzas de carvão mineral. Dentro desse contexto, são convenientes estudos que permitam flexibilizar, regionalmente, a substituição de um desses subprodutos por outros, ou seja, a utilização tanto de um como de outros rejeitos para o mesmo fim (produto). Neste sentido e especificamente para os casos citados, uma estequiometria, que corresponde a um ponto do diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, poderá ser teoricamente obtida pelas duas vias (cinza ou escória). Dessa forma, as informações geradas podem beneficiar diretamente seis estados brasileiros: São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo e Minas Gerais, em consequência da produção de escórias pelas siderúrgicas, FREDERICCI (1997), e Rio Grande do Sul (RS) e Santa Catarina (SC), devido a geração de cinzas pelas termoelétricas, NEVES (1997) e MARQUES (1996).

No caso particular das cinzas brasileiras, segundo SOUZA (1990), um forte argumento para a realização de estudos é a quantidade de cinza gerada pela combustão do carvão nacional (sub-betuminoso), que pode chegar a mais de 50% em massa, bem maior que as produzidas pelos carvões europeus e norte americanos (entre 1-15%). Outra questão que reforça a busca pela utilização desses materiais é a possibilidade de, no futuro, optar-se por medidas restritivas ao uso de certas matérias-primas (por exemplo, feldspatos) que, como resultado da redução a níveis críticos de suas reservas naturais, evidenciarão a necessidade de investigações sobre o desenvolvimento de novas tecnologias que encontrem soluções para substituí-las. Adicionalmente, pode-se destacar como “problema ambiental/econômico” as elevadas quantidades de cinza pesada geradas nas regiões de Candiota (RS) e Tubarão (SC). Este rejeito apresenta, particularmente em sua constituição, em média, 50% de um elemento formador de vidro. Portanto, é coerente a exploração dos caminhos que possam converter esse material a vidros e a materiais que derivem destes (vitrocerâmicos).

Historicamente, FERNÁNDEZ NAVARRO (1985) e VERDUCH (1980) relataram que a existência freqüente na indústria vidreira de defeitos provocados pela cristalização indesejada em materiais vítreos (devitrificação), fez com que se multiplicassem os esforços para conhecer quais eram as condições mais favoráveis para a estabilidade dos vidros com respeito à cristalização. Os

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

Segundo McMILLAN (1979), o processo de fabricação de materiais vitrocerâmicos, considerado globalmente, supõe três etapas:

- i) Preparação de um vidro homogêneo que contenha elementos capazes de produzir núcleos para a cristalização (etapa posterior do processo);
- ii) Moldagem do vidro para dar-lhe a forma desejada;
- iii) Aplicação de um tratamento térmico adequado para converter o vidro em um produto predominantemente ou parcialmente cristalino, livre de tensões.

Os vidros ou substâncias vítreas se encontram em um estado de superesfriamento, com um conteúdo energético maior que o equilíbrio termodinâmico, podendo evoluir em condições favoráveis para formar espécies cristalinas estáveis. Este fenômeno se define como “cristalização controlada”.

VICENTE MINGARRO (1993), STRNAD (1986) e FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), expõem que as investigações sobre a cristalização de líquidos superesfriados evidenciaram a existência de duas etapas principais que determinam o processo de cristalização:

- i) Nucleação (formação de núcleos);
- ii) Cristalização (desenvolvimento dos cristais).

Os avanços científicos possibilitaram que um grande número de produtos vitro-cerâmicos ganhasse o mercado, ampliando-se assim o campo de aplicações tecnológicas desses materiais e consolidando o processo vitrocerâmico. Algumas das principais fases cristalinas e suas aplicações são: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (moldes de impressão), $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ (cabeças de mísseis), β -espodumeno s.s.² (utensílios de cozinha), β -espodumeno + mulita³ (trocadores de calor), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (vasilhas de mesa). Essas, entre outras, evidenciam a alta tendência do uso de peças vitrocerâmicas como resultado das inúmeras vantagens decorrentes da ótima relação propriedades versus custo. Neste sentido, a busca por

² β - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ solução sólida.

³ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

sistemas vítreos que apresentem “cristalização diferenciada”, pode representar os primeiros passos na direção de novas tendências de aplicação para engenharia. Essa proposta pode ser fundamentada pelo amplo campo de pesquisa em vidros do sistema ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (mecanismo de sinterização de partículas, nucleação e crescimento superficial intenso, “dificuldade” de cristalização volumétrica e fenômenos de separação de fases líquidas), [NEVES (2001)].

O emprego de matérias-primas alternativas para a obtenção de artefatos vitrocerâmicos foi amplamente investigado em alguns países asiáticos e europeus. Em um destes trabalhos, CIOFFI (1993), estudou a obtenção de fases cristalinas a partir de cinza volante de carvão com a adição de carbonato de lítio (Li_2CO_3). Foram estudados também vitrocerâmicos similares a partir de cinza volante de carvão mineral produzidos no sul do Brasil [NEVES (1997)]. Os resultados mostraram que os vidros exibiram internamente nucleação. O material vitrocerâmico obtido foi finamente granulado e com alto grau de cristalinidade. Foi testado com êxito cinza pesada na reprodução do vitrocerâmico inicialmente obtido de cinza volante e na obtenção de vidros do sistema ternário $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, respectivamente NEVES (1998c) e NEVES (1998d).

O trabalho de CIOFFI (1993), expõe que a utilização das teorias que regem os fenômenos de cristalização para o desenvolvimento de materiais vitrocerâmicos a partir de cinzas de carvão mineral, constitui um importante passo para a obtenção tecnológica de materiais de elevado valor agregado, gerando opções de uso industrial que diminuam os problemas ambientais e possibilitem a redução dos custos das matérias-primas ao processo.

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de vitrocerâmicos que derivem de vidros constituídos basicamente por elevadas quantidades de cinza pesada de carvão mineral e que simultaneamente correspondam a um ponto do diagrama ternário base $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Outro objetivo é o de compreender os mecanismos que governam a cristalização de vidros: a nucleação e o crescimento de cristais.

Foram preparados e verificadas as tendências de cristalização de 8 (oito) vidros [composição base de 70% cinza pesada + 30% Volastonita (CaSiO_3)].

O agente nucleante utilizado foi TiO_2 (incorporado a mistura na forma de Rutilo Comercial).

Para a determinação da *temperatura de máxima taxa de nucleação* (T_n) e do *tempo ótimo de nucleação* (t_o), segundo CIOFFI (1994), foi utilizado o método baseado nos recursos da Análise Térmica Diferencial (DTA).

De forma geral, os assuntos abordados estão organizados da seguinte maneira:

- no capítulo 1, é discutida e fundamentada a sugestão para obtenção de vidro e vitrocerâmico a partir de cinza pesada de carvão, introduzindo os conceitos desses materiais, exposto o objetivo do trabalho e destacados resumidamente três aspectos dos experimentais.
- no capítulo 2, se discute e fundamenta a sugestão para obtenção de vidro e vitrocerâmico a partir de cinza pesada de carvão, introduzindo os conceitos desses materiais, expondo o objetivo do trabalho e destacando resumidamente três aspectos do experimental.
- no capítulo 3, são descritos os materiais utilizados e métodos empregados na obtenção e caracterização dos vidros e vitrocerâmico.
- no capítulo 4, são interpretados e discutidos os resultados dos trabalhos experimentais.
- no capítulo 5, estão as conclusões.

2. VIDROS E VITROCERÂMICOS

2.1. A natureza do vidro

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 e a isotropia das propriedades.

DONEDA (1993), resumindo o exposto por FERNÁNDEZ 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.

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 metálicos, não cristalinos, que apresentam caracteristicamente uma temperatura de transição (T_g).

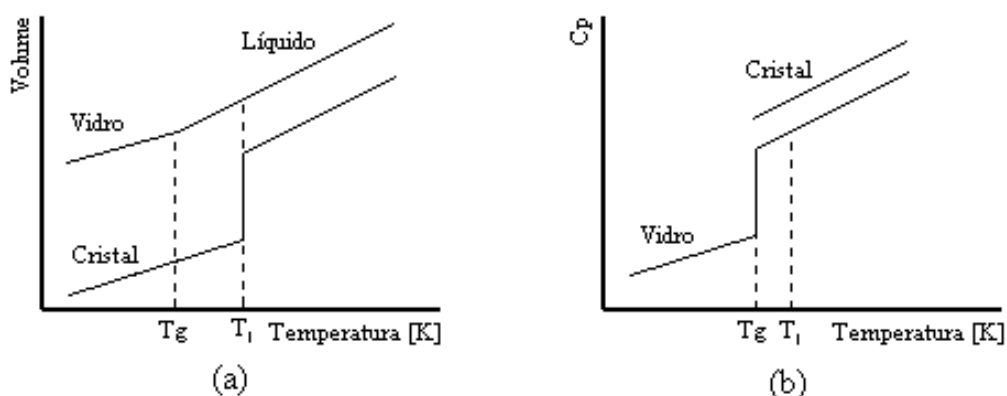


Figura 14 - Curvas de Volume-Temperatura (a) e Calor específico-Temperatura (b), para um vidro e um cristal. FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).

Termodinamicamente, um vidro pode ser diferenciado de um material cristalino através do comportamento das curvas de grandezas de primeira e segunda ordem, conforme a Figura 1 (a) e (b), respectivamente.

A análise do comportamento das propriedades não evidencia os fenômenos que ocorrem estruturalmente, mas oferece subsídios para determinar as características do material. O comportamento do vidro, durante o processo de resfriamento, demonstra que ele não é dotado de uma temperatura específica, onde a fase líquida coexiste com a fase cristalina, conhecida como “T liquidus” (T_l). Geralmente nesta temperatura, um sólido cristalino apresenta uma diminuição acentuada do volume específico, conforme apresentado na Figura 1 (a), enquanto que, comparativamente, apenas na T_g o vidro mostra uma pequena mudança na taxa de diminuição do volume específico. A variação de uma grandeza de segunda ordem, como o calor específico, mostrado na Figura 1 (b), evidencia as modificações ocorridas no vidro. Na T_g , um material vítreo necessita absorver muita energia para iniciar o movimento atômico, ou seja, passar do estado rígido para o rígido viscoso, enquanto que um corpo cristalino continua apresentando um comportamento linear da absorção de energia em função da temperatura.

GUTZOW & SCHMELZER (1995) descrevem as diferenças entre um sólido cristalino, um fundido metaestável e um vidro abaixo de T_g , em termos energéticos, através de uma analogia mecânica, Figura 2. O estado cristalino corresponde a um mínimo absoluto do poço de potencial e o fundido superesfriado a um mínimo local elevado. 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 energia livre de ativação da cristalização (força motriz). 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.

Na Figura 3, FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), mostra 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.

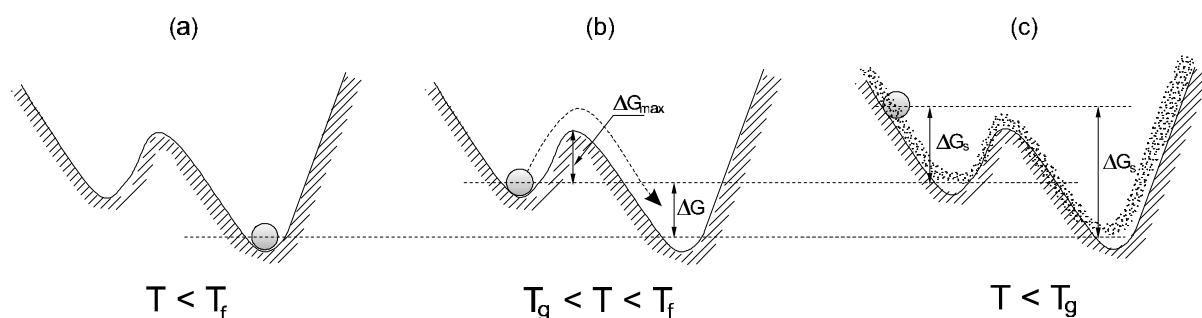


Figura 15 - Analogia mecânica para uma interpretação das diferenças, em termos energéticos, entre o estado cristalino estável, $T < T_f^4$ (a), o fundido metaestável (b) e o vidro abaixo de T_g (c). GUTZOW & SCHMELZER (1995).

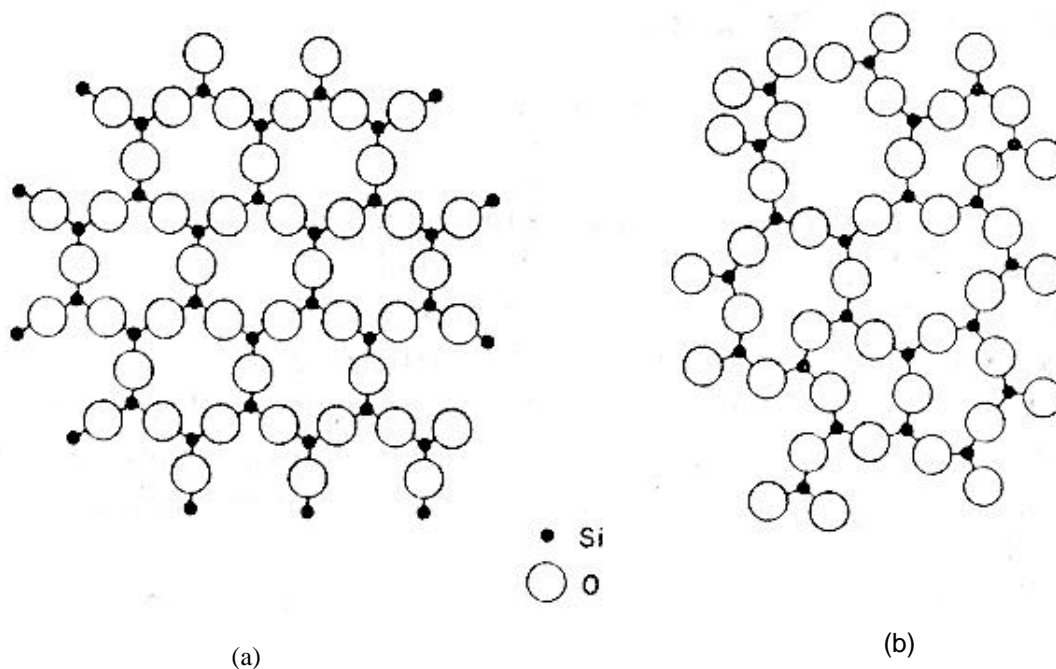


Figura 16 - Comparação entre a representação esquemática de um retículo cristalino de SiO₂ (a) e um vidro de sílica (b). RENAU (1994).

A Figura 3 (b) mostra que no vidro de sílica todos os íons O²⁻ estão ligados com cátions Si⁴⁺, 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).

⁴ Temperatura de fusão.

Tabela 3 - Dados de raio atômico, índice de coordenação e intensidade de campo dos principais cátions constituintes do vidro de cinza pesada KLEIN e HURLBUT (1993).

Cátions	Raio Iônico [Å]	Número de Coordenação	Intensidade de Campo
Si ⁺⁴	0,26	4	1,56
Al ⁺³	0,39	4	0,97
Al ⁺³	0,54	6	0,84
Ti ⁺⁴	0,61	6	1,25
Mg ⁺²	0,72	6	0,45
Ca ⁺²	1,12	8	0,33
Li ⁺¹	0,74	6	0,23
Na ⁺¹	1,02	6	0,19
K ⁺¹	1,51	8	0,13

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 1 mostra os valores, obtidos por KLEIN e HURLBUT (1993), de raio iônico, carga iônica e intensidade de campo para os principais cátions constituintes do vidro derivado de cinzas pesadas.

Segundo FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), os cátions foram classificados em função da sua atuação nos vidros. A classificação destes íons é feita em três classes:

(i) Formadores de vidro: 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.

(ii) 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.

(iii) 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 (coordenação tetraédrica), que forma AlO_4 graças a uma ligação química mais estável com o oxigênio, aumentando a

viscosidade do meio, podendo agir também, como modificadores quando o meio for favorável. No exemplo do Al_2O_3 , pode se formar AlO_6 (coordenação octaédrica) quando o meio for rico em álcalis e íons oxigênios do tipo não-ponte.

GUTZOW & SCHMELZER (1995) destacam que a visão das ações dos íons em vidros é feita baseada na ação dos íons isoladamente. Pouco se sabe do comportamento real desses íons em sistemas multicomponentes.

A introdução de íons no retículo de sílica, na forma de óxidos modificadores (considerando seus raios iônicos maiores que o do retículo), determina a ruptura deste. Por exemplo, a Figura 4 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.

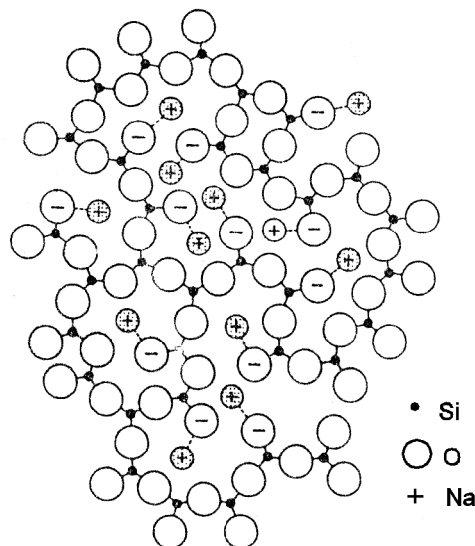


Figura 17- Representação esquemática da estrutura fragmentada de Si-O-Na, com oxigênios não ponte. FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).

O aumento de fragmentação é observado através da diminuição da temperatura de amolecimento do vidro e da perda de sua rigidez mecânica. Os cátions alcalino-terrosos, bivalentes, determinam uma menor fragmentação na estrutura vítrea, pois funcionam como íons pontes entre dois oxigênios não-ponte. Este fato pode ser observado na Figura 5, onde verifica-se um retículo menos fragmentado que o da Figura 4.

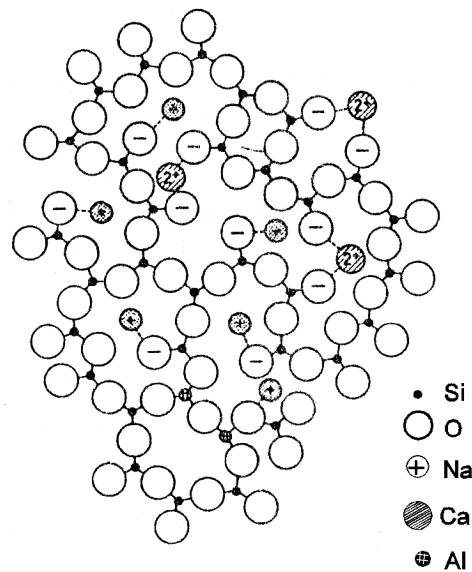


Figura 18 - Esquema representativo do retículo de sílica com a introdução de cátions de Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} . FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).

De acordo com TAYLOR (1986), 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.

2.2. As características de materiais vitrocerâmicos

Segundo STRNAD (1986), os materiais vitrocerâmicos são sólidos policristalinos obtidos da cristalização controlada de vidros, ou seja, da separação de uma ou mais fases cristalinas da fase vítrea original, como resultado de tratamentos térmicos adequados. É fundamental, portanto, que o material fundido converta-se em vidro e que este mantenha suas características, após o resfriamento, sem que ocorra separação de fases cristalinas.

De acordo com VICENTE MINGARRO et alii (1993) e FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), 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, portanto, constitui um fenômeno que se opõe à própria natureza do vidro.

Os principais mecanismos que governam o processo de cristalização controlada foram estabelecidos por TAMMANN (1933): a nucleação ou a formação de núcleos cristalinos estáveis e o crescimento cristalino ou a deposição posterior de elementos sobre os núcleos primários.

A cristalização controlada permite, além da transformação microestrutural do vidro, a manutenção das dimensões do material dentro de limites que asseguram a forma do vidro de partida, não produzindo deformações aparentes nas peças durante e após os tratamentos térmicos.

2.3. A nucleação de vidros

Segundo VICENTE MINGARRO et alii (1993), a nucleação pode ser definida como o processo termodinâmico e cinético, em virtude do qual se dá origem, em meio a uma estrutura desordenada, a agrupamentos atômicos cristalinos de dimensões iguais ou superiores ao raio crítico (r_c), limitante para sua estabilidade.

De acordo com VICENTE MINGARRO et alii (1993), STRNAD (1986), FERNÁNDEZ NAVARRO (1985) e CAMPOS & DAVIES (1978), a nucleação é subdividida em dois tipos:

- a) nucleação homogênea - se os núcleos se originam a partir dos próprios constituintes elementares, ou seja, da mesma composição química que a fase cristalina que se desenvolve sobre eles;
- b) nucleação heterogênea - se os núcleos formam-se sobre partículas já existentes de composição alheia ao dos elementos do cristal.

2.3.1. A nucleação homogênea

Segundo STRNAD (1986), a ocorrência de nucleação, arbitrariamente por todo o sistema com posições não preferenciais para formação de núcleos, é denominada nucleação homogênea. Assim, a condição necessária para a fase original é que seja química, estrutural e energeticamente homogênea, sem quaisquer defeitos. Entretanto, toda fase real contém alguns defeitos, sendo questionável se a nucleação homogênea pode realmente existir na prática.

Os núcleos, formados como resultado de flutuações energéticas e composicionais, podem geralmente variar sua forma, tamanho, estrutura e composição e podem, não necessariamente,

ser internamente homogêneos (química e estruturalmente). O modelo mais simples é a teoria clássica da nucleação homogênea, baseada na suposição que o núcleo é internamente homogêneo, e tem a mesma estrutura e composição química da nova fase formada.

Segundo FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), a formação de núcleos, abaixo da temperatura “liquidus”, requer que se produza uma acumulação local de componentes, e que estes se agrupem de acordo com o princípio de ordenação correspondente a um determinado agrupamento cristalino, condicionados por efeitos de flutuações de composição e de temperatura coincidentes, em um dado momento e em um certo elemento de volume, para um número suficiente de moléculas.

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 para formação de um núcleo 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; FERNÁNDEZ NAVARRO (1985):

$$\Delta G_T = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

onde:

σ = tensão superficial na interface núcleo/matriz;

ΔG_V = energia livre volumétrica.

Se no balanço anterior, dado pela equação 1, predominar 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 a 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 1, obtêm-se a variação máxima de energia livre que equivale a energia de ativação necessária para vencer a barreira da nucleação.

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

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 $T_1 - T_N$:

$$\Delta G_V = \frac{T_1 - T_N}{T_1} L \quad (3)$$

Onde:

T_1 = temperatura liquidus

T_N = temperatura de nucleação

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

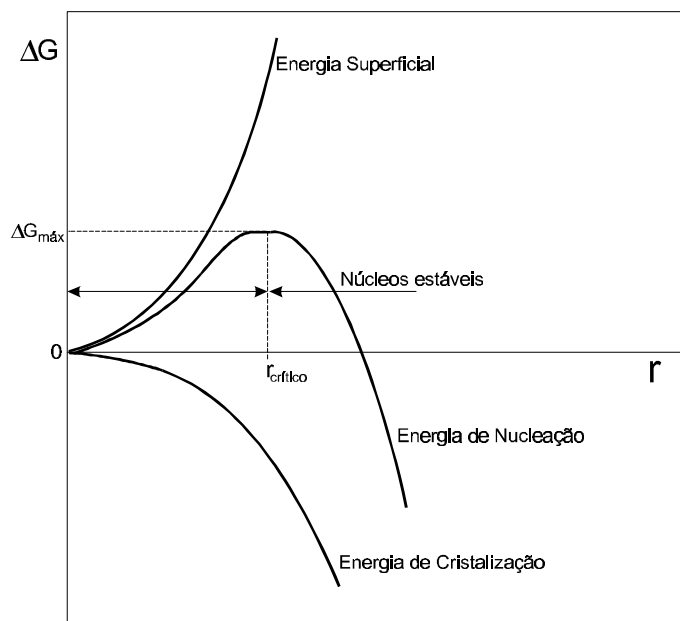


Figura 19 - Variação da energia livre de nucleação em função do raio dos núcleos. FERNÁNDEZ NAVARRO (1985).

Quanto menor o grau de superesfriamento, ou quanto mais próxima a temperatura de nucleação estiver da temperatura “liquidus”, menor será ΔG_V e maior a energia ΔG_{\max} necessária para a formação de núcleos, que segundo APPEM (1949) em FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), é inversamente proporcional ao quadrado do grau de superesfriamento. No caso limite, tanto a energia livre ΔG_{\max} como o raio crítico teriam um valor infinito.

A frequência de nucleação I , ou seja, o número de núcleos formados por unidade de volume na unidade de tempo à temperatura T , depende da probabilidade de agrupamento molecular para constituir um núcleo estável e da energia de ativação para a difusão, E_D , dada pela equação 4, necessária para o acoplamento, através do corpo, dos componentes químicos necessários ao núcleo para seu desenvolvimento.

$$I = n \exp\left(-\frac{-\Delta G_{\max} + E_D}{kT}\right) \quad (4)$$

onde:

V = fator de frequência;

k = constante de Boltzmann.

2.3.2. A nucleação heterogênea

A existência de defeitos (cristalinos ou inclusões) pode produzir modificações favoráveis para formação de núcleos. A preexistência de superfícies, sejam estas impurezas oriundas ou não das próprias matérias-primas, das paredes do recipiente de fusão ou de bolhas contidas no fundido, reduzem a energia interfacial σ e em consequência, o valor da variação de energia livre de Gibbs relativa ao do processo de nucleação homogênea. Em sistemas reais, onde a nucleação homogênea da fase requerida não ocorre, uma pequena adição de uma substância adequada (agente nucleante) pode conduzir para a formação de cristalitos.

Segundo STRNAD (1986), a nucleação heterogênea envolve a formação do núcleo de uma nova fase a partir da superfície de um limite de fase já existente. 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 7. O valor deste ângulo é definido pela relação entre as tensões interfaciais das diferentes fases:

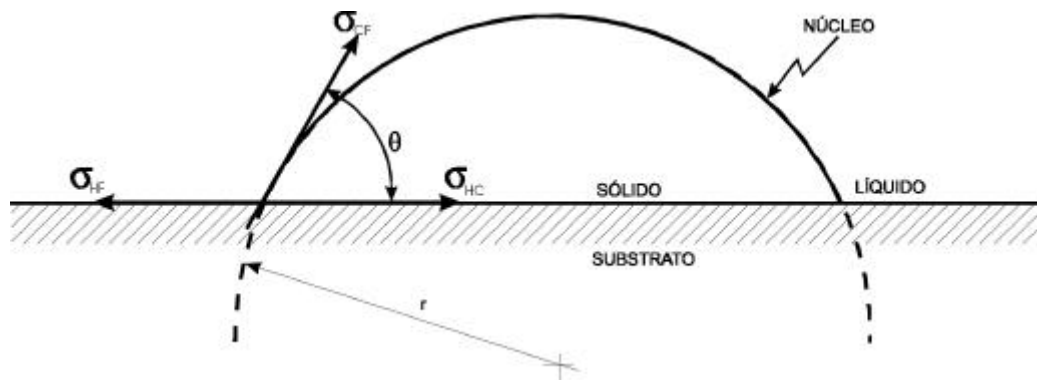


Figura 20 - Formação de um núcleo heterogêneo sobre o substrato (heterogeneidade), mostrando o ângulo de molhamento e as tensões superficiais envolvidas. STRNAD (1986) e CAMPOS & DAVIES (1978).

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{HF} - \sigma_{HC}}{\sigma_{CF}} \quad (5)$$

onde:

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

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

σ_{CF} = tensão interfacial entre a fase cristalina e a fase fundida (núcleo cristalino).

O ângulo de molhamento é, de acordo com a equação (5), decisivo para determinar se a superfície estranha é apropriada ou não para a formação de núcleos.

De acordo com VICENTE MINGARRO (1993) e FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), a variação máxima de energia 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 .

$$(\Delta G_{max})_{het} = \Delta G_{max} f_\theta \quad (6)$$

onde o valor de f_θ é dado por:

$$f_\theta = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (7)$$

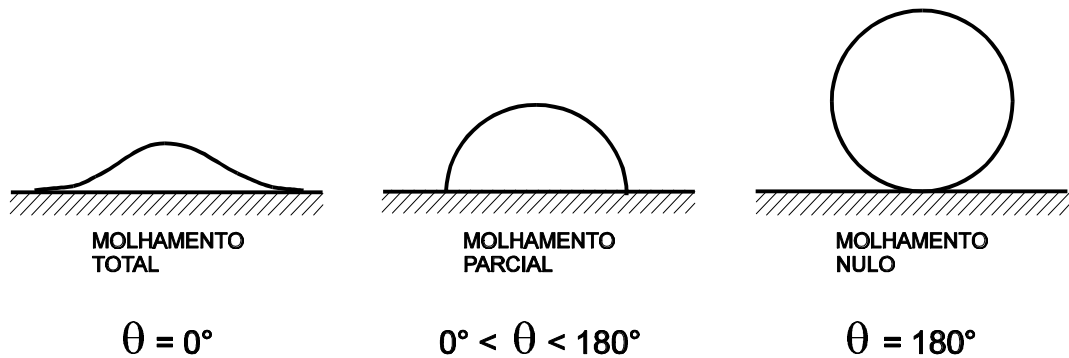


Figura 21 - Casos limites de molhamento entre o núcleo e o substrato na nucleação heterogênea. CAMPOS & DAVIES (1978).

De acordo com STRNAD (1986), a existência de uma absoluta falta de afinidade entre a heterogeneidade e a fase nucleante consistiria em um valor de $\theta = 180^\circ$ e resultaria em $f_\theta = 1$, indicando que o trabalho de nucleação seria o mesmo que o de um processo de nucleação homogêneo, equação 2. Por outro lado, todas as heterogeneidades com um ângulo de molhamento de $\theta < 180^\circ$ podem ser consideradas como nucleadores potenciais, Figura 8, onde no caso mais extremo, se a afinidade entre as fases for ideal, $\theta = 0$ e $f_\theta = 0$, a nucleação ocorrerá obedecendo as melhores condições de interfase possível.

As heterogeneidades com ângulos de molhamento de $\theta < 100^\circ$ apresentam um efeito considerável no aumento da taxa de nucleação. O ângulo de molhamento diminui quando a energia interfacial, entre a heterogeneidade e o núcleo formado, é pequena. Assim, um arranjo atômico similar do núcleo e da heterogeneidade, com forças de ligação no contorno de fase, é favorável à nucleação heterogênea.

A energia interfacial entre duas fases sólidas é considerada como a soma de duas contribuições - aquela da atual ligação química e aquela da energia resultante de seu arranjo geométrico. TURNBULL & VOUNEGUT (1952) assumiram que, do ponto de vista do arranjo geométrico das ligações durante a nucleação heterogênea, a energia interfacial entre a superfície da heterogeneidade e os núcleos é mínima quando o parâmetro de rede de ambas as fases são idênticos, ou a proporção do desvio na simetria da rede (desalinhamento), δ , é pequeno (equação 8).

$$d = \frac{a_S - a_N}{a_N} \quad (8)$$

onde a_S e a_N são as distâncias interatômicas da heterogeneidade e do núcleo formado respectivamente. Quando o contorno das fases são correspondentes geometricamente, Figura 9 (a), a fase é definida coerente.

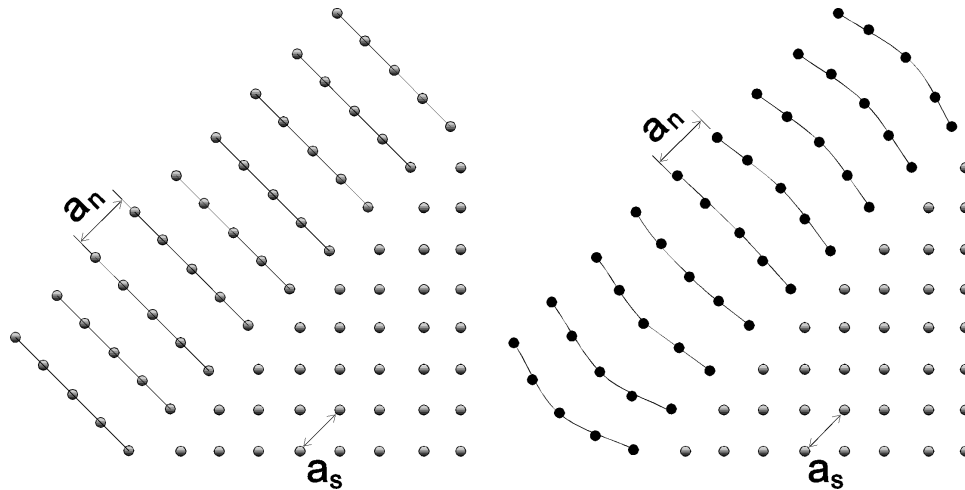


Figura 22 - Interface coerente entre duas fases: (a) com alinhamento perfeito, (b) com leve desalinhamento. STRNAD (1986).

De acordo com STRNAD (1986), se δ é pequeno, a interface também será coerente, Figura 9 (b), mesmo contendo leves desvios na simetria da rede (do núcleo em relação à heterogeneidade), sendo compensados por distorções elásticas na rede cristalina. Para que o crescimento orientado da fase cristalina possa ser possível, a energia interfacial de um contorno coerente deve ser pequena. O crescimento de um cristal na superfície de outro, em uma fase com orientação cristalográfica definida, é denominado crescimento epitaxial.

2.3.3. O efeito dos agentes nucleantes

Segundo VOGEL (1979), uma das características de vidros usados para obtenção de materiais vitrocerâmicos é que estes contenham concentrações de aditivos que promovam a nucleação, tais como, fluoretos, fosfatos, 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, tem baixa solubilidade em silicatos fundidos e seus íons dissolvem-se, exibindo uma tendência a serem reduzidos no resfriamento ao estado metálico. O mecanismo de ação desses agentes nucleantes, ao aumentar a taxa de nucleação da fase cristalina

principal, é, provavelmente, baseado na nucleação heterogênea, discutida em 2.3.2. 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. 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 do mesmo, da composição do vidro inicial, do tratamento térmico e da história térmica. Frequentemente a composição química do núcleo forma uma solução sólida contendo, além do agente nucleante, alguns componentes do vidro (MgO.TiO_2 , $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Outro caso, é quando o agente nucleante por si só, (ZrO_2 , CaF_2), é a primeira fase cristalina precipitada. Então, a nucleação heterogênea da fase cristalina principal ocorre pela separação, primeiramente, de agentes nucleantes, similarmente como no caso dos metais nobres e raros anteriormente citados.

2.4. O crescimento cristalino

Em condições favoráveis os núcleos que alcançam a estabilidade podem continuar crescendo formando a nova fase cristalina. O processo de crescimento depende, muito mais que a nucleação, das possibilidades de transporte de matéria (elementos químicos), até a superfície do cristal em desenvolvimento.

Segundo VICENTE MINGARRO et alii (1993), a velocidade de crescimento que os cristais apresentam, da mesma forma que a nucleação, passa por um máximo em sua variação com a temperatura, Figura 10.

A temperaturas elevadas o crescimento é pequeno, como conseqüência da dificuldade para dissipar do sistema o calor de cristalização liberado, ou seja, na zona metaestável de alta temperatura, os núcleos formados não têm o tamanho crítico necessário para a sua estabilidade e se dissolvem no fundido; e a temperaturas baixas, que favoreceriam esta liberação, seu crescimento se vê dificultado pelo contínuo e rápido aumento da viscosidade do vidro, que dificulta a difusão dos elementos constituintes do cristal.

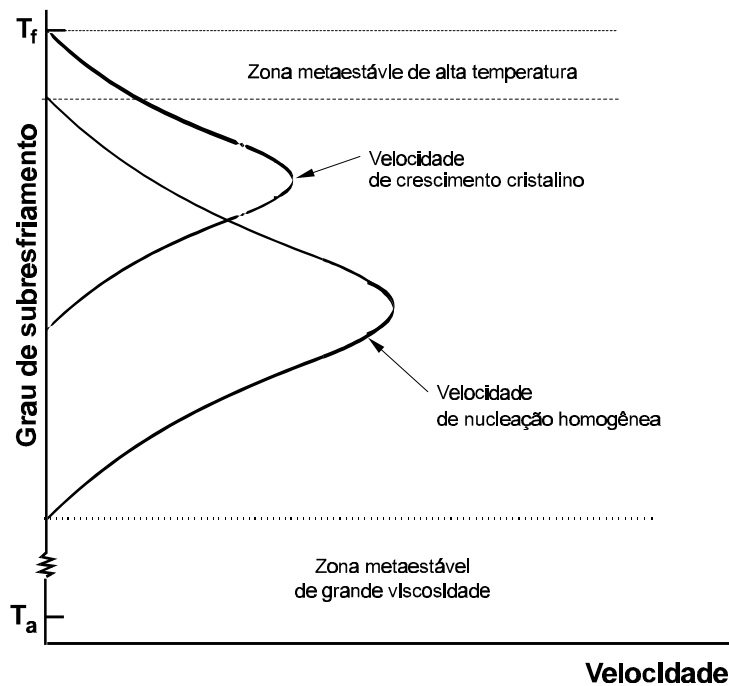


Figura 23 - Ilustração da influência do grau de superesfriamento sobre a velocidade de nucleação homogênea e crescimento cristalino, McMILLAN (1979).

A velocidade de crescimento de cristais (U), definida como o número de constituintes depositados por unidade de tempo e superfície sobre um núcleo, é dada por:

$$U = \mathbf{ln} \left[\exp \frac{-E_D}{kT} \right] \left[1 - \exp \frac{-\Delta G}{kT} \right] \quad (9)$$

onde: \bar{x} = distância média de interfase para o salto atômico;

ν = fator de frequência;

E_D = energia de ativação para a difusão;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura

Sendo $\Delta G = \frac{T_1 - T}{T_1} L$, onde:

$T_1 - T$ = grau de superesfriamento;

T_1 = temperatura liquidus;

L = calor latente molar de fusão.

Os máximos das curvas de velocidade de nucleação e crescimento de cristais não são coincidentes. Em geral, a primeira situa-se a temperaturas mais baixas que a de crescimento cristalino. 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 à 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, e em outros, para obter a cristalização controladamente.

2.4.1. A cristalização superficial

De acordo com STRNAD (1986), se a nucleação ocorrer em um limite de fase, entre a superfície do recipiente ou atmosfera do sistema e o vidro e, então, proceder a sua cristalização da superfície para o interior da amostra (volume), a mesma é denominada cristalização superficial.

2.4.2 A cristalização volumétrica

STRNAD (1986) afirma que se a cristalização ocorre a partir de núcleos dispersos por todo o volume do vidro, então esta é denominada cristalização volumétrica. A existência de elevada densidade de núcleos no volume é uma das condições básicas para a preparação da maioria dos materiais vitrocerâmicos.

2.5. Os tipos de processos térmicos para cristalização controlada

VICENTE MINGARRO et alii (1993) afirmam que a cristalização controlada pode ser realizada através de tratamentos térmicos adequados dentro de um único ciclo de fusão – resfriamento, ou obtendo-se primeiramente o vidro e provocando, posteriormente, a cristalização controlada, mediante os ciclos de nucleação e crescimento de cristais. No primeiro caso, fala-se do *processo petrúrgico*, Figura 11, que consiste em obter materiais vitrocerâmicos segundo ciclos térmicos similares aos processos naturais do gênero mineral, ou seja, a partir da nucleação

e cristalização de um fundido desde sua temperatura “liquidus”, e durante seu resfriamento até a temperatura ambiente (cristalização primária de um fundido).

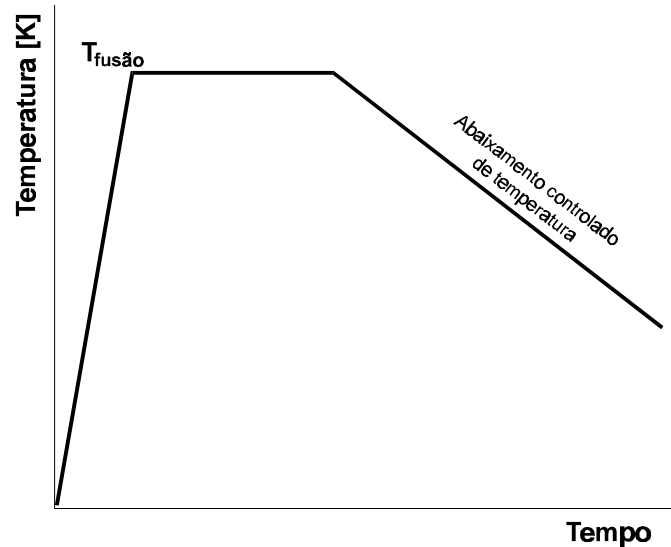


Figura 24 - Processo petrúrgico. [Cristalização primária de um vidro: obtenção do vidro e tratamentos térmicos posteriores se incluem dentro de um único processo de resfriamento]. VICENTE MINGARRO et alii (1993).

Neste processo é necessário um rigoroso controle da composição química inicial, a qual deve favorecer a obtenção de fundidos, nos quais possam cristalizar-se fases com facilidade de substituição isomorfa, já que a cristalização dependerá da capacidade dos constituintes de auto organizar-se e formar estruturas cristalinas estáveis.

Em geral, o processo consiste na fusão e homogeneização do fundido seguido de um ciclo de resfriamento lento, apropriado para conseguir a cristalização das fases majoritárias.

No segundo caso, fala-se do *processo vitrocerâmico*, Figura 12, que consiste em promover a cristalização em um vidro previamente obtido, mediante tratamentos de nucleação e crescimento de cristais controladamente (cristalização secundária de um vidro).

Em ambos os processos (vitrocerâmico e petrúrgico) é usual 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 à devitrificação. 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). A utilização

se justifica mais para o refino da microestrutura e melhoria das propriedades mecânicas que para provocar a nucleação.

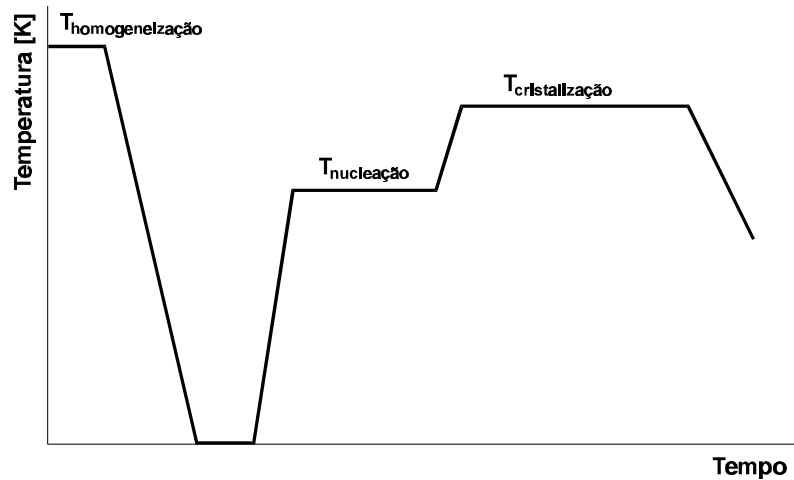


Figura 25 - Processo vitrocerâmico. [Cristalização secundária de um vidro: aplicação de ciclos térmicos posteriores e distintos ao da obtenção do vidro]. VICENTE MINGARRO et alii (1993).

2.6. A classificação de vitrocerâmicos em função das matérias-primas de partida

Segundo BEREZHNOI (1970), a ampla gama de materiais obtidos da cristalização controlada de vidros recebe o nome geral de “vitrocerâmica” na Espanha, “glass ceramic” nos Estados Unidos da América e na Grã Bretanha, “sitall” ou “sital” na Rússia, “vitroporcelana” na Romênia, “cuasicerâmica” na Polônia e “vitro-cerâmico” ou “vitrocerâmico” adotado em português (Brasil).

De acordo com VICENTE MINGARRO et alii (1993), segundo a natureza das matérias-primas utilizadas na fabricação de vitrocerâmicos, estes podem ser classificados como:

- Vitrocerâmicos técnicos - São geralmente obtidos a partir de matérias-primas utilizadas na fabricação da maioria dos vidros comerciais. São agrupados segundo o componente majoritário: Li, Mg, B, Ba, e outros.
- Vitrocerâmicos de escórias - São fabricados a partir de escórias de origem metalúrgica.
- Vitrocerâmicos de cinzas - São obtidos a partir das cinzas da combustão de sólidos [carvões minerais (Termoelétricas) e resíduos urbanos e industriais (Incineradores)].

• Materiais petrúgicos - Aqueles cuja matéria-prima é constituída por rochas, minerais e misturas de ambas.

É importante ressaltar que os materiais vitrocerâmicos obtidos a partir de matérias-primas naturais (materiais obtidos a partir de rochas e minerais), são considerados globalmente como materiais petrúgicos (ou sitals); o que não é de todo correto, pois o adjetivo petrúgico indica um tipo de processo e não um determinado tipo de matéria-prima. Porém, este termo é também encontrado com mais de um significado na literatura especializada.

2.7. O sistema SiO_2 - Al_2O_3 - CaO

Segundo STRNAD (1986), do ponto de vista da composição química da fase cristalina principal, este sistema pode ser considerado como uns dos mais importantes para obtenção de materiais vitrocerâmicos, onde o fundido inicial pode ser alcançado a partir de escórias metalúrgicas. Alguns exemplos de composições adequadas para a produção de materiais vitrocerâmicos, baseadas no sistema ternário SiO_2 - Al_2O_3 - CaO , são mostrados na Tabela 2.

Tabela 4 - Exemplos de materiais vitrocerâmicos baseados no sistema CaO - Al_2O_3 - SiO_2 , STRNAD (1986).

Composição (% em massa)	1	2	3	4	Slagsitall
SiO_2	27,56	46,85	54,3	71,1	52-62
Al_2O_3	35,1	13,27	17,7	12,5	5-15
CaO	19,28	21,85	17,8	5,3	22-33
TiO_2	18,0	18,0	11,1	11,1	-
MgO	-	-	-	-	1-7
$\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$	-	-	-	-	3-10
FeO	-	-	-	-	0,16-1,5
MnO	-	-	-	-	0,5-1,5
F	-	-	-	-	0,5-2,5
S	-	-	-	-	0,15-0,5
ZnO	-	-	-	-	0,5-2,5
TT, °C (h)	750 (5), 950 (1)	750 (5), 950 (1)	1200 (1)	1300 (16)	800-1000
Fases cristalinas	anortita, sfeno, wolastonita	Anortita, sfeno	anortita, sfeno, cristobalita	cristobalita, anortita, rutilo	Pseudovolastonita, volastonita, anortita
$\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$	69 (100-900°C)	72 (100-550°C)	-	-	72-95 (20-500°C)

TT = temperatura de tratamento térmico

Dentre as composições apresentadas na Tabela 2, destaca-se um importante grupo de materiais vitrocerâmicos (Slagsitall). Estes vitrocerâmicos são produzidos a partir de escórias siderúrgicas (na Rússia) e baseiam-se nas fases volastonita e anortita. Os agentes nucleantes

usados neste grupo de materiais incluem os fluoretos e sulfetos de metais pesados (FeS, MnS), em concentração ótima de 0,2 a 0,4% em massa. Os vidros de partida cristalizam entre 800°C a 1000°C e a fase cristalina total ocorre entre 60 e 70% do volume (cristais de comprimento médio de 1µm). Acima de 800°C ocorre a separação de fase líquida e precipitação de soluções sólidas, as quais, permitem a nucleação das fases cristalinas principais, tais como pseudovolastonita, volastonita ou anortita.

O diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ é apresentado na Figura 13.

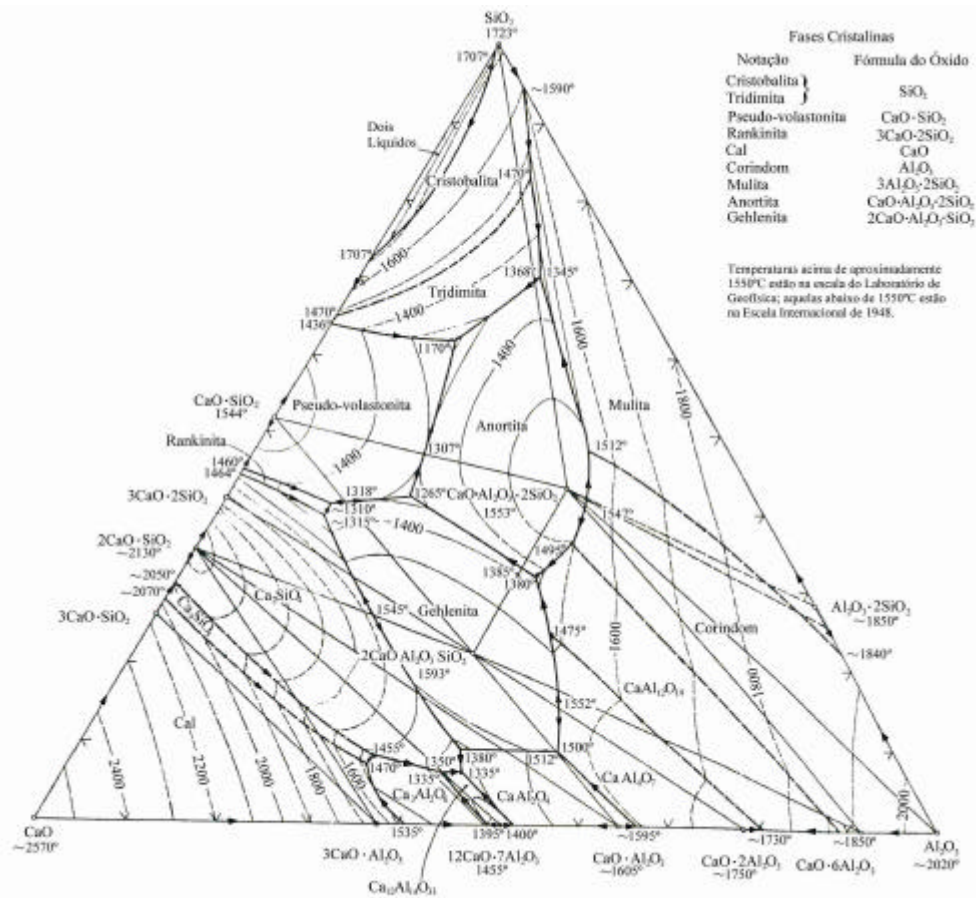


Figura 26 - Diagrama ternário do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. LEVIN (1974).

Uma grande quantidade de agentes nucleantes (ZrO_2 , P_2O_5 , CaF_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 e Cr_2O_3) foi testada em vidros do sistema ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Conclusivamente, HE (1998), afirma que dentre todos os agentes nucleante citados o TiO_2 é o melhor.

STRNAD (1986) indica que regiões com quantidade elevada de sílica exigem a adição de aproximadamente 11% de TiO_2 (em peso) para assegurar a cristalização efetiva no volume. Para um conteúdo baixo de sílica a adição de TiO_2 deverá ser elevada para 18% (em peso).

As fases derivadas do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, em geral, apresentam como propriedades uma boa resistência mecânica, resistência ao ataque químico e uma excelente resistência à abrasão.

2.7.1. A fase anortita

Segundo JOHNSEN (2002), a natureza cristalina da fase mineralógica Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), possui simetria triclinica ($a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$), Figura 14 (a). O cristal é constituído de dez planos, Figura 14 (b). No entanto, RYU e YASUI (1993) relatam que a Anortita pode cristalizar seguindo outras simetrias, como pseudo-ortorrômbica, ortorrômbica e hexagonal.

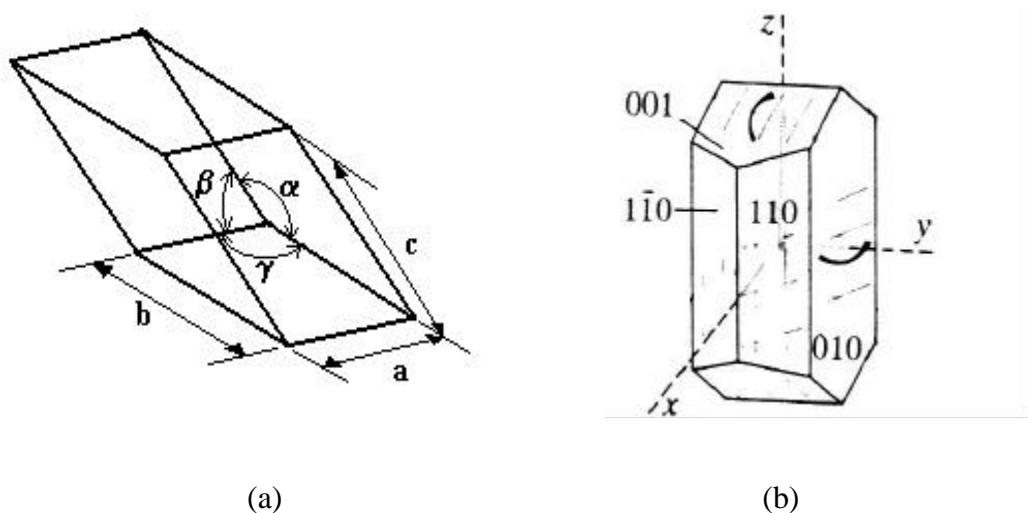


Figura 14 – Características da Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$): (a) célula unitária do sistema triclinico e (b) forma do cristal.

As dimensões e os ângulos, entre as arestas da célula unitária da Anortita, descrevem a forma geométrica característica do sistema triclinico, Tabela 3.

JOHNSEN (2002) expõe que as propriedades físicas e químicas da Anortita são as do plagioclásio. Esta categoria de materiais descreve uma solução sólida entre Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), com as seguintes propriedades teóricas: (a) dureza 6 Mohs, (b) traço branco, cinzento, azulado, avermelhado ou esverdeado, (c) brilho vítreo, (d) clivagem perfeita em $\{001\}$ e boa em $\{010\}$, (e) densidade $2,8 \text{ g/cm}^3$, (f) cristais nas formas de prismas ou plaquetas. A Anortita apresenta uma característica divergente dos demais materiais deste

subgrupo mineralógico (plagioclásios): seus cristais são sensivelmente vulneráveis aos meios ácidos. Adicionalmente, a substituição entre plagioclásios e feldspatos potássicos [por exemplo, Ortoclásio (KAlSi_3O_8)] limita-se ao pólo albita da série. Os Feldspatos potássico-sódicos são agrupados sob o nome de feldspatos alcalinos.

Tabela 3 – Dimensões e ângulos da célula unitária da Anortita.

Célula unitária	
a (Å)	8.17
b (Å)	12.87
c (Å)	14.17
\hat{a}	93.1°
\hat{b}	115.9°
\hat{c}	91.3°

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais deste trabalho foram realizados no Instituto de Química dos Silicatos da Academia Russa de Ciências (St. Petersburgo - Rússia), no Instituto Otto Schott da Universidade Friedrich Schiller (Jena - Alemanha), no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) (Belo Horizonte – Minas Gerais) e no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As análises de Fluorescência de Raios X foram realizadas no Centro de Tecnologia em Cerâmica, situado em Criciúma, no sul do Estado de Santa Catarina, Brasil.

As cinzas pesadas foram cedidas pelas Centrais Geradoras do Sul do Brasil S.A. (GERASUL).

Neste capítulo são apresentadas as matérias-primas utilizadas e os procedimentos realizados para a obtenção e caracterização dos vidros e vitrocerâmicos.

3.1. Particularidades das matérias-primas

3.1.1. *Procedência e histórico técnico da cinza pesada*

A cinza pesada utilizada, recolhida da grelha da Unidade Térmica Lacerda “A”, é o produto da combustão do carvão mineral sub-betuminoso no Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda, situado no município de Capivari de Baixo, Estado de Santa Catarina. Esta cinza apresenta dois aspectos primários relevantes, decorrentes da eficiência da queima do carvão pulverizado e do sistema de transporte para estocagem adotado em Usinas Termoelétricas: o primeiro caso trata da precipitação, com a cinza, de uma fração elevada de carbono não consumido na caldeira e o segundo refere-se ao método de transferência hidráulico da cinza até as bacias de decantação.

A cinza pesada é constituída de uma ampla mistura de óxidos, sendo Al_2O_3 e SiO_2 os majoritários e vários outros com menores teores. Dentre os minoritários destaca-se o elevado percentual de óxidos de Ferro.

3.1.2. Característica Química da Cinza Pesada

A composição química da cinza foi realizada por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X e está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição nominal, em óxidos, da cinza pesada.

Óxidos	Porcentagem (%)
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
MgO	0,04
TiO ₂	1,13
MnO	0,52
Perda ao fogo	7,07

* percentuais em peso.

Observando a Tabela 4, verifica-se que aproximadamente 77% em massa da cinza pesada é constituída de SiO₂ e Al₂O₃, sendo que o primeiro representa 54,3% do peso total da cinza.

O silício pertence ao grupo dos 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 (Al³⁺) é juntamente com o silício, cujo íon é Si⁴⁺, um dos elementos típicos que podem compor um material vítreo. Entretanto, o Alumínio é incapaz de formar individualmente um vidro. Este elemento apresenta a característica de formar tetraedros em vidros multicomponentes. Os tetraedros [AlO₄]⁵⁻ e [SiO₄]⁴⁻ são de tamanhos similares, de modo que, em reticulados de silicatos, o [AlO₄]⁵⁻ é capaz de substituir parcialmente o [SiO₄]⁴⁻, por substituição isomorfa, elevando a viscosidade da massa vítrea.

3.1.3. Granulometria da cinza pesada

NAVARRO (1985), citando GUTIÉRREZ (1951), afirma que a superfície específica das partículas é um fator prático e de elevada importância na padronização do tempo de conversão de matérias-primas em vidros homogêneos. Este efeito torna-se evidente especialmente ao acelerar-se a velocidade de reação durante as primeiras etapas da fusão.

A cinza pesada bruta foi secada em estufa a 110°C durante 24 horas e, posteriormente, foi submetida a uma etapa de desagregação, em moinho de bolas, por aproximadamente 20 minutos. As distribuições granulométricas da cinza pesada (bruta e desagregada), foram realizadas por técnica de peneiramento, segundo a norma MPIF Standard 05, e estão apresentadas nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Distribuição granulométrica da cinza pesada bruta.

Mesh	µm	Porcentagem (%)
<13	>1119	23,0
60	250	48,2
100	150	13,2
200	75	11,4
250	63	2,9
325	45	1,0
>325	<45	0,4

* Percentuais em massa referente a média de três ensaios.

Adotou-se o critério de desagregação da cinza pesada bruta em função do elevado teor da fração de “aglomerados grosseiros”. Assim, a fração maior que 1119 µm (~1,1 mm) foi então desagregada, resultando a nova distribuição granulométrica disposta na Tabela 6.

Tabela 6 - Distribuição granulométrica da cinza pesada de partida (desagregada).

Mesh	µm	Porcentagem (%)
<13	>1119	0,0
60	250	28,6
100	150	38,9
200	75	24,0
250	63	2,9
325	45	2,8
>325	<45	2,8

* Percentuais em massa referente a média de três ensaios.

3.1.4. Característica mineralógica da cinza pesada

A cinza pesada utilizada é constituída majoritariamente de duas fases cristalinas: o quartzo (SiO₂ - JCPDS 5-490) e a mulita (3Al₂O₃.2SiO₂ – JCPDS 15-776). Dois óxidos de Ferro

estão presentes também na cinza pesada em elevado percentual (~10%): Magnetita (Fe_3O_4 – JCPDS 19-629) e Hematita (Fe_2O_3 – JCPDS 13-534). A Figura 15 mostra o difratograma obtido.

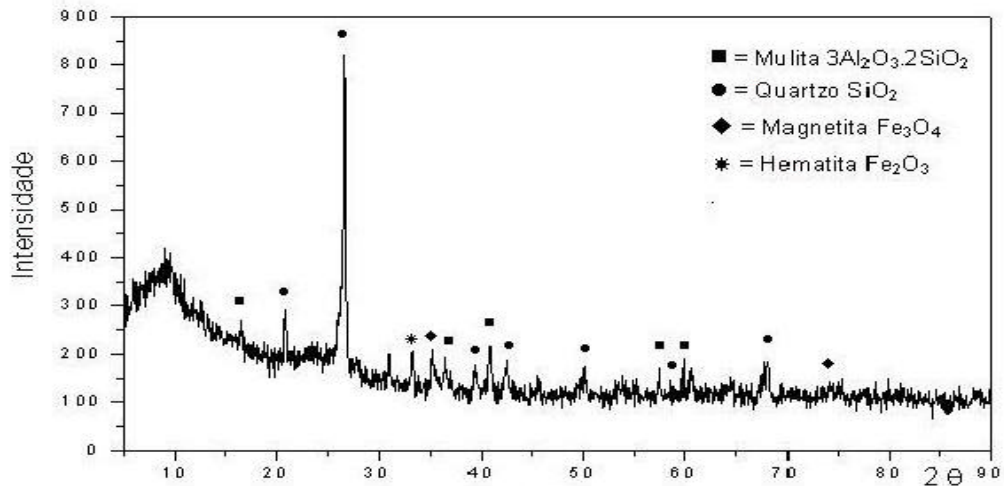
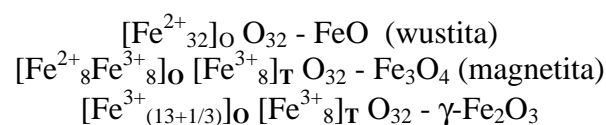


Figura 15 - Difratograma de raios x identificando os picos cristalinos do quartzo (SiO_2), , da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), , da Magnetita (Fe_3O_4), \blacklozenge , e Hematita, \star , na cinza pesada.

3.1.5. Desferrificação da cinza pesada

Segundo AMOROS (1994), a tendência termodinâmica da evolução dos óxidos de Ferro em vidros é diminuir sua energia livre através de reações químicas redox, as quais podem modificar o meio e desqualificar o produto. Os quatro óxidos de Fe mais importantes são o FeO (wustita), Fe_3O_4 (magnetita), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A hematita apresenta a mesma estrutura do corindom (Al_2O_3), enquanto que as estruturas do FeO, Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresentam um empacotamento cúbico compacto, no qual os cátions, ferro II e ferro III ocupam os vazios octaédricos e tetraédricos. As composições destes óxidos podem ser descritas como:



onde os subíndices **O** e **T** indicam os tipos de sítios octaédrico (**O**) e tetraédrico (**T**).

Uma questão preocupante para viabilizar o uso de cinzas para obtenção de vidros é o elevado teor e o estado de oxidação do ferro presente [NEVES (1998b)]. Neste sentido, cinzas pesadas de carvão mineral apresentam desfavoravelmente em sua constituição mais que o dobro de óxidos de ferro, aproximadamente 10%, em relação a cinzas volantes. Entretanto, dependendo do sistema selecionado, da aplicação e da eficiência do controle da atmosfera do forno, podem ser aceitáveis valores elevados de óxido de Ferro em vidros derivados de cinzas (entre 1 à 4%).

A retirada da fase magnetita das cinzas pode ser realizada magneticamente.

Com o objetivo de retirar parte do excesso de Ferro (fração magnética), submeteu-se a cinza pesada a um campo magnético de aproximadamente 1000 Gauss.

A análise química da cinza desferrificada indicou que foram reduzidos 53,8% do total de óxidos de ferro presentes na cinza pesada (aproximadamente 10%).

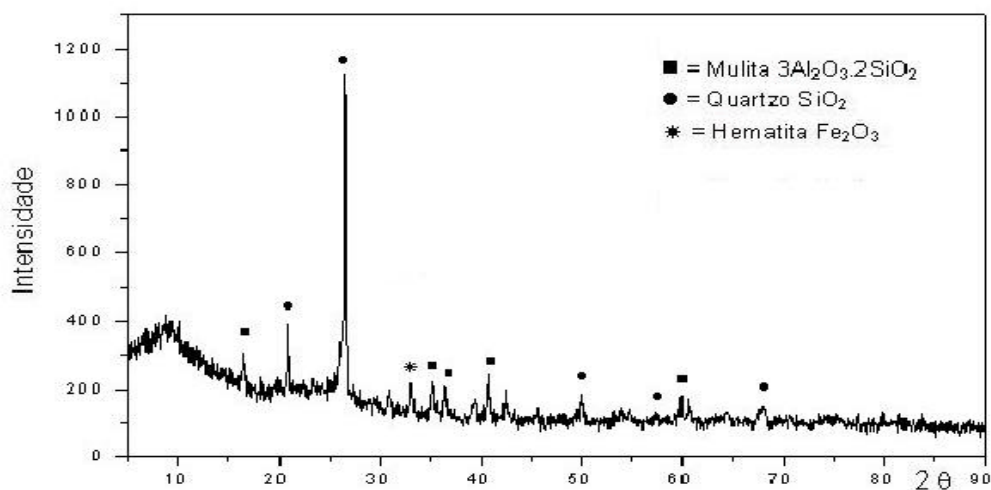


Figura 16 - Difratograma de raios-x identificando os picos cristalinos do quartzo (SiO_2), da mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), e Hematita, *, na cinza pesada desferrificada.

A difração de raios-x da cinza pesada sem a fração magnética está apresentada na Figura 16. Apenas o óxido na forma de Fe_2O_3 (hematita) foi identificado; comparativamente ao revelado pelo DRX da cinza pesada bruta, Figura 15.

3.1.6. Fração magnética retirada da cinza pesada

Foram removidos magneticamente da cinza pesada 5,4% em peso de material. A análise química desta fração expôs que, além do Fe_3O_4 , outros constituintes da cinza, como SiO_2 e Al_2O_3 , também foram extraídos. Adicionalmente, a difração de raios-X do material magnético, retirado da cinza pesada, revelou a presença das fases quartzo (SiO_2), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e magnetita (Fe_3O_4), Figuras 17. As fases quartzo e mulita não possuem propriedade magnética e supostamente foram arrastadas pelo processo de separação.

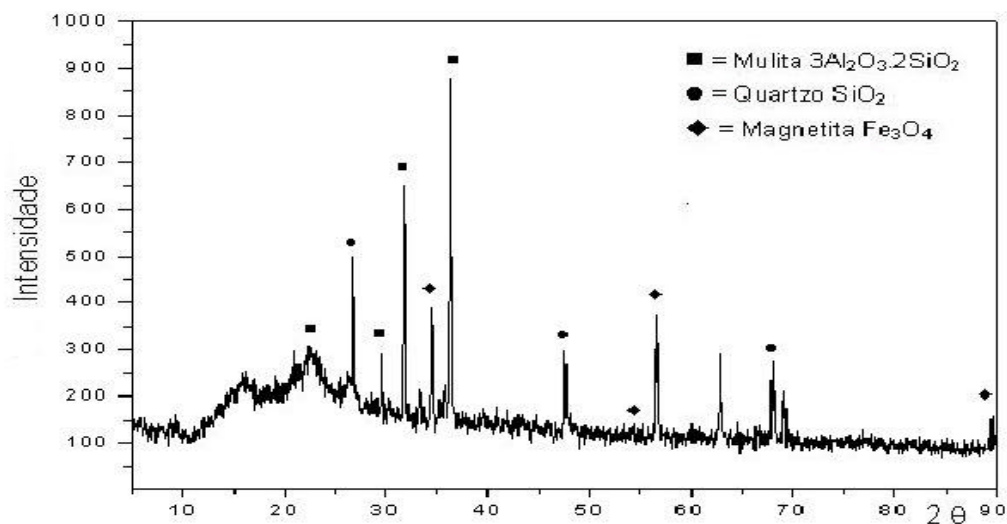


Figura 17 - Difratograma de raios-x identificando os picos cristalinos do quartzo (SiO_2), da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), e da Magnetita (Fe_3O_4), no material magnético retirado da cinza pesada.

3.1.7. Matérias-primas adicionadas à cinza pesada

As matérias-primas adicionadas à cinza pesada foram selecionadas, segundo critérios fundamentais, para formação de uma fase cristalina com propriedades desejadas descritas pela literatura, de NEVES (1997), STRNAD (1986), LEVIN (1974), FERNÁNDEZ NAVARRO (1985), RENAU (1994), JOHNSEN (2002), tendo como base diagramas ternários do tipo $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{X}$, onde “X” é o terceiro componente do ternário, que é dependente do tipo de aditivo

utilizado. Para efeito de interpretação estequiométrica se considerou apenas os três óxidos principais correspondentes aos do ternário selecionado ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$), e equivalentes também aos de maiores teores na mistura (desconsiderando todos os demais).

Rutilo comercial foi incorporado a mistura principal com a função específica de agir como agente nucleante [HE (1998)].

As matérias-primas adicionadas à cinza pesada estão especificadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição nominal, em óxidos, da Volastonita e Rutilo comercial.

Compostos	Volastonita	Rutilo
SiO_2	56,07	0,83
Al_2O_3	0,71	ND
Fe_2O_3	0,18	0,49
CaO	40,87	ND
Na_2O	0,19	0,02
K_2O	0,13	0,02
MnO	0,01	ND
TiO_2	0,01	95,4
MgO	0,56	ND
P_2O_5	0,02	0,04
V_2O_5	ND	0,42
ZrO_2	ND	1,33
Perda ao Fogo	1,27	0,09

* Percentuais em peso.

** Não Determinado.

A granulometria das matérias-primas utilizadas como aditivos adicionados à cinza pesada foi efetuada pela mesma técnica de peneiramento citada anteriormente e estão apresentadas nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Distribuição granulométrica da Volastonita adicionada a cinza pesada.

Mesh	μm	Volastonita (%)*
65	> 212	0.0
100	150	45.0
200	75	26.0
250	63	19.2
270	53	2.4
325	>45	4.2
325	<45	3.2

* Percentuais em massa referente análise granulométrica típica⁵.

Tabela 9 - Distribuição granulométrica do Rutilo adicionado a cinza pesada.

Mesh	μm	Rutilo (%)*
<40	>420	0
50	297	4,6
70	210	34,2
100	149	41,2
140	105	19,0
200	74	1,0
>270	<53	0

* Percentuais em peso referente análise granulométrica Típica⁶.

3.2. Cálculos estequiométricos da composição estudada

É comum que as tentativas para utilização de resíduos para produção de vidros e vitrocerâmicos apresentem dificuldades na reprodutibilidade dos resultados obtidos. A mudança de lotes do material é acompanhada por variações da composição química e mineralógica [NEVES (1997)]. Na continuidade das pesquisas, KNISS (2001) propõe uma metodologia que, fundamentalmente, possibilita gerar históricos que viabilizam os estudos dinâmicos de resíduos, com o objetivo de entender a interação dos vários elementos e estabelecer situações de contorno

⁵ Resultado fornecido pelo CTC.

⁶ Resultado fornecido pela INB – Indústrias Nucleares do Brasil.

que evitem desvios do desejado. Neste caso, em particular, a matéria-prima base utilizada é o rejeito cinza pesada de carvão mineral. Prevendo o sucesso da possibilidade de fusão (da mistura de elevados percentuais de cinzas com outros minerais), são propostos, e posteriormente testados experimentalmente, cálculos estequiométricos baseados apenas na análise química das matérias-primas de partida.

3.2.1 Primeiras equações para aplicação da Metodologia de Correção de Subprodutos (MCS)

Este subitem descreve os passos algébricos básicos utilizados para avaliar, direcionar e prever a fase cristalina principal para uma posterior conversão do vidro obtido em vitrocerâmico. Desta forma, é possível metodologicamente antecipar composições e estudar possíveis desvios do idealizado e de propriedades.

I – Subprodutos

a) Subproduto Padrão (Sp)

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

Número de Variáveis = 11

Percentual de Perda ao Fogo Sp = PF_X

Onde: A, B, C, \dots , representam respectivamente os percentuais dos distintos óxidos da composição química de um resíduo hipotético.

b) 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 Sc = PF_Y

II - Correção da Perda ao fogo para Cada Componente

Para o Subproduto Padrão, por exemplo, o componente A:

$$PFX' = \frac{PFX \cdot A}{100} \quad (10)$$

$$PFX' + A = A_I \quad (11)$$

Onde: PFX' = Fator de Correção perda ao Fogo Sp

A = Percentual do componente A

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

Sendo que:

$$\sum_{L_1}^{A_1} PFC = 100\% \quad (12)$$

Para um caso futuro, é possível corrigir outros lotes de cinza aplicando-se as equações 10 e 12 nos componentes do subproduto submetido a correção, onde tem-se para Sc:

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

Então, para o subproduto com a composição corrigida, PFC*, considera-se os óxidos A₁*, B₁* e C₁* como sendo os componentes majoritários a corrigir, sendo que:

$$\sum_{L_1}^{A_1^*} PFC^* = 100\% \quad (13)$$

*Variáveis Significativas: A₁ = A₁**

*B₁ = B₁**

*C₁ = C₁**

Ao se igualar os percentuais destas variáveis significativas poderão ocorrer modificações nos demais percentuais. Posteriormente eles também deverão ser corrigidos ou diluídos. No primeiro caso, se considera um fator de conversão D , como a diferença entre os percentuais dos componentes a serem corrigidos.

Então:

$$A_{1c}^* = DA + A_I \quad (14)$$

$$B_{1c}^* = DB + B_I \quad (15)$$

$$C_{1c}^* = DC + C_I \quad (16)$$

Onde: D = fator de Conversão (+) acréscimo

(-) decréscimo

Sendo que:

$$\sum_{L_1}^{D_1^*} PFC^* + A_{1c}^* + B_{1c}^* + C_{1c}^* = b\% \quad (17)$$

Para cada componente que não foi corrigido, como por exemplo D_I^* :

$$D_{1c}^* = \frac{100 \cdot \% D_I^*}{b\%} \quad (18)$$

Onde: D_{1c}^* = % corrigido de D_I^*

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

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

3.2.2. Quantificação de fases a partir de um diagrama ternário

A composição de uma mistura para a produção de um vidro (proporções adequadas das matérias-primas de partida) pode ser estabelecida com o auxílio de diagramas de fases, Figura 18. Dependendo da quantidade de componentes e da “disponibilidade de mapas”, pode-se utilizar desde simples diagramas monofásicos, binários, ternários e até mesmo quaternários. É importante salientar que o estudo de diagramas de fase com mais de três componentes é muito

complexo, já que o instrumento (papel) limita-se a duas dimensões e o raciocínio humano se limita a três.

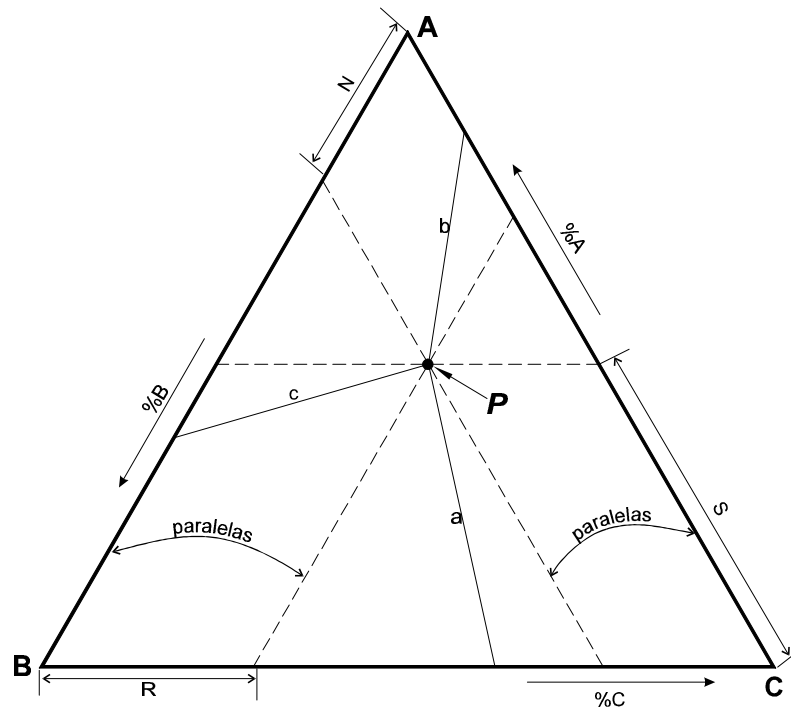


Figura 18 - Cálculo das percentagens no diagrama ternário, para um ponto **P**.

As linhas “a”, “b” e “c”, 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** (preferencialmente próximo a um ponto eutético), mostrado no diagrama, podemos calcular os percentuais de cada componente, pelas equações que seguem abaixo (regra da alavanca):

$$%A = \frac{S}{AC} \quad \%B = \frac{N}{AB} \quad \%C = \frac{R}{BC} \quad (19)$$

$$AC = AB = BC = 1 \quad (20)$$

$$%A + \%B + \%C = 100\% \quad (21)$$

$$X_A + X_B + X_C = 1 \quad (22)$$

No caso de subprodutos industriais e minerais, a consideração apenas dos componentes majoritários é acompanhada da incerteza decorrente desta simplificação. A elevada quantidade de óxidos, na sua maioria com baixos teores (quando comparados com os componentes majoritários), encontram-se “dissolvidos” em “A”, “B” e “C” e podem induzir o sistema a regiões do diagrama ternário não esperadas. Outro fator importante é a interação da massa vítrea com o cadinho utilizado para fusão, pois o mesmo pode causar o mesmo efeito.

3.2.3 Determinação do ponto teórico (Subproduto Padrão)

O ponto teórico trata de estimar a estequiometria e assim indicar a região, no diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, da provável fase cristalina principal.

Os percentuais dos óxidos das Tabela 4 e 7 foram respectivamente corrigidos aplicando as equações 10 e 11 descrito em 3.2.1., Tabela 10.

Tabela 10 - Composição Química dos materiais utilizados para produção do vidro de partida descontado a perda ao fogo.

Óxidos*	Cinza Pesada	Volastonita	Rutilo
SiO_2	58,48	56,78	0,83
Al_2O_3	24,56	0,72	-
Fe_2O_3	10,72	0,18	0,49
CaO	1,67	41,39	-
Na_2O	0,19	0,19	0,02
K_2O	2,58	0,13	0,02
MnO	0,03	0,01	-
TiO_2	1,15	0,01	95,40
MgO	0,56	0,57	-
P_2O_5	0,06	0,02	0,04
Perda ao fogo	0,00	0,00	-

* % em peso.

Para efeito de visualização são considerados, primeiramente, apenas os óxidos majoritários (SiO_2 , Al_2O_3 e CaO) e agrupados todos os demais óxidos, “percentual bruto de impurezas”, para cada material, Tabela 11.

Tabela 11 - Composição química provável de um vidro derivado de 70% cinza + 30% Volastonita considerando o percentual de “outros” óxidos presentes.

Óxidos*	Cinza Pesada	Volastonita
SiO ₂	58,48	56,78
Al ₂ O ₃	24,56	0,72
CaO	1,67	41,39
Outros	15,29	1,11

* % em peso.

Desprezando os percentuais de “impurezas” provoca-se a elevação, na mesma proporção, dos valores dos óxidos majoritários referentes ao diagrama ternário desejado, SiO₂-Al₂O₃-CaO, Tabela 12.

Tabela 12 - Composição química provável considerando apenas os óxidos majoritários SiO₂, Al₂O₃ e CaO da composição de cinza e volastonita.

Óxidos*	Cinza Pesada	Volastonita
SiO ₂	69,04	57,42
Al ₂ O ₃	28,99	0,73
CaO	1,97	41,85

* % em peso.

Na Tabela 13 são considerados os percentuais referentes a participação de cada material na mistura (70% para cinza e 30% para volastonita).

Tabela 13 - Consideração respectiva para cada material (cinza e volastonita), de 70% e 30% da composição de seus óxidos descritos na Tabela 12.

Óxidos*	Cinza Pesada	Wolastonita
SiO ₂	48,33	17,23
Al ₂ O ₃	20,29	0,22
CaO	1,38	12,55

* % em peso.

O prognóstico teórico simplificado da composição química de um provável vidro originado da mistura de 70% cinza + 30% Volastonita é apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Composição química provável de um vidro derivado de 70% cinza + 30% Volastonita considerando apenas os óxidos majoritários SiO_2 , Al_2O_3 e CaO .

Óxidos	Vidro teórico [%]
SiO_2	65,56
Al_2O_3	20,51
CaO	13,93

Aplicando os valores da Tabela 14 para o diagrama ternário SiO_2 - Al_2O_3 - CaO tem-se um ponto teórico derivado apenas das composições químicas da cinza pesada e volastonita, Figura 19. A previsão é da obtenção, a partir do vidro, da fase majoritária Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

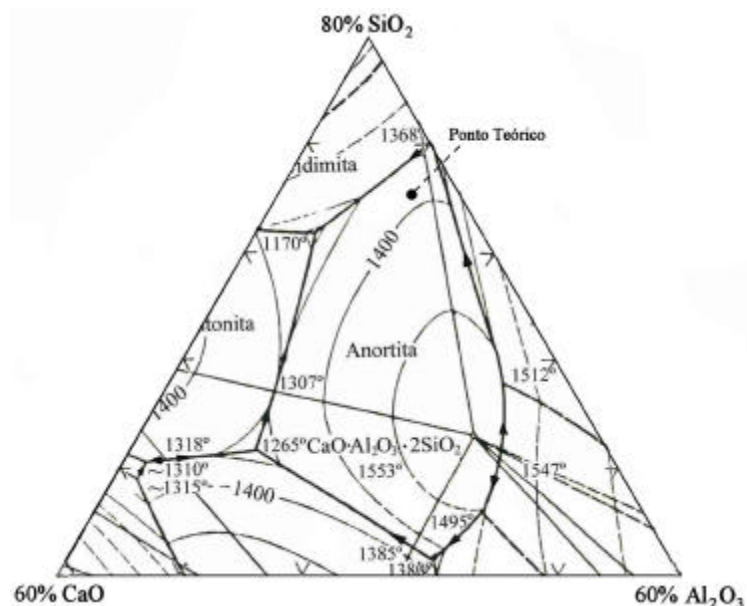


Figura 19 – Ponto teórico estimado na região da Anortita, diagrama ternário SiO_2 - Al_2O_3 - CaO , considerando uma mistura de 70% Cinza Pesada com 30% Volastonita.

3.3. Sequência de obtenção e pré-estudo dos vidros e vitrocerâmicos

3.3.1. Obtenção dos vidros

As frações das matérias-primas foram pesadas em balança de precisão (quatro dígitos significativos) e homogeneizadas em misturadores. A mistura foi realizada a seco com 100 gramas de material em tempos de aproximadamente 10 min.

Os vidros foram obtidos pela fusão das matérias-primas [(70% de cinza pesada + 30% Volastonita) + Rutilo Comercial em percentuais crescentes entre 0 à 12] (em peso). Todas as formulações foram fundidas em fornos elétricos a 1550°C, por uma hora e meia, em cadinho de alumina ou alumina sílica. As velocidades de aquecimento foram de 10°C/min.. Os vidros resultantes foram vazados em placa de aço inox e prensados com chapa do mesmo material.

As formulações de partida para produção dos vidros e seus códigos respectivos estão descritas na Tabela 15.

Tabela 15 - Formulações da cinza pesada aditivada com matérias-primas minerais.

Formulação	Vidros
70% Cinza Pesada + 30% Volastonita	VT0
(70% Cinza Pesada + 30% Volastonita) + 2% TiO ₂ *	VT2
(70% Cinza Pesada + 30% Volastonita) + 4% TiO ₂ *	VT4
(70% Cinza Pesada + 30% Volastonita) + 6% TiO ₂ *	VT6
(70% Cinza Pesada + 30% Volastonita) + 8% TiO ₂ *	VT8
(70% Cinza Pesada + 30% Volastonita) + 9% TiO ₂ *	VT9
(70% Cinza Pesada + 30% Volastonita) + 10% TiO ₂ *	VT10
(70% Cinza Pesada + 30% Volastonita) + 12% TiO ₂ *	VT12

* Adicionado na forma de Rutilo Comercial.

3.3.2. Determinação das Temperaturas de Transição Vítreas e Cristalização

As temperaturas de transição vítrea (T_g) foram obtidas em Dilatômetro à velocidade de aquecimento de 5°C/min e estão representadas genericamente na Figura 20.

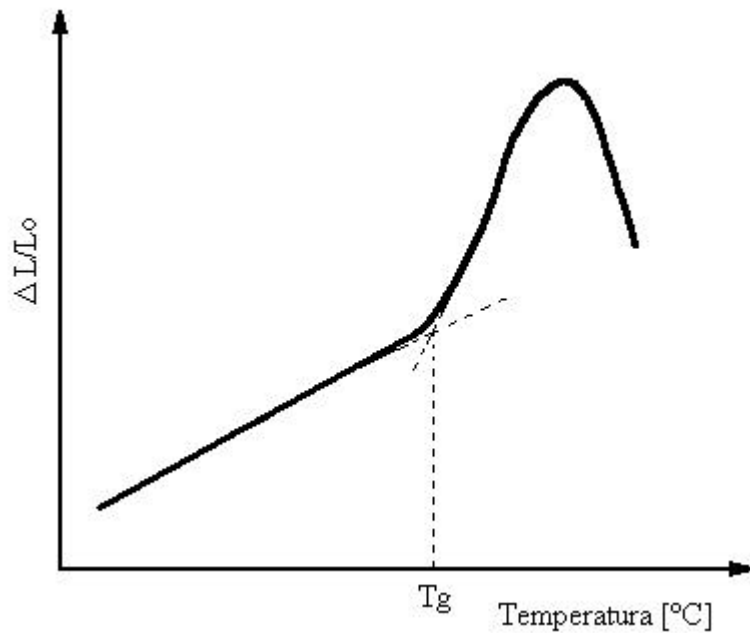


Figura 20 – Representação de um ensaio dilatométrico de um vidro hipotético identificando a temperatura de transição vítrea, T_g .

As temperaturas de cristalização (T_c) foram estudadas por DTA à velocidade de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, e $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e um termograma padrão esta representado esquematicamente na Figura 21.

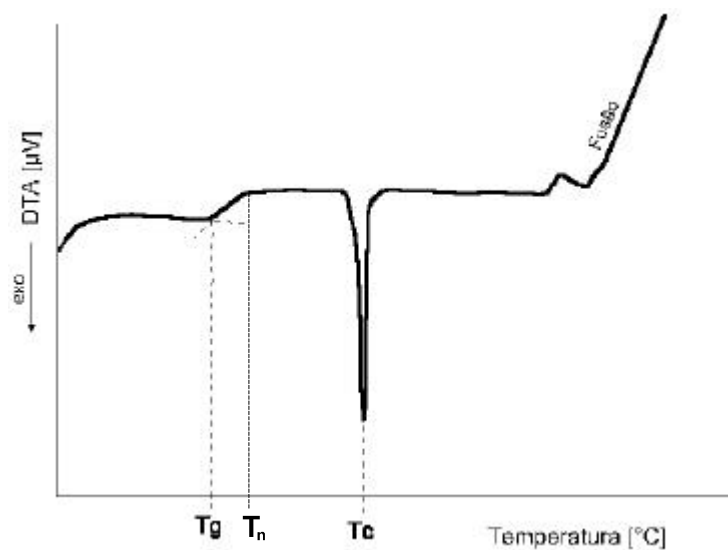


Figura 21 - Análise térmica diferencial, identificando a temperatura de cristalização de um vidro hipotético.

3.3.3. Avaliação da tendência de nucleação

Foram utilizados corpos de provas dos vidros, indicados na Tabela 15, tratados termicamente durante os ensaios de DTA (velocidade de aquecimento de 5°C/min. até 1215°C com resfriamento ao forno), para um pré-estudo das tendências de cristalização (superficial ou volumétrica). Os tipos de cristalização desenvolvidos pelos vidros VT's foram verificados por microscopia eletrônica de varredura, ou seja, observou-se a transição da predominância da cristalização superficial para volumétrica.

3.4. Técnica para interpretação dos fenômenos de nucleação utilizando a análise térmica diferencial

Segundo MAROTTA (1981), a análise térmica diferencial (DTA) permite investigações de propriedades simples sobre uma ampla faixa de temperaturas, sendo extensamente aplicada ao estudo da cristalização. Duas outras técnicas muito utilizadas são o método clássico e o método DRX. O primeiro consiste em submeter a massa vítrea a tratamentos térmicos seguidos de observações em microscópio (MO e ou MEV), possibilitando uma análise visual da forma, distribuição e tamanho dos cristais. O segundo baseia-se no estudo dos picos cristalinos dos difratogramas das amostras.

O método DTA permite avaliar a eficiência do tratamento térmico de nucleação pela variação dos picos de cristalização da amostra temperada em relação à amostra previamente nucleada. Este procedimento permite estimar a temperatura de máxima taxa de nucleação (T_n), e a cinética de nucleação, ou seja, a frequência de núcleos no tempo (t_n).

As seguintes vantagens são atribuídas ao método sobre as outras técnicas correntemente em uso:

- i) as medidas são rápidas e facilmente realizáveis;
- ii) somente uma pequena quantidade de vidro (amostra), é necessária;
- iii) todos os tratamentos térmicos podem ser efetuados utilizando-se somente o forno do DTA.

Esse 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.

Sabendo que a devitrificação não-isotérmica de vidros é o resultado dos processos de nucleação e crescimento cristalino, MATUSITA & TASHIRO (1973) estabeleceram que o número de núcleos por unidade de volume, N , é dado pela soma: (a) dos núcleos da superfície, N_S ; (b) dos núcleos no volume formados no ensaio de DTA, N_B e (c) dos núcleos no volume formados durante o tratamento térmico prévio de nucleação, N_H :

$$N = N_S + N_B + N_H \quad (23)$$

onde N_S e N_B são, respectivamente, proporcionais à superfície específica da amostra e da recíproca velocidade de aquecimento β . N_H está relacionado com o tempo do tratamento térmico de nucleação, t_n , por:

$$N_H = I(t_n)^b \quad (24)$$

onde b é a constante relacionada ao mecanismo de nucleação. A velocidade constante, I , para a nucleação em um líquido superesfriado pode ser expressa como uma função da temperatura absoluta, T , equação 4.

A equação 4 indica que a taxa de nucleação deve ser muito sensível para variações na temperatura, visto que depende exponencialmente de uma quantidade ΔG_{max} , a qual varia rapidamente com a temperatura.

Quando a cristalização ocorre, o calor de cristalização é liberado e um pico exotérmico aparece nas curvas de DTA.

Se os ensaios, realizados no DTA, são conduzidos a uma mesma velocidade de aquecimento (β =constante, N_H =constante), em amostras de mesma superfície específica (N_S =constante), o número total de núcleos por unidade de volume é a soma de um número de núcleos constantes, N_0 , e de um número de núcleos N_H dependente do tempo e temperatura de tratamento térmico (para uma amostra temperada $N_H=0$).

$$N = N_0 + N_H \quad (25)$$

Conforme MAROTTA (1981), assumindo que $N_0 \ll N_H$, para uma baixa superfície específica relativa ao volume da amostra e para uma alta taxa de aquecimento (20°C/min), a

diferença entre a temperatura do pico de cristalização, T_p' , da amostra temperada e o valor de T_p , para amostra previamente nucleada pode ser expressa como uma função do número de núcleos, N_H , formados durante o tratamento térmico:

$$T_p' - T_p = c_3 \ln N_H + c_4 \quad (26)$$

onde c_3 e c_4 são constantes.

3.4.1. *Tratamentos térmicos de nucleação*

Um forno tubular de 5 cm de diâmetro interno e 20 cm de comprimento foi utilizado para os tratamentos térmicos de nucleação. Suas extremidades foram fechadas e uma placa refratária foi colocada horizontalmente próxima ao termopar da amostra para fins de sustentação.

As amostras foram conduzidas ao forno diretamente as suas respectivas temperaturas de nucleação. Os tempos de permanência nos patamares de nucleação variaram de 5 min. a 30 min., sendo submetidas a resfriamento ao ar.

As temperaturas de nucleação foram estipuladas a partir da determinação previa da temperatura de transição vítrea (T_g), descrita em 3.3.2.

3.4.2. *Determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação*

Se as amostras forem previamente preparadas para os mesmos tempos ($t_n = \text{constante}$), em temperaturas de nucleação diferentes (N_H variando para cada amostra), ou seja, a curva de taxa de nucleação é obtida por $T_p' - T_p$ versus as temperaturas de tratamento térmico.

As amostras temperadas e previamente nucleadas por 15 min. em diferentes temperaturas, a partir de T_g , foram ensaiadas no DTA à taxa de aquecimento de 5 °C/min. O valor de 15 min. foi determinado experimentalmente.

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 obtidos conforme Figura 22.

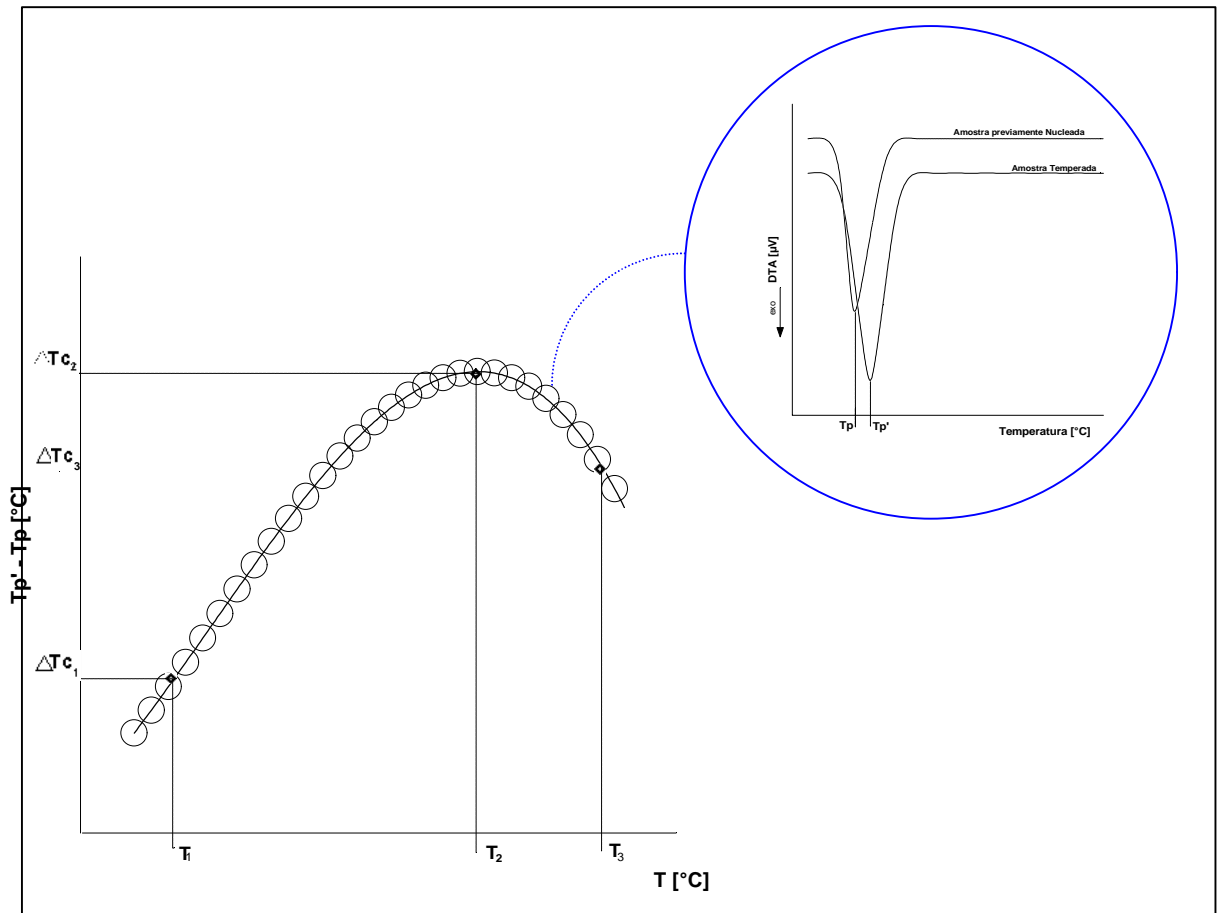


Figura 22 - Curva para identificação da temperatura de máxima taxa de nucleação como função de $T_p' - T_p$ (diferenças de pico de cristalização) versus temperatura de tratamento térmico prévio de nucleação.

A temperatura de máxima taxa de nucleação é apresentada na Figura 22 (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.

3.4.3. Cinética de nucleação em T_n

Se as amostras são antecipadamente tratadas em tempos diferentes na temperatura de máxima taxa de nucleação ($T = T_n$, $N_H = \text{constante} \times t_n^b$), ou seja, $T_p' - T_p$ versus os tempos de tratamento térmico, obtém-se uma curva de nucleação isotérmica a qual mostra,

qualitativamente, um número de núcleos, cuja magnitude aumenta com a duração do tratamento térmico.

A diferença de $T_p - T_p'$, para cada tempo, permite estimar a curva da cinética de nucleação, ilustrada na Figura 23.

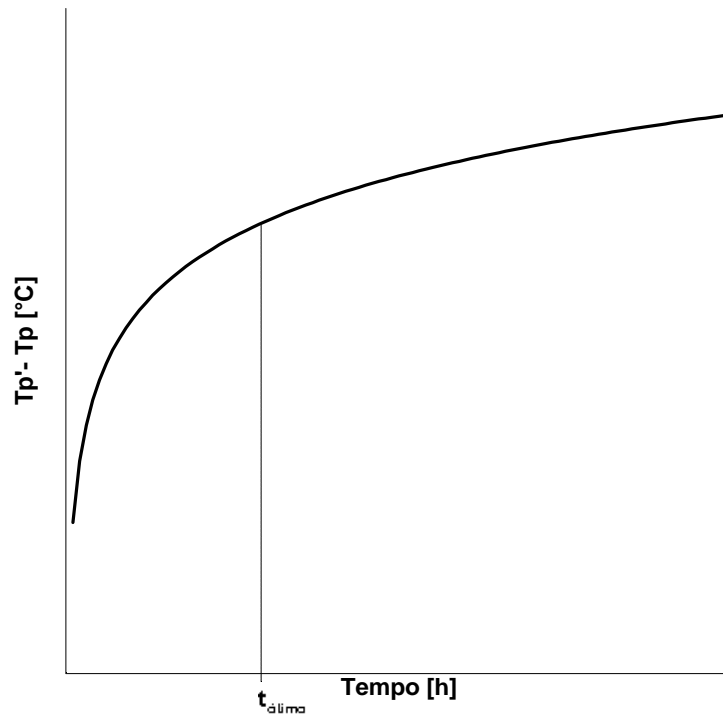


Figura 23 - Curva da cinética de nucleação, indicando o tempo ótimo, para amostras nucleadas a temperaturas de máxima taxa de nucleação.

O tempo ótimo (t_o) é determinado como sendo o tempo de tratamento térmico máximo na T_n , que indica “baixa taxa de formação de núcleos” comparativamente aos pontos anteriores e superiores da função exponencial experimental.

3.5. Ciclo térmico para crescimento cristalino

O mesmo forno descrito em 3.4.1 foi utilizado para os tratamentos térmicos.

Amostras de vidro foram nucleadas na T_n pelo tempo ótimo, t_o .

A temperatura do patamar de cristalização (1130°C) segue a temperatura do pico de cristalização do vidro temperado VT10, identificada pelo ensaio de DTA (taxa de aquecimento

de 5°C/min.) e o tempo de permanência nesta (20 min.) foi definido através de testes da variação do tempo de tratamento térmico com simultâneas verificações dos resultados por DRX.

3.6. Preparação de amostras

3.6.1. Corpos de prova para DTA

A peça de vidro foi embutida em cera de abelha e cortada em disco adiamantado. Pequenas amostras foram obtidas, aproximadamente 9 mm³, com tamanho adequado para o porta amostra do DTA (STA NETZSCH, modelo 409 C).

3.6.2. Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As amostras tratadas termicamente foram embutidas em resina e atacadas com solução de HF (Ácido fluorídrico com concentração de 1% em água destilada) pelo tempo de 15 segundos, a fim de revelar os cristais. As amostras para microscopia eletrônica de varredura foram ainda recobertas com uma fina camada de ouro (Equipamento Philips, modelo XL 30 com filamento de tungstênio, acoplado com microsonda EDX).

3.6.3. Amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

As amostras foram moídas em almofariz e pistilo de ágata. Uma suspensão com acetona foi feita no próprio almofariz e as partículas foram depositadas em um porta amostra de cobre, (anel de cobre tendo ao centro uma tela do mesmo material recoberta com uma camada de carbono), e secadas ao ar (Equipamento Jeol Electron Microscope, modelo JEOL - 2010, 200 kV).

3.6.4. *Preparação de amostras para DRX*

Os vidros e vitrocerâmicos foram moídos em almofariz e pistilo de ágata, sendo, posteriormente, peneiradas e separadas as frações com $\varnothing < 45\mu\text{m}$. Posteriormente, foram compactadas em um porta amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação, de modo a minimizar efeitos de orientação preferencial [Equipamento Philips, modelo Xpert, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e 30 mA].

As condições de análise foram normalmente de: passo de $0,05^\circ$, tempo de passo de 1s e intervalo de medida, em 2θ de 5 a 90° .

Para identificação das fases presentes, utilizou-se o banco de dados JCPDS.

3.7. **Ensaio de caracterização e de avaliação do desempenho**

3.7.1. *Viscosidade*

Foram realizadas medidas de viscosidade de amostras dos vidros VT's em um viscosímetro EDOS (desenvolvido no Instituto de Química dos Silicatos da Academia Russa de Ciências), que determina viscosidades da ordem de 10^7 a 10^{14} Pa.s. Para cada tipo de amostras foram realizadas 4 medidas, sendo uma para cada temperatura. As amostras com dimensões de aproximadamente $15 \times 15 \times 10$ mm foram previamente polidas, de modo a ficarem paralelas.

Os valores de viscosidade determinados foram representados num gráfico de $\log \eta$ em função da temperatura e os dados foram aproximados por uma curva Vogel-Fulcher-Tamman, que segue uma equação do tipo $\log \eta = A + B/(T-T_0)$ onde A, B e T_0 são parâmetros determinados empiricamente para cada tipo de vidro, NEVES (1998b) e MAGRINI (1979).

3.7.2. Expansão Térmica Linear

As amostras, em média, foram preparadas com as dimensões de 1,5cm e ensaiadas em um dilatômetro (Equipamento BP, modelo RB 300), com taxa de aquecimento de 5°C/min, até suas respectivas temperaturas de amolecimento.

A amostra vitrocerâmica, VT10, foi submetida a tratamentos térmicos de nucleação, na T_n pelo tempo t_0 e, posteriormente, cristalizada conforme descrito em 3.5.

3.7.3. Estimativa do grau de cristalinidade – Método de Ruland

RULAND (1961) desenvolveu um método para estimar a cristalinidade em materiais orgânicos poliméricos e VONK (1973) automatizou o método de Ruland, pois considerou que este possuía a melhor fundamentação teórica para a determinação da cristalinidade. VONK e FAGHERAZZU (1983) adaptaram o método de Ruland para vitrocerâmicos. DONEDA (2000), estudando métodos para utilizar na “Quantificação de Fases por Difração de Raios-X” considerou que os valores das frações cristalinas (X_{CS}), obtidas pelo método de Ruland, mostraram-se superiores aos propostos por outros métodos. Isso foi atribuído ao fato de que o método de Ruland engloba dois fatores: a cristalinidade propriamente dita e a desordem da fase cristalina. Quanto mais cristalina a amostra, menor a tendência à desordem. Subtraindo a “área vítrea” da “área total” é possível estimar a “área cristalina”, ou seja, estimar o volume cristalizado em um vidro, Figura 24. O software MICROCAL ORIGIN foi utilizado para calcular as áreas. A área vítrea foi obtida a partir da linha base do background.

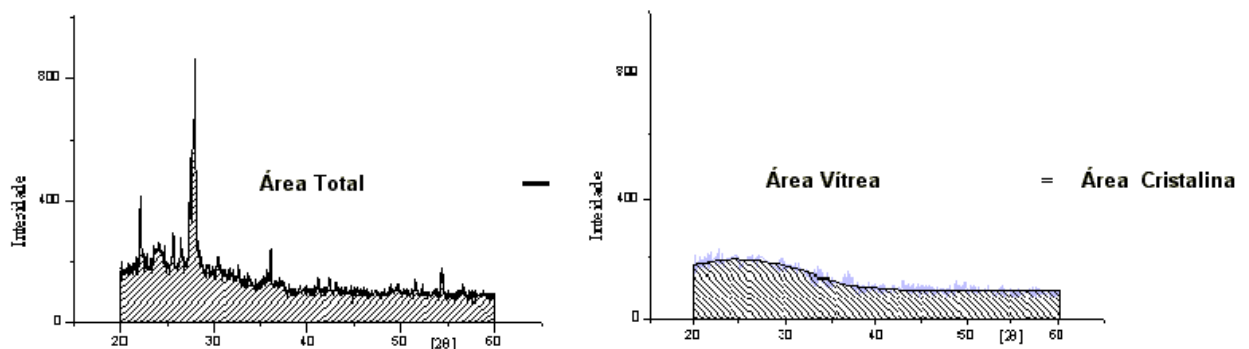


Figura 24 – Ilustração da determinação do grau de cristalinidade, baseado no Método de Ruland, através de ensaios de DRX.

3.7.4. Análise de Ataque Químico

O material vitrocerâmico foi submetido ao ataque químico em meios ácido (10% H₂SO₄, HNO₃ conc., 10% HNO₃, HCl conc. e 10% HCl), básico (NaOH conc., NaOH 5% e H₂O destilada) e salino (Na₂CO₃ 10%). Foram considerados os procedimentos descritos por STRNAD (1986) para o sistema SiO₂ - Al₂O₃ - CaO. Para a realização dos ensaios, preparou-se corpos de prova de aproximadamente 3 mm³. As amostras foram lavadas com acetona, secas em estufa a 110°C até o peso constante. Após os ataques, nas respectivas soluções, as amostras foram lavadas com água e secas novamente a 110°C até o peso constante. 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.

3.7.5. Resistência à Flexão

A resistência mecânica à flexão foi avaliada por testes de flexão em 3 pontos, Figura 25, utilizando uma máquina de ensaios universal (MTS – modelo 661.21B-03).

O módulo de ruptura pode ser definido como a máxima tensão que pode ser aplicada a um corpo até a fratura e, para um corpo de prova retangular, pode ser calculado através da equação 27:

$$\text{Tensão de Ruptura à Flexão} = MOR = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (27)$$

onde F é a força aplicada (Kgf); b é a largura do corpo de prova; h é a altura do corpo de prova (cm) e l é a distância entre dois apoios (cm), Figura 25.

Três medidas foram efetuadas para o vitrocerâmico VT10.

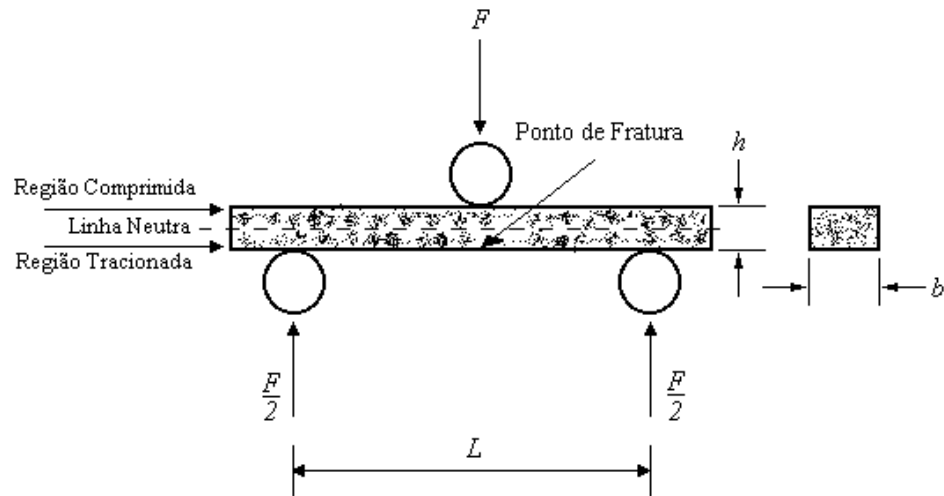


Figura 25 – Teste de resistência à flexão de um corpo de prova por três pontos.

3.7.6. Difusividade Térmica

A difusividade térmica do material vitrocerâmico VT10 foi determinada através do Método do Flash de Laser, Figura 26. Amostras no formato de pastilhas circulares de 0,8 cm de diâmetro e 0,3 cm de espessura foram preparadas. O corpo de prova foi isolado termicamente e um pulso luminoso de curta duração e alta intensidade foi aplicado em uma de suas faces. Um registro de temperatura resultante foi obtido na face oposta através de um termopar, ou seja, a difusividade térmica foi computada a partir da espessura da amostra e do tempo requerido para o aumento da temperatura na face oposta atingir um dado percentual de seu valor máximo.

O método permite medir materiais cujas difusividades térmicas variam de $0,001$ a $10 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ (uma faixa de 10^4) dentro de um intervalo de temperatura de -193°C a 2227°C . Contudo, neste trabalho foram realizadas somente medidas a temperatura ambiente ($24,4^\circ\text{C}$).

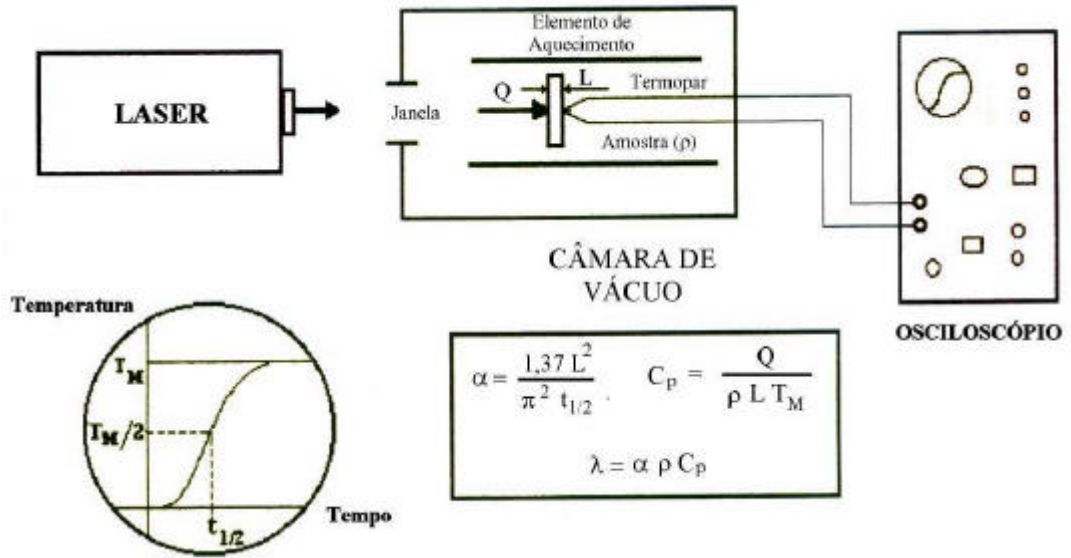


Figura 26 – Princípio do Método do Flash de Laser para medição de propriedades térmicas de materiais: α = difusividade térmica, λ = condutividade térmica e C_p = calor específico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Primeira Parte – Obtenção dos Vidros

A mistura base (70% cinza pesada + 30% Volastonita), VT0, e as demais formulações (mistura base + percentuais crescentes de Rutilo comercial), VT2, VT4, VT6, VT8, VT9, VT10 e VT12, fundiram resultando aparentemente vidros (já que inicialmente se baseiam em observações visuais). Todas as massas vítreas aparentes permaneceram a 1550°C por 1 hora e meia.

Os vidros apresentaram viscosidades suficientes (semelhante a do mel a 25°C, 1 atm.) para serem vertidos do cadinho.

Verificou-se visualmente que suas colorações, após têmpera, foram de vidros pretos brilhantes, que apesar da cinza de partida apresentar outros óxidos que intensificam a coloração dos vidros derivados, destacam-se as contribuições dos óxidos de ferro presentes segundo [NEVES (1998a)].

Mesmo com a retirada de aproximadamente 50% do óxido de ferro total das cinzas, na forma de magnetita (via magnético a seco, descrito em 3.1.5), a cor negra do vidro base permaneceu intensa (VT0).

A difratometria de raios-x dos vidros, Figura 27, indica a ausência de uma distância organizacional de células unitárias que caracterizem a presença de cristais.

Adicionalmente, alguns vidros foram aleatoriamente selecionados para estudos (VT0, VT4, VT6, VT8 e VT10), por EDS e difração em MET. Estes vidros apresentaram sinais de boa homogeneidade química e ausência de um espectro de difração de elétrons que indicasse ordem cristalina.

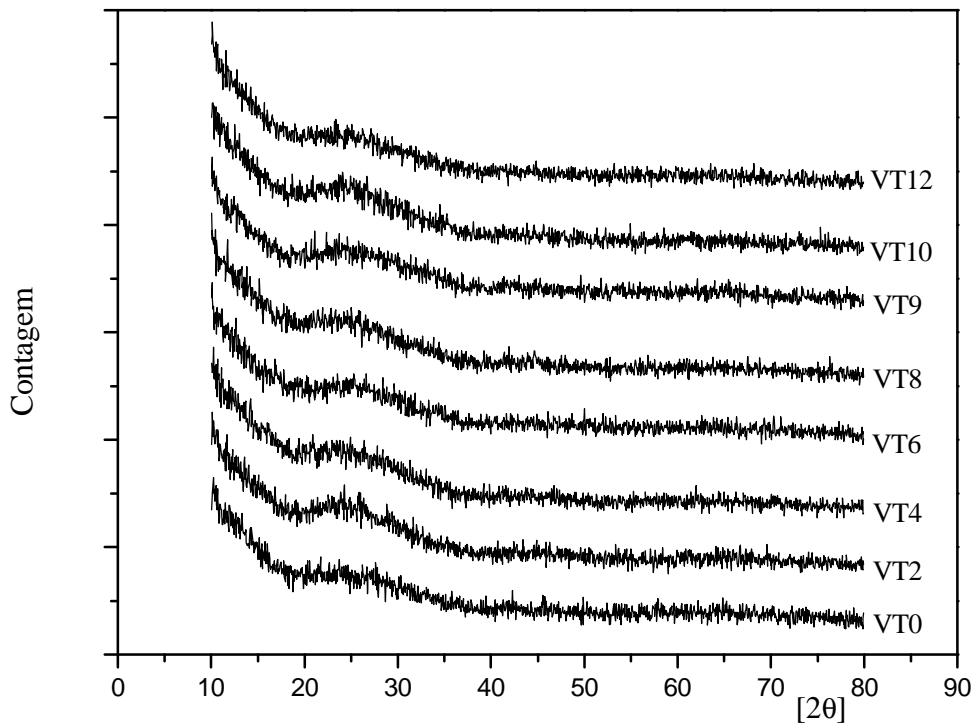


Figura 27 - Difratoograma de raio-x dos vidros VT's.

4.2. Caracterização dos Vidros

4.2.1. Análise Química

O registro da composição química de um vidro é a essência para a garantia de sua reprodutibilidade.

A composição nominal, em óxidos, de todos os vidros VT's são apresentados na Tabela 16. É possível observar, com auxílio da citada tabela, que os elementos majoritários dos vidros VT's são: Si_2O , Al_2O_3 e CaO (em ordem decrescente de participação em peso no vidro).

O óxido de ferro total (representado como Fe_2O_3) constitui o “quarto óxido” em peso no vidro, com uma média geral de aproximadamente 3%, de acordo com a Tabela 16. Este valor corresponde a um conteúdo de óxido de ferro inferior ao esperado no vidro base (3,5% de Fe_2O_3 ; VT0), ou seja, 70% da metade do conteúdo de ferro da cinza pesada bruta, Tabela 4.

O conteúdo de TiO_2 nos vidros VT's, apresentado na Tabela 16, apresenta também um desvio do esperado. A medida que se elevou o conteúdo de rutilo na mistura de partida, se observou um decréscimo do valor de TiO_2 nos vidros.

Nestes dois casos, os valores de Fe_2O_3 e TiO_2 nos vidros VT's, hipoteticamente podem ser explicados pela variação da composição química da cinza pesada bruta em função de sua desferrificação, pois a cinza desferrificada (ver 3.1.5) que foi utilizada para compor a mistura de partida, ou por uma possível interação destes elementos, isoladamente ou combinados, com o refratário dos cadinhos utilizados na fusão.

Tabela 16 – Análise Química, por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, apresentando a composição nominal em óxidos dos Vidros VT's.

Óxidos*	VT0	VT2	VT4	VT6	VT8	VT9	VT10	VT12
Si_2O	57,66	55,38	53,76	54,28	53,71	50,76	50,00	47,19
Al_2O_3	20,25	20,89	22,00	19,73	18,91	21,55	22,26	21,82
Fe_2O_3	3,09	2,97	2,83	2,79	2,49	2,77	2,74	3,82
CaO	15,58	14,57	14,65	14,35	14,30	13,41	12,84	12,84
Na_2O	0,01	1,12	0,10	0,03	0,01	0,02	0,03	0,01
K_2O	1,75	1,73	1,62	1,66	1,65	1,58	1,60	1,50
MnO	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
TiO_2	0,84	2,49	4,15	6,31	8,05	8,99	9,64	11,91
MgO	0,64	0,63	0,65	0,57	0,58	0,57	0,54	0,55
P_2O_5	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04
ZrO_2	0,10	0,13	0,16	0,19	0,02	0,26	0,27	0,27
Cr_2O_3	0,02	0,02	0,02	0,02	0,23	0,03	0,03	0,03

* % em peso.

Considerando para base 100% apenas os 3 óxidos majoritários da Tabela 16 (ver 3.2.1), se estima na Tabela 17 os percentuais de Si_2O , Al_2O_3 e CaO , desconsiderando a existência no vidro de quaisquer outros elementos. Esta idealização avalia, inicialmente, apenas as reações entre estes óxidos principais e cria base para se estudar possíveis desvios.

Tabela 17 - Composição nominal em óxidos dos Vidros VT's considerando apenas os três óxidos majoritários do vidro base.

Óxidos*/Vidros	VT0	VT2	VT4	VT6	VT8	VT9	VT10	VT12	Teórico
SiO_2	62	61	60	61	62	59	59	58	65
Al_2O_3	22	23	24	22	22	25	26	26	21
CaO	16	16	16	16	16	16	15	16	14

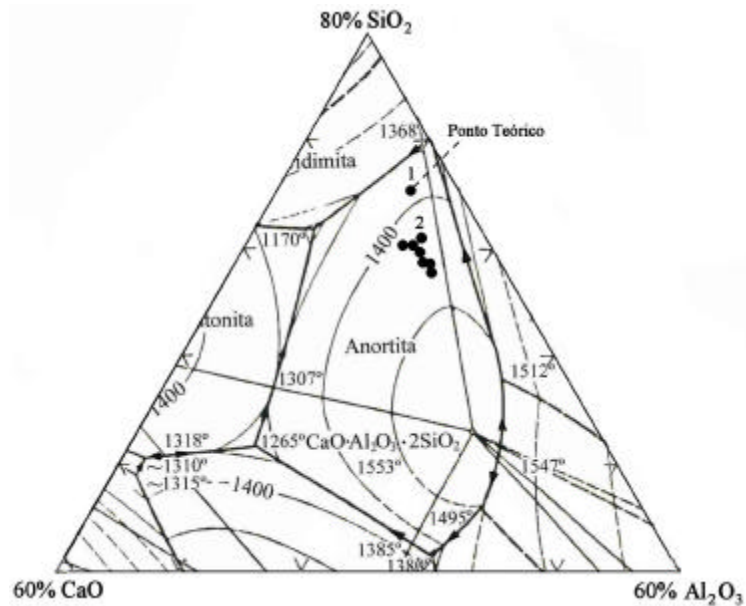


Figura 28 – Parcela do diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ destacando a região da Anortita: (1) = ponto teórico da composição do vidro de partida e (2) = pontos experimentais dos vidros VT's.

A estequiometria calculada dos vidros VT's para o diagrama ternário $\text{Si}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, apresentada na Tabela 17, é representada por uma aglomeração de “pontos” identificada como “2” na Figura 28. O desvio dos pontos “2” do ponto teórico “1” pode ser explicado pelo arraste de SiO_2 e Al_2O_3 durante o processo de retirada do óxido de ferro magnético (Fe_3O_4), ver 3.1.5.

4.2.2. Análise Térmica Diferencial

A caracterização dos vidros VT's, por Análise Térmica Diferencial (DTA), é necessária para verificar a existência de um pico de cristalização, bem definido, e justificar o uso do método DTA, ou seja, permitir a determinação da Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação, T_n , e da Cinética de Nucleação, t_0 , através de DTA. As vantagens desta escolha estão citadas na seção 3.4.

O estudo por DTA dos vidros VT's, com velocidades de aquecimento de 5°C/min., indicou o surgimento de um pico de cristalização, a partir de 10% de Rutilo Comercial adicionado à mistura de partida (VT10), Figura 29. Adicionalmente, duas questões foram estudadas: (a) análises anteriores com velocidades de 20°C/min. e 10°C/min., respectivamente, ambas se caracterizaram pela ausência do pico de cristalização. Em uma primeira avaliação, este fato revela que estas velocidades de aquecimento são demasiadamente elevadas, ou seja, geram uma quantidade de núcleos no vidro, que é inferior ao volume necessário para corresponder a sensibilidade do equipamento (DTA); (b) análises posteriores do vidro, com velocidades de 3°C/min., não apresentaram acréscimo na área do pico de cristalização, indicando que não ocorreu aumento significativo do número de núcleos formados, em função do aumento do tempo de permanência da amostra na região de nucleação.

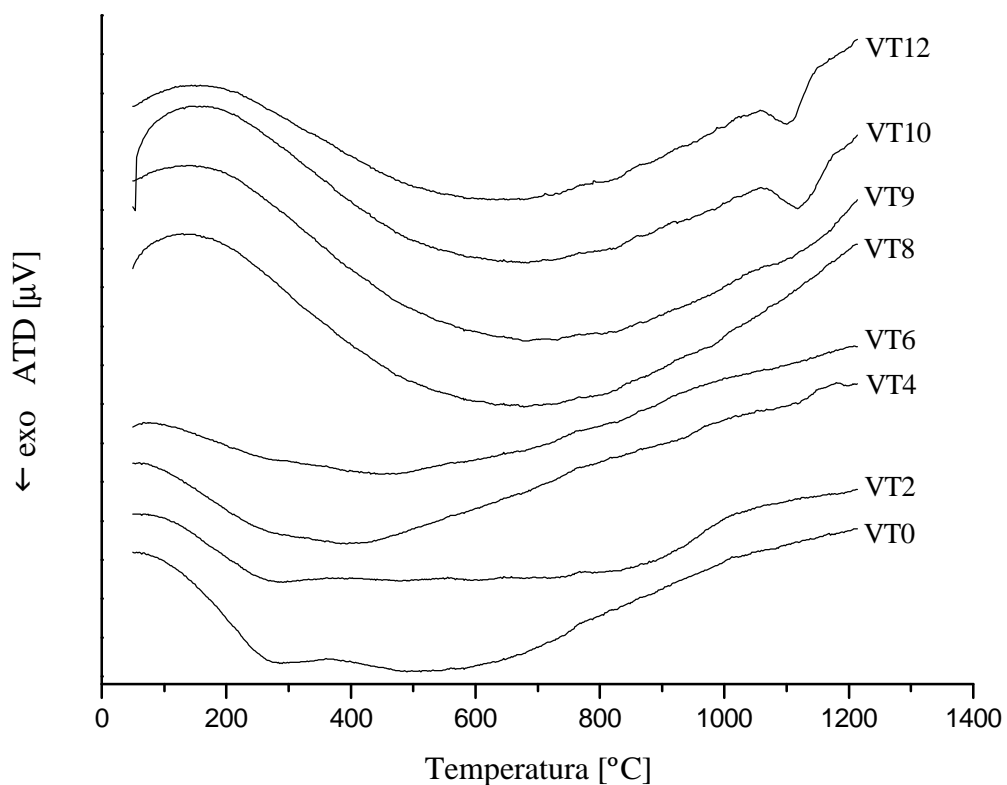


Figura 29 – Análises térmicas diferenciais, a velocidade de aquecimento de 5°C/min., dos vidros VT's correlacionando o surgimento do pico de cristalização com o percentual de Rutilo no vidro.

4.2.3. Viscosidade

Os vidros VT0, VT6, VT8, VT9, VT10 e VT12 foram seleccionados para os ensaios de viscosidade, Figura 30.

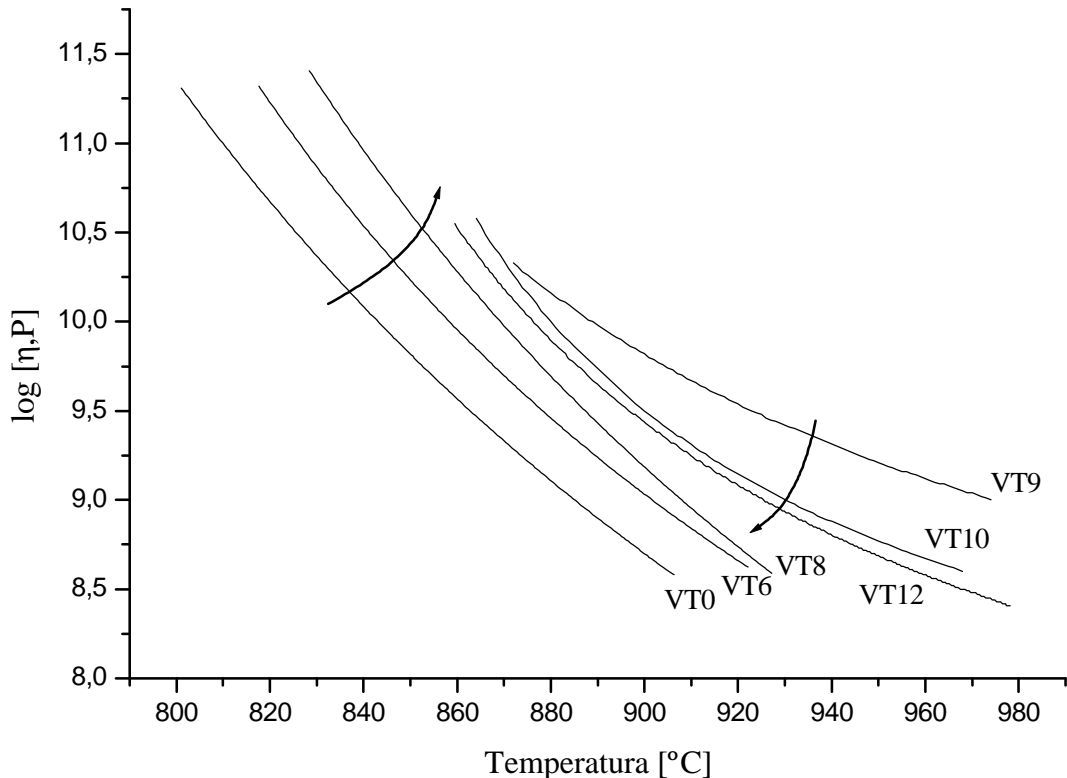


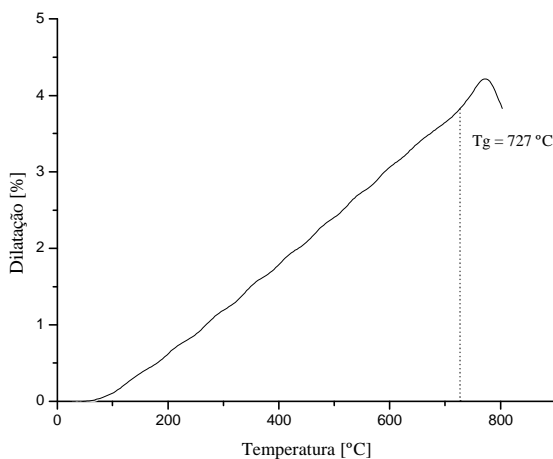
Figura 30 – Curvas de viscosidade dos vidros VT's em função do teor crescente de Rutilo Comercial na composição base (70% Cinza Pesada + 30% de Volastonita).

É perceptível, observando a Figura 30, que a viscosidade do vidro base varia com o acréscimo do teor de Rutilo comercial (TiO_2). O conjunto de todos os ensaios descreve o aumento da viscosidade dos vidros até um valor de aproximadamente 9% de TiO_2 adicionado. A partir deste valor, o sistema vítreo apresenta uma tendência de redução da viscosidade em função da elevação do teor de TiO_2 (VT10 e VT12). De acordo com HE (1998), este fenômeno pode ser explicado da seguinte forma: (a) elevadas quantidades de TiO_2 resultam no aumento da estabilidade da estrutura do vidro e, conseqüentemente, na elevação da viscosidade, ou seja, TiO_2

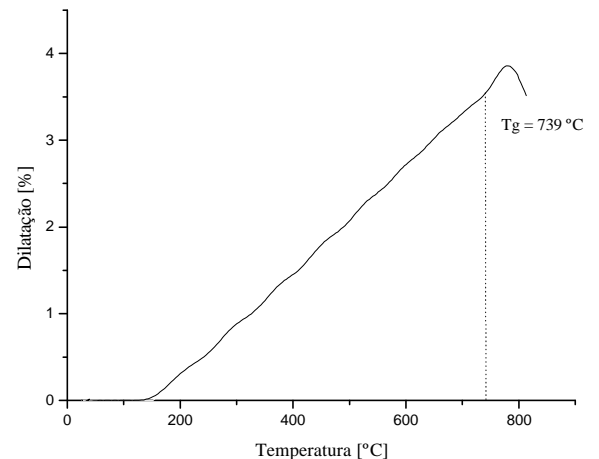
é classificado como um “óxido intermediário” e, portanto, pode agir neste caso como um formador de retículo; (b) por outro lado, esta classe de óxidos pode também atuar no vidro como “modificadores de rede” ao exceder um dado limite e, portanto, reduzir a viscosidade do vidro.

4.2.4. Dilatometria

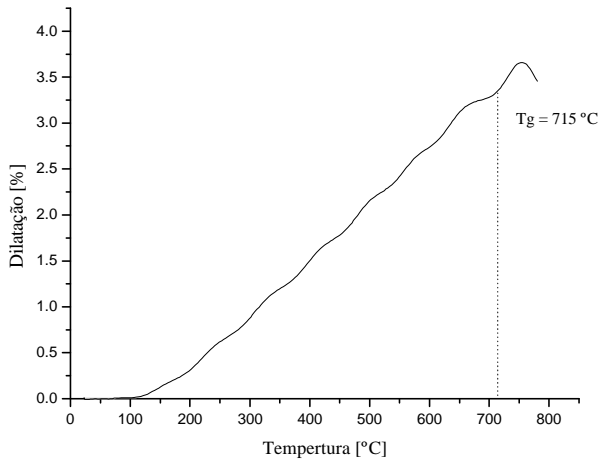
Ensaio dilatométricos foram realizados com corpos de provas dos vidros VT's. Os termogramas são apresentados na figura 31. Os resultados indicam que as Temperaturas de Transição Vítreas (T_g) de todos os vidros estão compreendidas entre aproximadamente 730°C a 770°C . Pode ser atribuído a estes valores uma incerteza de medição, originada pelas pequenas dimensões longitudinais das amostras (aproximadamente 1,5 mm – dimensão recomendada de no mínimo 4 mm) e pela sensibilidade do próprio equipamento de medição. Como conseqüência, as T_g 's dos vidros descritos nesta seção são “meramente orientativas”, descrevendo para cada caso o provável intervalo de temperatura onde se inicia a relaxação estrutural.



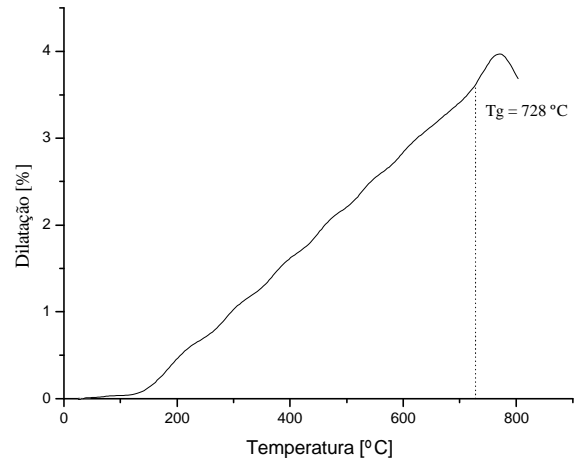
VT0



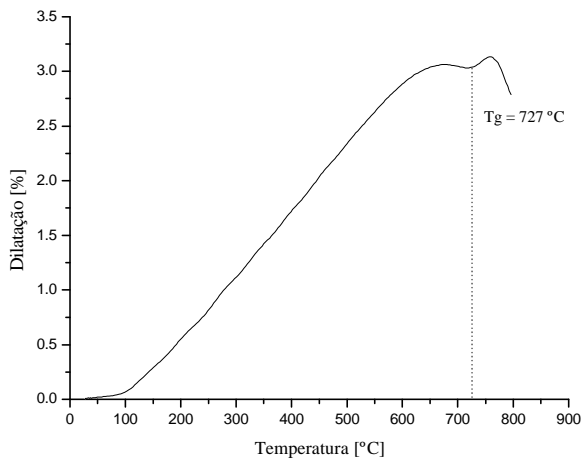
VT2



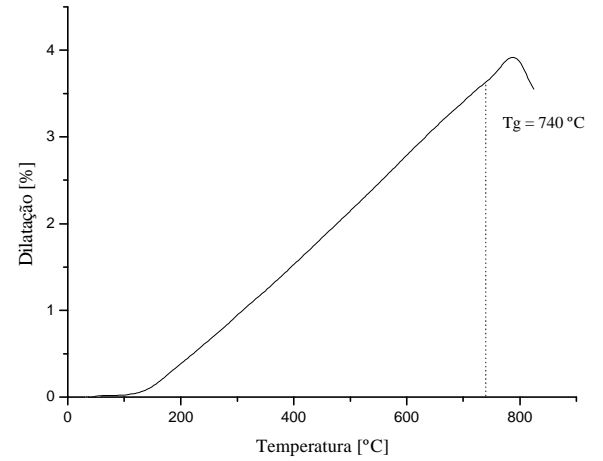
VT4



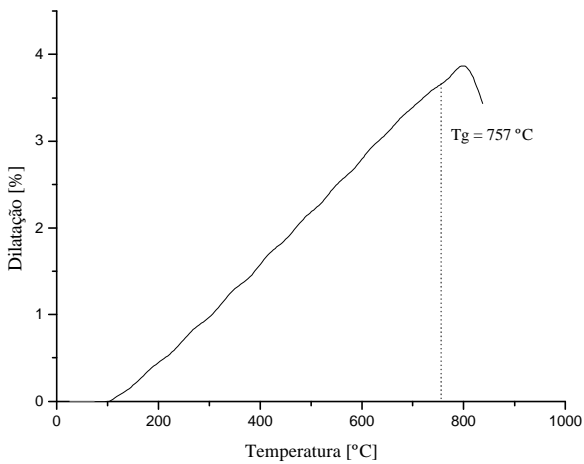
VT6



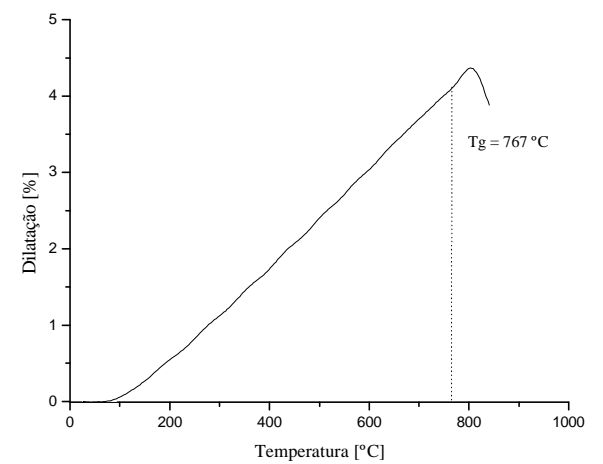
VT8



VT9

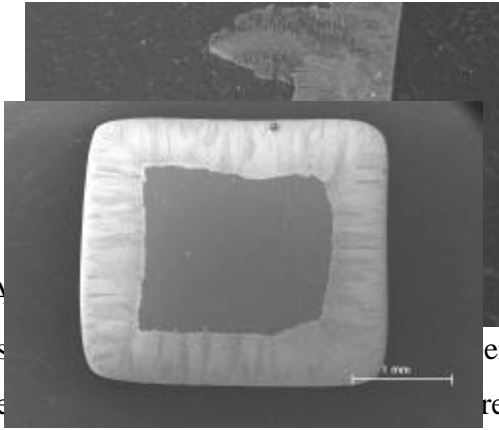


VT10



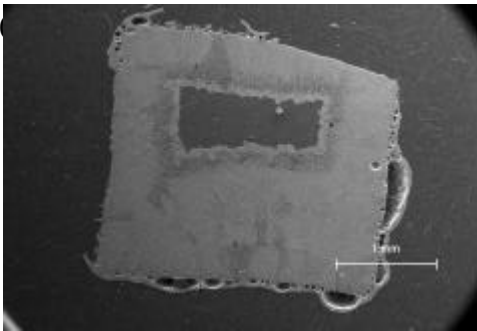
VT12

Figura 31 – Curvas de expansão térmica linear dos vidros VT's destacando as respectivas temperaturas de transição vítrea (T_g – taxa de aquecimento de 5 °C/min): VT0 = 727 °C ; VT2 = 739 °C ; VT4 = 715 °C ; VT6 = 728 °C ; VT8 = 727 °C ; VT9 = 740 °C ; VT10 = 757 °C ; VT12 = 767 °C .



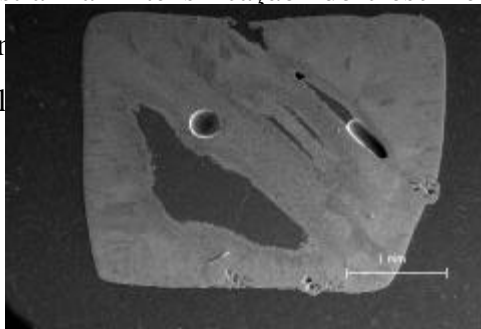
vitrocerâmico

YANG (1998), DUAN e LIANG (1998), DUAN (1998) e RYU e
 des - $Al_2O_3 - CaO$ apresentam uma notável tendência ao
 ad superficial. Entretanto, o uso de um agente nucleante
 VT1 recebe intensamente a nucleação volumétrica. Nesta seção
 busca-se estudar as microestruturas de amostras referentes aos termogramas agrupados na Figura
 29 (em 4.2.2), o fenômeno de surgimento do “pico de cristalização” e a nucleação do vidro



tendência de nucleação

VT1
 mostras analisadas no DTA (5°C/min. até 1300°C)
 ilustram a “intensificação” do crescimento da camada de cristalização superficial em função do
 aumento da conversão do sistema de cristalização superficial para
 volumétrica (Figura 32).



VT2

VT6

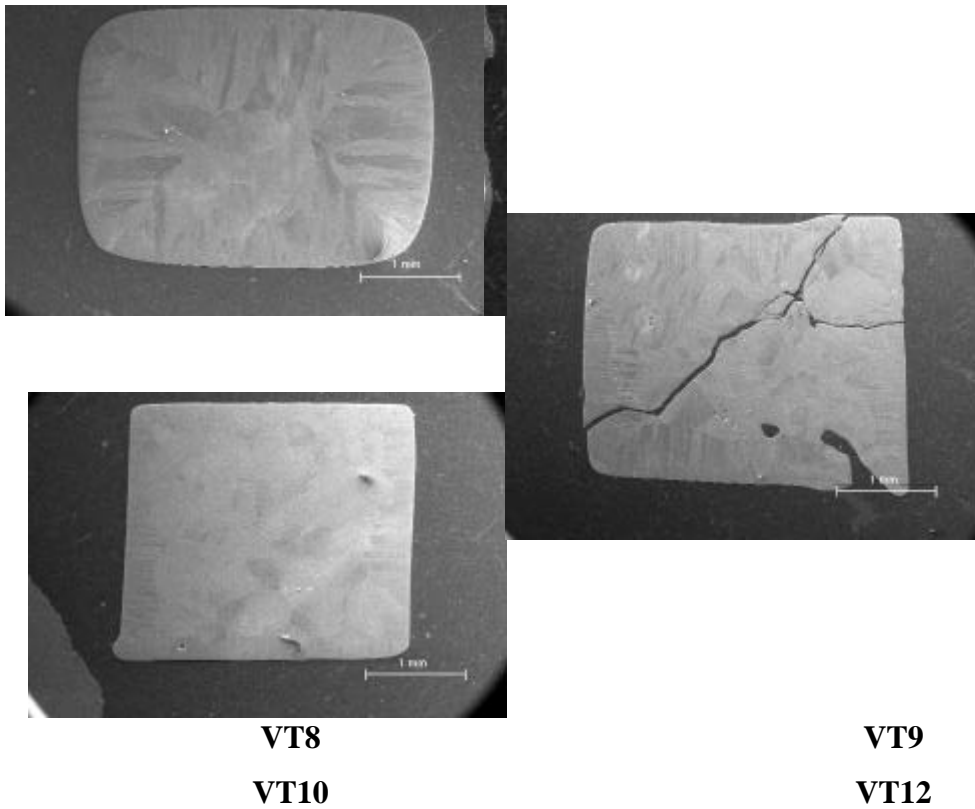


Figura 32 – MEV's mostrando as morfologias das microestruturas dos vidros VT's:
 VT0 até VT9 = predominantemente crescimento superficial; VT10 e VT12
 = indícios de crescimento volumétrico.

As diferenças entre as taxas de crescimento superficial das amostras VT0, VT2 e VT9 podem ser atribuídas aos seus distintos conteúdos de TiO_2 . Entretanto, apesar da informação visual, contida na Figura 32, indicar esta influencia, é necessário considerar também os efeitos das diferenças superficiais das amostras (defeitos de superfície) na nucleação superficial e, conseqüentemente, na evolução da camada de crescimento.

Na Figura 33 é possível ver detalhes da frente de cristalização superficial se desenvolvendo a partir da matriz vítrea VT2.

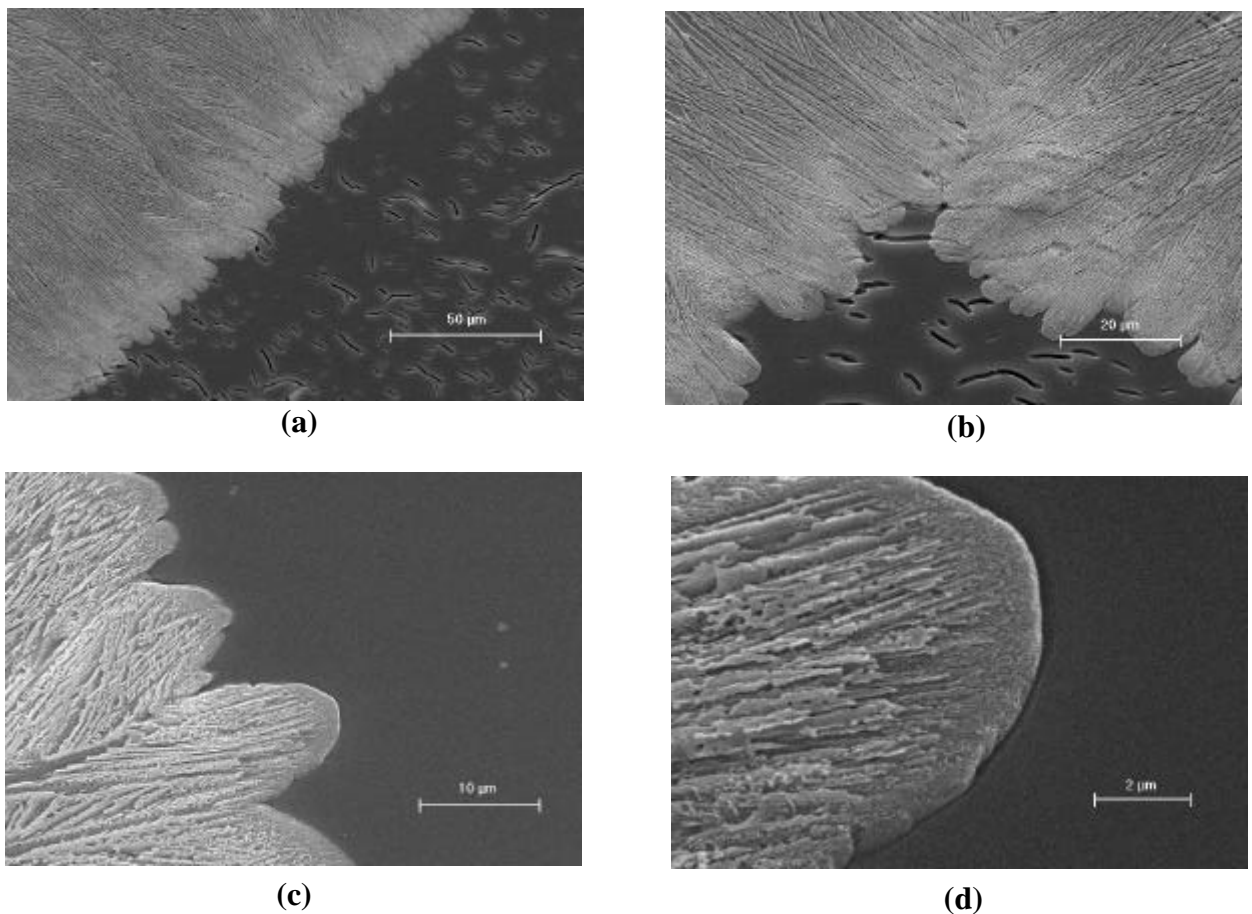


Figura 33 – Microestruturas destacando o fenômeno de cristalização superficial do vidro VT2: (a) frente de crescimento superficial evoluindo sobre a matriz vítrea; (b) colisão entre duas frentes de crescimento; (c) e (d) detalhe da interface entre a fase cristalina e o vidro.

Os vidros VT4 e VT8 apresentaram, após seus respectivos tratamentos térmicos no DTA, uma nova morfologia microestrutural composta por bolhas distribuídas na matriz vítrea, Figura 34. Neste sentido, FERNÁNDEZ NAVARRO (1991) discutindo a possibilidade do surgimento de “bolhas secundárias” em vidros as definiu como aquelas que surgem, após o afinamento, por alteração das condições de equilíbrio. O mesmo autor, comentando diversas causas possíveis para o fenômeno de reaparecimento de bolhas, assinala a diminuição da pressão ou uma alteração da atmosfera do forno, como por exemplo, a mudança das condições redutoras para oxidantes, como indutores relativamente frequentes de “bolhas secundárias”.

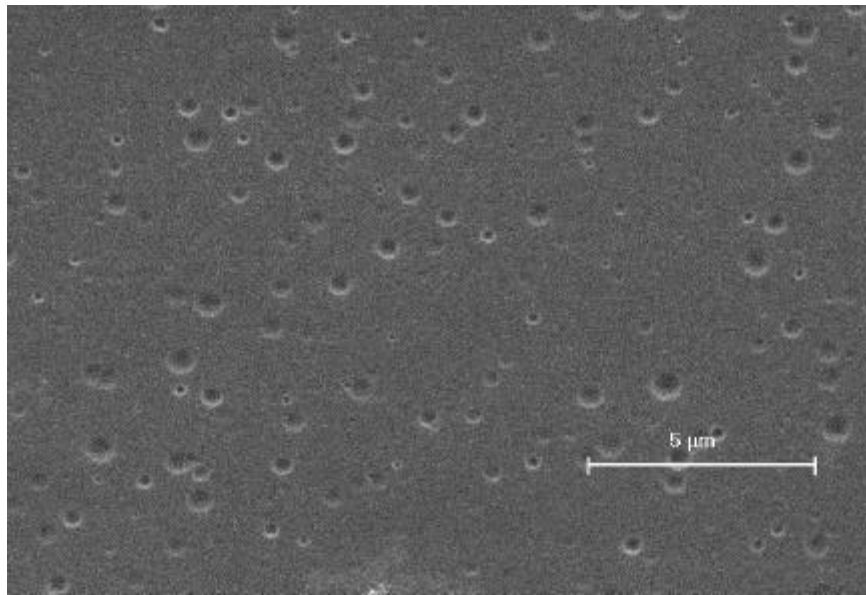


Figura 34 – Micrografia do interior da amostra de vidro VT4 após o ensaio no DTA: surgimento de possíveis “bolhas secundárias”.

A Figura 35(a) revela com detalhes o encontro das frentes de crescimento superficial no centro do corpo de prova VT9. A progressão da camada de cristalização, pelo volume do vidro até o centro da amostra, demonstra a predominância do fenômeno de cristalização superficial neste material. Por outro lado, a morfologia microestrutural do vidro VT10, Figura 35(b), revelou indícios do desenvolvimento cristalino a partir do volume e, por conseqüência, a provável barreira para a evolução da camada superficial. Neste sentido, é possível estimar que a conversão da predominante cristalização superficial para a volumétrica ocorre entre 9 e 10% de Rutilo comercial, adicionado à mistura de matérias-primas base. Este valor corresponde aos valores indicados por HE (1998) e DUAN (1998) para vidros do mesmo sistema, obtidos a partir da mistura dos óxidos puros. A cristalização simultânea por todo o volume do material amplia a troca de energia com o sistema, permitindo, de acordo com a seção 4.2.2, o registro do fenômeno na forma de um pico exotérmico, referente a cristalização da amostra VT10.

Os resultados das avaliações dos vidros VT's indicaram que a seleção do vidro VT10 é a melhor opção para a continuidade dos estudos. Esse vidro apresentou a melhor relação entre a menor adição de Rutilo, adicionado a mistura de matérias-primas base (avaliação primária considerando simplesmente o custo), e o surgimento de um pico de cristalização bem definido nos ensaios de DTA (validação do uso do método para avaliação da nucleação em vidros).

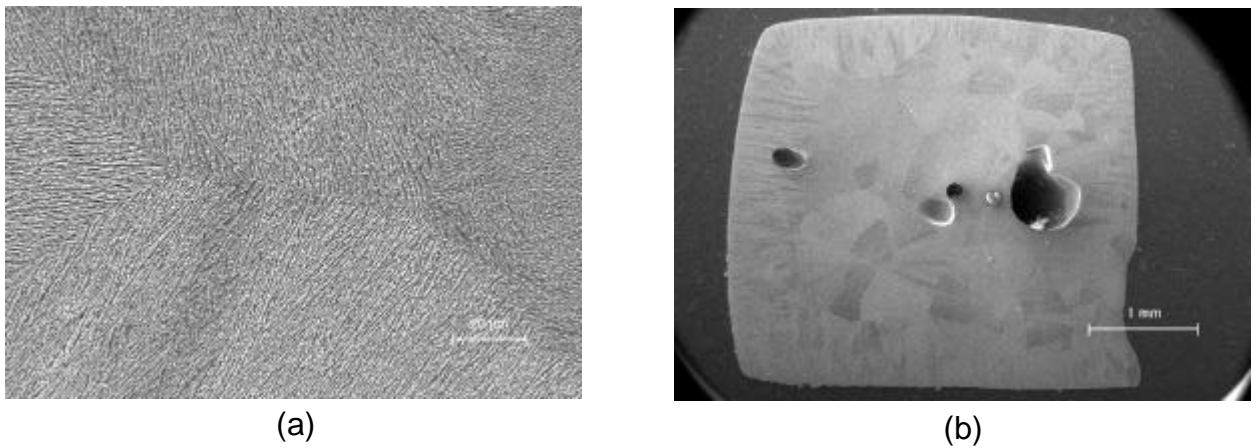


Figura 35 - Morfologias das microestruturas dos vidros VT9 e VT10: (a) encontro das quatro frentes de crescimento cristalino superficial na região central da amostra VT9 e (b) indícios da cristalização originada no interior da amostra VT10 (cristalização volumétrica).

4.3.2. Determinação da Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação

A temperatura do pico de cristalização para a amostra VT10 temperada, T_p' , foi determinada como sendo 1132,4°C, Figura 36.

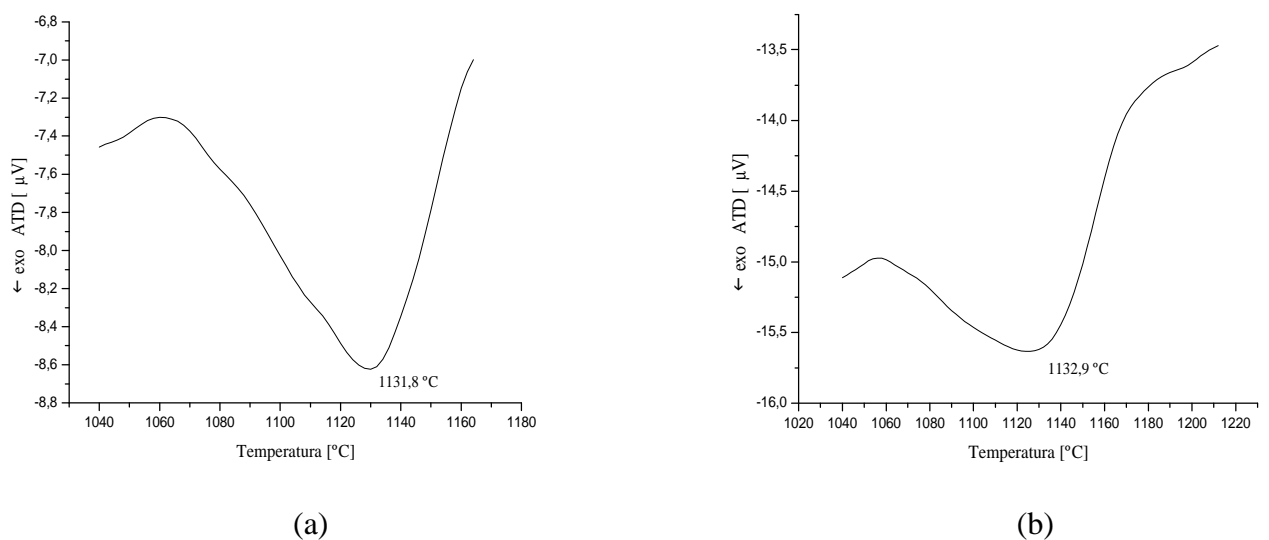
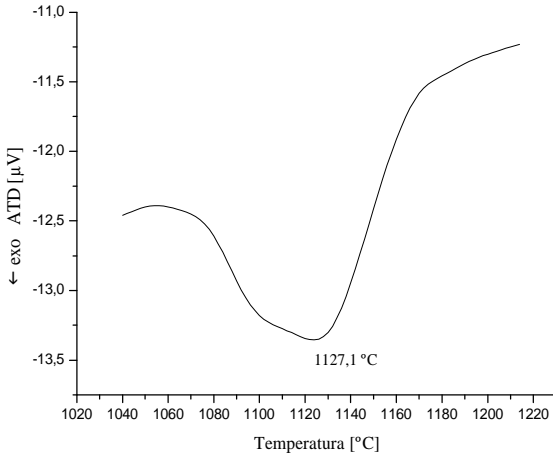
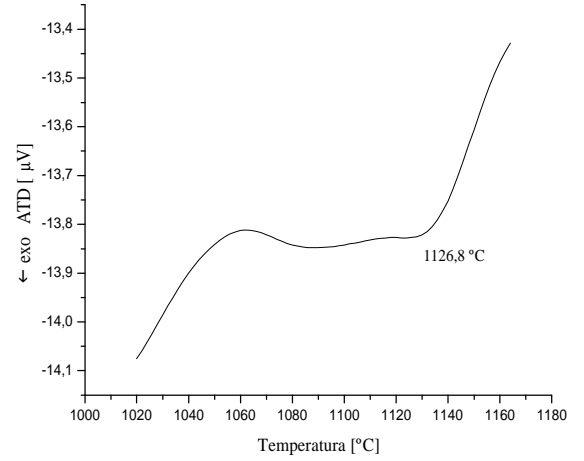
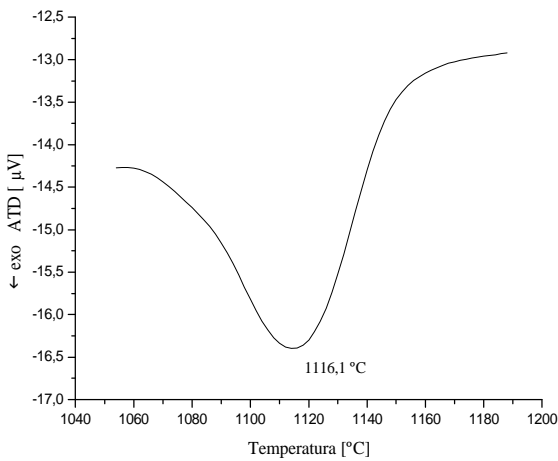
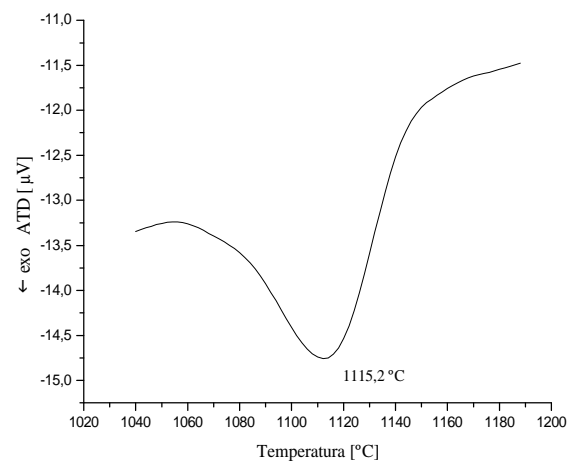
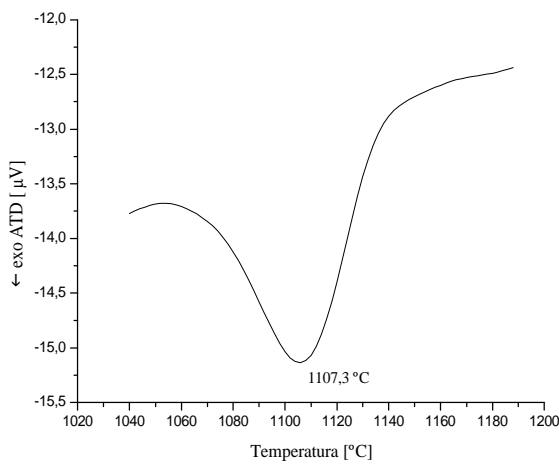
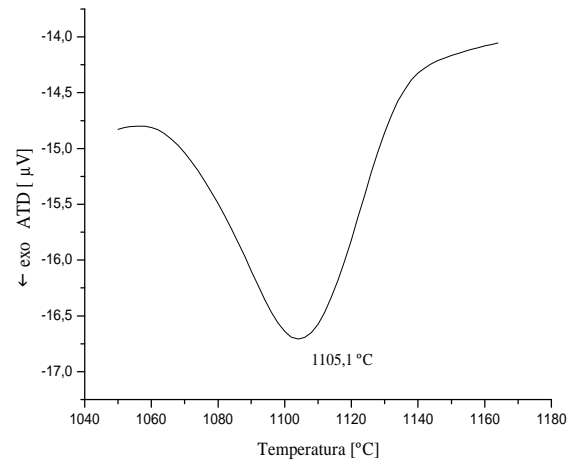
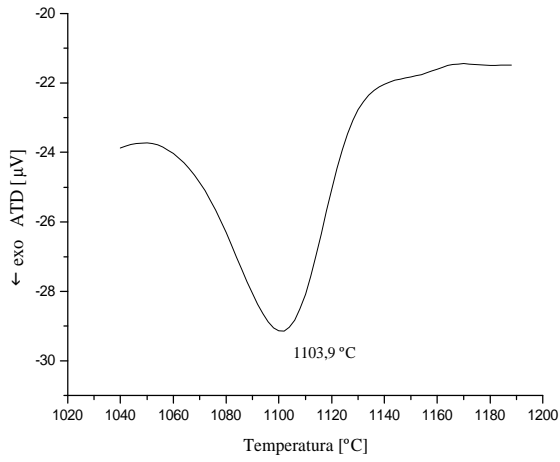


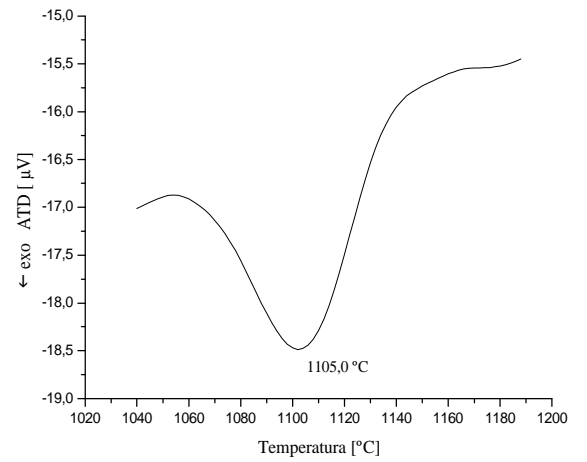
Figura 36 - Picos de cristalização, identificados no DTA, para duas amostras (a) e (b) do vidro temperado VT10.

As amostras previamente nucleadas por 20 minutos a temperaturas crescentes, a partir de T_g , ($\sim 760^\circ\text{C}$), foram ensaiadas no DTA, obtendo-se o T_p das amostras, Figura 37.

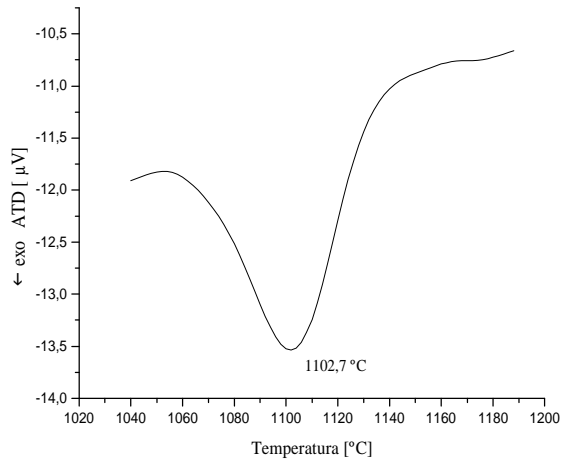
(a) 760°C (b) 780°C (c) $800^\circ\text{C} - \text{I}$ (d) $800^\circ\text{C} - \text{II}$ (e) 810°C (f) $820^\circ\text{C} - \text{I}$



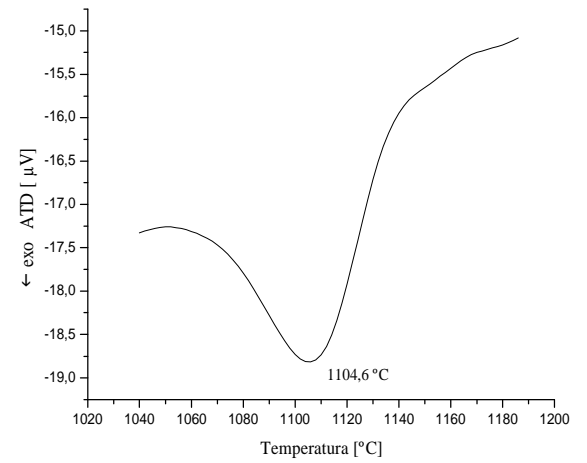
(g) 820°C - II



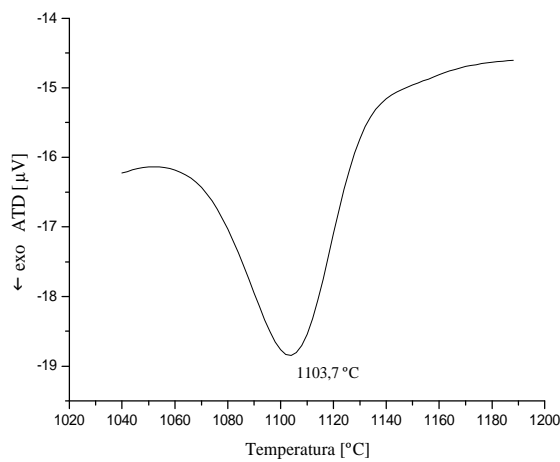
(h) 820°C - III



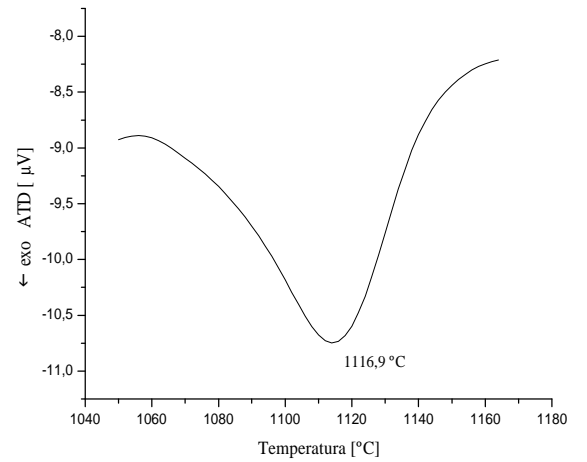
(i) 830°C - I



(j) 830°C - II



(l) 830°C - III



(m) 840°C - I

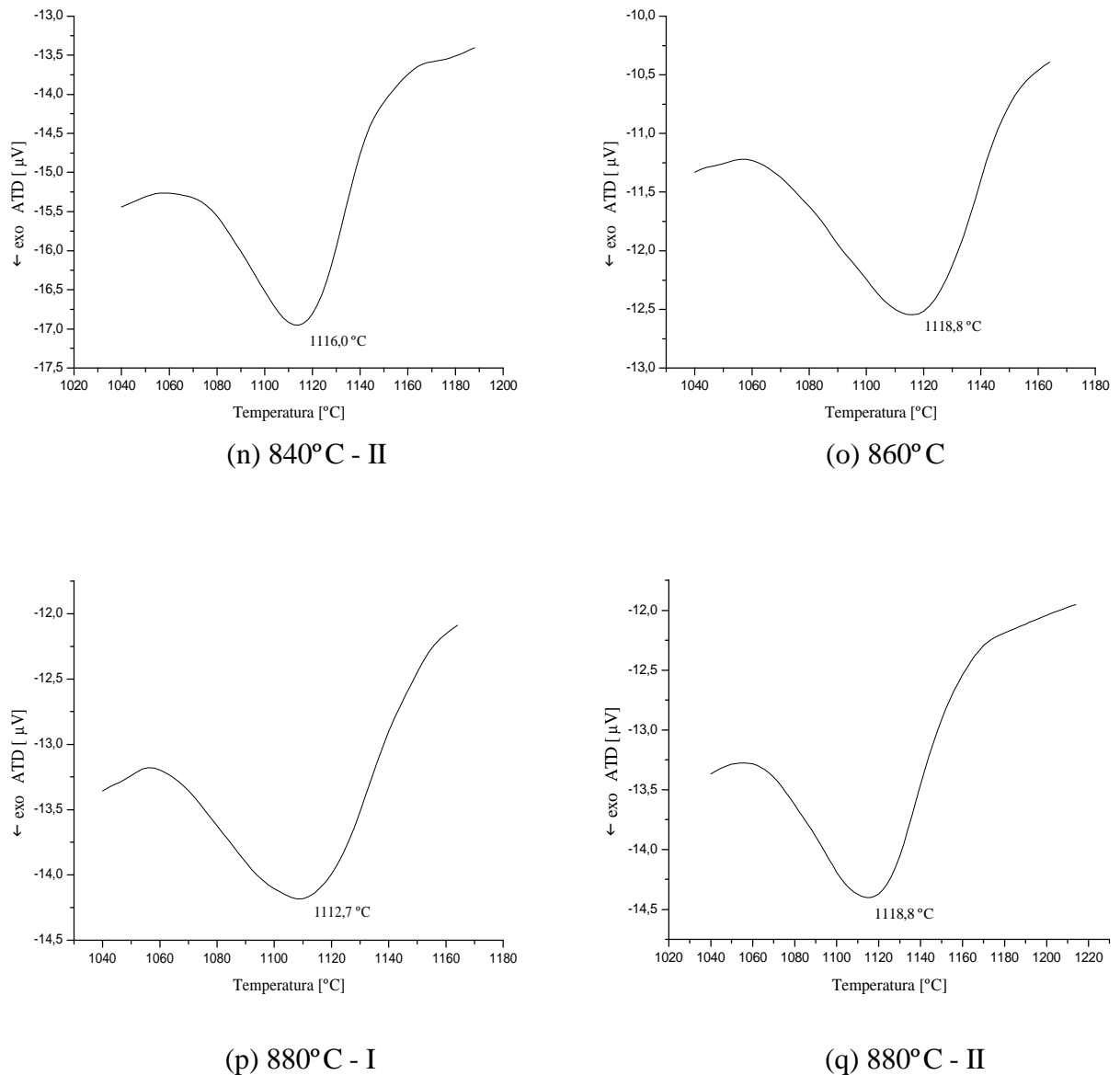


Figura 37 - DTA identificando os picos de cristalização das amostras do vidro VT10 previamente nucleadas por vinte minutos a temperaturas crescentes: a) 760 $^{\circ}\text{C}$, b) 780 $^{\circ}\text{C}$, c) 800 $^{\circ}\text{C}$ - I, d) 800 $^{\circ}\text{C}$ - II, e) 810 $^{\circ}\text{C}$, f) 820 $^{\circ}\text{C}$ - I, g) 820 $^{\circ}\text{C}$ - II, h) 820 $^{\circ}\text{C}$ - III, i) 830 $^{\circ}\text{C}$ - I, j) 830 $^{\circ}\text{C}$ - II, l) 830 $^{\circ}\text{C}$ - III, m) 840 $^{\circ}\text{C}$ - I, n) 840 $^{\circ}\text{C}$ - II, o) 860 $^{\circ}\text{C}$, p) 880 $^{\circ}\text{C}$ - I, q) 880 $^{\circ}\text{C}$ - II.

Vários pontos foram aleatoriamente refeitos a fim de confirmar os resultados.

As diferenças $T_p' - T_p$ versus as temperaturas de tratamento prévio de nucleação mostraram um máximo a 830 $^{\circ}\text{C}$, Figura 38, identificado como sendo a Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação, T_n .

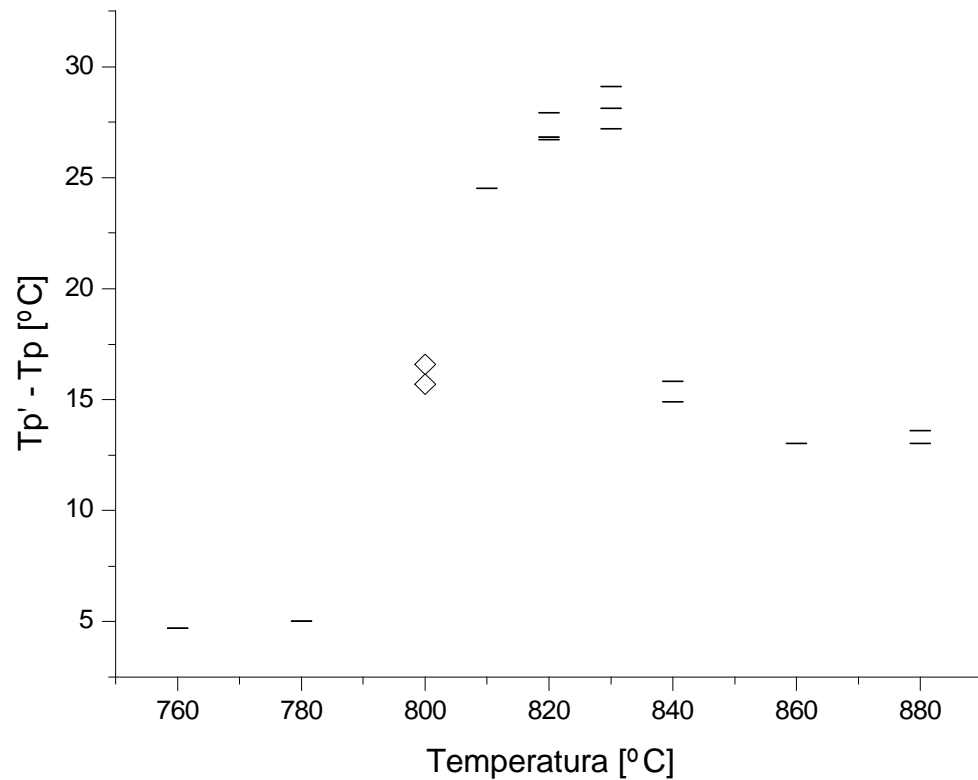
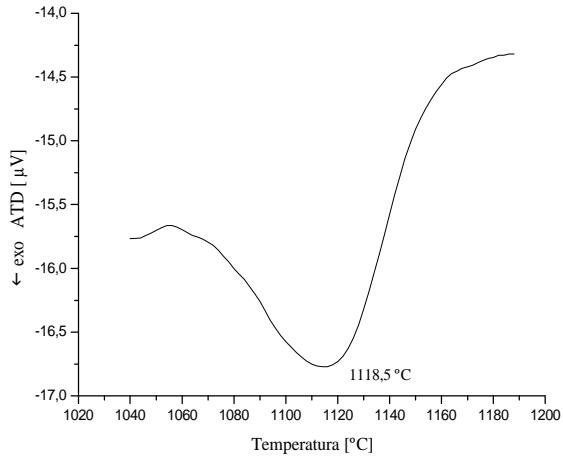


Figura 38 - $T_p' - T_p$ versus a temperatura de tratamento térmico para o vidro VT10: equivalente a frequência qualitativa de núcleos em função das temperaturas de tratamento térmico a tempo constante.

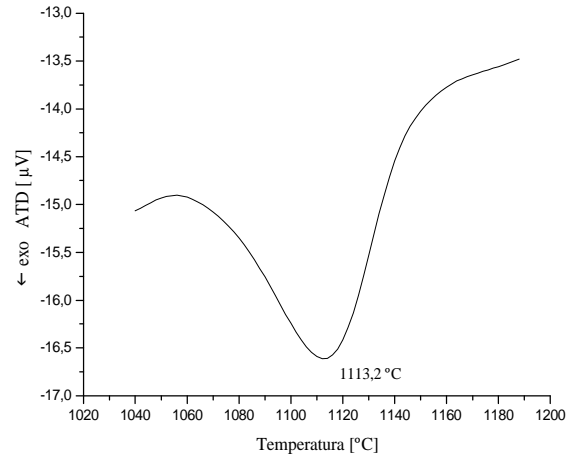
4.3.3. Determinação da Cinética de Nucleação

Os valores de T_p' e $T_p' - T_p$ para o tempo de 20 minutos foram tomados do experimento anterior.

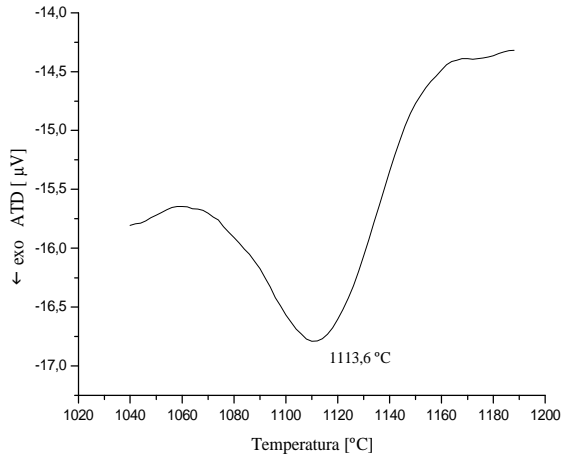
As amostras VT10 previamente nucleadas em T_n em tempos crescentes, a partir de 5 minutos, foram analisadas no DTA, Figura 39.



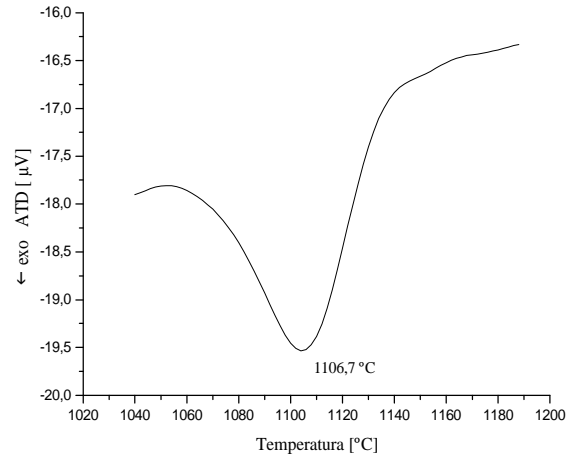
(a) 5 min.



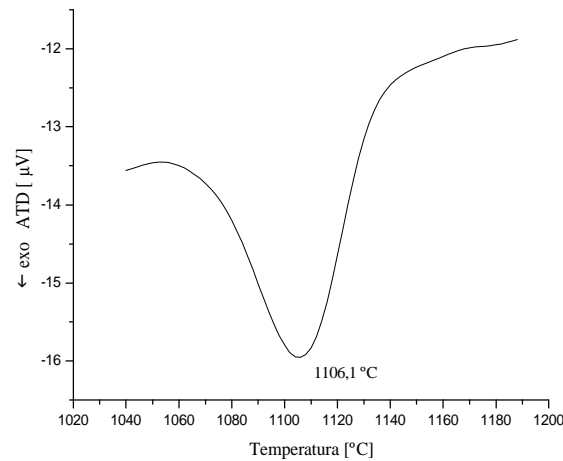
(b) 10 min. - I



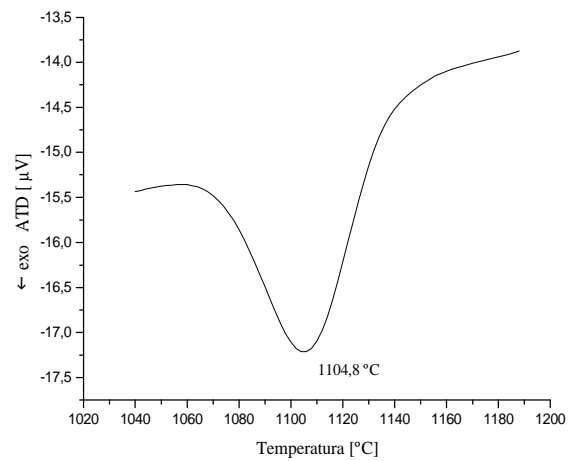
(c) 10 min. - II



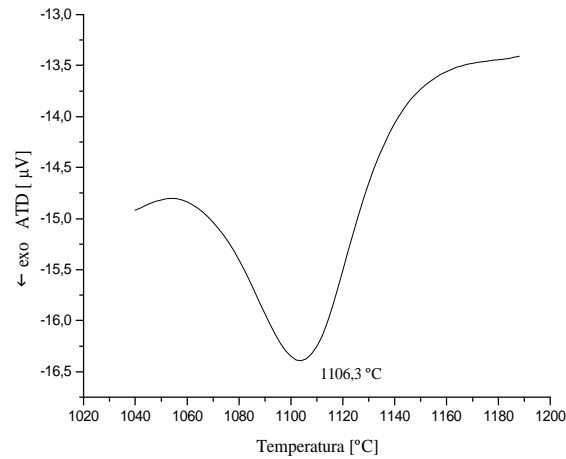
(d) 15 min.



(e) 25 min. - I



(f) 25 min. - II



(g) 30 min.

Figura 39 - Picos de cristalização identificados no DTA para as amostras do vidro VT10 previamente nucleadas em T_n : a) 5 min., b) 10 min. - I, c) 10 min. - II, d) 15 min., e) 25 min. - I, f) 25 min. - II, g) 30 min.

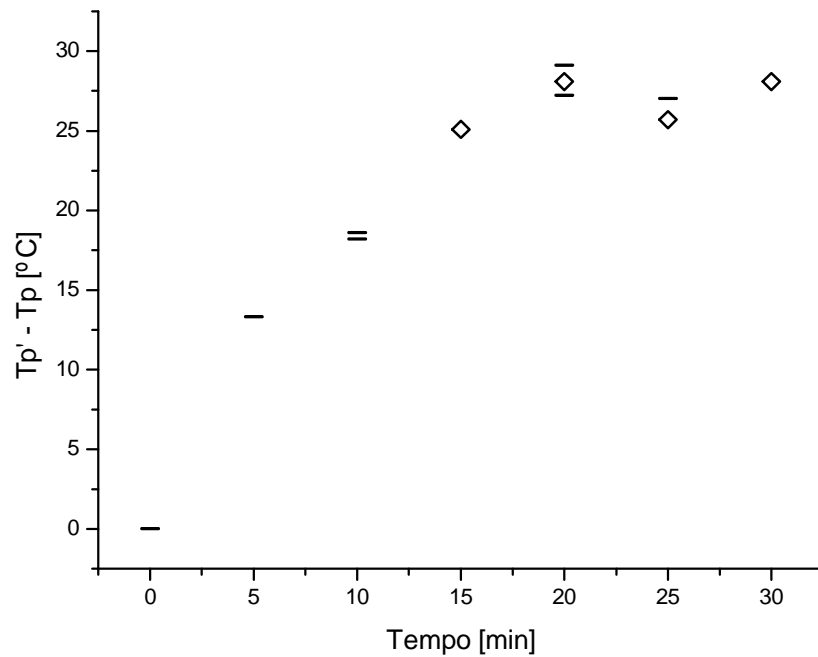


Figura 40 - $T_{p'} - T_p$ versus o tempo de tratamento térmico para o vidro VT10: equivalente a frequência qualitativa de núcleos em função dos tempos de tratamento térmico a temperatura constante (T_n).

Dos valores de $T_p' - T_p$ versus os tempos de tratamentos térmicos prévios de nucleação, obteve-se a curva da cinética de nucleação, ou seja, a frequência qualitativa de núcleos ao longo do tempo, Figura 40.

O tempo ótimo de nucleação (t_o) para T_n foi determinado como sendo de 15 minutos, ou seja, o tempo de tratamento térmico correspondente a maior razão para formação de uma quantidade de “núcleos significativos” em função do tempo.

4.4. Segunda Parte – Vitrocerâmico VT10

O vidro VT10 foi cristalizado controladamente segundo os tratamentos térmicos descritos na seção 3.5.

A Figura 41(a) mostra a morfologia da microestrutura do vitrocerâmico, destacando a área dos cristais no volume, rebaixada pelo ataque químico (1% HF por 15 segundos). A Figura 41(b) apresenta uma região fortemente atacada da interface do crescimento superficial com o volumétrico onde há uma mudança clara de orientação.

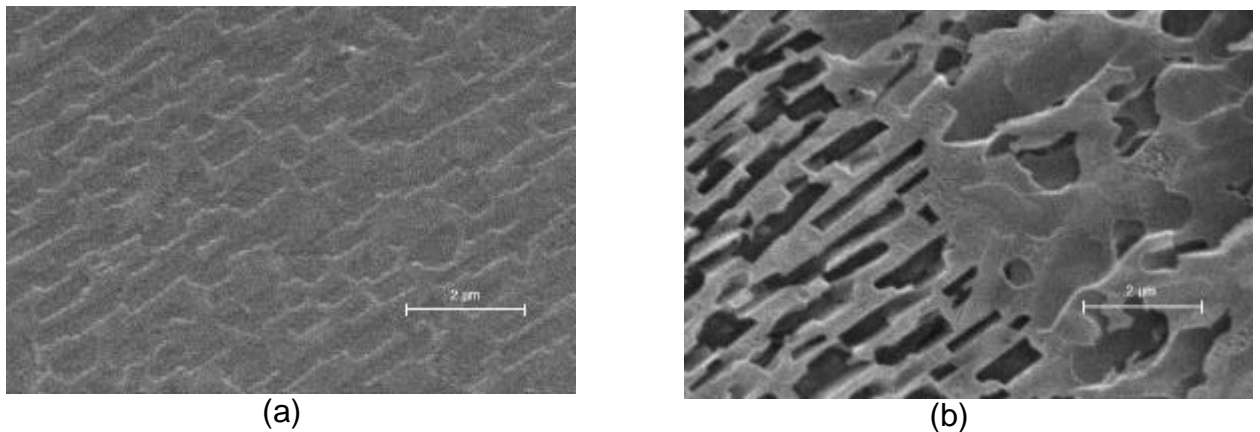


Figura 41 – Micrografia do material vitrocerâmico revelando a área cristalizada: (a) área no volume levemente atacado e (b) interface fortemente atacada da cristalização superficial com a volumétrica.

Micrografias de trabalhos anteriores, TOROPOV e TIGONEN (1965a) e TOROPOV e TIGONEN (1965b), apresentaram morfologias similares à da microestrutura do material vitrocerâmico obtido.

4.4.1. Fases vitrocerâmicas obtidas

A análise realizada através da difração de raios x do vitrocerâmico revelou que cristais de Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - JCPDS 41-1486) se formaram a partir do vidro. Cristais de Ortoclásio (KAlSi_3O_8 - JCPDS 09-0462) e Rutilo (TiO_2 - JCPDS 21-1276) também se desenvolveram, Figura 42.

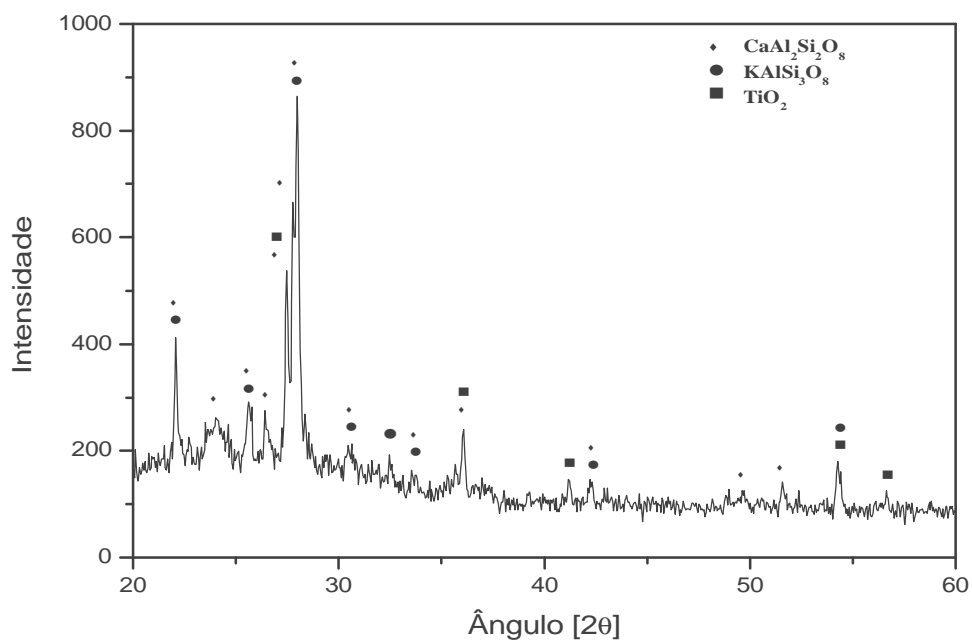


Figura 42 - Difratograma de raios-x identificando as fases cristalinas do vitrocerâmico VT10.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão do vitrocerâmico VT10 mostrou uma morfologia composta por nanoplacas, Figura 43. A difração de elétrons das regiões na forma de placas, indicaram ordem cristalina e seus EDS's revelaram que suas composições químicas são baseadas em átomos de Si, Ca, Al e O.

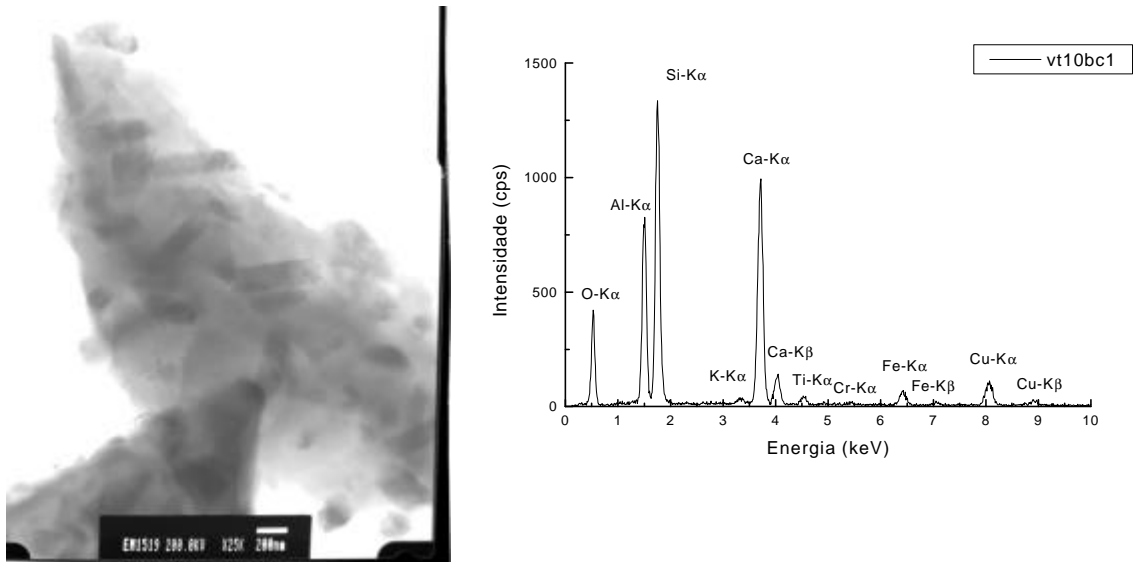


Figura 43 – Micrografia em MET do pó do vitrocerâmico VT10 e EDS de uma das “placas” presentes.

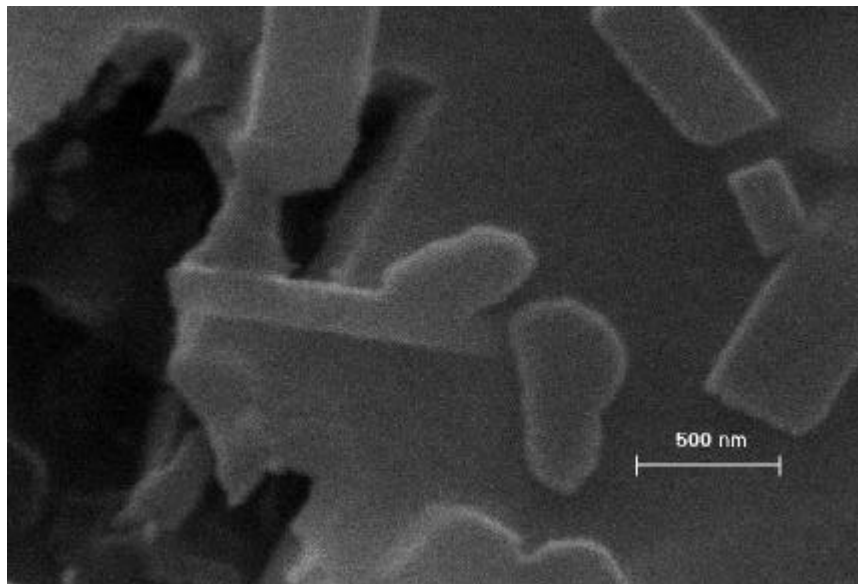


Figura 44 – Morfologia da microestrutura do vitrocerâmico VT12: dedução visual do provável crescimento de pagioclássios (placas compostas por celas unitárias do sistema triclinico) a partir de bastões de TiO_2 (rutilo) ou fases ricas deste óxido.

A Figura 44 ilustra o provável crescimento de placas de plagioclásio (provavelmente anortita) a partir de um bastão de TiO_2 (rutilo ou uma fase rica deste óxido) descrevendo um ângulo de inclinação das placas em relação ao bastão que pode ser, a princípio, atribuído a natureza triclinica da cela unitária desta fase.

4.5. Grau de Cristalinidade

O estudo do grau de cristalização do vitrocerâmico VT10 revelou uma fração cristalizada da ordem de aproximadamente 70%. Este valor corresponde ao previsto pela literatura segundo descrito na seção 2.7.

4.6. Caracterização do Vitrocerâmico

Nesta seção são apresentados e comentados os ensaios de caracterização do vitrocerâmico VT10: expansão térmica, resistência à flexão, ataque químico e difusividade térmica.

4.6.1. Expansão térmica

A curva de expansão térmica do vitrocerâmico VT10 é apresentada na Figura 45. É possível destacar que o material possui uma dilatação pequena de ~1% até 400°C e que a curva segue uma função linear até 1170°C, onde se inicia um ponto de inflexão caracterizado pelo início da contração do material em função, provavelmente, de deformações causadas pela elevada temperatura.

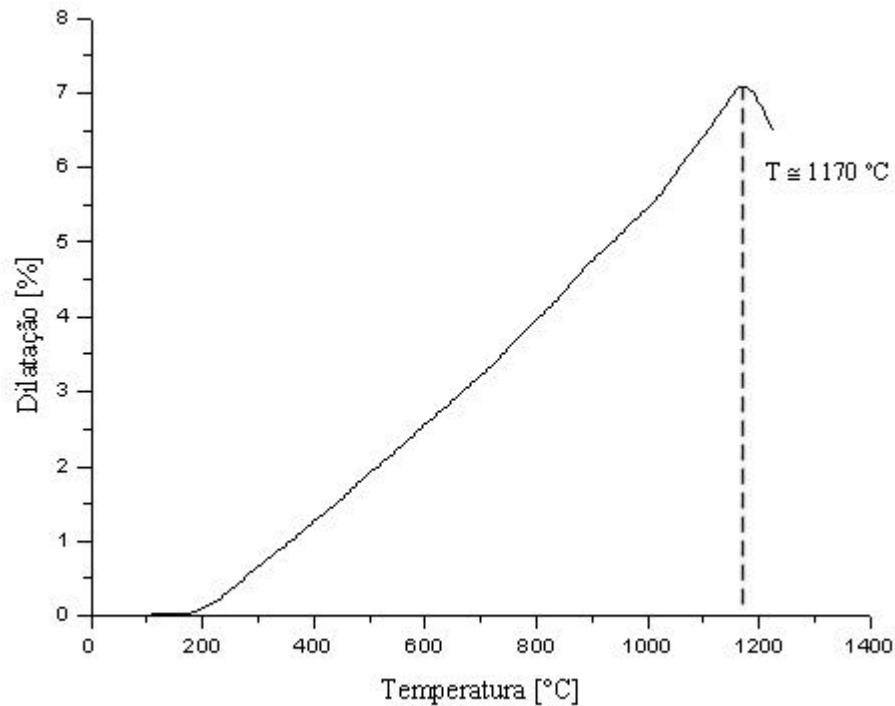


Figura 45 – Curva de expansão térmica do vitrocerâmico VT10.

4.6.2. Resistência a flexão

Segundo RICHESON (1992), a fratura frágil apresenta algumas formações características nos arredores da origem da fratura. As principais são: o espelho da fratura, a região enevoadada e a *hackle*. Estas formações podem, algumas vezes, não serem visíveis ou mesmo não existirem. No caso específico de corpos de prova do vitrocerâmico VT10, a fratura apresentou exatamente o exposto pela literatura, Figura 46. Quando uma trinca inicia em um defeito interno, propaga-se radialmente em um mesmo plano, enquanto acelera. A superfície formada é plana e lisa, sendo chamada de *região especular* ou *espelho da fratura*. Esta trinca, alcançando a velocidade crítica para sua propagação, intersectando uma inclusão, ou encontrando uma mudança na direção do principal campo de tensões, começa a desviar suavemente do plano original, formando pequenos cumes radiais na superfície da fratura. Os primeiros cumes são muito fracos, quase indistinguíveis, sendo chamados de *névoa* ou *região enevoadada*. A região enevoadada é comumente visível em superfícies de fraturas de vidros, porém, pode não ser visível em cerâmicas cristalinas e metais policristalinos. A transição para cristas é

chamada *hackle*. As regiões de transição entre *hackle* e ramificações de trincas macroscópicas, como a parte remanescente da superfície da fratura, estão normalmente em um plano perceptivelmente diferente àqueles do espelho da fratura e da *hackle*. A região especular é aproximadamente circular e a origem da fratura está em seu centro. Nota-se também, que linhas, traçadas paralelamente à *hackle*, iriam se intersectar na origem da fratura ou muito próximo a esta.

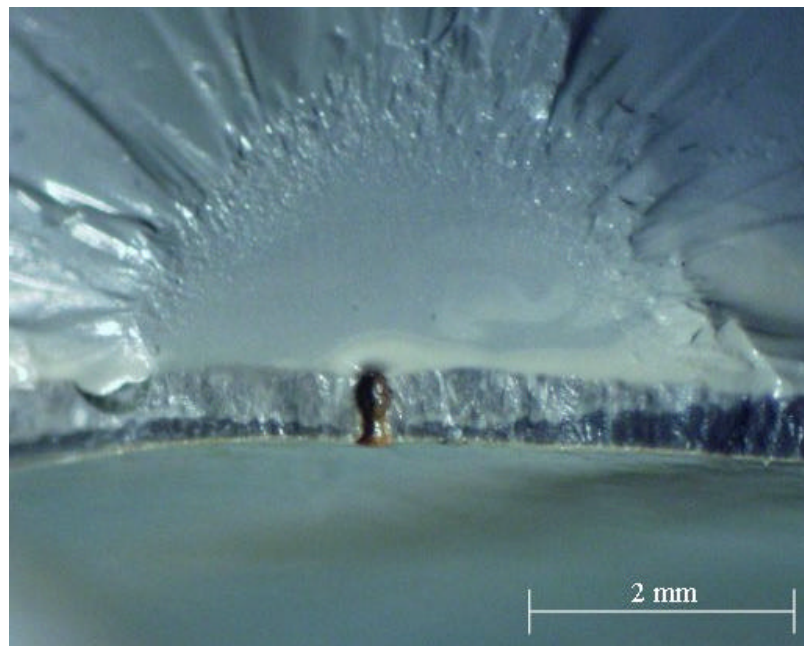


Figura 46 – Região principal da fratura de um corpo de prova do vitrocerâmico VT10 apresentando as características típicas da superfície de fratura de materiais frágeis nos arredores da origem da fratura iniciada na superfície.

Foram realizados três ensaios de resistência à flexão com corpos de prova do vitrocerâmico VT10. Os resultados obtidos foram: (a) 120 N/mm^2 para o primeiro corpo de prova; (b) 140 N/mm^2 para o segundo corpo de prova; (c) 111 N/mm^2 para o terceiro corpo de prova. A média aritmética resultante foi de 124 N/mm^2 . Comparativamente, o valor padrão de resistência a flexão de revestimentos cerâmicos tipo grês porcelanato é maior que 35 N/mm^2 , segundo norma “ISO 13006”.

4.6.3. Ataque químico

As Tabelas 18 e 19 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao ataque químico dos corpos de prova com e sem a camada superficial.

Tabela 18 - Amostras do vitrocerâmico VT10 com a camada superficial.

Solução	Perda de Massa (%)	Massa inicial (g)	Massa Final (g)
10% H ₂ SO ₄	9,15	0,0820	0,0745
HNO ₃ conc.	6,12	0,0572	0,0537
10% HNO ₃	15,37	0,0735	0,0622
HCl conc.	7,25	0,0676	0,0627
10% HCl	4,64	0,1184	0,1129
NaOH conc.	- 0,16	0,0645	0,0646
NaOH 5%	0,90	0,0776	0,0769
Na ₂ CO ₃ 10%	0,32	0,0627	0,0625
H ₂ O destilada	0,15	0,0655	0,0654

Tabela 19 - Amostras do vitrocerâmico VT10 sem a camada superficial.

Solução	Perda de Massa (%)	Massa inicial (g)	Massa Final (g)
10% H ₂ SO ₄	15,63	0,0320	0,0270
HNO ₃ conc.	19,36	0,0470	0,0379
10% HNO ₃	21,54	0,0311	0,0244
HCl conc.	13,65	0,0315	0,0272
10% HCl	12,86	0,0412	0,0359
NaOH conc.	1,26	0,0318	0,0314
NaOH 5%	2,81	0,0320	0,0311
Na ₂ CO ₃ 10%	- 1,68	0,0417	0,0424
H ₂ O destilada	0,63	0,0316	0,0314

Segunda DUD'A e REJL (1994), a baixa resistência do material ao ataque ácido pode ser atribuída aos cristais de Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). A perda de massa foi mais acentuada nas amostras que tiveram a camada superficial removida, indicando uma particular diferença.

4.6.4. *Difusividade Térmica*

O material vitrocerâmico VT10 correspondeu comparativamente em Difusividade Térmica a três distintos materiais cerâmicos de revestimento (grês porcelanatos). Os valores da Difusividade Térmica destes materiais foram: (a) VT10 = $9,61 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$; (b) GPC1 = $8,37 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$; (c) GPC2 = $8,55 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ e (d) GPC3 = $9,12 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$. O registro destes valores tem a função de fornecer dados para comparações futuras, incentivando os estudos do comportamento térmico de materiais vitrocerâmicos. Neste caso específico, buscou-se averiguar possíveis desvios do comportamento térmico do vitrocerâmico VT10 em relação a materiais cerâmicos de revestimentos, objetivando a melhoria na “sensação térmica”.

5. CONCLUSÕES

5.1. Cinza Pesada

[A cinza pesada utilizada apresentou características constitucionais propícias para a obtenção de vidros e vitrocerâmicos, ou seja, uma ampla mistura de óxidos, sendo SiO_2 e Al_2O_3 os majoritários e vários outros com menores teores. Dentre os minoritários destaca-se o elevado percentual de óxidos de Ferro.

[A cinza pesada é constituída especialmente de duas fases cristalinas: o quartzo (SiO_2) e a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Duas fases de Ferro estão presentes também na cinza pesada em elevado percentual (~10% no total): Magnetita (Fe_3O_4) e Hematita (Fe_2O_3).

[O uso de aditivos adequados à cinza pesada (Volastonita e Rutilo) reduziu a viscosidade do fundido e favoreceu a obtenção da fase vitrocerâmico desejada (Anortita). Rutilo comercial foi inicialmente incorporado à mistura com a função específica de agir como agente nucleante.

5.2. Vidros

[Os vidros derivados de cinza pesada apresentam coloração preta oriunda inicialmente (VT0) dos próprios elementos da cinza e, posteriormente, do agente nucleante utilizado. Apesar da cinza possuir outros óxidos que causam coloração, destacam-se os óxidos de ferro como agentes de fundamental contribuição para a sua cor.

[As amostras temperadas ensaiadas no DTA apresentaram picos de cristalização em torno de $1132,4^\circ\text{C}$ (velocidades de aquecimentos de $5^\circ\text{C}/\text{min.}$).

[A temperatura de máxima taxa de nucleação foi identificada como sendo 830°C.

[O tempo ótimo de tratamento térmico na T_n foi determinado como sendo de 15 min.

5.3. Vitrocerâmico

[As fases vitrocerâmicas foram identificadas como Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Ortoclásio (KAlSi_3O_8) e Rutilo (TiO_2).

[O grau de cristalização do vitrocerâmico VT10 foi de aproximadamente 70%.

[A média aritmética da resistência à flexão dos corpos de prova do vitrocerâmico VT10 foi de 124 N/mm^2 .

[A baixa resistência ao ataque ácido do vitrocerâmico VT10 pode ser atribuída aos cristais de Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

[O material vitrocerâmico VT10 correspondeu comparativamente em Difusividade Térmica a três distintos materiais cerâmicos de revestimento (grês porcelanatos). Os valores da Difusividade Térmica destes materiais foram: (a) VT10 = $9,61 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$; (b) GPC1 = $8,37 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$; (c) GPC2 = $8,55 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ e (d) GPC3 = $9,12 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

[Eliminar o ferro não magnético da cinza pesada.

[Quantificar os teores de elementos traços da cinza pesada.

[Investigar as possibilidades de desmistura no vidro (separação de fases líquidas).

[Identificar a fase nucleante.

[Quantificar a Frequência de Nucleação

[Determinar quantitativamente o percentual de cada fase cristalina formada.

[Determinar a cinética de crescimento cristalino.

[Determinar a energia de ativação para o crescimento cristalino da fase majoritária.

[Realizar os experimentos utilizando outras técnicas, método clássico e DRX correlacionando os resultados.

[Determinar a resistência ao desgaste do material vitrocerâmico.

BIBLIOGRAFIA

- AMOROS, J. L.; BELTRAN, V. P.; BARBA, A. **Estruturas Cristalina de los Silicatos y Oxidos de las Materias Primas Ceramicas**, 1^a ed., AICE - Instituto de tecnologia ceramica, Espanha, 1994.
- AMOROS, J. L.; BELTRAN, V. P. **Introduccion all estudio de los diagramas de equilibrio**, Instituto de Tecnologia Ceramica, Espanha, 1990.
- ATKINSON, D. I. H.; MCMILLAN, P. W. **Glass-ceramics with random and oriented microstructures**. Journal of Materials Science. 11, p. 989-993,1976.
- BEREZHNOI, A. J. **Glass-ceramics and photosittalls**. New York: Plenum Press, 1970.
- CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering an Introduction**, John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos, 1994.
- CAMPOS FILHO, Maurício P. de & DAVIES, Jonh Graeme. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos; São Paulo, Ed. da Universidade de São Paulo, 1978.
- CHEN, F. P. H. **Kinetics studies of crystallizations of synthetic mica glass-ceramics**. Journal American Ceramic Society, 10, 46, p. 476-484, 1963.
- CIOFFI, R.; PERNICE, P.; ARRONNE, A.; CATAURO, M. **Glass-ceramics from fly ash with added Li₂O**. Journal of the European Ceramic Society. 13, p. 143-148, 1993.
- CHYUNG, C. K. **Secondary grain growth of Li₂O - Al₂O₃ - SiO₂. TiO₂ glass-ceramics**. Journal of the American Ceramic Society, 5, 52, p. 242-245. 1968.
- DEGUIRE, Eilleen J.; RISBUD, SUBHASH H. **Crystallization and properties of glasses prepared from Illinois coal fly ash**. Journal of Materials Science. 19, p. 1760-1766, 1984.
- DELLA, José Possamai; NEVES, Etney. **Matéria-prima cerâmica a partir de finos de carvão**. 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica. Rio de Janeiro, 1994.
- DONEDA, Cristina. **Obtenção e Caracterização de Vitrocerâmicos de Nefelina: Medição de Tamanho de Cristalito e Quantificação de Fases por Difração de Raios-X**. Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Brasil, 2000.

- DONEDA, Cristina. **Efeito de aditivos endurecedores em fritas cerâmicas de monoqueima rápida: relação entre viscosidade, microestrutura e resistência a abrasão.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Brasil, 1993.
- DUAN, R. G. e LIANG, K. M. **A study on the crystallization of CaO- Al₂O₃ - SiO₂ system glasses.** Journal of Materials Processing Technology, p. 75, 235-239, 1998.
- DUAN, R. G. et al. **Effect of changing TiO₂ content on structure and crystallization of CaO- Al₂O₃ - SiO₂ system glasses.** Journal of the European Ceramic Society, 18, p. 1729-1735, 1998.
- ESTRELLA, S. P. **Diagnóstico de Resíduos Sólidos Industriais em Santa Catarina.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Brasil, 1996.
- FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M^a. **El vidrio.** Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 2^o ed. Madrid, 1991.
- FERRANDIS, Aleixandre V.; PENÃ, Julia Maria Gonzalez; LOPEZ, J. Maria Rincon. **Cristalización en algunos vidrios del sistema Li₂MgO.Al₂O₃.SiO₂, observada fundamentalmente por microscopía electrónica.** Bol. Soc. Esp. Ceram. 10, p. 341-365, 1971.
- FERRANDIS, Aleixandre V.; PENÃ, Julia Maria Gonzalez; LOPEZ, J. Maria Rincon. **Estudio de la cristalización en algunos des sistema Li₂O-Cd-SiO₂.** Bol. Soc. Esp. Ceram. vidr. 14, 3, 1975.
- FREDERICCI, Cátia. **Vitro-cerâmicas a Partir de Escória de Alto Forno.** Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais. Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1997.
- FONSECA, Marcus Vinícius de Araújo. **Reciclagem de rejeitos sólidos: desenvolvimento, em escala de laboratório, de materiais vítreos a partir do xisto retornado,** de São Mateus do Sul, PR. Doutorado da Escola Politécnica, USP, São Paulo, 1990.
- FREIMAN, S. W. y HENCH, L. L. **Kinetics of crystallization in Li₂O - SiO₂ glasses.** Journal American Ceramic Society. 51, p. 383-386, 1968.
- GOMES, V. **Obtenção de material vitro-cerâmico utilizando escória de aciaria,** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Brasil, 1999.
- GUTIÉRREZ, L. G. y FOZ, O. R. **Eliminación de hierro en arenas por flotación para fabricación de vidrio.** An. Real Soc. Esp. Fis. Quim. 47 B, p. 687-698, 1951.

- GUTZOW, I & SCHMELZER, J. **The Vitreous State**. Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization, Ed. Springer, 1995.
- HE, L.; et all. **Effect of the TiO₂-Fraction on the Glass-Ceramic Crystallization in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂**. Interceram. Vol. 47, N° 6, 1998.
- HSU, Jean-Yan e SPEYER, Robert F. **Comparison of the effects of titania and tantalum oxide nucleating agents on the crystallization of Li₂O.Al₂O₃.6SiO₂ glasses**. Journal American Ceramic Society, New York, 72, 12, p. 2334-41, 1989.
- HÜLSE, José Corrêa e OLIVEIRA, Roné de. **Aspectos sobre o carvão mineral**, CELESC 1985.
- IBANEZ, I.; SANDOVAL, F. **La Wollastonita: Propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas**, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 32, 6, p. 349-361. 1993.
- JACCODINE, J. R. **Study of devitrification of lithium glass**. Journal American Ceramics Society, 4, 10, p. 472-475, 1961.
- JAMES, P. F. **Glass Ceramics: New Compositions and Uses**. Journal of Non-Crystalline Solids, 181, p. 1-15, 1995.
- JAMES, P. F. **Kinetics of crystal nucleations in lithium silicate glasses**. Physics and chemistry of glasses, 15, p. 95-105, 1974.
- JOHNSEN, Ole. **L'encyclopédie des Minéraux**. Lonay (Switzerland) - Paris: Delachaux et Niestlé S.A., p. 371-373, 2002.
- KLEIN, C.; HURLBUT, C. **Manual of Mineralogy**. 21 ed. Wiley and Sons. New York, 1993.
- KNISS, C. T.; NEVES, E.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. **Adjustment method of chemical composition of sub-products destined to obtaining glass and glass ceramic materials**. XIX International Congress on Glass, Edinburgh, Scotland, 2001.
- LEONELLI, C.; et al. **Crystallization of some anorthite-diopside glass precursors**. Journal of Materials Science. 26, p. 5041-5046, 1991.
- LEVIN, Ernest M.; ROBBINS, Carl R. and Mc MURDIE, Howard F. **Phase diagrams for ceramists**. The American Ceramic Society, 3^a ed., 1974.
- MAGELLA, M. A. **Desenvolvimento de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir de Escórias da Produção de aços inoxidáveis**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Brasil, 1999.
- MAGRINI, F., FERRARI, R.: BRUNETTI, P. **Ruolo della viscosità e della tensione superficiale nel processo di cottura delle vetrine smalti ceramici**, Ceramica Informazione. 171, p. 391-98, lug. 1979.

- MAROTTA, A.; BURI, A.; BRANDA, F. **Nucleation in glass and differential thermal analysis**. Journal of Materials Science, 16, p. 341-344, 1981.
- MAROTTA, A.; SAIELLO, S.; BRANDA, F.; BURI, A. **Activation energy for the crystallization of glass from DDTA curves**. Journal of Materials Science, 17, p. 105-108, 1982.
- MARQUES, M. C.; FONSECA, M. V. A. **Aspectos de Pré-viabilidade Econômica da Utilização de Cinzas de Carvão na Obtenção de Vitro-cerâmicas**. Cerâmica 42, 277, 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**. 14, 4, 1973.
- MCMILLAN, P. W. **Glass-ceramics**. Ed. Academic Press, 2^a ed., New York, London, 1979.
- MPIF Standard 05. **Metal Powder Industries Federation**, Issued 1945, Revised 1949, Adopted 1949, Revised 1962, 1973, 1985. Edition 1985 - 1986.
- NEVES, E.; et al. **Development of Anorthite Crystals in Glasses**, anais do Second Brazilian Symposium on Structology, Tiradentes, MG, Brazil, 2001.
- NEVES, E.; et al. **Miglioramento della Trasparenza di Vetri Ottenuti da Cenari Volanti Attraverso la Riduzione del Contenuto di Ossido di Ferro**, Ceramica Informazione, Itália, marzo, N. 377, p. 145-147. 1998a.
- NEVES, E.; et al. **Efeito da Adição de Na_2O na Viscosidade e Devitrificação do Vidro Obtido de Cinzas Volantes e Li_2O** , Química Nova, Brasil, Volume 21 - N. 4, p. 534-537, julho/agosto 1998b.
- NEVES, E.; et al. **Obtenção de Nanocristais Vitro-cerâmicos de $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ a Partir de Cinza Pesada de Carvão Mineral**, anais do I Simpósio Brasileiro de Estruturologia, Belo Horizonte, MG, 1998c.
- NEVES, E.; et al. **A Quantidade Ótima de Agente Nucleante em Vitro-cerâmicos Obtidos de Cinza Pesada de Carvão Mineral**, anais do III Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials, Bonito, MS, 1998d.
- NEVES, E. **Obtenção de materiais vitro-cerâmicos a partir de cinzas volantes de carvão mineral**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Brasil, 1997.
- OLIVEIRA, M.B. **O que é reciclagem**. Disponível em http://www.unb.br/admin/corpdce/asper/recicla/o_que_e_reciclagem.html. Acesso em 1998.

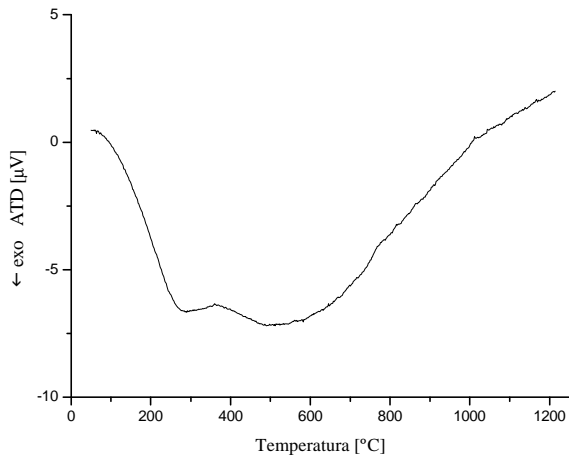
- OZAWA, T. **Kinetics of non-isothermal crystallization**. *Polymer*, 12, p. 150-158, 1971.
- PANNHORST, W. **Glass Ceramics: State-of-the-Art**, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 219, p. 198-204, 1997.
- RENAU, Rafael Galindo. **Pastas y vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos**. Colorobbia, España, s.a., 1994.
- RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. Marcel Dekker, Second Edition, Revised and Expanded. New York, 1992.
- RISSATO, Antônio O. & SOUZA, Maria Luiza V. Dias de. **Utilização de cinzas de carvão. Anais do I e II Seminário de Estudos da Aplicação dos Resíduos da Combustão do Carvão Mineral**, Centrais Elétricas do Sul do Brasil S.A., 1990.
- RULAND, W. X-ray Determination of Crystallinity and Diffuse Disorder Scattering. *Acta Cryst.*, v. 14, p. 1180-1185, 1961.
- RYU, B. e YASUI, I. **Crystallization Behavior of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ Glass and Microstructure Dependence of its Thermal Expansion**. *Journal American Ceramic Society*, 1993.
- SCHOLLES, S. Glass-ceramics in USSR. **The glass industry**, 55, p. 14-27. 1974.
- SPROULL, J. S. y RINDONE, G. E. **Spontaneous deformation phenomena in partially crystallized glasses**. *Journal American Ceramic Society*, 54, 10, p. 511-515, 1971.
- STOOKEY, S. D.: **History of the development of pyroceram**. *Research Manag*, 1, p. 155-163, 1958.
- STRNAD, Zdenk. **Glass-Ceramic Materials: Liquid phase separation, nucleation and crystallization**. Czechoslovakia, Ed. Elsevier, 1986.
- TAKUR, R. L. **Determining the suitability of nucleating agents for glass-ceramics**, 1972.
- TAMMANN, G. **Der Glaszustand**, Edit. L. Voss. Leipzig, 1933.
- TAYLOR, J. R. ; BULL, A. C. **Ceramic glaze technology**. London, Oxford Press, 1986.
- TOROPOV, N. A., TIGONEN, G. V. **Investigation of the Linear Rate of Growth of Anorthite Crystals in Glass at 1000°C**, *Neorganicheskie Materialy*, v. 1, n. 5, p. 775-779, 1965a.
- TOROPOV, N. A., TIGONEN, G. V. **The Influence of Primary Heat Treatment on the Crystallization of Anorthite-Wollastonite Glasses Containing Chromic Oxide**, *Neorganicheskie Materialy*, v. 1, n. 11, p. 2014-2019, 1965b.
- TURNBULL, D.; VOUNEGUT, B. **Ind. Eng. Chem.** 44, 1952.

- VERDUCH, Antonio García. **Materiales obtenidos a partir de rocas y escorias fundidas.** Jornadas Científicas sobre Cerámica y Vidrio. Ed. Sección de Ciência Básica de la Soc. Esp. Ceram. Vidr. y Universidad de Oviedo, Oviedo, 1980.
- VICENTE-MINGARO, I.; CALLEJAS, P.; RINCON, J. M^a. **Materiales vitrocerámicos: El proceso vitrocerámico.** Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 32, 3, p. 157-167, 1993.
- VOGEL, W. Crystallization of glasses. **Chemistry of glass.** 1985.
- VOLF, Milos B. **Chemical Approach to Glass.** Glass Works Kavalier, Sázava, Czechoslovakia, 1984.
- VONK, C. G.; FAGUERAZZI, G. **The Determination of the Crystallinity in Glass Ceramic Materials by the Method of Ruland.** J. Appl. Cryst., v. 16, p. 274-276, 1983.
- VONK, C. G. **Computerization of Ruland's X-ray Method for Determination of the Crystallinity in Polymers.** J. Appl. Cryst., v. 6, p. 148-152, 1973.
- WAGSTAFF, F. E.: Crystallization and melting kinetics of cristobalite. **Journal American Ceramics Society.** 52, 12, 650-654, New York, 1969.
- ZANOTTO, Edgar D.; JAMES, Peter F.: Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids.** 74, p. 373-394, 1985.

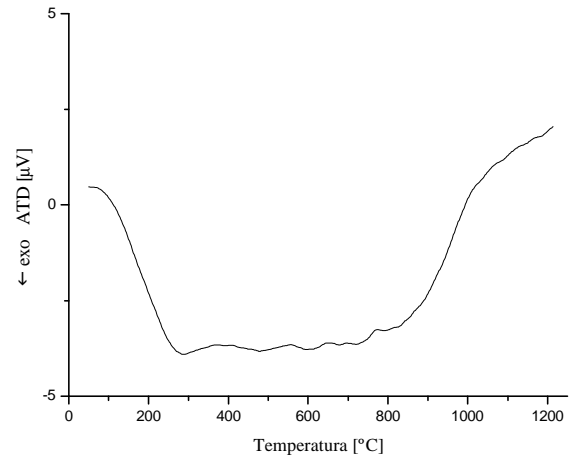
APÊNDICES

Apêndice I

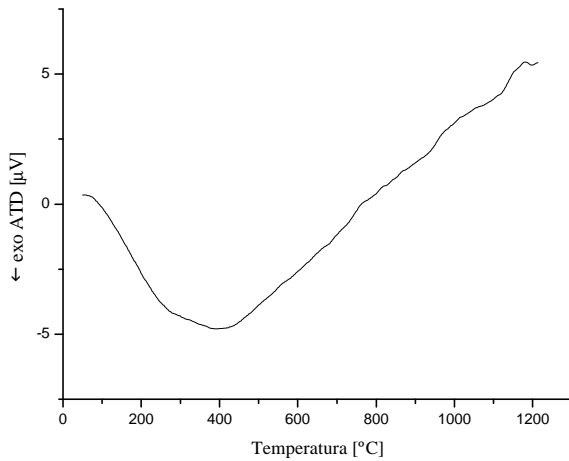
Análises Térmicas Diferenciais dos Vidros VT's – Temperatura ambiente até 1200°C.



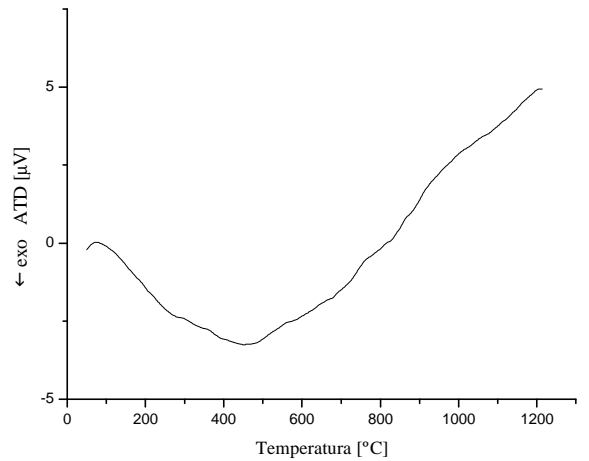
(a) Vidro VT0 (cód. 033)



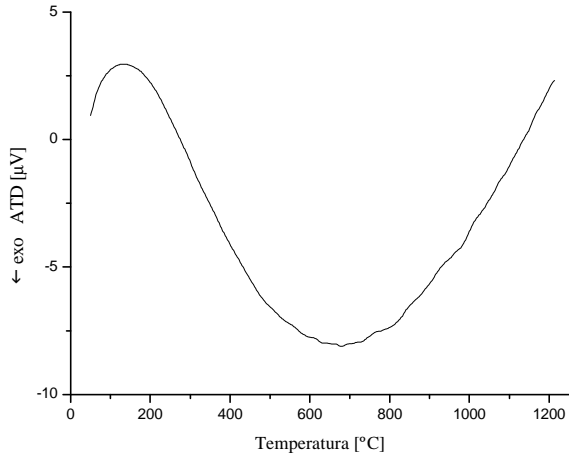
(b) Vidro VT2 (cód. 031)



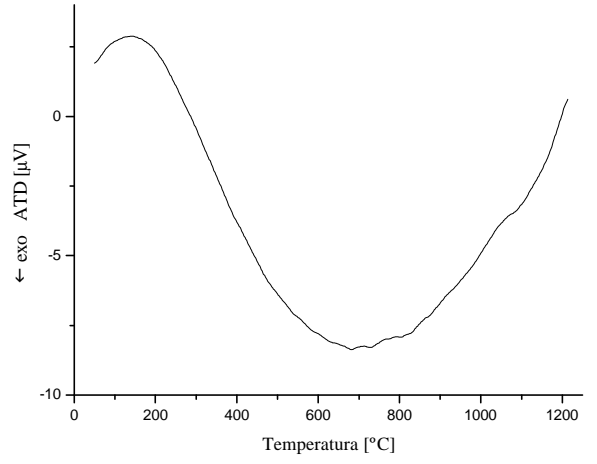
(c) Vidro VT4 (cód. 018)



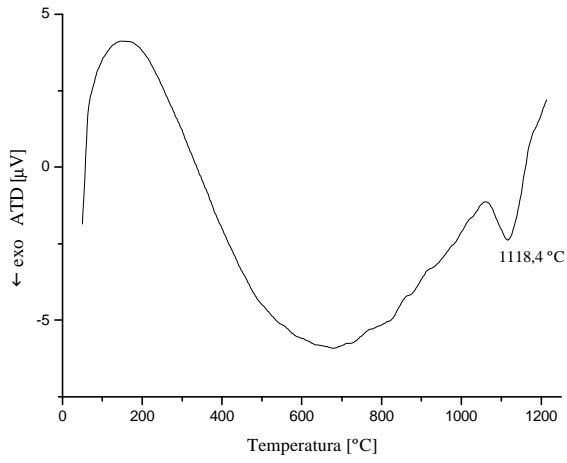
(d) Vidro VT6 (cód. 019)



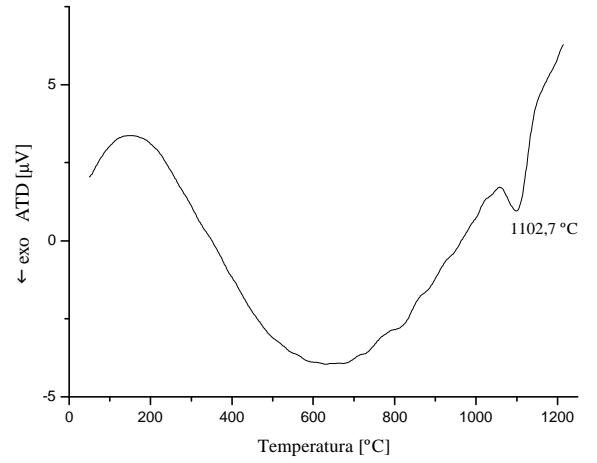
(e) Vidro VT8 (cód. 006)



(f) Vidro VT9 (cód. 003)

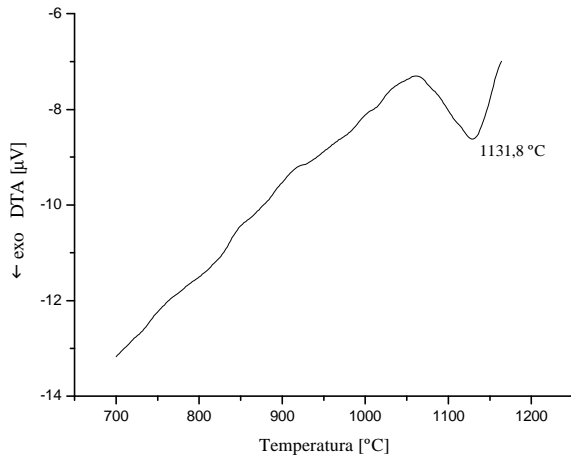


(g) Vidro VT10 (cód. 002)

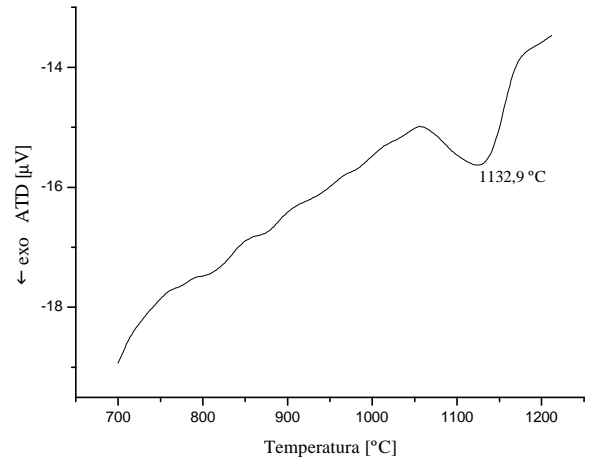


(h) Vidro VT12 (cód. 010)

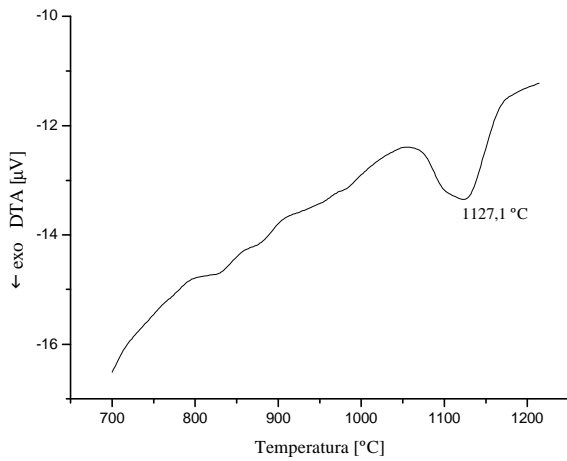
Análises Térmicas Diferenciais, intervalo de 700 à 1180°C, de amostras do Vidro VT10 previamente nucleadas entre 760 e 880°C (patamares de 20 min.) – Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação.



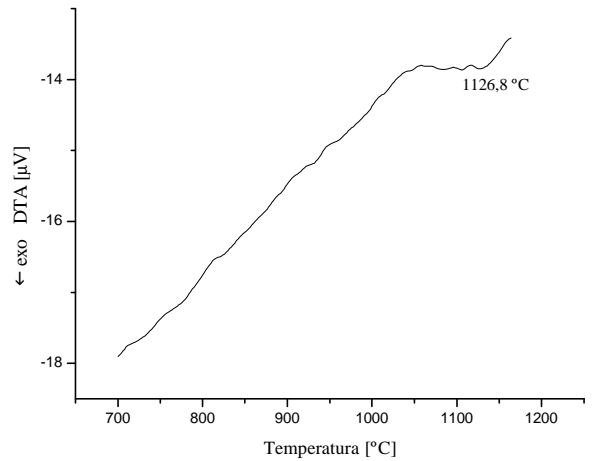
(a) Amostra Temperado 1 (cód. 037)



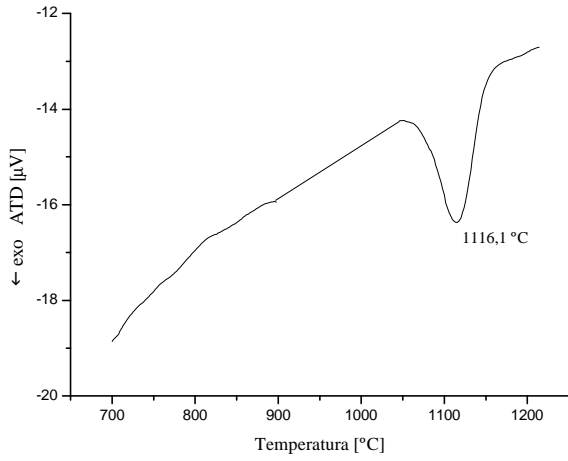
(b) Amostra Temperado 2 (cód. 078)



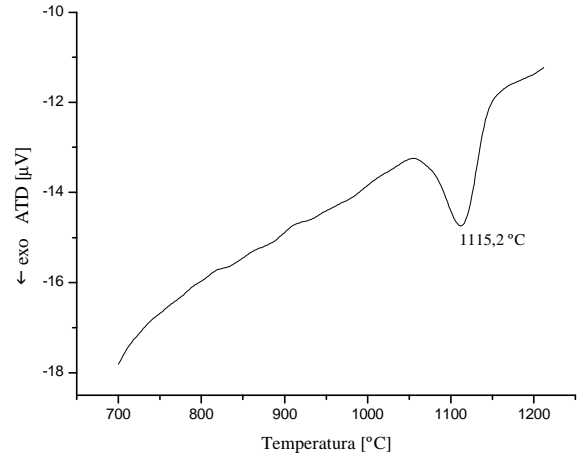
(c) Amostra 760°C (cód. 046)



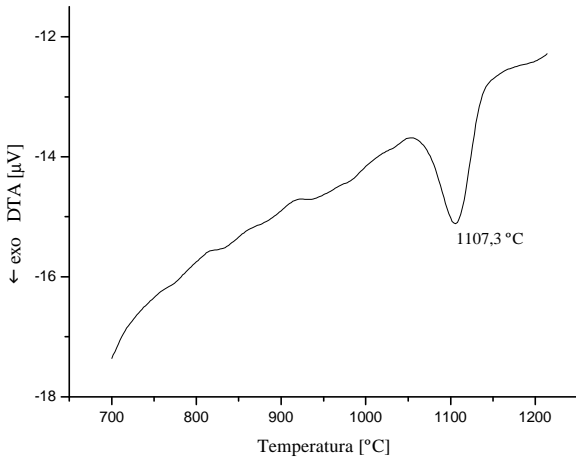
(d) Amostra 780°C (cód. 043)



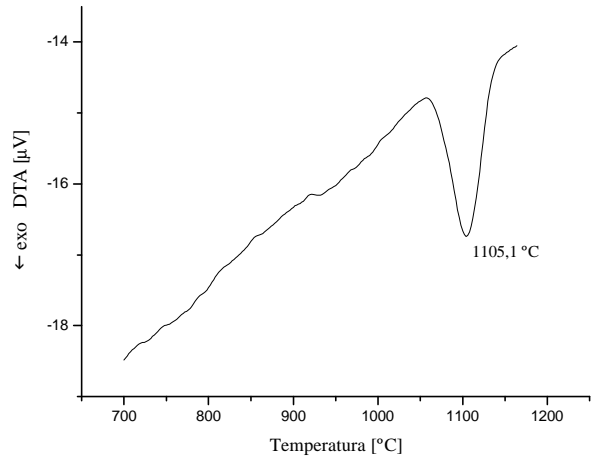
(e) Amostra 800°C - I (cód. 042)



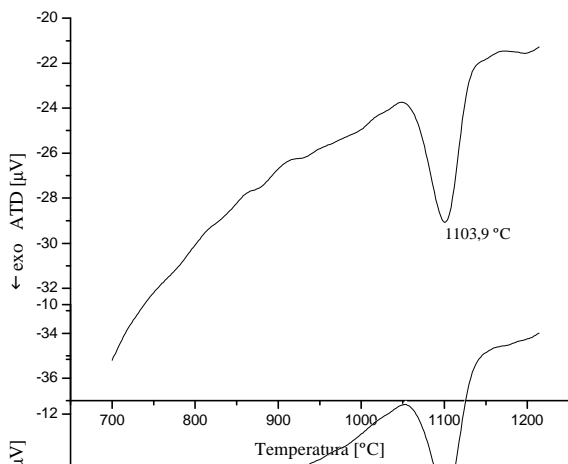
(f) Amostra 800°C - II (cód. 054)



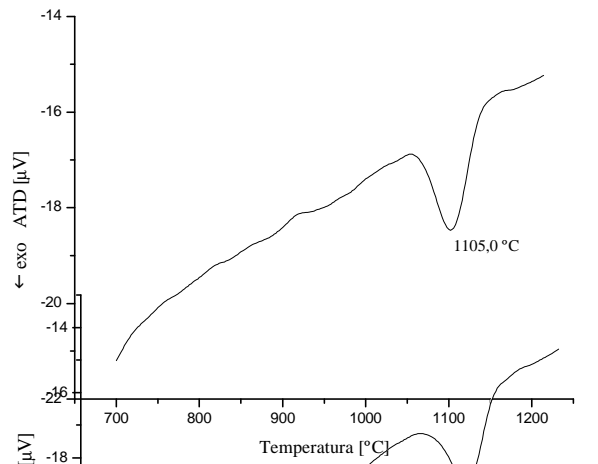
(g) Amostra 810°C (cód. 047)



(h) Amostra 820°C - I (cód. 041)

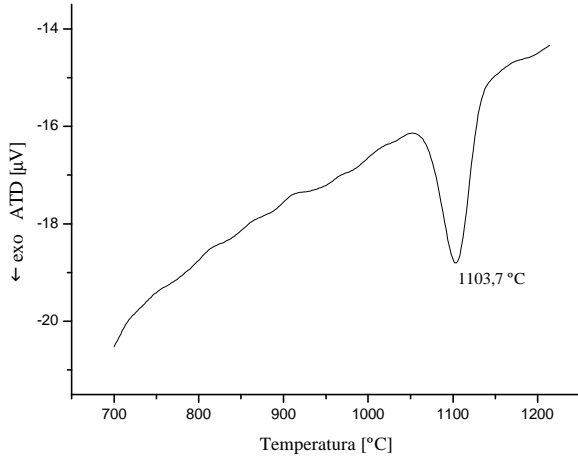


(i) Amostra 820°C - II (cód. 055)

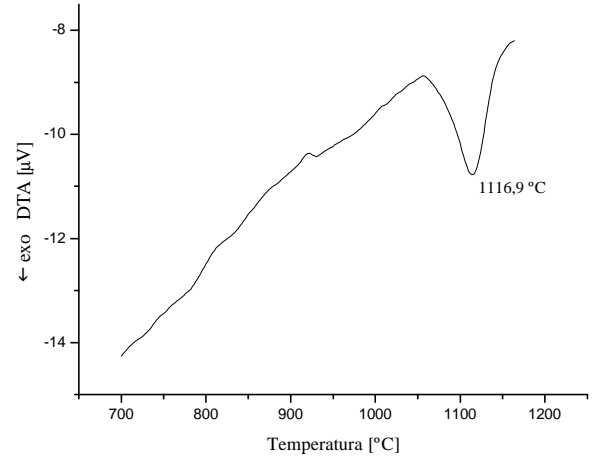


(j) Amostra 820°C - III (cód. 062)

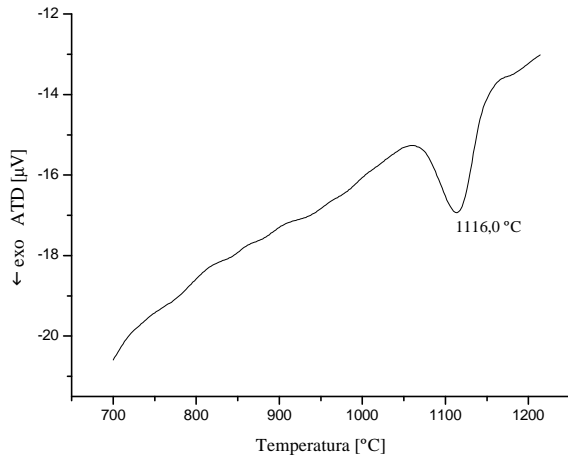
(l) Amostra 830°C - I (cód. 048)



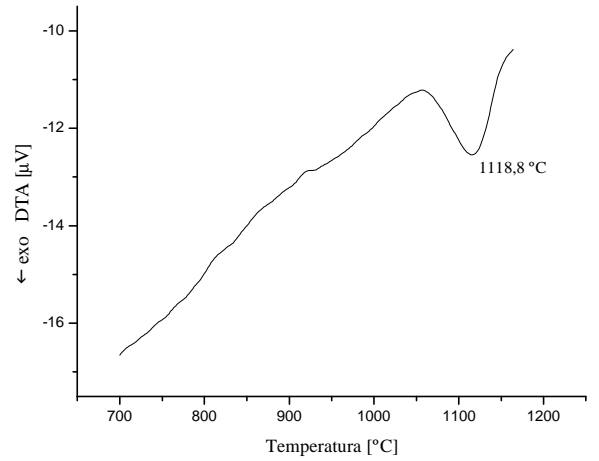
(m) Amostra 830°C - II (cód. 057)



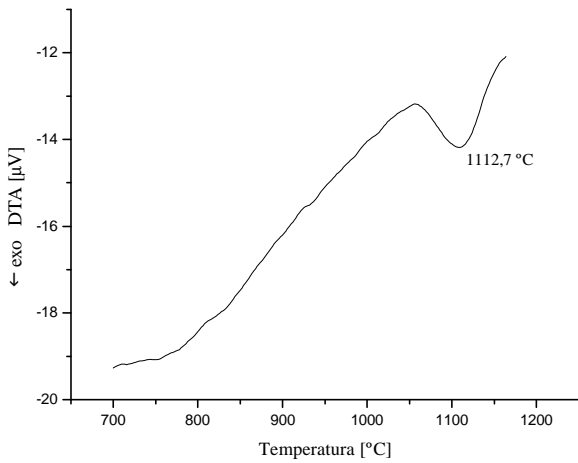
(n) Amostra 830°C - III (cód. 065)



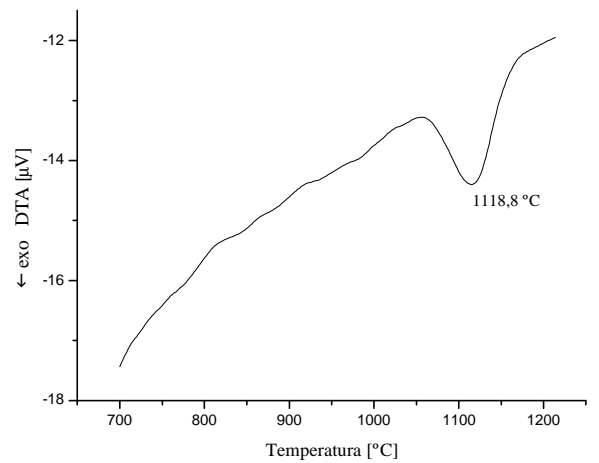
(o) Amostra 840°C - I (cód. 039)



(p) Amostra 840°C - II (cód. 058)



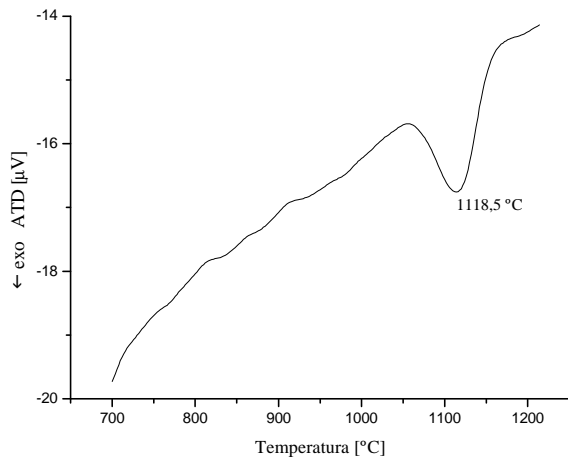
(q) Amostra 860°C (cód. 038)



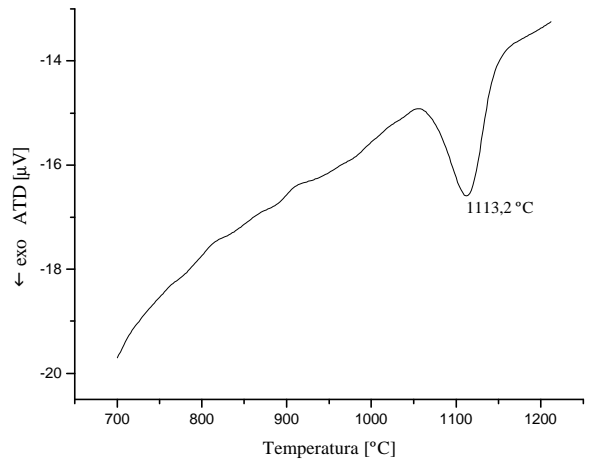
(r) Amostra 880°C - I (cód. 040)

(s) Amostra 880°C - II (cód. 045)

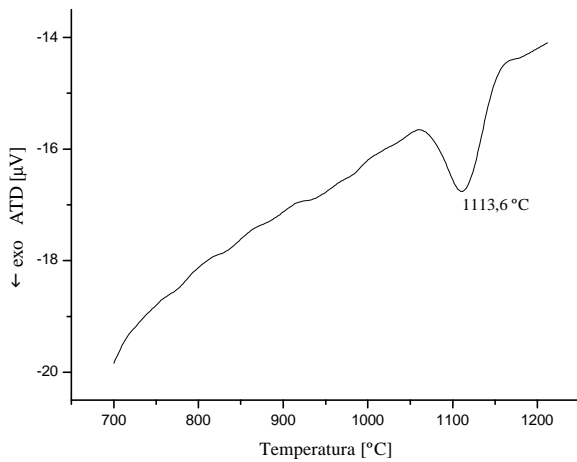
Análises Térmicas Diferenciais, patamares de 5 à 30 min., de amostras do Vidro VT10 previamente nucleadas à 830°C – Tempo Ótimo de Nucleação na Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação.



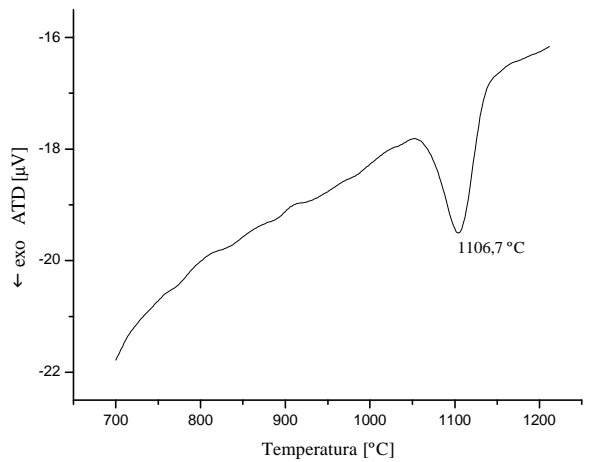
(a) Amostra 5 min.(cód. 070)



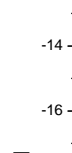
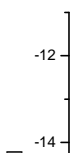
(b) Amostra 10 min. – I (cód. 072)



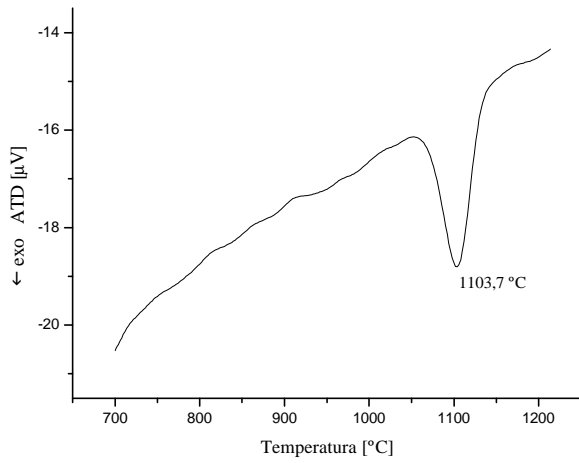
(c) Amostra 10 min. – II (cód. 081)



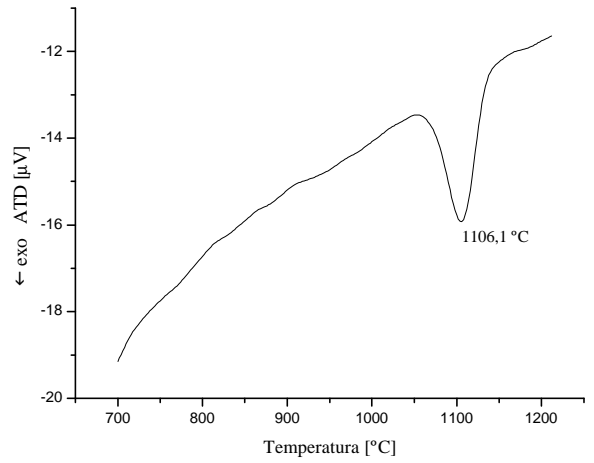
(d) Amostra 15 min. (cód. 076)



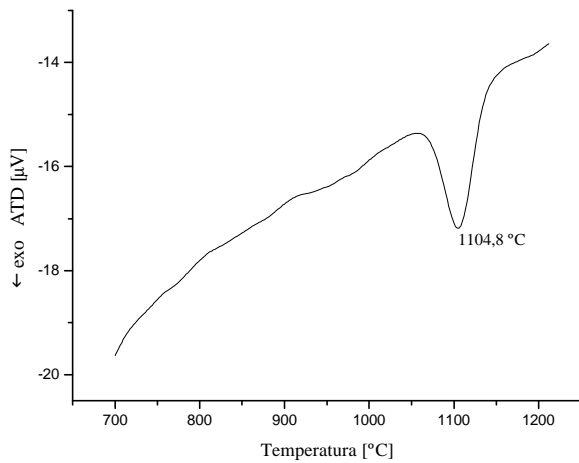
(e) Amostra 20 min. – I (cód. 040)



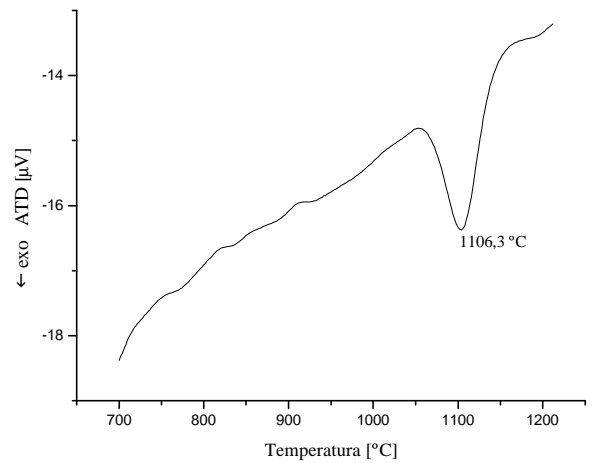
(f) Amostra 20 min. – II (cód. 057)



(g) Amostra 20 min. – III (cód. 065)



(h) Amostra 25 min. – I (cód. 077)



(i) Amostra 25 min. – II (cód. 075)

(j) Amostra 30 min. (cód. 071)

Apêndice II

Ensaio de difusividade térmica pelo Método do Flash de Laser (CDTN).

PROTOCOLO MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS MÉTODO DO FLASH DE LASER		
Número do Ensaio:	aa006	
Data:	30/07/01	
Equipe:	Ricardo Ferreira, Odair Miranda, Pablo Grossi	
Dados da Amostra		
Material:	VT10BC1	Densidade: - Kg/m ³
Espessura:	0,003000 m	Diâmetro: 0,008000 m
Cliente:	UFSC - Etney	
Finalidade:	Tese de Doutorado	
Dados do Ensaio		
Potência do Laser:	5,0	W
Tempo do Pulso:	0,100	s
Temperatura Ambiente (T _{amb}):	24,37	°C
Temperatura Inicial da Amostra (T _i):	24,37	°C
Temperatura Final da Amostra (T _M):	45,79	°C
Temperatura Média (T _{M/2}):	35,63	°C
Temperatura Efetiva (T _{ef}):	58,64	°C
Tempo de meia excursão (t _{1/2}):	0,1300	s
Difusividade Térmica (a _{t1/2}):	9,6099	*10 ⁶ m ² /s
Intercepto da reta extrapolada (t _x):	-	s
Difusividade Térmica (a _{tx}):	-	*10 ⁶ m ² /s
Calor Específico (c _p):	-	J / kg.K e = a _{abs.} = 1
Quantidade de Calor (Q):	-	J/m ²
Condutividade Térmica (l):	-	W/m.K
Excursão de Temperatura na face oposta		

a) Vitrocerâmico VT10

PROTOCOLO MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS MÉTODO DO FLASH DE LASER			
Número do Ensaio:	aa00015		
Data:	30/07/01		
Equipe:	Ricardo Ferreira, Odair Miranda, Pablo Grossi		
Dados da Amostra			
Material:	GPC1	Densidade:	- Kg/m ³
Espessura:	0,002976 m	Diâmetro:	0,008000 m
Cliente:	UFSC - Etney		
Finalidade:	Tese de Doutorado		
Dados do Ensaio			
Potência do Laser:	5,0	W	
Tempo do Pulso:	0,100	s	
Temperatura Ambiente (T _{amb}):	22,48	°C	
Temperatura Inicial da Amostra (T _i):	22,44	°C	
Temperatura Final da Amostra (T _M):	28,79	°C	
Temperatura Média (T _M /2):	25,62	°C	
Temperatura Efetiva (T _{ef}):	32,60	°C	
Tempo de meia excursão (t _{1/2}):	0,1468	s	
Difusividade Térmica (a _{t1/2}):	8,3745	*10 ⁶ m ² /s	
Intercepto da reta extrapolada (t _x):	-	s	
Difusividade Térmica (a _{tx}):	-	*10 ⁶ m ² /s	
Calor Específico (c _p):	-	J / kg.K	e = a _{abs.} = 0,3
Quantidade de Calor (Q):	-	J/m ²	
Condutividade Térmica (l):	-	W/m.K	
Excursão de Temperatura na face oposta			

b) Grês porcelanato I

PROTOCOLO MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS MÉTODO DO FLASH DE LASER																						
Número do Ensaio:	aa00012																					
Data:	30/07/01																					
Equipe:	Ricardo Ferreira, Odair Miranda, Pablo Grossi																					
Dados da Amostra																						
Material:	GPC2	Densidade: - Kg/m ³																				
Espessura:	0,002993 m	Diâmetro: 0,008000 m																				
Cliente:	UFSC - Etney																					
Finalidade:	Tese de Doutorado																					
Dados do Ensaio																						
Potência do Laser:	5,0	W																				
Tempo do Pulso:	0,100	s																				
Temperatura Ambiente (T _{amb}):	25,66	°C																				
Temperatura Inicial da Amostra (T _i):	25,64	°C																				
Temperatura Final da Amostra (T _M):	28,58	°C																				
Temperatura Média (T _{M/2}):	27,11	°C																				
Temperatura Efetiva (T _{ef}):	30,34	°C																				
Tempo de meia excursão (t _{1/2}):	0,1455	s																				
Difusividade Térmica (a _{t1/2}):	8,5461	*10 ⁶ m ² /s																				
Intercepto da reta extrapolada (t _x):	-	s																				
Difusividade Térmica (a _{tx}):	-	*10 ⁶ m ² /s																				
Calor Específico (c _p):	-	J / kg.K e = a _{abs.} = 0,3																				
Quantidade de Calor (Q):	-	J/m ²																				
Condutividade Térmica (l):	-	W/m.K																				
<p style="text-align: center;">Excursão de Temperatura na face oposta</p> <table border="1"> <caption>Dados estimados do gráfico de temperatura versus tempo</caption> <thead> <tr> <th>Tempo (s)</th> <th>Temperatura (°C)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0,000</td><td>25,6</td></tr> <tr><td>0,050</td><td>25,6</td></tr> <tr><td>0,100</td><td>26,2</td></tr> <tr><td>0,150</td><td>27,5</td></tr> <tr><td>0,200</td><td>28,3</td></tr> <tr><td>0,250</td><td>28,6</td></tr> <tr><td>0,300</td><td>28,3</td></tr> <tr><td>0,350</td><td>27,8</td></tr> <tr><td>0,400</td><td>27,5</td></tr> </tbody> </table>			Tempo (s)	Temperatura (°C)	0,000	25,6	0,050	25,6	0,100	26,2	0,150	27,5	0,200	28,3	0,250	28,6	0,300	28,3	0,350	27,8	0,400	27,5
Tempo (s)	Temperatura (°C)																					
0,000	25,6																					
0,050	25,6																					
0,100	26,2																					
0,150	27,5																					
0,200	28,3																					
0,250	28,6																					
0,300	28,3																					
0,350	27,8																					
0,400	27,5																					

c) Grês porcelanato II

PROTOCOLO MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS MÉTODO DO FLASH DE LASER		
Número do Ensaio:	aa009	
Data:	30/07/01	
Equipe:	Ricardo Ferreira, Odair Miranda, Pablo Grossi	
Dados da Amostra		
Material:	GPC3	Densidade: - Kg/m ³
Espessura:	0,002958 m	Diâmetro: 0,008000 m
Cliente:	UFSC - Etey	
Finalidade:	Tese de Doutorado	
Dados do Ensaio		
Potência do Laser:	5,0	W
Tempo do Pulso:	0,100	s
Temperatura Ambiente (T _{amb}):	23,00	°C
Temperatura Inicial da Amostra (T _i):	22,99	°C
Temperatura Final da Amostra (T _M):	39,09	°C
Temperatura Média (T _{M/2}):	31,89	°C
Temperatura Efetiva (T _{ef}):	48,75	°C
Tempo de meia excursão (t _{1/2}):	0,1332	s
Difusividade Térmica (a _{t1/2}):	9,1182	*10 ⁶ m ² /s
Intercepto da reta extrapolada (t _x):	-	s
Difusividade Térmica (a _{tx}):	-	*10 ⁶ m ² /s
Calor Específico (c _p):	-	J / kg.K e =a _{abs.} = 0,3
Quantidade de Calor (Q):	-	J/m ²
Condutividade Térmica (l):	-	W/m.K
Excursão de Temperatura na face oposta		

d) Grês porcelanato III