

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

Jonas Valente Matsinhe

**FORMULAÇÃO DE MATERIAIS VITREOS A PARTIR DE
CINZA PESADA RESULTANTE DA QUEIMA DE CARVÃO
MINERAL: EFEITO DE FUNDENTES**

Florianópolis, SC-Brasil

2012

Jonas Valente Matsinhe

**FORMULAÇÃO DE MATERIAIS VITREOS A PARTIR DE
CINZA PESADA RESULTANTE DA QUEIMA DE CARVÃO
MINERAL: EFEITO DE FUNDENTES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador
Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Co-Orientador
Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis

2012

Formulação de materiais vítreos a partir de cinza pesada da queima de carvão mineral: Efeito fundentes

Por

Jonas Valente Matsinhe

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

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen
orientador

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
coordenador

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof^ª. Dr^ª. Cláudia Terezinha Kniess

Prof^ª. Dr^ª. Elita Urano de Carvalho

Florianópolis, 28 de maio de 2012

Dedicatória

*“Dedico este trabalho a minhas famílias:
Matsinhe e Parruque por terem me
acompanhado durante toda minha carreira,
com devido amor e carinho.”*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen pela confiança, pela tranquilidade transmitida, orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela co-orientação, carinho, confiança e imensurável apoio didático.

Ao Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin pelo conhecimento compartilhado e auxílio na realização das análises de caracterização.

Ao Prof. Dr. António Cumbane pelo apoio e pela orientação desde o período de graduação até a realização do presente trabalho.

Aos meus pais, Valente e Madalena que estão sempre presentes me apoiando em todos os sentidos e me ensinando como ser uma pessoa melhor.

Ao meu grande colega e companheiro do curso, Geraldo pela cordialidade e pelos esclarecimentos e idéias sugeridas na discussão dos resultados.

Aos meus irmãos António, Daniel, Virgílio, Melita, Laura e Sara (*in memoriam*), meus melhores amigos, pelo amor, incentivo, alegria e companheirismo.

A todos funcionários do Departamento EQA da UFSC, em especial, ao funcionário Edevilson Silva pelo seu profissionalismo, positivismo, e amizade, que fez este período de trabalho e se tornar mais fácil.

A equipe LABMAC, Geraldo, Miguel, Afonso, Laura, Suzane, Jeane, Marivone, Camila, Daniel, Rodrigo, Raphael, Tiago, Rose, Foi um orgulho ter feito parte desta família. O apoio e amizade deles foram fundamentais neste trabalho e no meu crescimento pessoal.

Aos amigos Elias Djive e Etelvino Guila pelas correções de ortografia e pelo companheirismo dispensado na finalização deste trabalho.

A todos que de alguma maneira fizeram parte da realização deste trabalho, agradeço do fundo do meu coração.

A UFSC, por ser uma instituição renomada, séria, recheada de oportunidades, a qual que me abriu portas para minha evolução no mundo acadêmico.

A CNPq, e ao Projeto Pró-Africa, pelo apoio financeiro.

A DEUS pela saúde e vida disponibilizada durante a realização do presente trabalho!

RESUMO

Vários estudos sobre cinzas pesadas provenientes da combustão do carvão mineral, em usinas termelétricas, tem demonstrado a possibilidade de serem usadas no desenvolvimento de materias vítreos e vitrocerâmicos, devido a presença de elevadas concentrações de alumínio silicatos. Porém, no seu uso necessitam de óxidos modificadores de rede vítrea como agentes na redução de temperatura de fusão vítrea. Diante desta necessidade, o presente trabalho faz um estudo de pesquisa de efeitos de fundentes e melhor combinação entre CaO , Li_2O e Na_2O na formulação de vidros a partir de cinzas. Os vidros foram obtidos pela combinação de 85% cinza pesada com 15% fundente. Os fundentes foram todos usados e combinados, de maneira que completem 15% da mistura total de produção do vidro. Fazendo o uso de um planejamento experimental de mistura com ponto central foi possível a obtenção de uma combinação que torna a temperatura de fusão e a temperatura de amolecimento baixa (em torno de $950^{\circ}C$). Escolheu-se o modelo cúbico especial para representar os valores experimentais dos efeitos parciais e combinados dos fundentes, onde se concluiu que o aumento na fração mássica de CaO na composição conduz a maiores valores de Temperatura de Amolecimento e Temperatura de fusão vítrea, e que o efeito combinado entre Li_2O e Na_2O foi o mais significativo de todos, e a melhor combinação foi dada na composição de VD6 (7,25 % de Li_2O ; 7,25 % de Na_2O e 85% cinza pesada). Os valores das propriedades características dos vidros demonstraram-se favoráveis quando comparados a dos outros vidros comerciais. A cinética de fusão de vidros mostrou-se também favorável ao VD6, visto que no seu mecanismo de fusão, apresentou somente três (3) etapas de transformação térmica (sinterização, amolecimento e fusão), enquanto que as outras amostram apresentaram um percurso longo de transformação (sinterização, amolecimento, ponto de meia esfera e fusão).

ABSTRACT

Several studies about bottom ash from the combustion of coal in power plants, has shown the possibility of being used to develop glass-ceramic and vitreous material, due to the presence of high concentrations of aluminum silicate. However, in their processing need glass network modifier oxides as agents to reduce the melting temperature of glass. Faced with this need, this work makes a research study of effects of fluxes and best combination between CaO , Li_2O and Na_2O in the formulation of glasses from ashes. The glasses were obtained by combining 85% ash at 15% flux. The fluxes were all used and combined to complete 15% of the total mixture in the production of glass. Making use of the experimental design with center point of the mixture was possible to obtain a combination that makes the melting temperature and low softening temperature (around 950 °C). The special cubic model was chosen to represent the experimental values and partial effects of combinations of flux, where was concluded that the increase in the fraction of CaO by weight in the composition leads to higher values of softening temperature and melting point glass, and the combined effect of Li_2O and Na_2O was the most significant effects than other, and the best combination was given the composition of VD6 (7,25 % of Li_2O ; 7,25 % of Na_2O and 85% of bottom ash). The values of the characteristic properties of the glass proved to be favorable when compared to other commercial glasses. The kinetics of melting glass was found to be in some way favorable to VD6, since its mechanism of fusion showed only three (3) thermal step of treatment (sintering, softening and melting), while the other samples showed a long route processing (sintering, softening, half sphere and the point of fusion).

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Características das reservas mundiais do carvão.	30
Figura 2: Perfil esquemático do processo de produção de energia elétrica a partir do carvão mineral.....	32
Figura 3: Representação da função atômica e arranjos atômicos para gases, líquidos, sólidos amorfos e sólidos cristalinos.....	36
Figura 4. Analogia mecânica para uma interpretação das diferenças, em termos energéticos, entre o estado cristalino estável, $T < T_f$ (a), o fundido metaestável (b) e o vidro abaixo de T_g (c).....	37
Figura 5: Variação do volume específico de um vidro em função da temperatura.....	38
Figura 6: Tetraedros SiO_4 em SiO_2 cristalino (a) amorfo (b).....	41
Figura 7: Arranjo de átomos num vidro de silicato de sódio.....	42
Figura 8: Unidade tetraédrica fundamental, estrutura básica da rede nos vidros de sílica.....	48
Figura 9: Funções de propriedades relativas nos óxidos constituintes dos vidros.....	52
Figura 10: Representação esquemática de situações de estabilidade	53
Figura 11: Quantidade de sílica removida de um vidro em função do pH da solução.....	54
Figura 12: Curva de viscosidade vs temperatura para vidros soda cálcicos.....	56
Figura 13: Curvas de dilatação térmica de um vidro recozido (A) e de um vidro temperado (B).....	62
Figura 14: Diagrama de Trifásico do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$	69
Figura 15: Diagrama de Trifásico do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$	70
Figura 16: Diagrama de Trifásico do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$	71
Figura 17: Diagrama esquemática de produção de embalagens de vidros.....	72
Figura 18: Formulação de vidro usando sistema vítreo $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$	73
Figura 19: Diagrama ilustrativo das atividades laboratoriais.....	75

Figura 20: Representação do espaço experimental, simplex, para variáveis independentes e misturas: (A) duas variáveis, (B) tres variáveis	78
Figura 21: Diagrama triaxial de matérias-primas apresentando a região restrita de pseudocomponentes e os pontos obtidos com o simplex	79
Figura 22: Perfil de temperatura do forno, com o tempo de exposição de amostras	80
Figura 23: Difração de raios X em uma estrutura cristalina.....	81
Figura 24: Série de peneiros, usados na investigação de distribuição de tamanho de partículas.....	82
Figura 25: Fluorescência de raios x (FRX) a nível atomico	83
Figura 26: Esquema de um dilatômetro	85
Figura 27: Roteiro de determinação de densidade de vidro (baseado pelo princípio de <i>Arquimedes</i>)	87
Figura 28: Difrátograma de raios X mostrando os picos cristalinos	89
Figura 29: Vidro de Cinza de Carvão Mineral.....	90
Figura 30: Distribuição de Tamanho de Partícula de Cinza de Carvão Mineral	93
Figura 31: Superfície de resposta para temperatura de amolecimento vítreo.....	96
Figura 32: Curva de nível para Temperatura de Amolecimento	97
Figura 33: Superfície de resposta para temperatura de fusão vítrea	98
Figura 34: Curva de nível para temperatura de fusão vítrea	99
Figura 35: Gráfico de resposta de componentes individuais para Temperatura de Amolecimento.....	100
Figura 36: Gráfico de resposta de componentes individuais para Temperatura de Fusão.....	100
Figura 37: Dilatometria Óptica das Amostras VD2,VD6 e VD7	102
Figura 38: Perfil de Viscosidade da amostra VD2.....	103
Figura 39: Perfil de viscosidade da amostra VD6.....	103
Figura 40: Perfil de viscosidade da amostra VD7.....	104
Figura 41: FTIR comparativo das Amostras VD2, VD6 e VD7	106

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição de diferentes tipos de Carvão em localizações diferentes	32
Tabela 2: Composição de cinzas pesadas da usina de companhia termelétrica Jorge Lacerda	33
Tabela 3: Razões para formadores típicos de vidro.....	40
Tabela 4: Classificação de cátions segundo Dietzel de acordo com a sua intensidade de campo	45
Tabela 5: Composição típicas de diversos vidros comerciais	51
Tabela 6: Intervalos de Viscosidade para diversos processos de conformação de vidros	57
Tabela 7: Densidade de alguns vidro a temperatura ambiente	58
Tabela 8: Fatores empíricos para o cálculo da densidade de um vidro .	60
Tabela 9: Coeficiente de expansão térmica de alguns materiais, à temperatura ambiente	64
Tabela 10: Fatores dilatométricos molares para vidros de silicatos segundo Appen.....	65
Tabela 11: Planejamento experimental dos trabalhos laboratoriais	79
Tabela 12: Distribuição de tamanho de partículas da cinza pesada após a secagem.....	92
Tabela 13: Distribuição de tamanho de partículas da cinza pesada após a moagem.....	92
Tabela 14: Análise Química de Cinza Pesada e dos vidros Desenvolvidos	94
Tabela 15: Resultados de dilatometria por misura óptica das formulações das amostras.....	95
Tabela 16: Constantes para equação de perfil de viscosidade.....	102
Tabela 17: Densidades de materiais vítreos, VD2, VD6 e VD7	104

LISTA DE SIMBOLOS

T – Temperatura

T_f – Temperatura de fusão

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_R ; T_S e T_I – Pontos ilustrativos na curva de estudo de dilatação térmica

ΔG – Variação de energia livre de Gibbs

ΔT – Variação de temperatura

P – Força de interação entre cargas

Q – Cargas potenciais

a – Distância de separação entre cargas

k – Força de interação entre electrons

Z_C – Valencia do cátion

Z_A – Valencia do Ânion

r_C – Raio de cation

r_A – Raio de Anion

F – Densidade de campo

η – Viscosidade

ρ – Densidade

$\rho_{\text{água}}$ – Densidade da água

ρ_{VD} – Densidade da amostra de vidro

m – Massa

m_{VD} – Massa de amostra de vidro

m_{BV} – Massa do balão volumétrico

$m_{\text{água}}$ – Massa de água

m_{T1} – Massa total dado pela soma de massa de vidro e massa do balão volumétrico

m_{T2} – Massa total dado pela soma de massa de vidro, massa do balão volumétrico e massa de água

V – Volume

V_{VD} – Volume da amostra de vidro

$V_{\text{água}}$ – Volume de água

x_i – Fração molar do componente i

M_i – Ma molar do componente i

a_i – Percentagem molar

ρ_i – Fator impírico para determinação da densidade segundo Appen

ψ – Fator intermediário para o calculo do coeficiente de Appen

α – Coeficiente de dilatação térmica linear

β – Coeficiente de dilatação térmica superficial

γ – Coeficiente de dilatação térmica volumétrico

l – Comprimento

Δl – Variação de comprimento

FRX – Fluorescência de raios-x

DRX – Difração de raios-x

DTA – Análise termica diferencial

SI – Sistema internacional de unidades

DT – Dilatação térmica

SUMÁRIO

1.	GENERALIDADES.....	23
1.1.	CONTEXTUALIZAÇÃO DE PESQUISA.....	23
1.2.	RECICLAGEM DE RESÍDUOS	24
2.	OBJETIVOS.....	27
2.1.	OBJETIVOS GERAIS	27
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.1.	CARVÃO MINERAL.....	29
3.2.	CINZAS DE CARVÃO MINERAL	31
3.3.	CARACTERÍSTICAS DE CINZAS PESADAS	32
3.4.	MATERIAIS VÍTREOS	34
3.4.1.	Histórico.....	34
3.4.2.	Conceito do estado vítreo e sua estrutura	35
3.4.2.1.	Princípios de formação de uma estrutura vítrea	38
3.4.2.2.	Teoria de Goldshmidt e de Zachariasen-Warren	40
3.4.2.3.	Teoria de Dietzel.....	44
3.4.3.	Tipos de Vidros	46
3.4.3.1.	Vidros de Sílica ou Sílica Vítrea	47
3.4.3.2.	Vidros de silicatos alcalinos	48
3.4.3.3.	Vidros soda-cálcicos	49
3.4.3.4.	Vidros ao chumbo	49
3.4.3.5.	Vidros borossilicato	50
3.4.3.6.	Vidros alumino-borossilicato	50
3.4.4.	Propriedades dos vidros	51
3.4.4.1.	Devitrificação.....	52
3.4.4.2.	Durabilidade Química	54
3.4.4.3.	Viscosidade	55
3.4.4.4.	Densidade.....	58
3.4.4.5.	Expansão térmica	61
3.5.	PROCESSO PRODUTIVO DE VIDROS DE CINZAS	66
3.5.1.	Principais matérias primas	66

3.5.2.	Sistemas vítreos	68
3.5.3.	Fluxograma e formulação de vidros	71
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	75
4.1.	METODOLOGIA	75
4.2.	FORMULAÇÃO E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	75
4.3.	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DE CINZA	80
4.3.1.	Difração de Raios-X (DRX)	80
4.3.2.	Distribuição de tamanho de partículas.....	81
4.4.	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO VIDRO DESENVOLVIDO	82
4.4.1.	Fluorescência de Raios-X (FRX)	82
4.4.2.	Análises Térmicas	84
4.4.2.1.	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	84
4.4.2.2.	Análise Dilatométrica.....	84
4.4.2.3.	Viscosidade	85
4.4.3.	Determinação da densidade	86
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
5.1.	ENSAIOS MINERALÓGICOS DA CINZA	89
5.2.	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA.....	91
5.3.	ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	93
5.4.	DILATOMETRIA ÓPTICA	94
5.4.1.	Análise de Superfícies de Respostas para Propriedades Térmicas do vidro formulado	95
5.4.1.1.	Temperatura de Amolecimento	96
5.4.1.2.	Temperatura de Fusão	98
5.5.	CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS DO VIDRO DESENVOLVIDO	101
5.5.1.	Viscosidade	101
5.5.2.	Densidade	104
5.5.3.	Análise Espectroscópica de Infravermelho dos Vidros	105
6.	CONCLUSÕES.....	107
	BIBLIOGRAFIA.....	109

1. GENERALIDADES

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DE PESQUISA

A transformação de resíduos industriais em subprodutos é uma alternativa que está se tornando uma das soluções para reduzir os impactos ambientais gerados pelas atividades de Engenharia. No entanto, com a crescente conscientização quanto à importância de proteção ambiental e de redução dos possíveis impactos associados aos produtos, tanto na sua fabricação quanto no consumo, têm aumentado o interesse no desenvolvimento de métodos para melhor controlar e lidar com os impactos negativos ao meio ambiente.

As cinzas pesadas geradas pela combustão do carvão mineral, em usinas termelétricas, apresentam na sua composição características constitucionais propícias para a utilização como matéria prima na obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos (KNISS *et al* 2001; EROL *et al* 2006). No entanto estudos visando a obtenção de vitrocerâmicos a partir destas cinzas são motivados por fatores de ordem social, ambiental e econômica.

Considerando que óxidos componentes da cinza podem agir como agentes indutores, neutros ou inibidores na formação de produtos vítreos, é necessário, em alguns casos, ajustar esta composição para a obtenção de materiais com características desejadas. Este trabalho visa a obtenção de materiais vítreos com características específicas, como baixo ponto de fusão, a partir deste subproduto. Assim, o presente trabalho concentra-se também na reciclagem de cinzas oriundas da queima de carvão mineral.

Do ponto de vista ecológico, a reciclagem é uma forma de evitar os inconvenientes que a disposição ou estocagem de resíduos trazem ao ambiente, cujo ambiente não consegue se livrar deles (MENDES 2008). Com restrições cada vez mais rigorosas, a disposição de resíduos chega em alguns casos à proibição, muitas vezes das próprias comunidades que não permitem em geral a construção de aterros em suas vizinhanças. A existência de terrenos disponíveis para a construção de aterros dentro de um raio economicamente viável para as empresas está fortemente pressionada por exigências oriundas de órgãos que visam a preservação do meio ambiente (CHERIAF 2000). Em consequência eleva-se o custo de construção, tornando a disposição adequada de resíduos uma fonte de preocupações cada vez maior para as empresas.

1.2. RECICLAGEM DE RESÍDUOS

A questão de preservar o meio ambiente virou nos dias atuais, componente acadêmico presente em todas as áreas de pesquisa, chegando até ao ponto de ser levada como prioridade pelos poderes públicos e políticos. Diante desse cenário, a engenharia moderna é obrigada a trabalhar não somente pela tecnologia, mas também com a responsabilidade ambiental e de sustentabilidade.

O desenvolvimento sustentável atende todas as necessidades de geração presente de maneira a não comprometer o atendimento da geração futura. Na atualidade, a interdependência entre conceitos de meio ambiente e valorização dos resíduos tornam ações diretamente integradas para a melhoria de qualidade de vida da sociedade (MAGUELA 1999).

A reciclagem, que neste trabalho é definida como sendo o reaproveitamento do subproduto de um determinado processo como matéria prima para um novo produto, desempenha um papel fundamental na preservação de recursos minerais não renováveis. E, no entanto, vem buscando melhoria na qualidade de vida do ponto vista ambiental, na redução de resíduos gerados pelas atividades industriais.

Segundo RUSSO 2003, a reciclagem pode alcançar resultados satisfatórios no aspecto econômico, social e ambiental se for incentivada. E como suas principais vantagens destacam-se:

- ✓ Redução de quantidade de resíduos enviados para aterros industriais, economizando assim o custo com transporte e a redução de áreas degradadas;
- ✓ Economia de diversos recursos naturais;
- ✓ Melhoria da imagem da empresa perante os seus clientes;
- ✓ Redução dos custos industriais mediante a incorporação de resíduos em várias etapas do processo.

Portanto, o reaproveitamento de cinzas na produção de vidro faz parte de uma prática capaz de suprir com as necessidades de produção, sem comprometer o uso de matérias primas na forma pura, isto é, torna-se viável pelo seu potencial em contribuir com outras fontes de matérias primas, diferentemente de uso de recursos minerais não renováveis. Além disso, traz como vantagem as facilidades de uso dos resíduos industriais como matéria prima, sem a necessidade de limpeza prévia,

separação de componentes por processos especiais sofisticados, aliados aos altos custos de implantação do sistema (SANTOS 2008).

No Brasil, a classificação dos resíduos sólidos é feita de acordo com a NBR 10.004, essa norma foi revista em outubro de 2004. De acordo com essa norma os resíduos sólidos são classificados em:

- **Resíduos de Classe I – Perigosos**

São aqueles resíduos que, em função de suas propriedades¹ físicas, químicas ou infecto-contagiosas apresentam:

- ✓ Risco à saúde pública, provocando mortalidade ou incidência de doenças ou acentuando seus índices;
- ✓ Riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

- **Resíduos de Classe II – Não perigosos**

Dentre os resíduos não perigosos destacam-se, os inertes e não inertes:

- ✓ **Resíduos de Classe IIA – Não inertes**

São os resíduos que, por suas características, não se enquadram nas classificações de resíduos de Classe I perigosos ou Classe II B - Inertes. Esses resíduos podem apresentar propriedades como: solubilidade em água, biodegradabilidade e combustibilidade.

- ✓ **Resíduos de Classe IIB – Inertes**

Quaisquer resíduos que quando amostrados de forma representativa, segundo a NBR 10 007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, a temperatura ambiente, conforme a NBR 10 006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

¹ Propriedades que conferem periculosidade: inflamabilidade; corrosividade; reatividade; toxicidade; patogenicidade

Segundo os trabalhos de CASARINI 2001, FARIAS 2005, SABEDOT *et al* 2011, as cinzas pesadas de carvão mineral são classificadas de acordo com ABNT, como **Resíduos de Classe IIA**, ou seja, resíduos não perigosos e não inertes, devido as concentrações de ferro, manganês e alumínio solubilizadas em limites acima dos permitidos na norma para resíduos inertes. Para os demais elementos, os níveis ficaram abaixo dos limites estabelecidos. Os constituintes foram igualmente classificados como não tóxicos e não reagem violentamente quando misturados com água.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo central investigar uma combinação ótima de modificadores de redes vítreos e desenvolver um processo de obtenção de materiais vítreos a partir do resíduo resultante da queima de carvão mineral nas centrais termelétricas, através de técnicas simples de fusão.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Produzir materiais vítreos a partir de cinza pesada resultante da queima de carvão mineral;
- ✓ Estudar os mecanismos que governam a cinética de fusão nos materiais vítreos em estudo;
- ✓ Desenvolver e analisar materiais vítreos caracterizados pelos sistemas $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$; $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ e $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$;
- ✓ Modelar e otimizar a concentração de fundentes (CaO , Li_2O e Na_2O), que tornam o ponto de fusão e de amolecimento mínimo;
- ✓ Desenvolver um perfil de viscosidade que caracterize o comportamento do vidro (*com concentração ótima do fundente*), a qualquer temperatura;
- ✓ Através do uso de técnicas de caracterização, verificar o comportamento da transmitância do vidro desenvolvido com o número de comprimento de onda.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é um combustível fóssil que teve origem a partir da deposição de restos de plantas sob a lâmina de água, que impediu sua oxidação. Com o passar do tempo, estes depósitos foram sendo soterrados por matéria mineral (DE ALMEIDA 2011). Este soterramento gradativo provocou um aumento de temperatura e de pressão sobre a matéria orgânica, expulsando o oxigênio e o hidrogênio (processo de carbonificação), concentrando o carbono, que é a base do combustível fóssil nesse mineral. A sua utilidade abrange um vasto campo, que resumidamente se concentra na geração de eletricidade e calor.

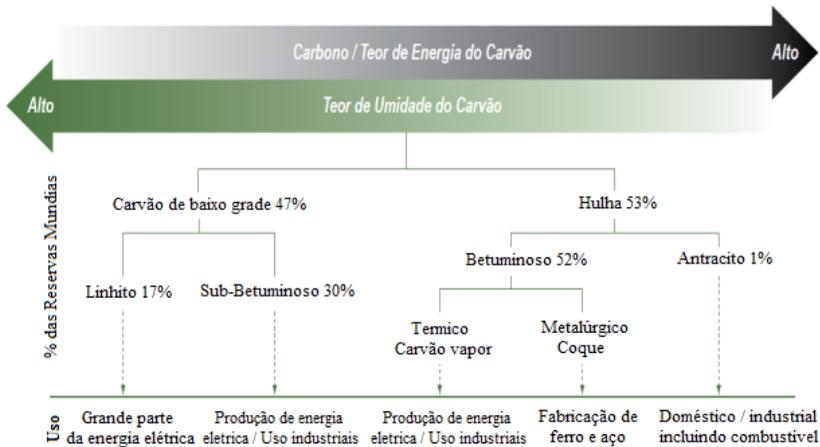
Quanto mais intensa a pressão e a temperatura a que a camada de matéria vegetal for submetida, e quanto mais tempo durar o processo, mais alto será o grau de carbonificação atingido, e maior será a qualidade do carvão (BORBA 2001). Os diversos estágios de carbonificação, de menor qualidade para a maior, são dados pela seguinte ordem (CORÁ 2006):

- ✓ Turfa;
- ✓ Sapropelito;
- ✓ Linhito;
- ✓ Carvão sub-betuminoso;
- ✓ Carvão betuminoso;
- ✓ Antracito.

O estágio mínimo para a utilização industrial do carvão é o do linhito. O índice qualitativo do carvão é o *grade*, que mede de forma inversamente proporcional o percentual em massa de matéria mineral incombustível (cinzas) presente na camada carbonífera (ATLAS DE ENERGIA ELETRICA DO BRASIL, 2009). Um baixo grade significa que o carvão possui um alto percentual de cinzas misturado à matéria carbonosa, conseqüentemente, empobrecendo sua qualidade.

O esquema mostrado na Figura 1, apresenta de uma forma resumida os tipos de carvões e as suas características porcentuais de reservas mundiais e da qualidade do carvão medida na base de teor de energia de carvão. Com este esquema pretende-se demonstrar a escassez de carvão com menor teor de cinza.

Figura 1: Características das reservas mundiais do carvão.



Fonte: ATLAS DE ENERGIA ELETRICA DO BRASIL, 2009.

De acordo com ATLAS DE ENERGIA ELETRICA DO BRASIL, 53% das reservas mundiais de carvão mineral são compostas por carvão com alto teor de carbono (hulha) e 47% com baixo teor de carbono. A produção e o consumo mundial concentram-se nas categorias intermediárias entre os carvões tipos betuminoso/sub-betuminoso e linheiro. O primeiro, de maior valor térmico, é comercializado no mercado internacional e o segundo é utilizado na geração termelétrica local.

O carvão mineral, em qualquer fase, compõe-se de uma parte orgânica, formada por macromoléculas de carbono e hidrogênio e pequenas proporções de oxigênio, enxofre e nitrogênio, essa é a parte útil, por ser fortemente combustível. A outra parte mineral contém os silicatos que constituem a cinza (SABEDOT *et al* 2011). As proporções desses elementos variam de acordo com o grau de evolução do processo de carbonização, isto é, quanto mais avançado mais alto é o teor de carbono na parte orgânica e menor será o teor de oxigênio. Em virtude dessa estrutura complexa e variável, o carvão mineral apresenta diversos tipos.

Seu emprego para fins industriais obedece a uma classificação que toma como base a produção de matéria volátil e a natureza do resíduo. Assim, existem carvões que se destinam à produção de gás, de

vapor ou de coque, que é um carvão amorfo, resultante da calcinação do carvão mineral, e de largo emprego na siderurgia. Para combustão em caldeira, torna-se energético o carvão com pequenos teores de cinza e quantidades moderadas de matéria volátil, condições que proporcionam bom rendimento térmico (ATLAS DE ENERGIA ELETRICA DO BRASIL, 2009). Portanto é necessário que apresente também o mínimo de enxofre e poder calorífico elevado, já que o calor por ele gerado vai ser utilizado diretamente ou transformado em outras formas de energia.

3.2. CINZAS DE CARVÃO MINERAL

Cinzas de carvão mineral são subprodutos das usinas termelétricas. Trata-se de resíduos silicoaluminosos com partículas finamente divididas, algumas vezes aglomeradas, produtos da combustão de carvão mineral pulverizado em leito de arraste em usinas termelétricas (SABEDOT *et al* 2011). Tanto as condições de queima quanto as características do carvão mineral são determinantes nas propriedades tecnológicas das diferentes cinzas (YOON & YUN, 2004).

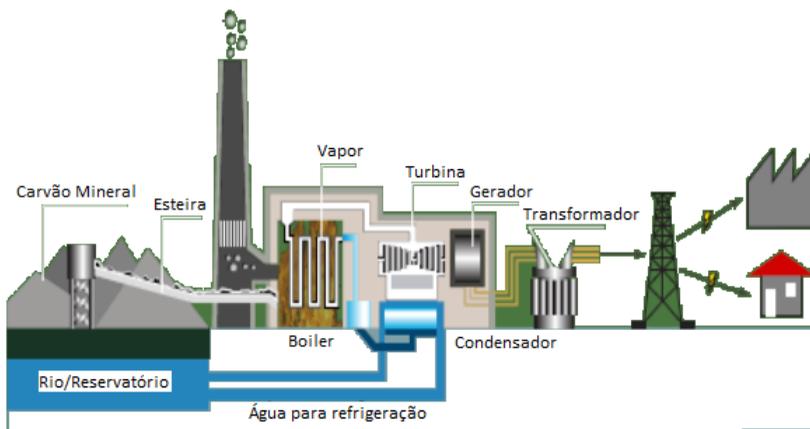
Estima-se que a produção mundial de cinzas de carvão atinja na atualidade, mais de 500 milhões de toneladas por ano, das quais apenas cerca de 20% são aproveitadas (ATLAS DE ENERGIA ELETRICA DO BRASIL, 2009)

A separação da matéria inorgânica (cinza) da matéria carbonosa ocorre no processo de queima de carvão em grandes caldeiras de geração de vapor, que alimentam turbinas geradoras de eletricidade e outros processos. O carvão utilizado é na forma de um pó muito fino (passa 100% na peneira de malha de 0,15 mm), obtido a partir de moagem de carvão britado, em moinhos instalados na própria unidade de queima (YOON & YUN, 2004).

A combustão do carvão pulverizado se dá em altas temperaturas, entre 1200 e 1300 °C, num ambiente oxidante, sendo o tempo de permanência das partículas em chama oxidante, em média de 2 segundos, condição suficiente para a fusão total da matéria mineral. Dois tipos de cinzas são formados: Cinza pesada ou do fundo e cinza volante. Segundo NARDI 1998, quando o carvão é pulverizado dentro da caldeira cerca de 80% do material não queimado e as cinzas do processo de queima são recuperados nas tubulações de exaustão de gás através de filtros. Esse material é conhecido como cinza volante, e 20% restante são cinzas pesadas (*bottom ash*).

As cinzas de fundo são retiradas da fornalha pela sua base, caindo dentro de tanques com água de resfriamento, como mostra a Figura 2. Depois de passar por um sistema de redução do tamanho das partículas, ainda dentro da usina, são enviadas hidráulicamente para tanques de decantação onde depois de sedimentadas, estão prontas para serem removidas e aptas para o uso. As cinzas volantes são coletadas por precipitadores eletrostáticos (SABEDOT *et al* 2011).

Figura 2: Perfil esquemático do processo de produção de energia elétrica a partir do carvão mineral



Fonte: Visão institucional TRACTEBEL, Complexo Jorge Lacerda, Apresentação 2010.

3.3. CARACTERÍSTICAS DE CINZAS PESADAS

Geralmente, a composição química da cinza pesada varia de 40% a 70% de sílica, de 15% a 30% de alumina e de 2,0% a 14% de óxido de ferro, o que corresponde a praticamente 95% do total da composição do material (CHIES *et al* 2001). O restante é formado por outros óxidos, traços de outros metais como chumbo e mercúrio e sulfatos em percentuais inferiores a 0,1% (FARIAS, 2005). Como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Composição de diferentes tipos de Carvão em localizações diferentes

Tipo do carvão	Betuminoso		Sub-betuminoso	Linhita	
	West Virginia (%)	Olhio (%)	Taxas (%)		
SiO ₂	53,6	45,9	47,1	45,4	70
Al ₂ O ₃	28,3	25,1	28,3	19,3	15,9
Fe ₂ O ₃	5,8	14,3	10,7	9,7	2
CaO	0,4	1,4	0,4	15,3	6
MgO	4,2	5,2	5,2	3,1	1,9
Na ₂ O	1	0,7	0,8	1,0	0,6
K ₂ O	0,3	0,2	0,2	-	0,1

Fonte: MOULTON, 1975, citado em FARIAS, 2005.

De acordo com KNISS *et al* 2001, as cinzas resultantes da queima de carvão mineral na maioria das vezes, são compostas de óxidos formadores de estruturas vítreas, sendo que, além de óxidos que podem agir como agentes nucleantes, estes promovem a cristalização quando são submetidos a um tratamento térmico. Tabela 2 mostra a composição de cinzas proveniente da usina de Jorge Lacerda.

Tabela 2: Composição de cinzas pesadas da usina de companhia termelétrica Jorge Lacerda

Constituintes	Cinza Pesada (%)	Cinza Leve (%)
SiO ₂	54,35	58
Al ₂ O ₃	22,82	27,48
Fe ₂ O ₃	9,96	5,66
MnO	0,03	0,03
MgO	0,51	0,88
TiO ₂	1,07	1,41
Na ₂ O	0,16	0,3
K ₂ O	2,4	2,74
P ₂ O ₅	0,06	0,28
Perda ao Fogo	7,07	3,45

Fonte: KNISS et all, 2001

Devido à composição mostrada na Tabela 2, vários trabalhos relacionados com o uso de cinzas estão sendo considerados casos de

estudo de maneira a evidenciar a possibilidade do uso deste material no desenvolvimento de novos materiais de valor econômico agregado, exemplo de vidros, cerâmicos, geopolímeros e na construção civil, exemplos demonstrados por KNIESS *et al*, 2001; YOON & YUN, 2004; FARIAS, 2005; DE ALMEIDA 2011; SABEDOT *et al* 2011; MATSINHE *et al* 2011; MARTINS *et al* 2011, entre outros.

3.4. MATERIAIS VÍTREOS

3.4.1. Histórico

Segundo FERNANDES, os vidros existem na natureza desde que se formou a crosta terrestre e o homem fez uso dele muito antes de produzi-lo. Ao contrário de outras famílias de materiais, os vidros por serem esteticamente atraentes devido ao seu brilho e transparência, foram inicialmente utilizados pelo homem com funções decorativas, e só posteriormente tiveram aplicações utilitárias. A história da tecnologia do vidro segue a evolução das técnicas em geral, sendo de considerar os três períodos: Pré-industrial, revolução industrial e revolução científica-técnica atual.

Investigações arqueológicas recentes indicam que os objetos de vidro mais antigos que se conhecem, intencionalmente produzidos pelo homem, datam de aproximadamente 5000 anos a.c. A maioria destes objetos apareceram na babilônia e em outras cidades importantes da Mesopotâmia. No Egito, entre 1500 e 1400 a.C. fabricavam-se objetos de vidro com valor estético ao das pedras preciosas e os trabalhos decorriam em lugares próprios sob controle da família faraônica, sendo as técnicas utilizadas zelosamente guardadas no maior segredo. O vidro parece ter sido acidentalmente descoberto nas costas do mediterrâneo. De passagem pelo litoral, um grupo de nômadas terá acendido uma fogueira sobre a areia, tendo reparado na manhã seguinte que, sob as cinzas havia pedaços brilhantes de um material que desconheciam. Esse material terá sido obtido por combinação do sal do mar (NaCl) com restos de ossos (CaO) e areia (SiO₂), que reagiram por ação do fogo (FERNANDEZ, 1999).

O vidrado mais antigo que se conhece, data de 12 milênios a.C., aplicado na ornamentação de colares. Desta época até o início da Era Cristã temos amuletos, estatuetas, etc. O verdadeiro início do emprego de vidrado vem do período Bizantino, nos primórdios da Era Cristã. Conheceu-se o *Closoué*, esmaltação a seco sobre o ouro e o *Champlevé*,

esmaltação a seco sobre o cobre trabalhado. Dos primeiros séculos de nossa era até o século XV, os esmaltados e vidrados se espalharam pela Europa e Ásia, com considerável desenvolvimento nos últimos séculos (NAVARRO, 2003).

Com o aparecimento de novas técnicas, matérias-primas mais puras como o carbonato de sódio (Barrilha), novos óxidos corantes e outros materiais de largo emprego na indústria cerâmica, a tecnologia de indústria de vidros usufruiu de grandes avanços, a ponto de termos hoje uma grande indústria devotada a este campo tecnológico. Hoje, se observa este grande desenvolvimento através de produtos tais como: porcelanas especiais, isoladores térmicos, cimentos especiais, revestimentos (pisos e azulejos), telhas, etc., e das mais variadas composições, estruturas, cores, acabamentos, etc. (NAVARRO, 2003).

3.4.2. Conceito do estado vítreo e sua estrutura

Qualquer estudo sobre a definição e classificação de um material requer que se identifiquem logo à partida as suas principais características físicas e químicas, enquadrando-se, possivelmente dentro de um dos estados típicos de agregação da matéria. A aplicação deste critério ao caso dos materiais vítreos não é pacífica. À temperatura ambiente os corpos vítreos têm aparência de sólidos, dada sua rigidez mecânica, no entanto, não possuem estrutura cristalina ordenada que caracteriza materiais vulgarmente considerados no estado sólido. Os materiais vítreos apresentam uma estrutura desordenada, estrutura característica de corpos amorfos, assemelhando-se assim a líquidos, embora possuam uma viscosidade muito mais elevada que os líquidos típicos.

Portanto, de acordo com RENAU (1994), o fato dos vidros apresentarem características de diferentes estados da matéria torna-os de difícil conceituação. Sendo que, os 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.

A dificuldade de enquadrar os vidros num dos três estados de agregação da matéria conduziu à criação de um novo conceito, o conceito de *estado vítreo*, também chamado quarto estado de agregação da matéria. Esse conceito não foi, contudo, generalizadamente aceito. Atualmente as designações de sólidos não-cristalinos ou líquidos

subarrefecidos são indistintamente adotadas para definir materiais vítreos (AKERMAN 2000).

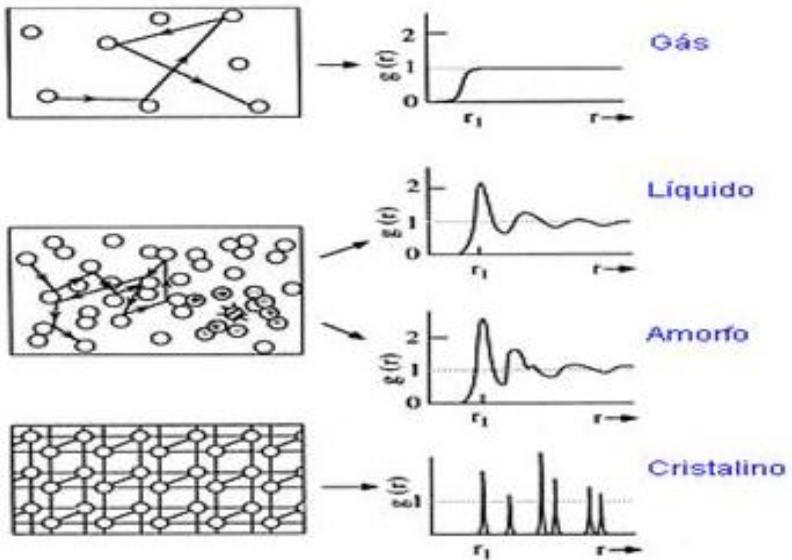
Uma das mais antigas definições de materiais vítreos considera que os vidros são produtos da fusão de materiais inorgânicos que foram resfriados em condições que impediram a cristalização (NAVARRO, 2003). Esta definição é válida para os vidros de silicatos (o caso da presente pesquisa), que constituem a categoria mais comum, mas não engloba um grande número de vidros não óxidos e os produzidos por técnicas que não envolvem fusão direta.

Segundo a *American Society for Testing and Materials*, (ASTM) os vidros são materiais que podem ser obtidos a partir de óxidos ou metais, utilizados na forma pura ou em misturas. Tem como principal característica comum a ausência de uma estrutura ordenada, como a que define os materiais cristalinos.

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

Os vidros podem ser caracterizados comparando a sua estrutura atômica com a de gases, líquidos e sólidos, procurando semelhança entre a estrutura do vidro e a de líquidos. De acordo com VARSHENEYA (1994), apresenta curva de densidade atômica, em função da distância para gases, líquidos, sólidos e vidros, Figura 3. Sendo que os cristais, que possuem distribuição regular dos átomos, têm a curva de densidade atômica representada por linhas verticais, com uma pequena dispersão resultante das vibrações atômicas; nos gases não existem posições de equilíbrio, enquanto líquidos e vidros apresentam estruturas que não são regularmente espaçadas nem totalmente aleatórias. Este comportamento permite concluir que, tanto em vidros como em líquidos, existe um arranjo de curta distância; entretanto o arranjo de longa distância, típico de estruturas cristalinas, está ausente.

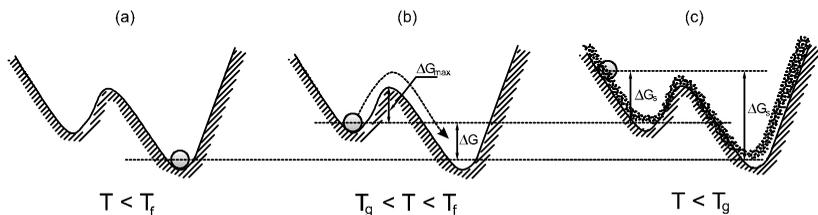
Figura 3: Representação da função atômica e arranjos atômicos para gases, líquidos, sólidos amorfos e sólidos cristalinos



Fonte: VARSHENEYA, 1994.

As diferenças entre um sólido cristalino, um fundido e um vidro, em termos energéticos, podem ser observadas através de uma analogia mecânica, Figura 4, onde o estado cristalino corresponde a um mínimo absoluto do poço de potencial e o fundido superesfriado a um local elevado mínimo.

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



Fonte: GUTZOW e SCHMELZER 1995, citados em KNISS 2001.

Com finalidade de se transferir do estado metaestável para o estado cristalino estável, o sistema deve superar uma barreira potencial

ΔG_{\max} . ΔG é a força motriz termodinâmica de cristalização. O vidro é representado nesta analogia por uma bola aderida na parede do poço de potencial acima do mínimo. A cristalização é, comumente, precedida por processos de estabilização. A força termodinâmica de estabilização (ΔG_s) está também indicada.

3.4.2.1. Princípios de formação de uma estrutura vítrea

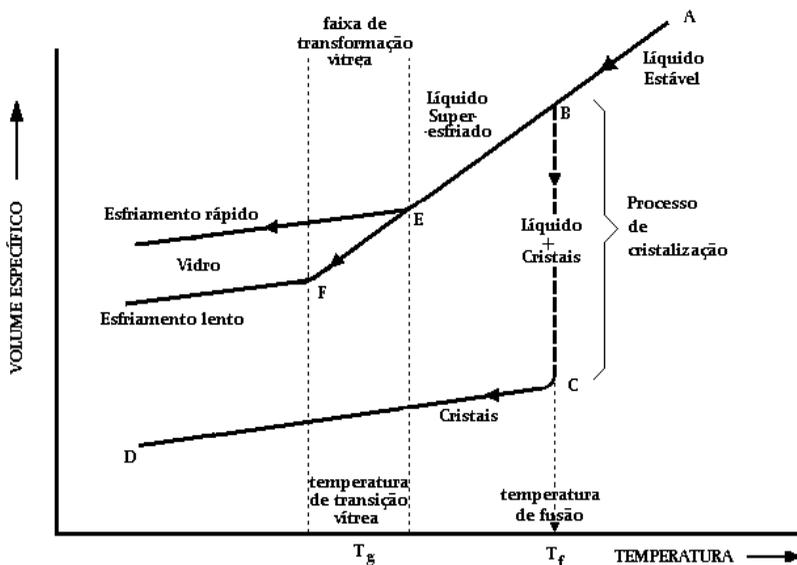
Dado que os materiais vítreos são obtidos a partir da *fusão* de óxidos, as teorias clássicas sobre a estrutura dos vidros baseiam-se na discussão sobre as hipóteses de arranjos reticulares à base de óxidos e pressupõem a formação dos vidros a partir do estado líquido. A *fusão* é um processo físico, que caracteriza a passagem da fase sólida para fase líquida de um determinado material, sendo que para o ponto de temperatura onde ocorre a fusão é conhecido como temperatura de fusão, entretanto para materiais vítreos considera-se como temperatura de transição vítrea, T_g . Essa temperatura é definida como ponto de temperatura onde ocorre a interseção da curva para o estado vítreo e a curva do líquido supercongelado.

A temperatura de transição vítrea é uma temperatura característica para materiais vítreos e define a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural. Os conceitos de estado vítreo e viscoelástico são termos precursores da reologia² (TEIGA 2009). A temperatura de transição (T_g) não corresponde a um ponto fixo, no entanto, pode assumir diversos valores de acordo com a velocidade de resfriamento.

A taxa de resfriamento é a componente principal na determinação da gama de temperatura de transição vítrea, visto que, resfriamentos rápidos fazem o vidro passar pela transição vítrea em temperaturas mais altas e resfriamentos lentos levam a transição vítrea para temperaturas baixas. Portanto, os vidros que passam por resfriamentos forçados possuem volumes específicos maiores que aqueles deixados resfriar lentamente, como mostra a Figura 5.

Figura 5: Variação do volume específico de um vidro em função da temperatura

Ciência que estuda as propriedades associadas à fluidez²



Fonte: Figura modificada de FERNANDES, 1999.

Observando o gráfico, no ponto **A** o material é um líquido estável. Na medida em que ele se esfria até chegar à sua temperatura de fusão, **B** (que neste caso pode ser dita de solidificação) ele se contrai, pois quanto menor for a temperatura, menor é a agitação de suas moléculas, e a mesma massa passa a ocupar um espaço menor, ou seja, aumenta sua densidade. Na temperatura de fusão, ao longo de **BC** há uma enorme redução de volume, pois as moléculas que antes estavam soltas, rolando umas sobre as outras, que é a característica do estado líquido, passam a se ordenar na forma de cristais.

O alívio de tensões é realizado através do recozimento da peça, e consiste em aquecer até o ponto **E** que é o T_g da porção mais tensionada, deixar que todo o material vítreo atinja o equilíbrio na mesma temperatura, e em seguida esfriar lentamente para toda a massa faça o trajeto **EF** e ao chegar a temperatura ambiente não existirão tensões residuais.

3.4.2.2. Teoria de Goldshmidt e de Zachariasen-Warren

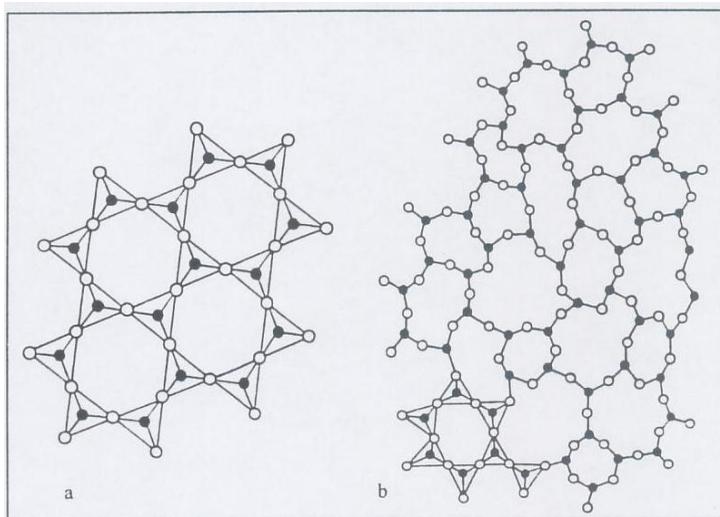
Provavelmente a teoria mais simples e antiga sobre a formação do vidro foi proposta por Goldshmidt, antes de 1930, e baseou-se na observação de composições de fórmula geral R_nO_m que formavam mais facilmente, quando a razão entre o raio do cátion (r_R) e o raio de anion (r_o) se situava entre 0,2 e 0,4, Tabela 3. A condição de Goldshmidt aplicava-se de fato a uma grande parte dos formadores típicos de vidro, mas não previa modelos estruturais (FERNANDES 1999).

Tabela 3: Razões para formadores típicos de vidro

Oxidos	Razões
SiO_2	0.28
B_2O_3	0.14
P_2O_5	0.24
GeO_2	0.31

Razões de raios na gama 0,2-0,4 correspondem, com efeito, a unidades estruturais em que os cátions estão rodeados por quatro oxigênios para formar tetraedros. No entanto, Goldshmidt não explicou porque é que a coordenação tetraédrica favorecia a formação do vidro. Esta explicação foi dada mais tarde por Zachariasen, num artigo publicado em 1933, e que se tornou a base dos futuros estudos sobre modelos estruturais de vidros inorgânicos. Entretanto, Zachariasen observou que os vidros que se obtinham a partir de silicatos cristalinos, previamente fundidos e depois arrefecidos, eram constituídos por uma rede de tetraedros ligados pelos vértices, tal como nos cristais correspondentes, embora não se repetindo periodicamente como na estrutura empacotada característica dos cristais. Zachariasen admitiu que esta rede de tetraedros se repetia nas três direções do espaço formando uma estrutura tridimensional e tornando o comportamento médio do vidro idêntico nas três direções. Como mostra a Figura 6, onde cada tetraedro SiO_4 estão representados três oxigênios, sendo que o quarto oxigênio se situa alternadamente acima ou abaixo do plano da Figura 6 (FERNANDES 1999).

Figura 6: Tetraedros SiO_4 em SiO_2 cristalino (a) amorfo (b).



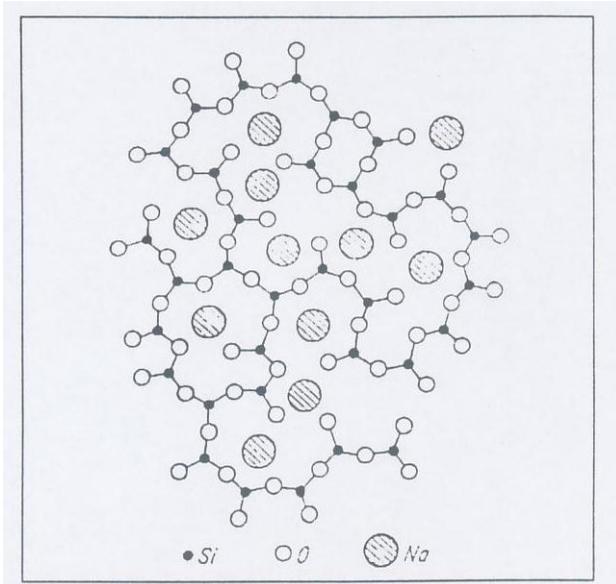
Fonte: CALLISTER 1999

De acordo com a hipótese da rede desordenada de Zachariasen, reforçada pelos estudos de DRX de Warren, a formação de um vidro estaria diretamente relacionada com a possibilidade de se constituírem redes tridimensionais com ordem a curta distância. Para a formação de compostos vítreos simples como SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , seriam válidas as seguintes regras:

- ✓ Um óxido ou composto tende a dar lugar a um vidro se houver possibilidade de formação de unidades poliédricas, como as mais pequenas entidades da rede.
- ✓ Poliedros adjacentes não devem partilhar mais do que um vértice;
- ✓ Os anions não devem contribuir para a ligação de mais de dois átomos centrais de um poliedro. Por isso, em vidros simples os anions formam pontes entre dois poliedros;
- ✓ O número de vértices dos poliedros deve ser menor que seis;
- ✓ Pelo menos três vértices de um poliedro devem estar ligados a poliedros vizinhos.

Se nos vidros simples, de redes ordenadas a curta distância, se introduzirem cátions de raio relativamente elevado, as pontes de oxigênio quebrar-se-ão e os cátions acomodam-se nos espaços disponíveis da rede interrompida. A teoria admite que a ruptura da rede e a arrumação dos cátions obedecem a uma distribuição estática, como mostra a Figura 7.

Figura 7: Arranjo de átomos num vidro de silicato de sódio



Fonte: FERNANDEZ 1999

Zachariasen classifica os cátions num vidro nas seguintes categorias:

- ✓ Formadores de rede como Si, B, P, Ge, As, com número de coordenação geralmente de 3 a 4;
- ✓ Modificadores de rede: como Na, K, Ca, Ba com números de coordenação geralmente maior que 6;
- ✓ Intermediários, que por si sós não podem formar vidro, mas podem reforçar a rede (número de coordenação 4) ou debilitá-la (número de coordenação 6 a 8).

Um grande número de propriedades dos chamados vidros convencionais é satisfatoriamente explicado com base na teoria de Zachariasen-Warren. Por exemplo, a diminuição da viscosidade ou aumento da condutividade elétrica com acréscimo do conteúdo de modificadores (geralmente cátions com raios elevados) são explicáveis com base na quebra progressiva de pontes na rede principal, o que facilita a mobilidade dos grupos estruturais. Contudo, esta teoria não explica todos os sistemas vítreos, nomeadamente nos casos em que se verificam descontinuidades nas relações entre a composição e as propriedades do vidro.

NAVARRO (2003) sugere uma classificação dos cátions em função da sua atuação nos vidros. A classificação destes íons é feita em três classes:

- ✓ **Formadores de retículo:** são os responsáveis pela formação do retículo, onde os cátions e os oxigênios se encontram ligados entre si, originando ilhas estáveis dentro de uma estrutura de alta viscosidade. Os cátions formadores são os de alto valor de intensidade de campo, como o Si. Observa-se que ele é um cátion de pequeno raio iônico e alta densidade de carga iônica, o que faz com que suas ligações sejam de alto valor de enlace. O baixo valor de índice de coordenação deste cátion contribui para que estas poucas ligações sejam de alta energia.
- ✓ **Modificadores de retículo:** os cátions de baixo valor de intensidade de campo são conhecidos como modificadores e entre eles encontram-se os alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição. Estes cátions rompem a estrutura vítrea, diminuindo a sua viscosidade.
- ✓ **Intermediários ou anfóteros:** entre os cátions formadores e os modificadores, encontram-se os cátions intermediários, como o Al. Os cátions intermediários podem agir como formadores de retículo, como o exemplo do Al_2O_3 no retículo de SiO_2 , que forma AlO_4 graças a uma ligação química mais estável com o oxigênio, aumentando a viscosidade do meio e podem agir como modificadores quando o meio for favorável.

3.4.2.3. Teoria de Dietzel

Recorrendo às considerações de Goldschmidt e à teoria da rede desordenada de Zachariasen, Dietzel explicou a possibilidade de formação de vidros através da relação entre o tamanho e polarizabilidade dos seus íons constituintes e as respectivas cargas. A relação fundamental da atração (ou repulsão) P entre cargas elétricas Q a uma distância a .

$$P = \frac{Q \cdot Q}{a^2}$$

Quando aplicada aos ânions e cátions, dá lugar à relação:

$$K = \frac{Z_C Z_A e^2}{(r_C + r_A)^2}$$

Onde K descreve, como primeira aproximação, a força de interação entre o cátion e o ânion, Z_C e Z_A , são as valências do cátion e do ânion, e é a carga elementar e r_C e r_A são os raios do cátion e ânion.

Admitindo que o ânion é, na maior parte das vezes, o oxigênio, Z_A , r_A e e são conhecidos. Fazendo $a = r_C + r_{O_2}$ vem:

$$K = C^{te} \frac{Z_C}{a^2}$$

A razão $Z_C/a^2 = F$, foi utilizada por Dietzel para introduzir o conceito de intensidade de campo, F , e avaliar a possibilidade de um cátion poder ou não formar vidro. Assim, para os modificadores de rede $F \approx 0,1 - 0,4$, para os formadores de rede $F \approx 1,4 - 2$ e para os intermediários $F \approx 0,5 - 1$. A Tabela 4 mostra que a classificação de Zachariasen em íons formadores, modificadores e intermediários pode ser relacionada com as respectivas intensidades de campo de Dietzel.

Tabela 4: Classificação de cátions segundo Dietzel de acordo com a sua intensidade de campo

Elemento	Valência Z	Raio iônico A° (para NC=6)	Nº Coord. mais frequente	Distância iônica a, A°, para óxidos	Intensidade de campo Z/a^2	Função na estrutura
K	1	1,33	8	2,77	0,13	Modificadores
Na	1	0,98	6	2,30	0,19	
Li	1	0,78	6	2,10	0,23	
Ba	2	1,43	8	2,86	0,24	
Pb	2	1,32	8	2,74	0,27	
Sr	2	1,27	8	2,69	0,28	
Ca	2	1,06	8	2,48	0,33	
Mn	2	0,91	6	2,23	0,40	
Fe	2	0,83	6	2,15	0,43	
Mn	2	0,83	4	2,03	0,49	Intermediários
Mg	2	0,78	6	2,10	0,45	
			4	1,96	0,53	
Zr	4	0,87	8	2,28	0,77	
Be	2	0,34	4	1,53	0,86	
Fe	3	0,67	6	1,99	0,76	
			4	1,88	0,85	
Al	3	0,57	6	1,89	0,84	
			4	1,77	0,96	Formadores
Ti	4	0,64	6	1,96	1,04	
B	3	0,20	4	1,50	1,34	
Ge	4	0,44	4	1,66	1,45	
Si	4	0,39	4	1,60	1,57	
P	5	0,34	4	1,55	2,1	
B	3	0,20	3		1,63	

Fonte: FERNANDES, 1999.

Quando um silicato binário fundido é arrefecido, os dois cátions competem para o oxigênio próximo, com o objetivo de atingir a maior compactação. Se as intensidades de campo dos dois cátions forem semelhantes ocorre geralmente imiscibilidade líquida, aparecendo duas fases de óxidos puros. Dependendo das intensidades de campo, caso sejam diferentes, os íons de oxigênio serão usados predominantemente para o empacotamento mais denso em torno do cátion de maior intensidade de campo. O cátion com menor intensidade equilibrar-se-á num número de coordenação mais elevado, dando prioridade à formação e compostos estáveis e a cristalização.

A análise das diferenças entre as intensidades de campo dos cátions pode prever a ocorrência de separação de fases por arrefecimentos de um fundido.

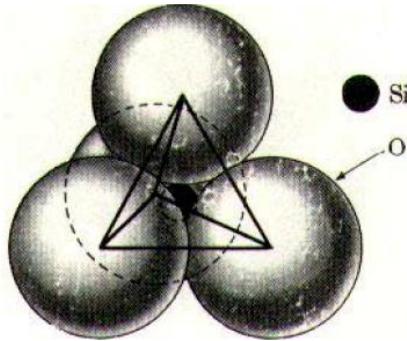
As teorias clássicas apresentadas não servem para explicar todos os comportamentos reais. Em consequência, foram gradualmente surgindo novas teorias e novos conceitos sobre os princípios de formação de vidros. Entre esses conceitos, deve fazer-se referência ao da estrutura polimérica do vidro, introduzido por Stevels em 1954. A comparação da rede vítrea a uma estrutura de cadeia polimérica permite justificar quase todas as propriedades do vidro e explicar muitos desvios verificados aos comportamentos típicos (STEVELS citado em FERNANDES 1999).

3.4.3. Tipos de Vidros

Em função da aplicação, processo de produção e disponibilidade de matérias primas, há infinitas formulações e classificações de vidros. No entanto, segundo NAVARRO 2003, pode-se dividir os vidros em famílias principais:

- ✓ Vidros de sílica;
- ✓ Vidros de silicatos alcalinos;
- ✓ Vidros soda-cálcicos;
- ✓ Vidros ao chumbo
- ✓ Vidros borossilicato e
- ✓ Vidros alumino-borossilicato

Figura 8: Unidade tetraédrica fundamental, estrutura básica da rede nos vidros de sílica



Fonte: Figura modificada de NAVARRO 2003

Este vidro, por apresentar um coeficiente de expansão térmico muito baixo, torna-se ideal para janelas de veículos espaciais, fibras ópticas, espelhos astronômicos e outras aplicações em que são exigidas baixa expansão térmica a fim de melhorar resistência a choque térmicos ou estabilidade dimensional (NAVARRO, 2003).

3.4.3.2. Vidros de silicatos alcalinos

São vidros que podem ser desenvolvidos por fusão de silício e óxidos alcalinos, porque os óxidos alcalinos são excelentes fluxos o vidro na base destes é caracterizado por uma redução de viscosidade e um amolecimento da estrutura pela geração de oxigênio não-pontante, ou seja, o oxigênio ligado somente a um átomo de silício (AKERMAN, 2000).

Os óxidos alcalinos são normalmente incorporados nas composições dos vidros como carbonatos. Acima de 550 °C os carbonatos com a sílica formando um líquido silicoso e, se a proporção de carbonato alcalino e sílica for adequada, formará um vidro com o resfriamento. Ainda que estas reações aconteçam abaixo do ponto de fusão da sílica, tecnólogos vidreiros referem se a este processo como fusão.

A adição de alcalinos, diminuem a resistência química do vidro, sendo que com altas concentrações de alcalis, o vidro será solúvel em água, formando a base da indústria de silicatos solúveis, utilizados em adesivos, produtos de limpeza e películas protetoras.

3.4.3.3. Vidros soda-cálcicos

Para reduzir a solubilidade dos vidros de silicatos alcalinos, sem alterar a facilidade de fusão, são incluídos na composição fluxos estabilizantes no lugar de fluxos alcalinos. O óxido estabilizante mais utilizado é o de cálcio, muitas vezes junto com óxido de magnésio. Esses vidros são comumente chamados de soda-cálcicos e pertencem à família de vidros mais antiga e largamente utilizada.

As composições da maioria desses vidros estão de uma faixa estreita de composição, e contém normalmente entre 8 e 12 % em peso de óxido de cálcio e de 12 a 17 % de óxido alcalino (principalmente óxido de sódio). Muito cálcio faz com que o vidro tenha tendência de cristalizar durante o processo de produção, e para quantidades muito menores ou muito altos de teor em alcalinos resulta num vidro com baixa durabilidade química.

Os vidros soda-cálcicos foram utilizados pelos antigos egípcios e ainda hoje são usados na fabricação da maior parte de garrafas, frascos, potes, janelas bulhos e tubos de lâmpadas (AKERMAN, 2000).

3.4.3.4. Vidros ao chumbo

O óxido de chumbo é normalmente um modificador de rede, mas em algumas composições pode atuar como um formador de rede. Vidros alcalinos ao chumbo possuem uma longa faixa de trabalho (pequena alteração de viscosidade com diminuição de temperatura) e dessa maneira têm sido usados por séculos para produção de artigos finos de mesa e peças de arte (NAVARRO, 2003).

Devido ao fato do óxido de chumbo ser um bom fluxo e não baixar a resistividade elétrica, como fazem os óxidos alcalinos, esses são largamente usados na indústria eletrônica. O funil de tubo de televisão a cores é um exemplo de aplicação comercial devido a características elétricas, assim como de propriedade de absorção dos raios X (SCHOTT, 2007).

A elevada estabilidade dos vidros com alto teor de óxido de chumbo (PbO), se deve por uma parte ao equilíbrio entre os estados de oxidação de $Pb^{2+} \leftrightarrow Pb^{4+}$, que é muito mais deslocado para direita quanto maior for a concentração de PbO, como resultado de uma diferença considerável de seus raios. Por outra parte, devido a sua configuração eletrônica de seus elevados raios iônicos, possuindo no entanto, uma baixa intensidade de campo e apresentarem uma elevada

polarização que, baixa a ação de oxigênios circundantes (RENAU 1994).

3.4.3.5. Vidros borossilicato

O óxido de boro, por si só, forma um vidro com resfriamento a partir de temperatura acima do seu ponto de fusão a 460 °C. No entanto, ao invés da rede tridimensional da sílica vítrea, o óxido de boro vítreo é composto de uma rede de triângulos boro-oxigênio. Em vidros silicatos com baixo teor de alcalinos a altas temperaturas, o boro mantém sua coordenação trigonal plana, que diminui a coesão tridimensional da estrutura de vidros ao silicato. Sendo por isso, que freqüentemente o óxido de boro é usado como fluxo em substituição aos óxidos alcalinos.

Os vidros borossilicatos apresentam alta resistência ao choque térmico, esta característica faz com que esses sejam empregados em produtos de mesa, que podem ser levados ao forno, o exemplo do Pyrex e do Marinex. Devido à menor quantidade de óxidos modificadores, além da resistência ao choque térmico, esses vidros são também muito resistentes ao ataque químico, o fato que lhes confere muita utilidade em vários equipamentos laboratoriais (AKERMAN 2000).

3.4.3.6. Vidros alumino-borossilicato

Segundo AKERMAN, quando se adiciona alumina (óxido de alumínio) em uma formulação de vidro de silicato alcalino, o vidro se torna mais viscoso em temperaturas elevadas. Em vidros ao silicato, a alumina é um formador de rede e assume uma coordenação tetraédrica similar à da sílica. Sendo alumínio trivalente, em contraste com o silício que é tetravalente, a coordenação tetraédrica da alumina diminui o número de oxigênios não pontantes, fator que aumenta a coesão da estrutura do vidro. Como consequência esses vidros podem ser aquecidos a temperaturas superiores sem deformação, comparativamente a vidros soda-cálcicos ou à maioria dos borossilicatos.

De uma forma resumida, a Tabela 5 mostra a aplicação dos vidros e as composições típicas de vidros comerciais.

Tabela 5: Composição típicas de diversos vidros comerciais

Tipos de vidro	Aplicações	Componentes (mássico, %)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	PbO
Soda-Cálcicos	Embalagem	72.0	2.0	-	12.5	1.0	11.0	1.5	-
	Plano	71.0	1.0	-	13.5	0.5	10.0	4.0	-
	Lâmpadas	73.0	1.0	-	16.5	0.5	5.0	4.0	-
Borossilicato	Pyrex	79.0	2.5	13.0	5.5	-	-	-	-
	Fibra isolamento	67.0	1.5	3.5	15.0	1.0	8.0	4.0	-
Chumbo	Cristal	56.0	-	-	4.0	12.0	2.0	2.0	24.0
	Néon	63.0	1.0	-	8.0	6.0	-	-	22.0
	Lente	32.0	-	-	1.0	2.0	-	-	65.0
Alumino borossilicato	Farmacêutico	72.0	8.0	11.0	7.0	1.0	1.0	-	-
	Fibra reforço	55.0	15.0	7.0	-	-	19.0	4.0	-
	Tubo combustão	62.0	17.0	5.0	1.0	-	8.0	7.0	-

Fonte: AKERMAN 2000

No entanto, a soma de todos os óxidos presentes na composição do vidro deve fechar em 100% e que, quando se diminui ou aumenta um determinado óxido, os restantes deverão ser aumentados ou diminuídos, de maneira que a soma seja 100%.

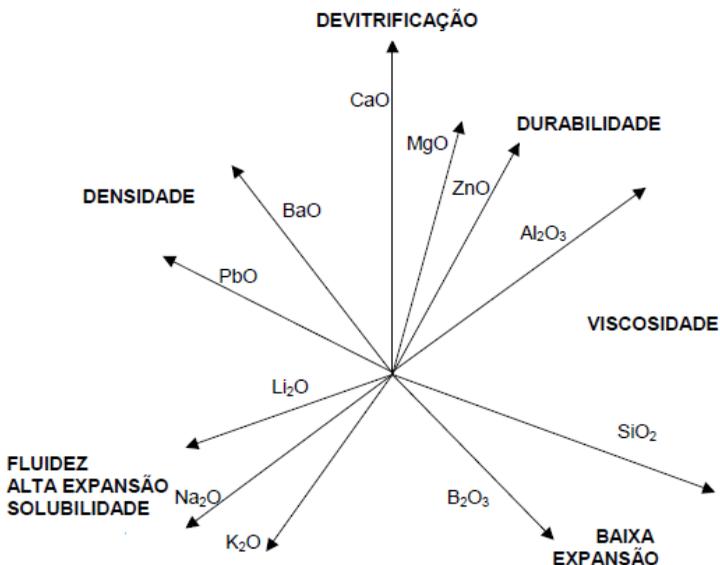
3.4.4. Propriedades dos vidros

As propriedades dos vidros, assim como de todos os outros materiais, dependem de suas características estruturais. A estrutura por sua vez, está condicionada, principalmente, pela composição química e, em menor escala, também pela história térmica. A variação das propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração dos componentes, mediante expressões lineares nas quais intervêm fatores de proporcionalidade obtidos experimentalmente para cada óxido e para cada propriedade.

Entretanto, deve-se advertir que as faixas de aplicação destas fórmulas aditivas são mais ou menos restritas, já que perdem sua validade quando as mudanças de composição provocam mudanças estruturais no vidro, ou promovem a interação entre seus componentes (NAVARRO 2003).

Com relação à história térmica, sabe-se que a velocidade com a qual é efetuado o resfriamento do vidro dentro do intervalo de transformação, ou seja, o tempo que o vidro teve para dissipação do calor determina o seu grau de relaxação estrutural que influencia rigorosamente nas características finais.

Figura 9: Funções de propriedades relativas nos óxidos constituintes dos vidros



Fonte: AKERMAN 2000

De uma forma resumida AKERMAN 2000, mostra através do esquema da Figura 9, a variação das propriedades dos vidros em função do aumento de um dos seus óxidos constituintes.

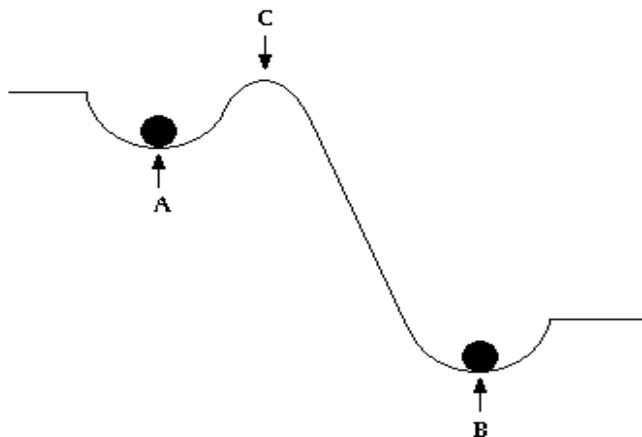
3.4.4.1. Devitrificação

A devitrificação é uma das propriedades ligadas à velocidade de resfriamento, e define-se como sendo o processo através do qual se

forma uma fase sólida estável, com arranjo geométrico ordenado, a partir de uma fase metaestável estruturalmente desordenada. A fase ordenada formada apresenta a mesma composição da fase desordenada (CADIOLI & BAITELO 2009).

Esta propriedade mede o nível de estabilidade da rede vítrea. Dado que o vidro é um material que se encontra numa condição de metaestabilidade, ou seja, o vidro se encontra numa situação em que pode favorecer o estado mais estável, caracterizado pela formação de cristais. Para tornar clara a idéia de estabilidade e metaestabilidade, a Figura 10, mostra um exemplo típico de condições de estabilidade. Analisando a figura nota-se que a posição A corresponde a uma situação metaestável e em B uma situação estável, pois se a partir da situação do estado A for dada uma porção de energia na bolinha, ela poderá passar para a situação C que corresponde a uma instabilidade, onde possibilitará que passe automaticamente para a situação B ou retorne ao estado A.

Figura 10: Representação esquemática de situações de estabilidade



Fonte: AKERMAN 2000

Nos vidros ocorre o mesmo processo. De maneira análoga o vidro encontra-se em equilíbrio metaestável à temperatura ambiente. Se não receber nenhuma energia necessária para que passe o ponto de instabilidade (Ponto C), ele permanecerá como vidro indefinidamente. Portanto, na produção de vidro, evita-se a devitrificação, pois torna-se muito difícil o processo regressivo (ponto B).

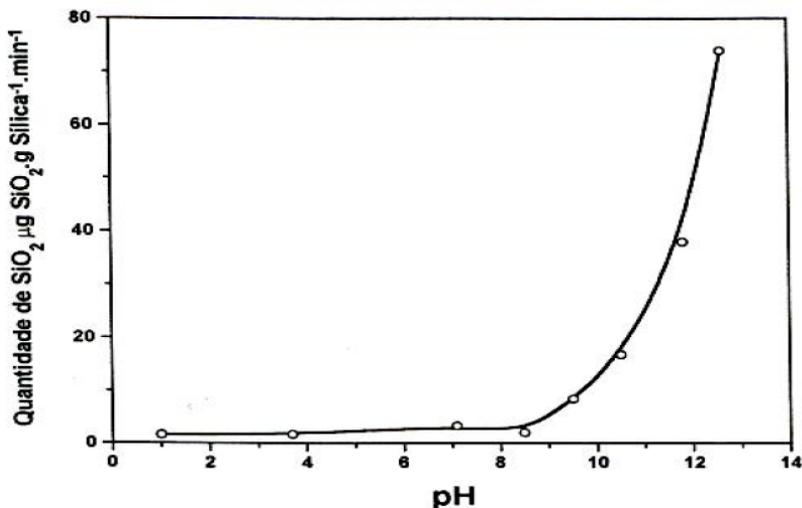
3.4.4.2. Durabilidade Química

Define-se como dureza de vidros a resistência que uma superfície lisa apresenta ao ser sulcada por outro material ou até mesmo por agentes externos, ou seja, a dureza está relacionada à reação da estrutura cristalina à aplicação de esforço sem ruptura. Portanto, a dureza de vidros corresponde à sua durabilidade química.

Entre as principais características do vidro destaca-se a sua elevada durabilidade química. Não obstante suas boas qualidades, nem os melhores vidros (por ex. o de SiO_2) podem ser considerados rigorosamente inertes. No entanto, todos os vidros sofrem alterações superficiais quando colocadas em contato com uma solução aquosa.

Segundo AKERMAN, os vidros são muito resistentes a soluções ácidas (com única exceção de ácido fluorídrico, HF), e levemente resistentes às soluções básicas ($\text{pH} < 9$); assim sendo, os vidros são menos resistentes quando submetidos a soluções básicas. A Figura 11, mostra a quantidade de sílica removida de um vidro por soluções com diferentes valores de pH.

Figura 11: Quantidade de sílica removida de um vidro em função do pH da solução



Fonte: AKERMAN 2000.

Para soluções com valores de pH superior a 9, a estrutura de vidros de sílica sofre bastantes alterações, fazendo com que sua superfície perca o brilho e adquira uma certa coloração como manchas de óleo e, por isso, este fenômeno é conhecido entre os vidreiros como *irisação*.

3.4.4.3. Viscosidade

A viscosidade de um vidro é uma das propriedades importantes, sob ponto de vista técnico na elaboração e conformação do vidro, pois determina as condições de fusão, temperaturas de trabalho e recozimento, comportamento na afinagem (remoção de bolhas do banho), temperatura máxima de utilização e a taxa de devitrificação (ZANOTTO & STAFFA 1985).

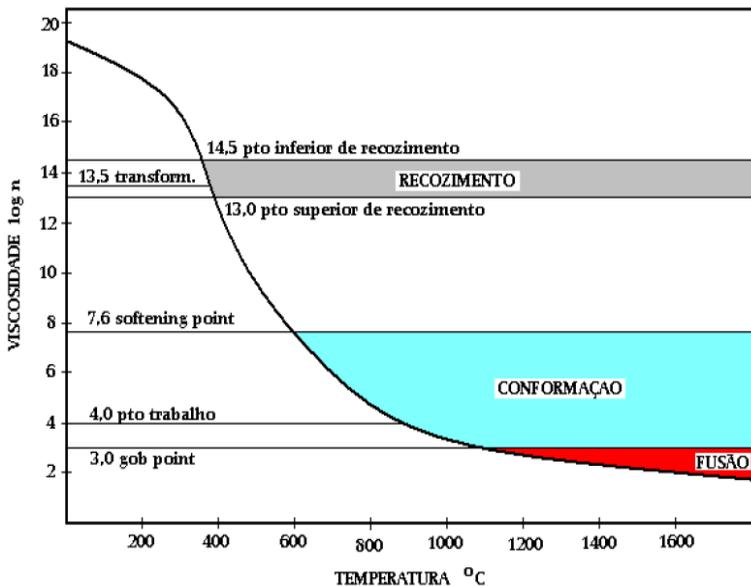
Segundo NAVARRO, define-se por viscosidade de fluido a medida da resistência interna ou fricção ao fluxo quando submetida a uma tensão. Esta propriedade é medida por um coeficiente que depende do atrito interno em consequência à coesão das partículas de seus componentes. A viscosidade em vidros varia muito com a composição e a temperatura máxima de fusão da massa vítrea, no qual essa temperatura é determinada como sendo, o ponto em que o vidro atinja uma fluidez tal que permita a retirada de bolhas e homogeneização química necessária para o produto.

Para estimativa de valores típicos de viscosidade, a Figura 12 mostra uma curva característica da variação da viscosidade de um vidro-soda cálcico, em função da temperatura. Em alta temperatura, o vidro comporta-se como um líquido viscoso, e a temperaturas no domínio da conformação, como um sólido líquido visco-elástico, e a temperatura relativamente baixa, como sendo um sólido elástico. No entanto, diante desta análise são definidas algumas temperaturas características e correspondentes a determinados valores de viscosidade (η) em *poises*, conforme o seguinte:

- ✓ **Temperatura de gota** ou *gob point* – corresponde à temperatura na qual $\log \eta = 3$.
- ✓ **Temperatura de trabalho** – corresponde à temperatura na qual $\log \eta = 4$. Viscosidade suficiente e necessária para o início de diversas operações de conformação.

- ✓ **Temperatura de amolecimento** ou *softening point* – corresponde a temperatura na qual $\log \eta = 7,65$. A baixo dessa temperatura o vidro encontra se rígido (sólido elástico), não podendo ser mais conformado plasticamente.
- ✓ **Temperatura de recozimento** ou *annealing point* – corresponde a uma temperatura na qual $\log \eta = 13$, viscosidade na qual as tensões são praticamente relaxadas em 15 minutos.

Figura 12: Curva de viscosidade vs temperatura para vidros soda cálcicos



Fonte: NAVARRO 2003

Para se determinar a viscosidade de outros tipos de vidros, para qualquer temperatura pode ser feito utilizando se a equação de Vogel-Fucher-Tamman dada por:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

Onde as constantes A, B e T_0 são calculadas a partir dos valores de T_1 , T_2 e T_3 através das seguintes equações:

$$T_0 = \frac{13 T_1 - 4,55 T_3 + (10,25 T_2 - 13 T_1) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}{8,45 - 2,75 \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}$$

$$A = \frac{10,25 T_2 - 13 T_1 + 2,75 T_0}{T_2 - T_1}$$

$$B = (T_1 - T_0)(13 - A)$$

Os valores de T_1 , T_2 e T_3 , representam, respectivamente, a temperatura nos pontos de transformação, amolecimento e de gota.

De acordo com FERNADES, o comportamento viscoplástico o qual os vidros apresentam a altas temperaturas permite que o manuseio destes seja adequado a um intervalo de temperaturas relativamente amplo. No entanto, o vidro submetido a um tratamento térmico prévio na zona de temperaturas de trabalho, apresenta uma viscosidade estabilizada e permite melhores condições de utilização dos distintos processos de moldagem, como também o melhor rendimento do processo de fabricação.

A Tabela 6 indica valores de viscosidade requeridos para algumas operações de conformação de vidros, dentro de intervalo de mobilidade de vidros correspondente aproximadamente entre 10^3 e 10^7 dPa.s.

Tabela 6: Intervalos de Viscosidade para diversos processos de conformação de vidros

Tipo de conformação	Viscosidade (d Pa.s)
Queda de gota do canal de alimentação	$\approx 10^4$
Sopragem	$10^{4,8} - 10^6$
Estiramento	$10^4 - 10^{5,6}$
Prensagem	$10^{4,5} - 10^7$
Saída da peça do molde	$10^{5,5} - 10^8$

Fonte: NAVARRO 1991

Após a conformação, segue a etapa de resfriamento e recozimento. No entanto, esta é uma das etapas que exige maior atenção, para que a sua estrutura se relaxe o mais uniforme possível e adquira em todos os seus pontos, o mesmo volume específico, de maneira a impedir a formação de tensões mecânicas indesejáveis.

3.4.4.4. Densidade

A densidade é uma propriedade física que depende muito do tipo de empacotamento das partículas que constituem o material, e define-se como sendo quantidade de massa contida por unidade de volume. Matematicamente:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Onde, ρ é a densidade, m e V representam respectivamente a massa e o volume.

A densidade na maioria dos vidros sódico-cálcicos mantém-se entorno de $2,5 \text{ g cm}^{-3}$, podendo variar para $2,15 \text{ g.cm}^{-3}$ em vidros de borosilicatos, os vidros de chumbo apresentam, no entanto, maior densidade quando comparados com outros tipos, chegando a atingir $6,00 \text{ g cm}^{-3}$, como mostra a Tabela 7 (NAVARRO 2003).

Tabela 7: Densidade de alguns vidro a temperatura ambiente

Tipo de vidro	Densidade (g cm^{-3})
B_2O_3	1,87
$\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3$	2,37
SiO_2	2,20
Vycor	2,17
Silicoborato tipo Pyrex	2,25
$\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$	2,48
$\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$	2,58
Silicato sódico-cálcico	2,47
Vidro Cristal (24% PbO)	2,90
Vidro Cristal superior (30% PbO)	3,00
$\text{PbO}.\text{SiO}_2$	6,00

Fonte: NAVARRO 2003

Embora a densidade não seja considerada uma propriedade fundamental dos vidros, fato de ser bastante sensível às variações de composição pode fornecer indicações importantes quanto à homogeneidade do vidro.

No entanto, sendo uma medida do grau de compactação estrutural pode, ainda, permitir tirar conclusões quanto às modificações da configuração geométrica do retículo vítreo ou quanto às mudanças de coordenação dos íons formadores. Nestes casos, em vez de usar a massa específica, é mais elucidativo recorrer ao valor do volume ocupado por uma mole de vidro, dado por:

$$V_M = \frac{\sum x_i M_i}{\rho}$$

Onde x_i e M_i são respectivamente a fração molar e a massa molecular de cada componente i , e ρ a massa específica do vidro.

Segundo FERNANDES 1999, a consequência da estrutura desordenada que caracteriza os vidros a densidade de qualquer espécie química no estado vítreo é sempre menor que no estado cristalino. Por exemplo, a sílica vítrea tem uma densidade de $2,20 \text{ gcm}^{-3}$, menor que a densidade de qualquer das suas formas cristalinas ($2,32 \text{ gcm}^{-3}$ para cristobalite e $2,65 \text{ gcm}^{-3}$ para o quartzo β).

A densidade de um vidro pode ser calculada de forma aditiva em função da composição através de expressões em que intervêm fatores empíricos. Entre vários, os fatores de Appen são os mais utilizados, não somente para densidade, mas também são usados para outras propriedades. Porém, as expressões usadas têm uma validade limitada a certos tipos vidros e certos intervalos de composição. A massa específica calculada a partir dos fatores de Appen é obtida a partir da seguinte relação:

$$\rho = \frac{\sum M_i a_i}{\sum \rho_i a_i}, \quad [\text{g}/\text{cm}^3]$$

Onde o numerador corresponde à massa molecular média do vidro e o denominador ao seu volume molar, sendo a_i a sua percentagem molar e ρ_i o respectivo fator empírico. Os valores de ρ_i são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Fatores empiricos para o cálculo da densidade de um vidro

Componente	ρ_i
SiO ₂	26,10 – 27,25 ⁽¹⁾
TiO ₂	20,5
As ₂ O ₅	55
Al ₂ O ₃	40,4
B ₂ O ₃	18,5 – 34,0 ⁽²⁾
Sb ₂ O ₃	40
BeO	7,8
MgO	12,5
CaO	14,4
SrO	18,0
BaO	22,0
ZnO	14,5
CdO	17,0 – 18,2
PbO	20,0 – 23,6 ⁽³⁾
Li ₂ O	11,0 (11,9)
Na ₂ O	20,2 (20,6)
K ₂ O	34,1 (33,5)

Fonte: FERNANDES 1999

⁽¹⁾ Alguns componentes têm valores de ρ_i entre dois limites que são utilizados conforme a composição do vidro. Para percentagens molares de SiO₂ entre 68 e 100% usa-se: $\rho_{SiO_2} = 23,75 + 0,035a_{SiO_2}$, e para percentagens molares inferiores ou iguais a 67 %, admite-se $\rho_{SiO_2} = 26,1$

⁽²⁾ O fator para B₂O₃ calcula-se a partir da expressão: $\psi = \frac{\sum a_{R_2O} + \sum a_{RO} - a_{Al_2O_3}}{a_{B_2O_3}}$

Para composições de SiO₂ entre 44% e 64% e valores de $\psi > 4$, $\rho_{B_2O_3} = 18,5$.

Para $1 < \psi < 4$ $\rho_{B_2O_3} = 30,8 - 3,1\psi$ e $1/3 < \psi < 1$ $\rho_{B_2O_3} = 24,7 + 3,1/\psi$

Para conteúdos de SiO₂ entre 71% e 80% e valores de $\psi > 1,6$ $\rho_{B_2O_3} = 18,5$.

Para $1 < \psi < 1,6$ $\rho_{B_2O_3} = 31,0 - 7,8\psi$; $1/2 < \psi < 1$ $\rho_{B_2O_3} = 15,4 + 7,8/\psi$ e $1/3 < \psi < 1/2$ $\rho_{B_2O_3} = 24,7 + 3,1/\psi$

⁽³⁾ O fator para PbO calcula se para percentagens ($a_{SiO_2} + a_{B_2O_3} + a_{Al_2O_3}$) entre 50 e 80% pela seguinte relação: $\rho_{PbO} = 14,0 + 0,12 (a_{SiO_2} + a_{B_2O_3} + a_{Al_2O_3})$ e para composições superiores a 80% $\rho_{PbO} = 23,6$.

Ao aumentar a temperatura, a densidade do vidro diminui de forma inversamente proporcional ao coeficiente de dilatação térmica linear α e a variação de temperatura, de acordo com a fórmula seguinte.

$$\rho = \rho_o \frac{1}{1 + 3\alpha\Delta T}$$

Onde ρ_o representa a densidade a uma temperatura qualquer de referência, geralmente a temperatura ambiente, e ρ é a densidade do vidro a uma temperatura superior em ΔT à temperatura de referência. Até ao intervalo de relaxação a diminuição da densidade provocada pelo aumento de temperatura decorre linearmente, em concordância com a constância do valor do coeficiente de dilatação térmica. No entanto, o aumento brusco do coeficiente de dilatação no intervalo de relaxação provoca uma diminuição drástica no valor da densidade.

3.4.4.5. Expansão térmica

Os vidros, como a maioria de outros sólidos, expandem-se ou dilatam por aquecimento (exceto temperaturas muito baixas em que podem contrair). Esta dilatação que a maioria dos materiais sofre é por ação do calor, como consequência do aumento de energia interna, que implica uma maior amplitude das vibrações moleculares e, portanto, um maior distanciamento entre seus constituintes estruturais. A variação dimensional é característica de cada material, e é definida por um fator que depende de temperatura, chamado coeficiente de expansão térmica ou coeficiente de dilatação térmica.

Segundo *AMORÓS et al 1997*, esse coeficiente pode se referir ao volume (coeficiente de dilatação volumétrico, γ) à superfície (coeficiente de dilatação superficial, β) ou a uma só dimensão (coeficiente de dilatação linear, α).

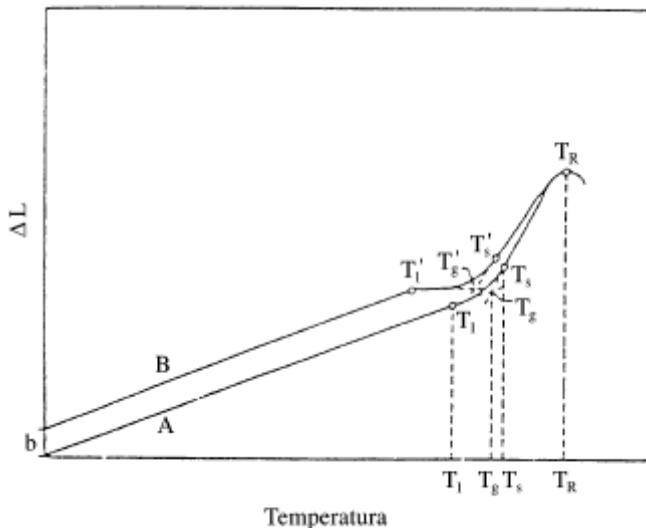
Quando a temperatura de um corpo sólido se eleva de T a $T + \Delta T$ o seu comprimento l aumenta a um valor Δl . O coeficiente de expansão térmica linear média entre as duas temperaturas é dado pela seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\Delta l}{\Delta T} \right)$$

E pode se definir como aumento sofrido pela unidade de comprimento quando a temperatura se eleva um grau. O seu valor expressa se em K^{-1} . A relação entre α e os outros coeficientes de expansão térmica é aproximadamente $\beta = 3\alpha$ e $\gamma = 2\alpha$. Na prática costuma-se por simplicidade, determinar experimentalmente o coeficiente de expansão térmica linear, e tomá-lo como referência para caracterizar os materiais.

O valor do coeficiente de expansão térmica linear determina-se experimentalmente. Numa curva de variação de comprimento $\Delta l/l$ em função da temperatura (como mostra a Figura 13), o coeficiente de expansão térmica linear a uma determinada temperatura é o declive da tangente da curva no ponto de interesse. Quando se refere um valor médio de α deve se indicar os limites de temperatura em que foi medido, por exemplo α_{20-400} .

Figura 13: Curvas de dilatação térmica de um vidro recozido (A) e de um vidro temperado (B)



A curva A refere-se ao aquecimento de um vidro que foi previamente recozido. Esta curva segue linearmente até à temperatura T_I , e a partir desse ponto verifica-se uma mudança na direção e aumento progressivo do declive até a temperatura T_S , onde retorna a seguir um comportamento linear. Com aumento da temperatura, atinge-se o valor máximo da curva dilatométrica e a cima do valor T_R observa-se uma redução significativa no declive. Esta variação corresponde à contração progressiva da peça de vidro já amolecida e depende da pressão exercida sobre o vidro.

Ao longo do intervalo retilíneo inicial do vidro conserva a sua rigidez mecânica e o valor do coeficiente de expansão térmica mantém-se constante. O ponto de intersecção entre os prolongamentos das linhas correspondentes aos troços retilíneos toma-se, por convenção como ponto de transformação T_g e o declive do intervalo T_S e T_R , corresponde ao coeficiente de expansão térmica do vidro amolecido.

Se o vidro tiver sido previamente temperado, ou seja, arrefecido bruscamente a partir de uma temperatura próxima do amolecimento, obtém-se no aquecimento a curva B. O arrefecimento rápido provoca o “congelamento” de uma estrutura mais aberta, corresponde a uma temperatura elevada e, portanto, dá lugar a maiores volumes específicos. O valor da ordenada b no gráfico corresponde ao comprimento suplementar que o vidro temperado tinha relativamente ao vidro recozido, partindo do princípio que antes do arrefecimento os comprimentos de ambos materiais eram iguais.

O comportamento dilatométrico do vidro não só depende da história térmica, mas também pela composição. Um vidro de sílica pura, constituído por tetraedros $[SiO_2]$ em que os quatro vértices estão partilhados, tem uma coesão reticular muito elevada. Por isso, as suas dimensões são pouco afetadas pela temperatura, sendo o coeficiente de dilatação linear médio de $5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Pelo contrário num vidro de B_2O_3 o coeficiente de expansão térmica é muito mais elevado ($155 \cdot 10^{-7} K^{-1}$) porque a estrutura vítrea é formada por unidades triangulares planares $[BO_3]$ e, portanto, muito mais deformável com as variações de temperatura. Para efeitos de comparação apresenta-se na Tabela 9 alguns valores de coeficientes de expansão térmica de materiais conhecidos, à temperatura ambiente.

Tabela 9: Coeficiente de expansão térmica de alguns materiais, à temperatura ambiente

Material	$\alpha \cdot 10^7 K^{-1}$
Alumínio	230
Cobre	167
Níquel	128
Ferro	120
Platina	89
Tungstênio	45
Vidro de SiO ₂	5
Vidro de GeO ₃	77
Vidro de B ₂ O ₃	155

Fonte: NAVARRO 2003

A criação de pontos de descontinuidade numa rede vítrea provoca uma diminuição na coesão estrutural e em consequência um aumento no coeficiente de expansão térmica. Este efeito é, por exemplo, produzido pela introdução de óxidos modificadores num vidro de sílica, sendo o coeficiente de expansão tanto maior quanto maior for a proporção molar dos íons modificadores incorporados. Para uma mesma concentração molar de modificadores, o coeficiente de expansão é tanto maior quanto menor a atração entre os cátions e os oxigênios reticulares, ou seja, quanto menor o valor da intensidade do campo dos íons modificadores, seguindo assim a ordem $Li^+ < Na^+ < K^+$ (NAVARRO 2003).

O coeficiente de expansão térmica linear, tal como muitas outras propriedades do vidro, é uma propriedade aditiva, sendo por isso válida a relação:

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{\sum a_i \mathcal{A}_i}{100}$$

Onde α é o coeficiente de dilatação térmica linear do vidro, a_i são as percentagens molares dos componentes no vidro e \mathcal{A}_i os fatores dilatométricos. Estes fatores foram deduzidos a partir do tratamento estatístico de numerosos resultados experimentais obtidos para determinados intervalos de composição em certos tipos de vidros, sendo

por isso restrita a sua validade. Os fatores de Appen referidos na Tabela 10 são os mais habitualmente utilizados e aplicam-se a vidros de silicatos.

Tabela 10: Fatores dilatométricos molares para vidros de silicatos segundo Appen

Componente	$\alpha_{(20-400^{\circ}C)} 10^7 K^{-1}$
P ₂ O ₅	140
SiO ₂	5 a 38 ⁽¹⁾
TiO ₂	30 a -15 ⁽²⁾
ZrO ₂	-60
SnO ₂	-45
B ₂ O ₃	0 a -50 ⁽³⁾
Al ₂ O ₃	-30
Sb ₂ O ₃	75
BeO	45
MgO	60
CaO	130
SrO	150
BaO	200
ZnO	50
CdO	115
PbO	130 a 190 ⁽⁴⁾
CuO	30
FeO (1/2 Fe ₂ O ₃)	55
CoO	50
NiO	50
MnO (1/2 Mn ₂ O ₃)	105
Li ₂ O	270
Na ₂ O	395
K ₂ O	465 ⁽⁵⁾
CaF ₂	180

Fonte: NAVARRO 2003

(1) Para percentagens de $\text{SiO}_2 < 67\%$ molar $\alpha_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38$ e para $\text{SiO}_2 > 67\%$ $\alpha_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - (\alpha_{\text{SiO}_2} - 67)$.

(2) O valor de α_{TiO_2} depende da percentagem de SiO_2 e é dado pela fórmula: $\alpha_{\text{TiO}_2} \cdot 10^7 = 30 - 1,5(\alpha_{\text{SiO}_2} - 50)$

(3) O cálculo de $\alpha_{\text{B}_2\text{O}_3}$ faz-se a partir da expressão:

$\alpha_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 = 12,5(4 - \psi) - 50$, onde ψ é dado pela razão:

$$\psi = \frac{a_{\text{Li}_2\text{O}} + a_{\text{Na}_2\text{O}} + a_{\text{K}_2\text{O}} + a_{\text{BaO}} + a_{\text{CaO}} + a_{\text{CdO}}}{a_{\text{B}_2\text{O}_3}}, \text{ para valores de } \psi > 4 \text{ o } \alpha_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 =$$

-50 e se $\psi < 4$ usa-se a expressão geral anterior.

Quando o vidro contém Al_2O_3 o valor de ψ calcula-se pela formula:

$$\psi = \frac{\sum a_{\text{R}_2\text{O}} + \sum a_{\text{RO}} - a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{B}_2\text{O}_3}}$$

(4) O fator dialtométrico para PbO depende da estrutura do vidro em que este componente está incorporado, distinguindo-se entre estrutura aberta e estrutura fechada. Dentro do primeiro grupo, incluem-se os vidros isentos de alcalinos, os vidros do tipo $\text{R}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ com um conteúdo total de óxidos alcalinos $\sum a_{\text{R}_2\text{O}} < 30\%$ e os vidros de composição mais complexa do tipo $\text{R}_2\text{O-RO-R}_m\text{O}_n\text{-PbO-SiO}_2$ em que se cumpra a relação:

$$\frac{\sum a_{\text{R}_m\text{O}_n} + \sum a_{\text{RO}}}{\sum a_{\text{R}_2\text{O}}} > \frac{1}{3}$$

Em todos estes casos, toma-se $\alpha_{\text{PbO}} \cdot 10^7 = 130$. Nos restantes o fator dilatométrico calcula-se usando a seguinte relação: $\alpha_{\text{PbO}} \cdot 10^7 = 130 + 5(\sum \alpha_{\text{R}_2\text{O}} - 1)$.

(5) O valor de 465 para o fator dilatométrico para K_2O só se utiliza nos casos em que a concentração de Na_2O é superior a 1%. Nos vidros que só contenham K_2O , $\alpha_{\text{K}_2\text{O}} \cdot 10^7 = 425$.

3.5. PROCESSO PRODUTIVO DE VIDROS DE CINZAS

Na produção de qualquer tipo de vidro, o processo começa sempre pela mistura de um conjunto de matérias primas, cuja composição e proporções são determinadas com base no tipo de produto e de propriedades que se pretende. No entanto, as matérias primas usadas na produção de vidros são diversificadas de acordo com as características e propriedades que oferecem no produto final.

3.5.1. Principais matérias primas

As principais matérias primas vitrificáveis são, em quase toda sua totalidade, sólidos granulados, com os grãos numa faixa aproximada de

tamanho de 0,1 a 2 mm. Sendo que a sua granulométrica é muito importante sob dois aspectos: fusão e homogeneidade.

Portanto, quanto mais fina for mais fácil de fundir será, visto que possui maior superfície específica, maior área de contato. Porém, muito fina não é conveniente, pois acaba formando muito pó que é perdido na manipulação ou arrastado pelos gases da combustão, constituindo material particulado, indesejável nas emissões atmosféricas. E a sua homogeneidade, é de extrema importância, pois para que se obtenha uma composição uniforme que vai constituir o vidro, é necessário misturar diversas matérias primas. Se o tamanho de partículas destas matérias primas forem muito diferentes ficará difícil de se produzir uma mistura homogênea e, conseqüentemente, um vidro homogêneo (AKERMAN 2000).

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

Vitrificantes

São aquelas possíveis de se transformar em vidro, isto é, responsáveis pelo suporte vítreo. A principal é a sílica (SiO_2) fornecida principalmente pela areia. Exemplo: SiO_2 ; B_2O_3 , P_2O_5

Fundentes

O suporte vítreo, por si só necessita de temperaturas extremamente altas para fundir, o que torna o processo de produção extremamente caro. Para contornar este problema se adicionam matérias primas fundentes, que apresentam a características de se fundirem a temperaturas muito inferiores ao suporte vítreo, gerando um líquido que dissolve os grãos de areia, produzindo vidro a temperaturas tecnologicamente compatíveis. Exemplo: Na_2O , CaO , K_2O , PbO , B_2O_3 , Li_2O .

Estabilizantes

Alguns componentes, formadores de rede vítrea, são solúveis em água, porém a sua integração na formulação de vidro, poderá resultar num vidro solúvel em água. Portanto, para o contorno desta situação são adicionados óxidos estabilizantes. Na

composição dos vidros industriais intervêm como principais estabilizantes: Al_2O_3 , PbO e ZnO .

Componentes Secundários

Os componentes secundários intervêm, minoritariamente, com funções muito específicas nomeadamente: corantes, descorantes, afinantes, etc. São exemplos de corantes os óxidos de alguns metais como o ferro, cobalto, níquel, crômio, cobre, vanádio, cério e também elementos na sua forma metálica como o ouro, a prata e o cobre. Entre opacificantes os fluoretos são mais conhecidos e desempenham ainda um importante papel como afinantes, baixando a viscosidade do vidro (FERNANDES, 1999).

3.5.2. Sistemas vítreos

Segundo VARSHENYA (1994), os sistemas $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{X}$ são os mais indicados para formulações de vidros e vitrocerâmicos. Para casos em que X é um óxido de metais alcalinos, este sistema proporcionará aos vidros, em geral, propriedades de melhor trabalhabilidade, tais como:

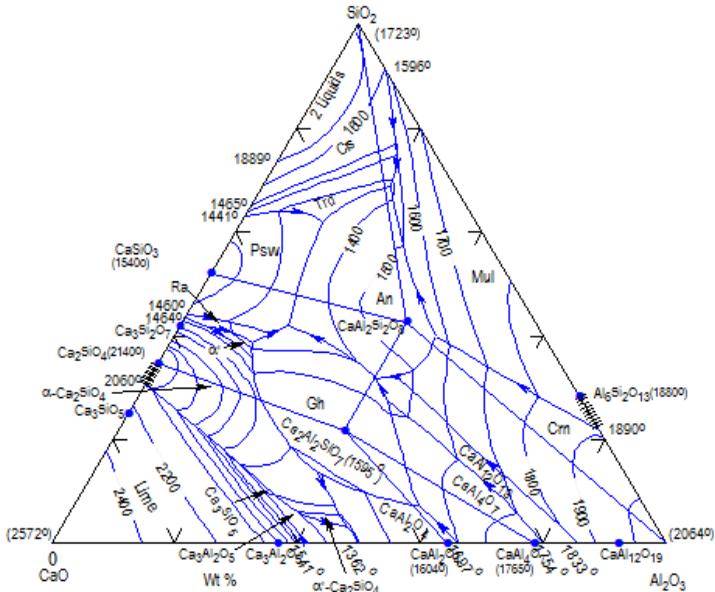
- ✓ Baixo ponto de fusão;
- ✓ Baixa viscosidade e
- ✓ Melhor durabilidade química.

As cinzas de carvão mineral apresentam majoritariamente SiO_2 e Al_2O_3 em sua constituição, portanto, para um estudo de uso de CaO , Li_2O e Na_2O como agentes modificadores do sistema vítreo, pode resultar em vidros caracterizados pelos seguintes sistemas:

✓ Sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$

É um sistema vítreo que apresenta como propriedades uma boa resistência mecânica, resistência ao ataque químico e uma excelente resistência à abrasão, no entanto, possui elevadas temperaturas de fusão, como mostra a Figura 14.

Figura 14: Diagrama de Trifásico do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$

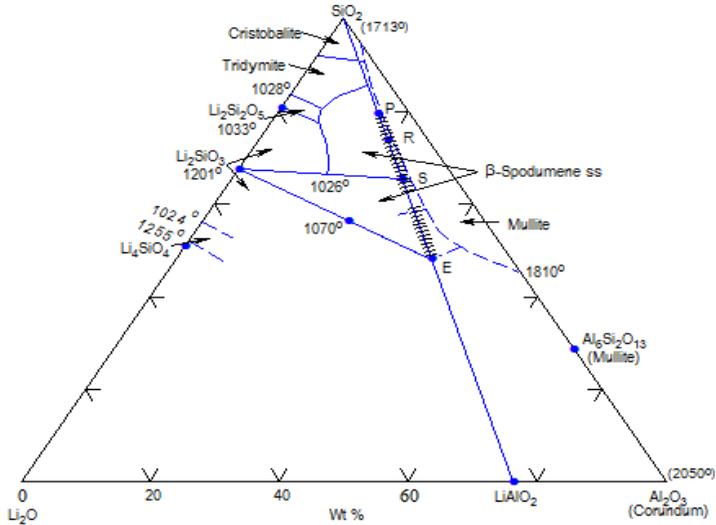


Fonte: GENTILE & FOSTER 1961

✓ Sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$

Este sistema pode gerar uma variedade de fases cristalinas, tais como a cristobalita, tridimita, mulita e outras. Os materiais vítreos e vitrocerâmicos baseados neste sistema são principalmente caracterizados por apresentar coeficiente de expansão térmica baixo, e pequenas fases isotermicas, Figura 15.

Figura 15: Diagrama de Trifásico do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$

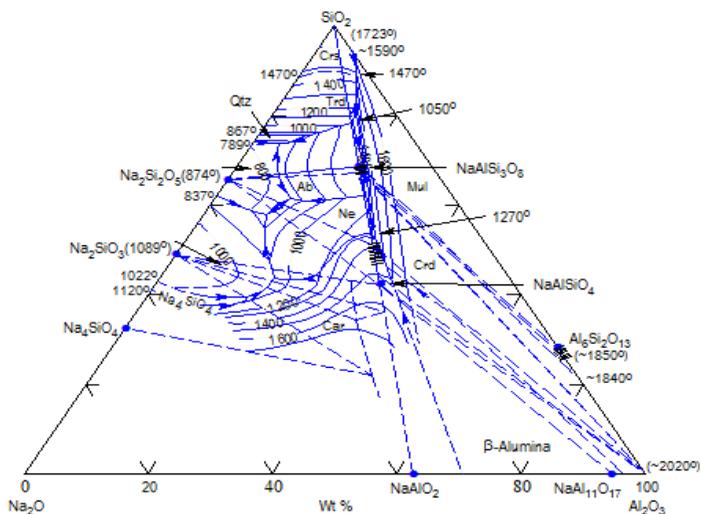


Fonte: ROY & OSBORN, 1949

✓ Sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$

É um sistema caracterizado por apresentar maior coeficiente de dilatação térmica, e confere aos vidros e vitrocerâmicos produzidos uma boa resistência à abrasão, este sistema é usado quando se pretende obter materiais vítreos com ponto de fusão relativamente baixo, Figura 16.

Figura 16: Diagrama de Trifásico do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$

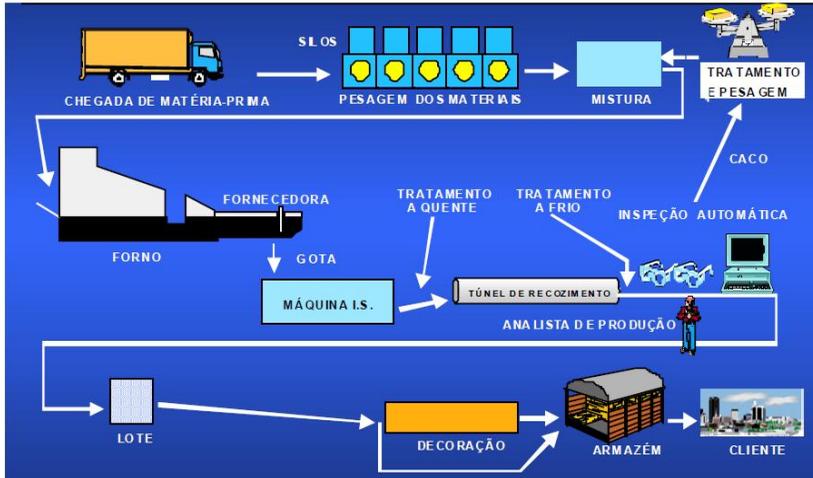


Fonte: OSBORN & MUAN 1960

3.5.3. Fluxograma e formulação de vidros

De uma forma genérica o fluxograma para produção é caracterizado pelo esquema da Figura 17, onde as matérias primas são pesadas, misturadas e introduzidas no forno de fusão por meio de processo contínuo. O vidro é retirado do forno em quantidades suficientes para produção de uma unidade de embalagem, e introduzido no equipamento de conformação. Após os processos de conformação, moldagem e resfriamento, segue processos sucessivos para o alívio de tensões residuais presentes na massa de vidro, e processos de tratamentos superficiais.

Figura 17: Diagrama esquemática de produção de embalagens de vidros



Fonte: COLTRO 2007

A composição de um vidro pode expressar-se na forma de percentagens molares ou de percentagens ponderais dos vários óxidos constituintes. A base molar é aconselhável quando se fazem estudos do vidro sob ponto de vista estrutural ou quando se pretende avaliar a influência nas propriedades do vidro, na incorporação de determinado componente ou na substituição de um óxido por outro. Conhecendo a composição ponderal em óxidos do vidro que se pretende fundir e as matérias primas que dão origem a esses óxidos, é possível calcular a quantidade de carga necessária para obter determinada quantidade de vidro. Inversamente, pode calcular-se a composição do vidro que se obtém a partir de uma carga, conhecendo a natureza e as quantidades das matérias primas utilizadas.

Em geral, a representação estequiométrica de vidros é um alinhamento de composição mássica ou molar com os seus elementos constituintes, e segue a seguinte forma esquemática (RENAU 1994):

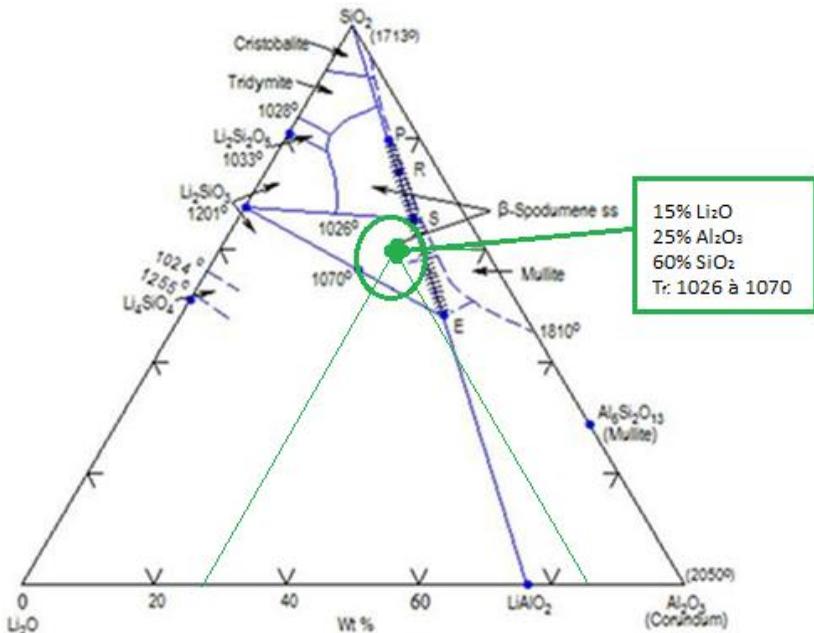


Onde:

x - representa a composição mássica / molar e n - a ordem

Para desenvolver um vidro, o importante é saber a representação estequiométrica do vidro em estudo e o comportamento das composições com a temperatura. Supondo que o objetivo é sintetizar um vidro caracterizado pelo sistema $15Li_2O \cdot 25Al_2O_3 \cdot 60SiO_2$, em termos de percentuais mássicos. Com ajuda da Figura 18, encontra-se de maneira aproximada a composição e a temperatura mais acessível para sua fusão.

Figura 18: Furfulação de vidro usando sistema vítreo $SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O$



4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. METODOLOGIA

Tendo como objetivo de desenvolver materiais vítreos a partir da cinza, as atividades laboratoriais foram caracterizadas por uma série de ensaios, desde a chegada da cinza até ao vidro desenvolvido. No entanto, os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Matérias e Corrosão (LABMAC), no Departamento da Engenharia Química e de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina. De uma forma geral, o diagrama da Figura 19, mostra o procedimento seguido durante a realização dos experimentos.

Figura 19: Diagrama ilustrativo das atividades laboratoriais



4.2. FORMULAÇÃO E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um experimento planejado é um teste, ou uma série de testes, nos quais são feitas alterações planejadas nas variáveis de entrada do processo ou do sistema, no qual se observam os efeitos das mudanças na variável de saída (resposta) (BARBETTA, 1998). Porque o objetivo

central é investigar a combinação de modificadores de sistema vítreo mais apropriado para cinzas na produção de vidros. Escolheu-se o planejamento experimental por delineamento de mistura de três componentes (CaO, Li₂O e Na₂O).

A utilização da técnica de delineamento de misturas vem crescendo continuamente, despertando interesse não só nas atividades acadêmicas, como também na indústria. Aplicações para a técnica de delineamento de mistura são encontradas em muitas áreas, como na formulação de materiais cerâmicos. Uma prática que é comumente adotada durante o desenvolvimento de materiais cerâmicos é a mistura de diferentes tipos de matérias-primas, realizada muitas vezes de maneira intuitiva e empírica, onde as características do produto são fortemente dependentes das proporções da mistura (ALEXANDRE *et al.*, 2001).

O planejamento experimental utilizado para misturas difere dos planejamentos fatoriais. Por exemplo, ao estudar-se a influência da temperatura e da concentração no rendimento de uma reação usando planejamento fatorial, se os valores dessas variáveis são dobrados, espera-se que o rendimento seja afetado, bem como as propriedades do produto final (SCHABBACH, 1999). Com delineamento de misturas, a situação é diferente, pois as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus ingredientes, e não pela sua quantidade total. Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas tem que resultar sempre 100%.

Em muitos experimentos com misturas, existem restrições nas proporções dos componentes, de forma que não é possível explorar toda a região do simplex. As restrições podem gerar limites inferiores ou superiores, criando uma sub-região no simplex. Um caso que ocorre com frequência é quando os limites inferiores e superiores de algumas ou de todas as proporções dos componentes são limitadas, ou seja, necessita-se a presença de todos os componentes para que se tenha um produto aceitável (o caso do presente estudo). Em qualquer das situações, uma menor região de experimentos para análise diminui o custo e o tempo de experimentação, como também aumenta a precisão das estimativas do modelo.

Os pseudocomponentes são definidos como combinações das proporções dos componentes originais, em função da existência de restrições nas proporções desses componentes. No entanto, deve-se observar que pseudocomponentes são “pseudo” e, se deseja avaliar o efeito dos componentes originais que compõem o sistema, deve-se

também ajustar o modelo aos componentes originais (BARROS NETO *et al.*, 1996).

Os L-pseudocomponentes são definidos em termos dos componentes originais e seus limites inferiores. Os U-pseudocomponentes são definidos em termos dos componentes originais e seus limites superiores. As restrições nos limites de x_i especificam valores inferiores e superiores para as composições. A forma geral do problema de restrição é:

$$L_i \leq x_i \leq U_i \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, q$$

onde: L_i é o limite inferior para o i -ésimo componente, $L_i \geq 0$ e U_i é o limite superior do i -ésimo componente, $U_i \leq 1$.

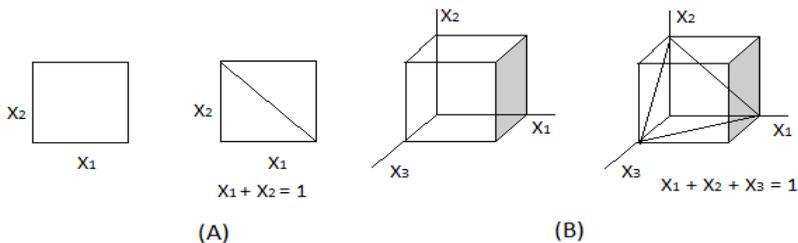
Segundo trabalhos de NEVES (1997) e KNIESSE (2001), desenvolveram materiais vítreos e vitrocerâmicos utilizando cinza volante e pesada, respectivamente, numa formulação que consistiu na utilização de 15% fundente e 85% cinzas e tendo resultado em uma redução significativa da temperatura de fusão e da viscosidade do fundido. Nesta perspectiva, o presente trabalho terá com base a formulação dada pelos estudos dos autores acima citados.

Perante essa formulação, a mistura dos componentes representa proporção do modificador (fundente) de sistema vítreo o qual deve participar com 15% na mistura para obtenção do vidro. Para tal manteve-se constante a quantidade de cinza na proporção de 85% e variando o tipo fundente, na proporção de 15%, objetivando a minimização de temperaturas de amolecimento e de fusão.

No presente caso, a mistura de três componentes, fornece um *simplex*³ caracterizado pelo triângulo equilátero, Figura 20, onde a soma das proporções dos componentes em qualquer ponto do triângulo devem ser igual a 1,00 (que corresponde a 15% da mistura total na formação do vidro). Sistema em que x_1, x_2 e x_3 são independentes ($x_1 = CaO, x_2 = Li_2O$ e $x_3 = Na_2O$). Os pontos situados sobre os vértices do triângulo correspondem aos componentes puros e sobre os lados à misturas binárias. Os pontos contidos no interior do triângulo correspondem às possíveis misturas ternárias. A resposta proveniente das propriedades das misturas pode ser representada por uma superfície acima do triângulo, que é mais facilmente analisada fazendo a sua projeção no plano com as linhas de contorno, ou curvas de nível.

³ *Simplex* é uma configuração espacial determinada por um número de pontos um a mais do que o número de dimensões do espaço (Nunes, 1998).

Figura 20: Representação do espaço experimental, simplex, para variáveis independentes e misturas: (A) duas variáveis, (B) tres variáveis



Os modelos matemáticos que são usualmente utilizados no planejamento de misturas são:

Modelo Linear:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i$$

Modelo Quadrático:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j$$

Modelo Cúbico Especial:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum \sum \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k$$

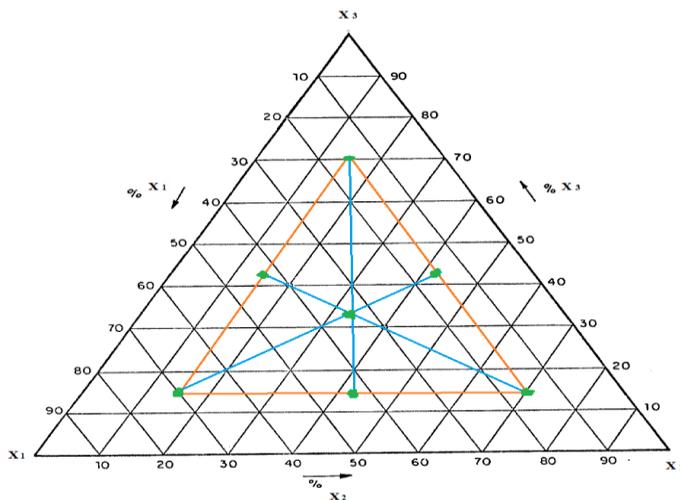
Sendo q o número de componentes (ou fatores) na mistura, e os parâmetros β_i representam as respostas esperadas para os componentes puros e o termo $\sum_{i=1}^q \beta_i x_i$ representa a porção linear da mistura. Quando houver uma curvatura aparecendo da mistura entre os pares dos componentes, os parâmetros β_{ij} , que representam a mistura sinérgica (se o sinal for positivo) ou antagonônica (se o sinal for negativo), serão diferentes de zero. De uma forma genérica, a Tabela 11 mostra as formulações e coordenadas, no arranjo simplex do planejamento experimental.

Tabela 11: Planejamento experimental dos trabalhos laboratoriais

Ensaio	Amostras	Componentes			Pseudo-componentes		
		X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3
1	VD1	1	0	0	0,15	0	0
2	VD2	0	1	0	0	0,15	0
3	VD3	0	0	1	0	0	0,15
4	VD4	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0,075	0,075	0
5	VD5	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0,075	0	0,075
6	VD6	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0,075	0,075
7	VD7	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,050	0,050	0,050

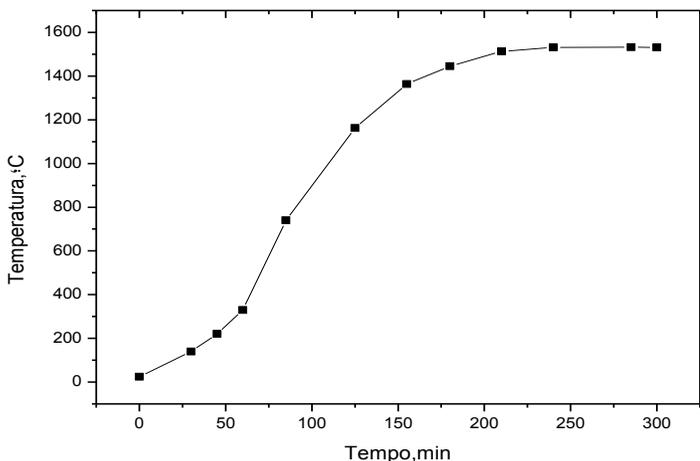
A determinação desses limites originou o diagrama triaxial de misturas em pseudocomponentes, Figura 21, onde x_1 , x_2 e x_3 representam os óxidos, CaO , Li_2O e Na_2O , respectivamente.

Figura 21: Diagrama triaxial de matérias-primas apresentando a região restrita de pseudocomponentes e os pontos obtidos com o simplex



As amostras foram submetidas no processo de fusão num cadinho tipo ZAS (zircornio-alumina-sílica), em um forno a 1530 °C durante um período de 1 horas após ter atingido a temperatura de referência, como mostra o perfil de temperatura, Figura 22.

Figura 22: Perfil de temperatura do forno, com o tempo de exposição de amostras



4.3. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DE CINZA

As cinzas foram recolhidas e submetidas a ensaios de caracterização mineralógicos através da técnica de Difração de raios X, seguidos de ensaio de análise de tamanho de partículas, através de distribuição de tamanho de partículas, granulometria.

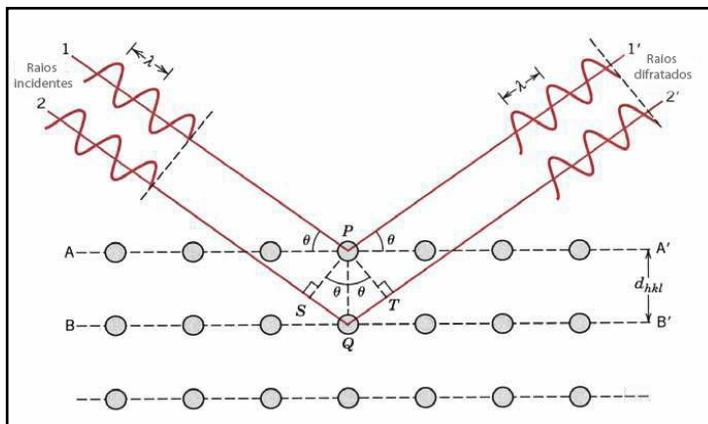
4.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a Difração de Raios X (DRX) é a mais indicada para extrair dados de materiais cristalinos, sendo amplamente utilizada na determinação de fases mineralógicas presentes. Essa técnica foi utilizada para auxiliar a caracterização estrutural dos vidros, identificando halos e picos relacionados com a estrutura amorfa e possíveis fases cristalinas presentes.

Ao incidir um feixe de raios X em um material, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, ou seja, o fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. A interferência no espalhamento dos raios-x pode ser destrutiva, que resulta nos mínimos de intensidade, ou construtiva, ocorrendo os máximos de intensidade.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d \sin\theta$ como mostra a Figura 23, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d a distância inter planar para conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina, θ o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) e n a ordem de difração, corresponde a um número inteiro e positivo.

Figura 23: Difração de raios X em uma estrutura cristalina



4.3.2. Distribuição de tamanho de partículas

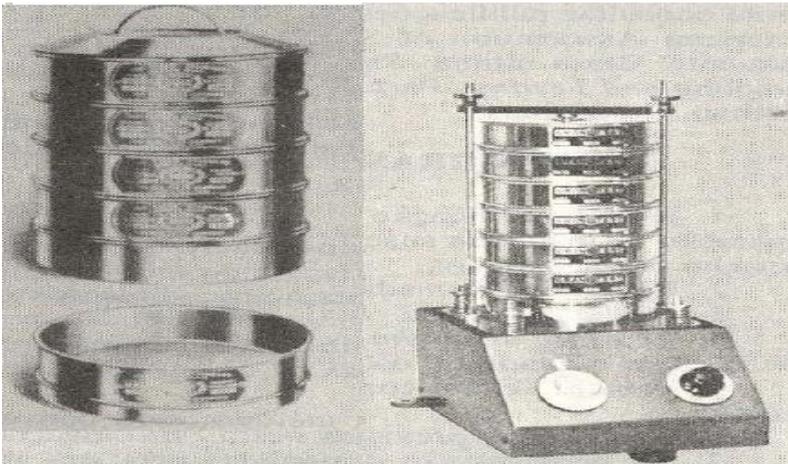
O ensaio de granulometria é o processo utilizado para a determinação da percentagem em peso que cada faixa específica de tamanho de partículas representa na massa total ensaiada, através de

uma série de peneiras, Figura 24. Através dos resultados obtidos desse ensaio, é possível a construção da curva de distribuição de tamanhos, que é tão importante na homogeneização da mistura na fusão. No Brasil, a análise granulométrica é normalizada pela ABNT/NBR 7181/82.

Portanto, o resultado de análise de distribuição de tamanho foi obtido com uso de processo de peneiramento, que se baseia na separação de partículas por tamanho do diâmetro, Para tal, utilizou-se uma série de peneiras de abertura de malha conhecidas, com objetivo de facilitar a percentagem em peso retida ou passante em cada peneira.

Para o peneiramento, as cinzas foram inicialmente secas em uma estufa a 100 °C e posteriormente pesadas numa balança precisa (precisão até 0,001g) e colocou-se na peneira de maior abertura da série previamente escolhida, e levou-se a um vibrador de peneiras onde permaneceu durante 30 minutos.

Figura 24: Série de peneiras, usados na investigação de distribuição de tamanho de partículas



4.4. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO VIDRO DESENVOLVIDO

4.4.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

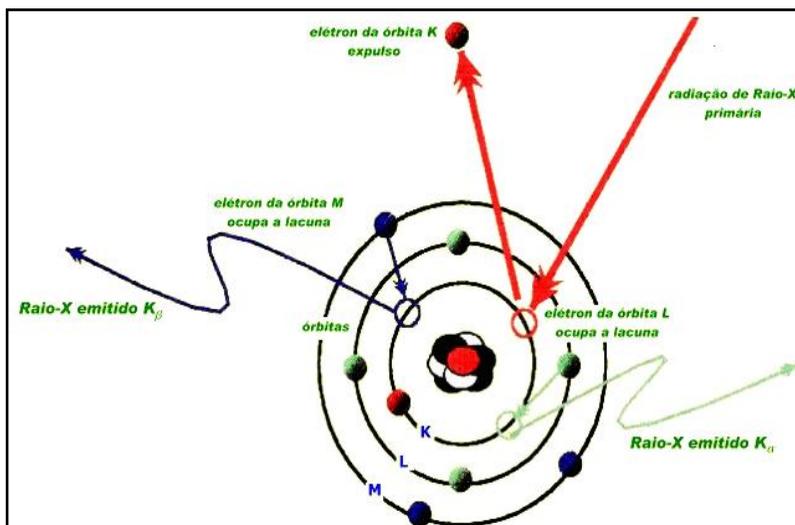
A Fluorescência de Raios X (FRX) é uma das técnica analíticas bem estabelecida para estimar a composição química de diversos

materiais sólidos e líquidos. A identificação e quantificação dos elementos químicos presentes na amostra é feita sob a forma de óxidos e os resultados são apresentados em dados de porcentagem relativa, fornecendo teores dos elementos, traços até à totalidade (WELTJE & TJALLINGII, 2008).

Esta técnica é uma das mais importantes ferramentas para a análise química, pois é capaz de identificar praticamente todos os elementos químicos (de $Z=4$ – Berílio, a $Z=92$ – Urânio) e além de poder ser aplicada em diversos tipos de amostras ainda dispensa a necessidade de um tratamento exaustivo para a preparação das matrizes e, ainda, oferecendo a vantagem de ser um método analítico não destrutivo. Em contrapartida, a técnica não informa como o elemento está combinado nem em que fase se encontra (SKOOG *et al*, 2002).

A técnica baseia-se na emissão de raios x que são absorvidos pelos átomos que, por sua vez, ficam momentaneamente excitados. Após esse processo praticamente instantâneo, os átomos liberam a energia recebida, voltando ao seu estado fundamental e emitindo fluorescência, que é proporcionada pela ocupação da vacância eletrônica por um elétron de uma camada superior, como mostra a Figura 25.

Figura 25: Fluorescência de raios x (FRX) a nível atômico



4.4.2. Análises Térmicas

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma determinada substância é monitorada em função da temperatura, ou tempo, enquanto a temperatura da amostra sob condições específicas, é submetida a uma programação controlada. Portanto, dentre várias técnicas de análises térmicas, para caracterização do vidro desenvolvido, trabalho foram solicitadas Análise Térmica Diferencial (DTA) e Dilatação Térmica (DT).

4.4.2.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)

DTA é uma técnica de análise térmica onde a temperatura de uma determinada amostra quando comparada com a de um material termicamente inerte, é registrada em função da temperatura ou do tempo, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada. Com o objetivo principal de detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los tais como: endotérmico ou exotérmico; reversível ou irreversível; transição de primeira ordem ou de segunda ordem escolheu-se DTA como técnica específica para caracterização do vidro desenvolvido.

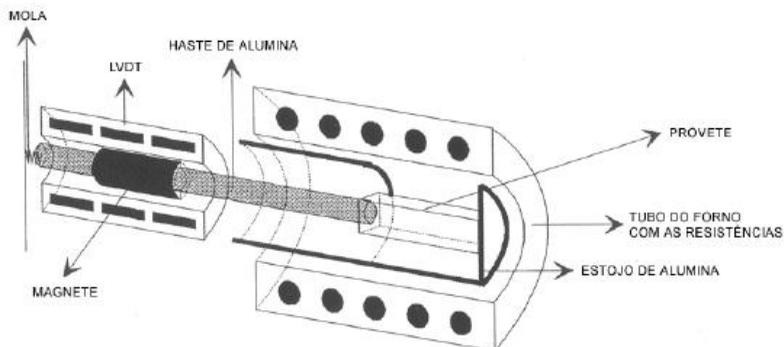
4.4.2.2. Análise Dilatométrica

A análise dilatométrica é uma técnica de análise cujo princípio de medição consiste na quantificação das variações dimensionais que sofre um corpo de prova quando submetido a um ciclo de aquecimento definido. As análises dilatométricas permitem a determinação da temperatura de transição vítrea, o coeficiente de expansão linear, a faixa de trabalhabilidade e o ponto de amolecimento dos materiais vítreos (AMORÓS *et al* 1997).

A determinação da dilatação térmica tem sido realizada por diversos tipos de equipamentos, dentre os quais destaca-se o dilatômetro óptico, Figura 26, onde as variações dimensionais são acompanhadas por dispositivos ópticos e os dilatômetros diferenciais. Atualmente, os mais utilizados são dilatômetros diferenciais, ou seja, aqueles que possuem um sistema porta-amostra constituído por um tubo que suporta o corpo de prova no interior de um forno, e um êmbolo ou haste que tem uma extremidade em contacto com o corpo de prova e transmite a variação dimensional que este experimenta, durante o aquecimento, até

um transdutor localizado na extremidade oposta do êmbolo. O sistema porta amostra é complementado por um sensor de temperatura (termopar), localizado junto ao corpo de prova em ensaio.

Figura 26: Esquema de um dilatômetro



4.4.2.3. Viscosidade

O conceito de trabalhabilidade é usado para descrever a maior ou menor facilidade de conformação de um produto a partir de um líquido fundido. No entanto, o elevado número de fatores que influenciam os vários processos de conformação dificulta a medida, ou a determinação quantitativa da trabalhabilidade dos vidros. Assim, de acordo com COUECEIRO (2010) considera que o conceito de trabalhabilidade esta fundamentalmente associada ao perfil de viscosidade.

O aquecimento aplicado aos sistemas vítreos quebra as ligações inter-atômicas, criando rupturas nas ligações mais fracas e promove a fragmentação do retículo vítreo. A distribuição irregular de energia de ligação reticular nas estruturas vítreas é responsável pela ausência de um ponto de fusão nos vidros, que é substituído por um intervalo térmico, mais ou menos amplo, onde ocorre o amolecimento da estrutura vítrea e se dá a transição para um estado líquido e fluido. Pelo contrário diminuição da temperatura do vidro aumenta a associação molecular e a estabilidade das ligações inter-atômicas, com efeito na energia de ativação do fluxo viscoso, que depende da composição química do vidro (COUECEIRO, 2010).

Para a determinação de viscosidade usou se a equação de Vogel-Fulcher-Tamman, descrita no ítem 3.4.4.3 do presente trabalho, que

permite determinar as curvas de viscosidades em função da temperatura dos vidros.

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

Onde as constantes A, B e T_0 são calculadas a partir dos valores de T_1 , T_2 e T_3 através das seguintes equações:

$$T_0 = \frac{13 T_1 - 4,55 T_3 + (10,25 T_2 - 13 T_1) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}{8,45 - 2,75 \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}$$

$$A = \frac{10,25 T_2 - 13 T_1 + 2,75 T_0}{T_2 - T_1}$$

$$B = (T_1 - T_0)(13 - A)$$

Os valores de T_1 , T_2 e T_3 , representam, respectivamente, a temperatura nos pontos de transformação, amolecimento e de fusão, e são encontrados pela dilatométrica óptica.

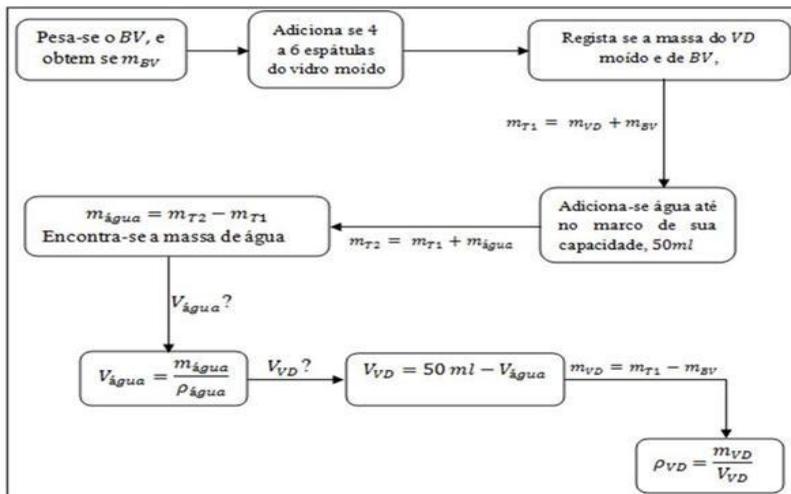
4.4.3. Determinação da densidade

A densidade é uma propriedade de matéria que relaciona a massa e volume, ou seja, define a quantidade de massa de uma substância contida por unidade de volume. A unidade de densidade no SI é o quilograma por metro cúbico (kg/m^3), embora a unidade mais utilizada para materiais vítreos seja grama por centímetro cúbico (g/cm^3).

Devido a suspeita da presença de poros fechados nos vidros produzidos a densidade, foi determinada com as amostras moídas, ou seja, em pó fino, pois segundo FONSECA (2008), os pós mais grosseiros tendem a ser menos densos que pós mais fino do mesmo material. Quando o material é moído para tamanhos suficientemente pequenos, a densidade aumenta e aproximam-se dos valores ideais.

No entanto para a determinação da densidade, os vidros foram previamente moídos e em seguida, usou-se o roteiro dado pela Figura 27. A densidade da água usada determinou-se fazendo a razão entre a massa de água contida num balão volumétrico (BV) e o volume na capacidade na capacidade máxima (50 ml).

Figura 27: Roteiro de determinação de densidade de vidro (baseado pelo princípio de Arquimedes⁴)



Onde :

- $\rho_{\text{água}}$ - densidade da água
- ρ_{VD} - densidade da amostra de vidro
- V_{VD} - volume da amostra de vidro
- $V_{\text{água}}$ - volume de água
- m_{VD} - massa de amostra de vidro
- m_{BV} - massa do balão volumétrico
- $m_{\text{água}}$ - massa de água
- m_{T1} - massa total dado pela soma de massa de vidro, e massa do balão volumétrico
- m_{T2} - massa total dado pela soma de massa de vidro, massa do balão volumétrico e massa de água.

Os valores da densidade encontrados foram comparados com os valores dados pelo uso de coeficientes empíricos de *Appen*, calculados pela Tabela 8 no ítem 3.4.4.4 do presente trabalho.

⁴ A força que um fluido exerce sobre o corpo nele submerso, é igual ao peso do volume de fluido deslocado [http://www.fis.ufba.br/dfg/fis2/Princípio_Arquimedes.pdf, acessado em 26 de Março de 2012]. Para o presente caso, o uso desta técnica foi crucial na procura do volume das amostras

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ENSAIOS MINERALÓGICOS DA CINZA

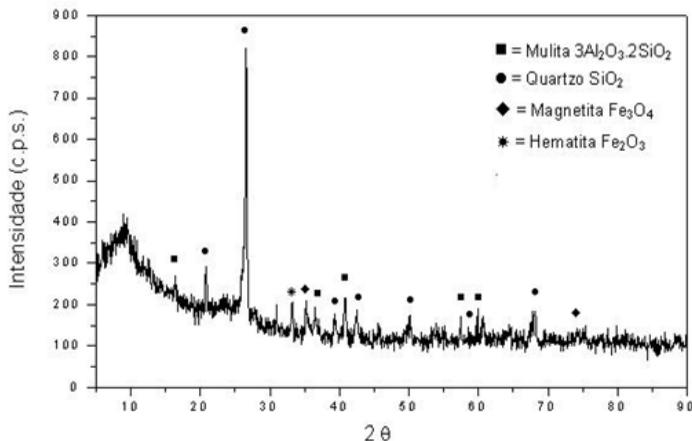
As cinzas pesadas de carvão mineral são materiais resultantes da combustão, cuja sua composição depende muito de:

- ✓ Tipo de carvão
- ✓ Grau de beneficiamento e moagem do carvão,
- ✓ Projeto e operação da caldeira e do sistema empregado para extração e manuseio das cinzas (CHERIAF *et al.*, 1999).

Portanto, estes fatores revelam a necessidade da caracterização completa das cinzas, a fim de viabilizar a definição das condições tecnológicas para sua aplicação na indústria vidreira.

A cinza pesada utilizada foi recolhida da grelha da Unidade Térmica da Jorge Lacerda, situada no município de Capivari de Baixo, Santa Catarina, Brasil. E como foi mostrado no Capítulo 3, através da Tabela 2, onde conclui-se que é uma fonte atraente de alumino silicatos, pois estão presentes em teores majoritários. Portanto os ensaios de caracterização foram ainda estendidos com objetivos de ter informações acerca das fases cristalinas presentes, no entanto, a cinza foi submetida a difratograma de raios X, como mostra a Figura 28.

Figura 28: Difratograma de raios X mostrando os picos cristalinos



Analisando o difratograma observa-se, no entanto, a presença de várias fases cristalinas, caracterizada por Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$); Quartzo (SiO_2); Magnetita (Fe_2O_4) e Hematita (Fe_2O_3), em que destacam-se como majoritários o quartzo e a mulita.

Portanto, confirma-se mais uma vez que este subproduto pode ser considerado como uma matéria-prima fonte de aluminossilicatos de baixo custo, com características propícias para a sua utilização no desenvolvimento de materiais vítreos e cerâmicos. Vários trabalhos como de: *PARK et al.* (2009); *EROL et al.* (2007); *KNISS et al.* (2002) e *NEVES et al.* (1998), demonstram o potencial deste subproduto como matéria-prima para a indústria cerâmica.

Porém, as cinzas apresentam uma dificuldade intrínseca, devido ao alto teor de ferro na sua composição, visto que o estado de oxidação do ferro presente torna-se preocupante, pois a tendência termodinâmica da evolução de seus óxidos é diminuir sua energia livre através de reações redox, as quais podem desqualificar o produto e modificar o meio. A combinação do alto teor de ferro com os demais óxidos confere ao produto final total opacidade, resultando uma coloração preta, como mostra a Figura 29.

Figura 29: Vidro de Cinza de Carvão Mineral



A retirada de um dos óxidos de ferro das cinzas pesadas não garante a diminuição total da opacidade do produto derivado, já que

outros óxidos presentes ainda podem dificultar a transparência. No caso de vidros comerciais, a presença destes óxidos, mesmo em pequenas quantidades, causa coloração intensa (KNISS *et al* 2002).

5.2. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA

A distribuição de tamanho de partículas, no processo de desenvolvimento de materiais vítreos é de extrema importância, pois a superfície específica das partículas é um fator prático e de elevada importância na padronização da cinética de fusão e conversão de matérias primas em vidros homogêneos. Além da cinética de fusão, a distribuição de tamanho pode afetar a resistência mecânica, a densidade e algumas propriedades elétricas e térmicas de produtos sintetizados. Portanto, a sua determinação é uma etapa crítica em todos os processos que de alguma maneira envolvam materiais na forma de pós.

A cinza pesada adquiriu-se úmida, sendo necessária a sua secagem como primeira etapa de maneira que se elimine quantidade de água nela contida. No entanto, a secagem foi realizada a 110 °C por um período de 24 h, obtendo-se na sequência a cinza seca. Com objetivo de se ter uma ideia sobre a sua distribuição granulométrica foi realizado o peneiramento, e os resultados mostram a necessidade de se reduzir o tamanho das partículas, visto que, o tamanho ótimo de partículas na fusão de vidros situa-se entre (150 – 250) μm .

Respectivamente, as Tabelas 12 e 13, mostram a distribuição de tamanho da cinza pesada antes e depois da moagem (a moagem foi feita num moinho de bolas durante 1 hora), tendo se alcançado o tamanho máximo admissível para o processamento, como mostra o gráfico da distribuição de tamanho de partículas, Figura 30.

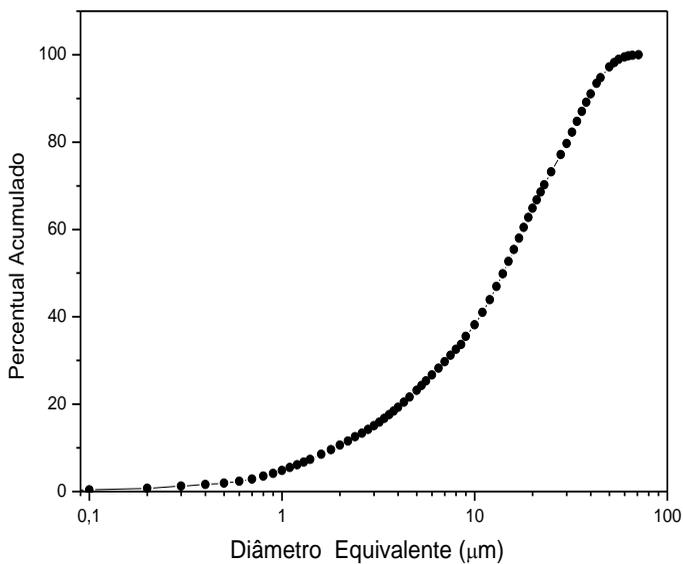
Tabela 12: Distribuição de tamanho de partículas da cinza pesada após a secagem

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

Tabela 13: Distribuição de tamanho de partículas da cinza pesada após a moagem

Mesh	μm	Percentagem retida (%)
<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

Figura 30: Distribuição de Tamanho de Partícula de Cinza de Carvão Mineral



5.3. ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

As análises químicas obtidas por meio da fluorescência de raios X de cinza e de vidros desenvolvidos, estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14: Análise Química de Cinza Pesada e dos vidros Desenvolvidos

Constituinte	Cinza	Vidros Desenvolvidos						
		VD1	VD2	VD3	VD4	VD5	VD6	VD7
SiO ₂	54,04	48,40	47,58	47,26	48,46	48,40	46,42	48,34
Al ₂ O ₃	25,19	20,11	18,85	18,90	18,53	19,11	18,80	18,35
Fe ₂ O ₃	4,61	7,91	9,68	8,29	7,21	5,93	7,45	9,98
MnO	2,26	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
MgO	0,03	0,75	0,69	0,73	0,67	0,74	0,72	0,88
TiO ₂	1,41	0,94	0,89	0,88	0,93	1,02	0,94	0,96
CaO	0,91	14,96	1,06	0,13	7,48	7,50	0,93	2,92
Na ₂ O	0,86	0,88	0,35	15,01	0,88	9,48	7,83	3,58
K ₂ O	0,95	1,93	1,85	2,12	1,79	2,02	1,89	2,07
P ₂ O ₅	0,22	0,09	0,08	0,08	0,09	0,08	0,09	0,09
Perda ao Fogo	8,52	4,20	3,94	5,03	5,24	3,77	4,42	5,56

Observação

Oxido de lítio, está presente em todos ensaios e a sua determinação é dada mediante a diferença entre o 100% e somatório de todas as frações mássicas existentes em cada amostra, este fato, é devido, a não identificação de frações de óxido de lítio no teste de análise química por fluorescência de raios-X. Observa-se também que óxido de sílcio é o óxido majoritário em todos casos. A relação molar SiO₂ /Al₂O₃ é 3,41 e para o resto das amostras se matém na média proporcional de 3,83. O conteúdo de SiO₂ presente nas cinzas é devido a silicatos e a sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos. A sílica livre é proveniente do quartzo (variedade cristalina) e opala (variedade amorfa). A sílica livre na cinza causa redução, não somente da plasticidade, como também leva a uma baixa retração linear (SOUZA SANTOS, 1989).

5.4. DILATOMETRIA ÓPTICA

A Tabela 15 apresenta a composição das sete misturas de vidros, destacados de VD1 até VD7, em termos de componentes independentes

obtidas através do planejamento experimental por delineamento de misturas. Nesta tabela, também são apresentados os valores das propriedades térmicas medidas em termos de temperaturas (Temperatura de Fusão e Temperatura de Amolecimento vítrea), determinados experimentalmente, pela técnica de dilatométrica óptica.

Tabela 15: Resultados de dilatométrica por medida óptica das formulações das amostras

Ensaios	Amostras	Componentes			Pseudo-componentes			Resposta	
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	T° Amole	T° Fusão
1	VD1	1	0	0	0,15	0	0	1290±5	1372±5
2	VD2	0	1	0	0	0,15	0	1077±5	1115±5
3	VD3	0	0	1	0	0	0,15	1070±5	1244±5
4	VD4	½	½	0	0,075	0,075	0	1090±5	1156±5
5	VD5	½	0	½	0,075	0	0,075	1064±5	1283±5
6	VD6	0	½	½	0	0,075	0,075	953±5	1057±5
7	VD7	1/3	1/3	1/3	0,050	0,050	0,050	985±5	1119±5

5.4.1. Análise de Superfícies de Respostas para Propriedades Térmicas do vidro formulado

A metodologia de superfícies de resposta (MSR) pode ser entendida como uma combinação de técnicas de planejamento de experimentos, análise de regressão e métodos de otimização. Essa metodologia compreende um grupo de técnicas matemáticas e estatísticas para construção e exploração de modelos empíricos, usados para desenvolver, melhorar e otimizar processos (ZAUBERAS *et al.*, 2004 citado em KNISS 2006). Tem importantes aplicações na formulação e desenvolvimento de novos produtos. A característica de qualidade ou medida do desempenho é chamada *resposta* (MYRES; MONTGOMERY, 2002). Através de um cuidadoso planejamento e análise de experimentos, a MSR busca relacionar uma resposta, ou variável de saída, aos níveis de um número de variáveis de entrada que a afetam; e também encontrar o “melhor” valor dessa resposta.

Os gráficos de superfície de resposta apresentam uma relação entre o valor de uma determinada propriedade e a composição da mistura expressa em fração em peso de componentes, de acordo com o modelo adequado. No presente estudo, o modelo de estudo ficou adequado ao cúbico especial.

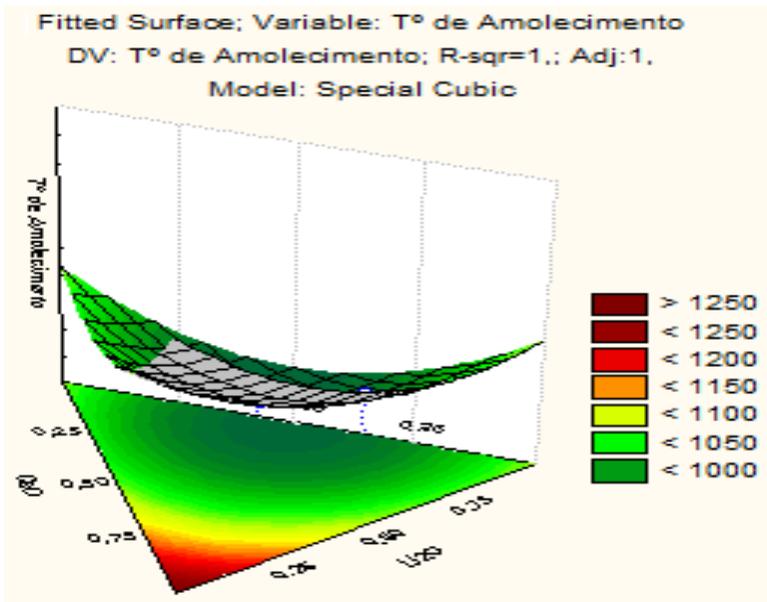
5.4.1.1. Temperatura de Amolecimento

A Figura 31 mostra a projeção da superfície de resposta tridimensional de valores de temperatura de amolecimento, calculada através do modelo cúbico, caracterizado pela seguinte equação:

$$T_{Amol.} = 1290X_1 + 1077X_2 + 1070X_3 - 374X_1X_2 - 464X_1X_3 - 482X_2X_3 - 378X_1X_2X_3$$

Onde: $x_1 = CaO$, $x_2 = Li_2O$ e $x_3 = Na_2O$

Figura 31: Superfície de resposta para temperatura de amolecimento vítreo

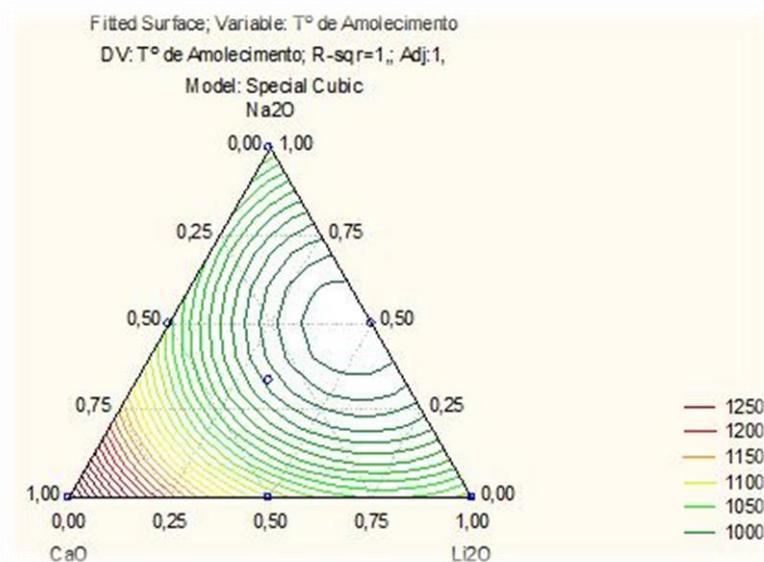


Observação:

Destaca-se que o aumento na fração mássica de CaO na composição conduz a maiores valores de Temperatura de Amolecimento. No entanto, existe uma região côncava, representando a existência de um extremo mínimo de T° Amol. Esta região é caracterizada pela presença de elevadas concentrações de Li_2O e Na_2O e conseqüentemente com a diminuição do percentual de CaO . Este resultado mostra a importância do efeito combinado de Li_2O , Na_2O e CaO na temperatura de amolecimento vítreo nas cinzas pesadas.

As curvas de nível do modelo cúbico especial em função das proporções dos componentes (Li_2O , Na_2O e CaO) mostram de uma forma clara a tendência de diminuição de temperatura de amolecimento, na medida em que se diminua a proporção mássica de CaO , Figura 32.

Figura 32: Curva de nível para Temperatura de Amolecimento



5.4.1.2. Temperatura de Fusão

As Figuras 33 e 34 representam projeção da superfície de resposta tridimensional e a as curvas de nível, respectivamente, obtidas através do modelo cúbico especial para Temperatura de Fusão vítrea, dado pela equação:

$$T_{fusão} = 1372X_1 + 1115X_2 + 1244X_3 - 350X_1X_2 - 100X_1X_3 - 490X_2X_3 - 546X_1X_2X_3$$

Onde: $x_1 = CaO$, $x_2 = Li_2O$ e $x_3 = Na_2O$

Figura 33: Superfície de resposta para temperatura de fusão vítrea

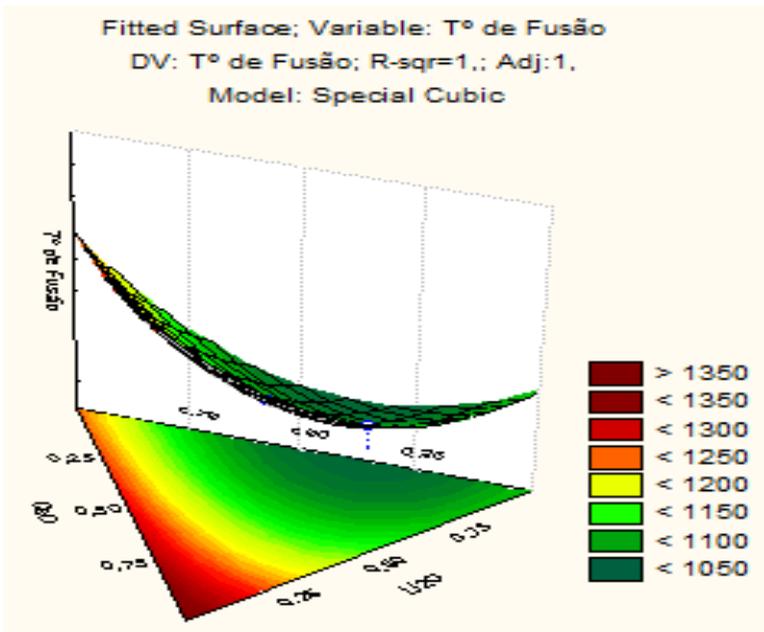
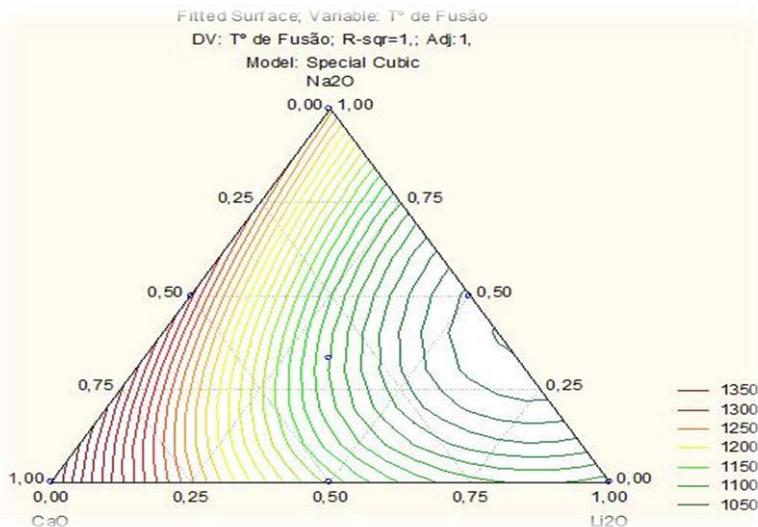


Figura 34: Curva de nível para temperatura de fusão vítrea



Observa-se uma similaridade entre as superfícies de contorno de Temperatura de Amolecimento, ou seja, altos valores de CaO conferem maiores valores de Temperatura de fusão aos materiais. Durante o aquecimento, ocorre uma diminuição de viscosidade, em virtude do emprego de um elevado teor de fundentes na formulação da massa. Esta fase vítrea formada, de baixa viscosidade, por força de capilaridade, estabelece um fluxo laminar que promove a redução gradativa do volume dos poros, eliminando paulatinamente os pontos de interconexão existentes, promovendo a densificação do vidro. Os maiores valores de temperatura de fusão estão localizados no gráfico na região de percentuais de CaO entre 0,5 e 1,0 e maiores percentuais de Na_2O em comparação com os percentuais de Li_2O .

Todas as formulações desenvolvidas apresentaram, tanto para temperatura de amolecimento assim como temperatura de fusão, um pico ótimo, dado pela combinação de dois componentes (Li_2O e Na_2O), comprovando a viabilidade técnica de uso destes fundentes nas cinzas pesadas de carvão mineral, no desenvolvimento de materiais vítreos.

A estimativa de resposta de Temperaturas de Amolecimento e de Fusão, representadas nas Figuras 35 e 36, mostram que adições de até

7,5 % de Li_2O e 7,5% de Na_2O na formulação dos materiais vítreos contribuem para uma redução nas Temperaturas de Amolecimento e de Fusão, respectivamente, para qualquer que seja o percentual de CaO presente. Em relação ao CaO , percentuais de até 2,5 % favorecem o aumento da Temperatura de amolecimento. Os perfis das estimativas das propriedades, para Temperatura de Amolecimento e Temperatura de fusão são quase semelhantes, confirmando mais uma vez a validação do modelo escolhido .

Figura 35: Gráfico de resposta de componentes individuais para Temperatura de Amolecimento

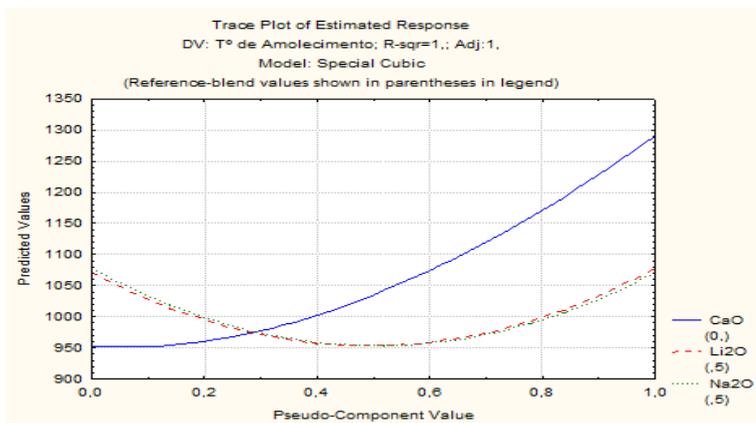
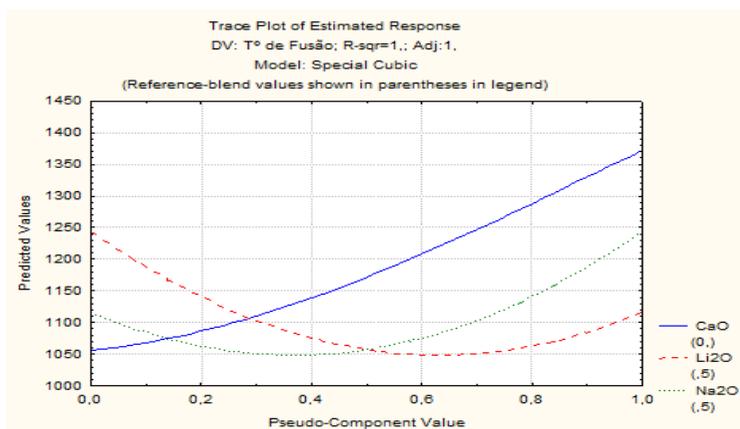


Figura 36: Gráfico de resposta de componentes individuais para Temperatura de Fusão



5.5. CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS DO VIDRO DESENVOLVIDO

Diante da pesquisa de características operacionais do vidro, escolheu-se a formulação ótima, isto é, a formulação que apresenta baixo ponto de amolecimento e de fusão, dado pela seguinte formulação: 85% Cinza; 7,5% Li_2O e 7,5% Na_2O (Amostra VD6). Essa formulação foi usada para comparação com outras amostras representadas pelas siglas VD2 (85% Cinza;15% Li_2O) e VD7 (85% Cinza;5% CaO ; 5% Li_2O ; 5% Na_2O) por fazerem parte da região ótima.

5.5.1. Viscosidade

Na determinação do perfil de viscosidade recorreu-se aos resultados dados pela dilatométrica óptica (Figura 37) e pelo uso da equação de Vogel-Fucher-Tamman dada por:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

$$T_0 = \frac{13 T_1 - 4,55 T_3 + (10,25 T_2 - 13 T_1) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}{8,45 - 2,75 \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}$$

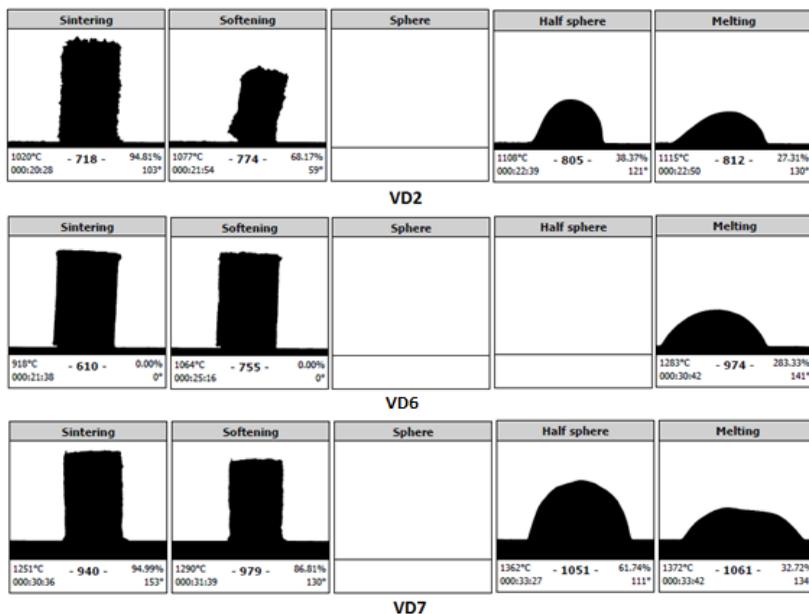
$$A = \frac{10,25 T_2 - 13 T_1 + 2,75 T_0}{T_2 - T_1}$$

$$B = (T_1 - T_0)(13 - A)$$

Os valores de T_1 , T_2 e T_3 , representam respectivamente a temperatura nos pontos de transformação, amolecimento e de gota.

Com o objetivo de encontrar o perfil de viscosidade, as amostras foram submetidos à análises térmicas (*Dilatometria Óptica – Misura*). O percurso desta análise envolve um conjunto de alterações físico-químicas complexas demonstrada pela Figura 37, de onde se obtém os valores das temperaturas de transformação, amolecimento e de gota.

Figura 37: Dilatometria Óptica das Amostras VD2,VD6 e VD7



Com ajuda de dilatômetro óptico, determinaram-se as constantes T_0 , A e B da equação de Vogel-Fucher-Tammam, para as amostras VD2, VD6 e VD7, Tabela 16.

Tabela 16: Constantes para equação de perfil de viscosidade

Amostras	Parâmetros térmicos			Parâmetros analíticos			Equação de Perfil de Viscosidade
	T1	T2	T3	T_0	A	B	$A + \frac{B}{T - T_0}$
VD2	1020	1077	1115	1600	17.01	561.07	$17 + \frac{561}{T - 1600}$
VD6	918	1064	1283	2239	35.13	29234	$35 + \frac{29234}{T - 2239}$
VD7	977	985	1119	956.95	3.36	193.38	$3.4 + \frac{193}{T - 957}$

Os perfis de viscosidade são apresentados nas Figuras 38; 39 e 40 para as amostras VD2, VD6 e VD7, respectivamente.

Figura 38: Perfil de Viscosidade da amostra VD2

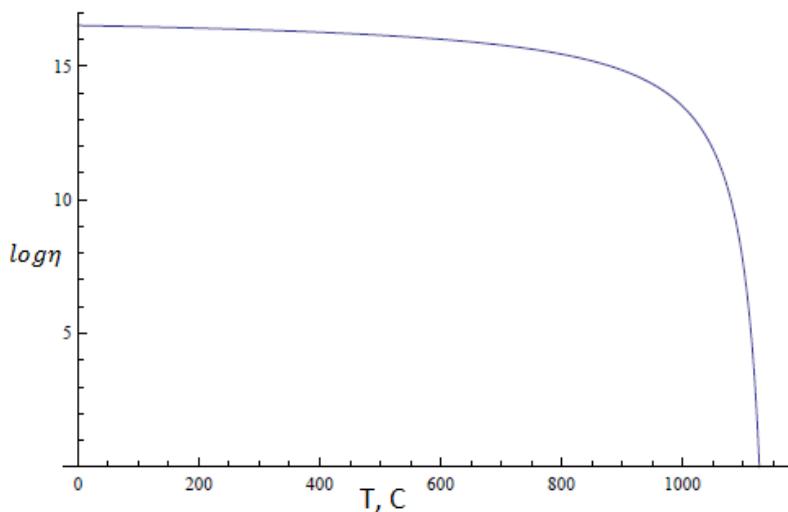


Figura 39: Perfil de viscosidade da amostra VD6

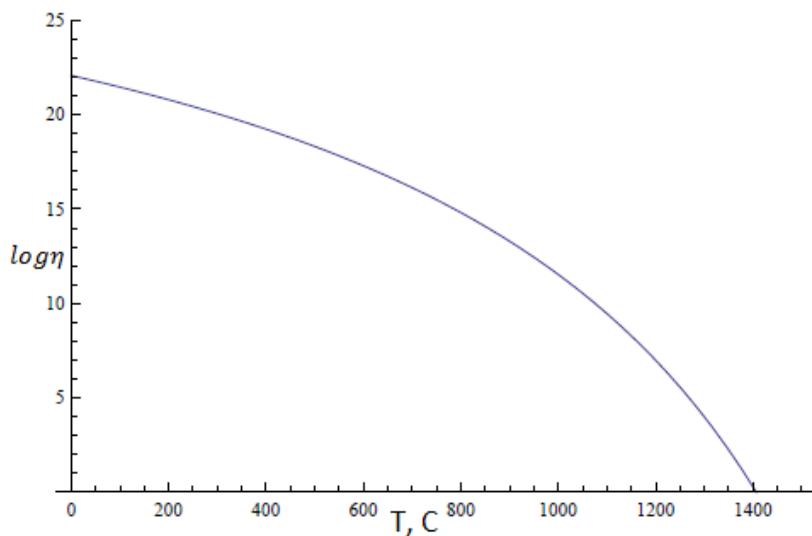
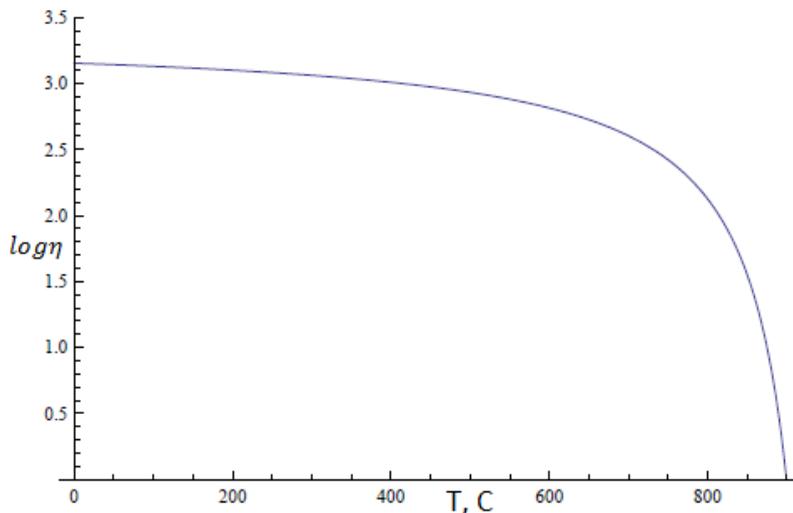


Figura 40: Perfil de viscosidade da amostra VD7

Em todos perfís de viscosidade, nota-se que, para alta temperatura, o vidro comporta-se como um líquido viscoso, e a temperaturas baixas no domínio da temperatura de amolecimento, como um sólido líquido visco-elástico, e a temperatura relativamente baixa, como sendo um sólido.

5.5.2. Densidade

A determinação da densidade foi feita com uso do roteiro do roteiro da Figura 27, e os valores obtidos foram comparados com os valores empíricos dados pelos coeficientes de *Appen*, Tabela 17.

Tabela 17: Densidades de materiais vítreos, VD2, VD6 e VD7

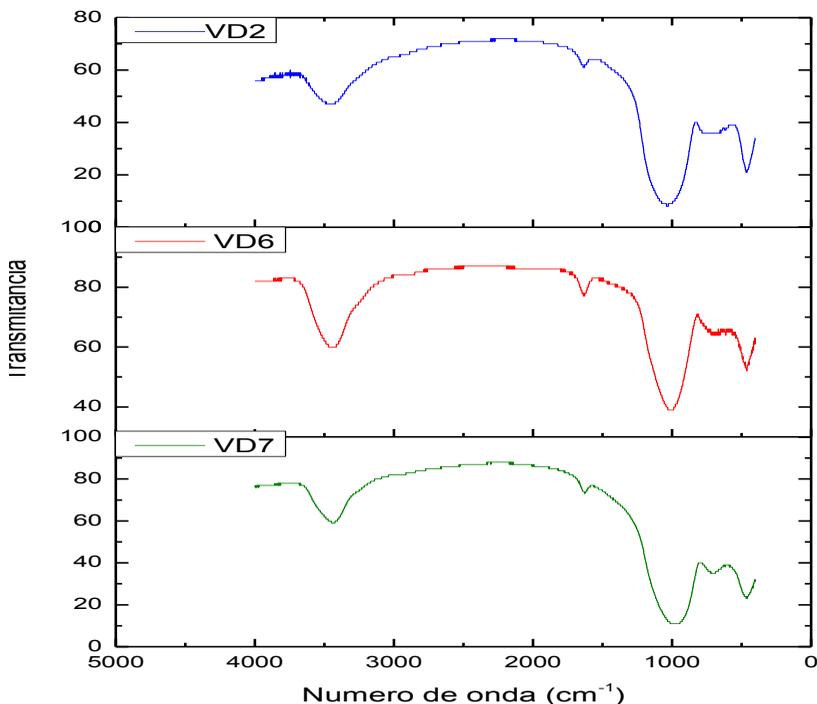
Densidade (g/cm ³)	Amostras		
	VD2	VD6	VD7
Arquimedes	1.98	2.23	2.31
Appen	2.01	2.25	2.35

O VD7 teve maior valor de densidade, isto é, teve um grau de compactação estrutural mais acentuado que os outros vidros. Observou-se também que a densidade é uma propriedade bastante sensível à composição, podendo notar-se pelos grandes desvios dos valores, na mudança de uma amostra para outra. A densidade calculada pelos fatores empíricos, demonstrou-se, de um modo geral, próxima a do valor calculado pelo princípio de Arquimedes.

5.5.3. Análise Espectroscópica de Infravermelho dos Vidros

Esta técnica (FTIR) foi utilizada para análise do comportamento quanto a ligações Si-O e Al-O-Si, Figura 41, na vitrificação dos materiais em estudo. De acordo com NAKAMOTO 1986, a absorção é fortemente influenciada pelo grau de vitrificação e pela forma, dimensão e orientação das partículas. E para situações em que um átomo está coordenado por um certo número de oxigênios, o espectro de FTIR fornece informações sobre a natureza do átomo central. De uma forma geral, quanto menor o número de coordenação mais próximo o oxigênio está do cátion, estando esta ligação associada a uma maior frequência de vibração (SALLA, 1996).

Figura 41: FTIR comparativo das Amostras VD2, VD6 e VD7



Observação: Em todos espectros nota-se a presença de bandas referentes aos modos vibracionais da água δHOH (1600 cm^{-1}), νHO (3500 cm^{-1}) e aos referentes às ligações Si-O e Al-O-Si, tais como ν_{as} Si-O-Si (1000 cm^{-1}), ν_s Si-O-Si ($720\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$) e δ Al-O-Si ($460\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) que segundo *HWA et al 1998* constituem a rede vítrea dos materiais. Também, observa-se uma banda localizada em torno de 600 cm^{-1} atribuída à presença dos tetraedros de alumínio (AlO_4), condensados e presentes na rede vítrea. O espectro localizado numa banda em torno de 1700 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-O.

6. CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho, intitulado, “*Formulação de materiais vítreos a partir de cinza pesada resultante da queima de carvão mineral: Efeito de fundentes*”, os resultados permitiram as conclusões descritas a seguir:

- ✓ De acordo com a fundamentação teórica, constatou-se que a cinza pesada constitui uma matéria prima atraente e econômica de alumino silicatos (SiO_2 e Al_2O_3) para o desenvolvimento de materiais vítreos opacos, devido à presença de alto teor de ferro;
- ✓ Através do planejamento experimental de misturas de três (3) componentes (CaO , Li_2O e Na_2O), com uso de modelo cúbico especial, notou-se que a combinação de Li_2O e Na_2O , foi favorável na diminuição de temperatura de fusão e de amolecimento;
- ✓ Dos vidros desenvolvidos destacou-se que os sistemas $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ foram os mais favoráveis, por apresentarem características térmicas aceitáveis para o processamento (temperatura de amolecimento e temperatura de fusão baixa);
- ✓ A cinética de fusão de vidros mostrou-se favorável ao VD6, visto que no seu mecanismo de fusão, apresentou somente três (3) etapas de transformação térmica (sinterização, amolecimento e fusão), enquanto que as outras amostram apresentaram um percurso longo de transformação (sinterização, amolecimento, ponto de meia esfera e fusão);
- ✓ Dos materiais vítreos obtidos, notou-se que VD6 apresenta características de compactação semelhantes às do vidro de sílica, a pesar de ter temperatura de fusão baixa que do vidro de sílica;
- ✓ O comportamento da transmitância em função de número de onda, mostrou a presença de bandas referentes aos modos vibracionais da água e de ligações Si-O e Al-O-Si em todos espectros.

BIBLIOGRAFIA

ALEXANDRE, J., TOLEDO, R., SABOYA, F., PEREIRA, M. **Utilização de planejamento simplex na previsão de propriedades de peças cerâmicas vermelhas.** *Cerâmica.*, v. 47, n.303, p.170-174, 2001.

AMORÓS, J.L.; A.BLASCO; J.V. CARCELLER E V. SANZ. **Acordo esmalte-suporte II, expansão termica de suportes e esmaltes ceramicos,** *Instituto de tecnologia ceramica, Universidade de Valencia, associacion de investigacion de las instrias ceramicas (A.I.C.E), castellon 1997.*

AKERMAN M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro,** Centro técnico de Elaboração do Vidro, SAINT GOBAIN, BRASIL, 2000.

ATLAS DE ENERGIA ELETRICA DO BRASIL, Agencia Nacional de Energia Elétrica, Brasilia 2009, Cap. 9, parte III. Fontes não renováveis.

BARBETTA, P. A. **Construção de modelos para médias e variâncias na otimização experimental de produtos e processos.** Florianópolis, SC, 1998. 246p. Tese de Doutorado em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina.

BORBA, F.R. **Carvão Mineral,** Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM-RS), Balanço Mineral Brasileiro 2001, Rio do Sul, Brasil 2001.

CALLISTER Jr., W. D. **Materials science and engineering.** 3.ed. New York: Wiley&Sons, Inc., 1994.

CADIOLI, L. P.; BAITILO, L.G. **Materiais Cerâmicos: Um estudo sobre vitrocerâmico,** Revista de ciências exatas e tecnologia, Vol 4, Ano 2009.

CASARINI, R. Relatório de Estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São-Paulo, CETESB, 247p 2001.

CHERIAF, M., ROCHA, J. C., LUZ, C. A. Valorização do lodo da indústria têxtil e cinzas pesadas na construção civil. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS-CETESB, São Paulo, 2000.

CHIES, F.; SILVA, N.I.W.; ZWONOK, O. **Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão**, *Coletânea Habitare*, Projeto CIPECAL 2001.

CORÁ, R. **Aspectos Técnicos e Ambientais do Uso do Carvão Mineral em Caldeiras**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Engenharia Mecânica, UFI, Itajubá 2006, pp 08-12

COUCEIRO, J.M., Conformação automática de formas complexas em vidros de mesa, Tese de doutorado em Engenharia de Cerâmica e Vidros, Universidade de Aveiro, 279 p 2010.

DE ALMEIDA, A.F. **Análise exergética dos ciclos Rankine e Combinado com Gaseificação integrada operados a Carvão Mineral**, Dissertação de Mestrado UFRJ, Rio de Janeiro, 2011

EROL, M.; KUCUKBAYRAK, S.; ERSOY-MERIÇBOYU, A. **Characterization of coal fly ash for possible utilization in glass production**, Science Direct, Fuel 86 (2007), pp 706-714

FARIAS, Edney Rodrigues de, **A utilização de misturas solo/cinza pesada na pavimentação - análise de aspectos de comportamento mecânico e ambiental**, Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis-SC Brasil, Março de 2005.

FONSECA, S. T., **Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas**, Dissertação de mestrado, INPE -15153-TDI/1285, São José dos Campos 2008.

FERNANDES, M. H.F.V. **Introdução à ciência e tecnologia do vidro**, Universidade Aberta (Lisboa) Portugal 1999.

GENTILE, A. L. and FOSTER, W. R., private communication 1961, **NIST, Phase diagrams applications softwers**, Fig. 00631—System CaO-Al₂O₃-SiO₂; revision of CaO·6Al₂O₃ field.

GUTZOW, I & SCHMELZER, J. **The vitreous state. Thermodynamics, structure, rheology and Crystallization.** 1995.

HWA, L.G.; HWANG, S.L.; LIU, L.C.; J. Non Cryst Solids 1998, 238,193.

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

KNISS, C. T., **Utilização de cinzas pesadas de carvão mineral com adição de carbonato de lítio na obtenção de materiais vitrocerâmicos,** Florianópolis, SC , Fev 2001. Dissertação de mestrado em Engenharia Química , UFSC.

KNISS, C. T., NEVES, E., BORBA, C. D. G, KUHNEN, N. C., RIELLA, H. G. **Estudo do efeito da quantidade de óxido de ferro em cinzas pesadas de carvão mineral na obtenção de vitrocerâmicos,** *Quim. Nova*, Vol 25, Nº 6, pp926-930, 2002.

LEDA COLTRO, Avaliação do Ciclo de Vida como instrumento de gestão – ACV, CETEA/ITAL 2007, Campinas Brasil.

LÓPEZ, P. E.; CASTELLÓ, J. B. C.; CORDONCILLO, E. C. **Esmaltes y pigmentos cerámicos.** Faenza Editrice Iberia: Castellón, 2001.

MAGELLA, M. A. **Desenvolvimento de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir de escórias da produção de aços inoxidáveis.** Florianópolis, SC, Jun, 1999. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina. 65 p.

MAKEN, S.; JANG, S.H.; PARK, J.W.; SONG, H.; LEE, S.; CHANG, E., **Vitrification of MSWI fly ash using brown's gas and fate of heavy metals,** Journal of Scientific & Industrial Research, Vol. 64, March 2005, pp 198-204

MANZ, O. E. **Wordwide Production of Coal Ash and Utilization in Concrete and Other products.** In: 1995 INTERNATIONAL ASH UTILIZATIONS SYMPOSIUM, Lexington, Nov. 1995. Anais... Lexington, University of Kentucky Center for Applied Energy Research and the Journal FUEL. 1 v. 5 p.

MATSINHE, J.V., MARTINS, G.J.M., RIELLA, H.G., KUHNEN, N.C., CUMBANE, A.J. **Desenvolvimento de uma formulação vítrea a partir do resíduo arenoso resultante de beneficiamento do minério de ferro**. Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia, CLME, Maputo 2011.

MARTINS, G.J.M.; MATSINHE, J.V.; KNISS, C.T.; RIELLA, H.G.; KUHNEN, N.C.; CUMBANE, A.J. **Estudo da Eficiência do Óxido de cálcio e Óxido de bário como Fundentes no Desenvolvimento de Materiais Vítreatos Baseados em Cinza Pesada de Carvão Mineral**, PTECH - Florianópolis 2011.

MENDES, T. C., **Estudo de Viabilidade da Incorporação do Lodo de Pintura Proveniente da Estação de Tratamento da Indústria Automobilística para Produção de Cerâmica Estrutural**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – UFSC, Florianópolis 2008.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4 ed. New York: Wiley, 1986. 484p.

NARDI, José Vidal. **Estudo de solo estabilizado quimicamente, em laboratório e pista experimental, na implantação do trecho Rio Rufino/BR-282, na rodovia SC-427 no estado de Santa Catarina**. São Paulo, SP. 1998. p. 33-46. Reunião Anual de Pavimentação, 31^a, São Paulo, 1998. Artigo técnico. Disponível em: www.copias@epib.usp.br

NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. 3 ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003. 667p

NEVES, E. **Obtenção de Materiais Vítreatos e Vitrocerâmicos a Partir de Cinzas Volantes de Carvão Mineral**. Florianópolis, SC, Ago, 1997. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina. 91p.

NEVES, E.; POFFO, E. RIELLA, H. G. Efeito da adição de Na₂O na viscosidade e devitrificação do vidro de cinza volante + Li₂O. **Química Nova** Jul/Agos, n.4, v.21, 1998.

NUNES, DANIELLE B. **Rotinas para Otimização Experimental de Misturas**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Rio Grande de Sul, Porto Alegre, 1998.

OSBORN, E. F. and MUAN, A., **NIST, Phase diagrams applications softwers** System Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ Fig. 00501, Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania; private communication, 1960

PARK, J.S.; TANIGUCHI, S. PARK, Y.J. **Alkali borosilicate glass by fly ash from a coal-fired power plant**, Science Direct-Chemosphere 74 (2009) 320-324.

RENAU, R. G. **Patas y Vidriados. En La fabricacion de pavimerntos y revestimentos cerâmicos**, Grupo Colorobbia, Fritas, Esmaltes y Colores ceramicos productos 3.^{er} Fuego Silicato Zirconio, Espanha 1994.

ROMERO, M.; RINCÓN, J. M. Obtención y Caracterización de Vidrios Obtenidos a Partir de Residuos Industriales de Goethita (FeOOH). **Bol. Soc. Cerám. Vidrio** v. 36, p.39-34, 1997.

ROY, R. and OSBORN, E. F., **NIST, Phase diagrams applications softwers** System Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Fig. 00449, Am Chem. Soc., 71 [6] 2086-2095 (1949)

RUSSO, M. A. T., **Tratamento de resíduos sólidos**, Tese de Doutorado, Universidade de Coimbra, Departamento de Engenharia Civil, Coimbra 2003.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho**. São Paulo: Editora da UNESP. 1996. 223 p.

SABEDOT, S; SUNDSTRON, M.G.; DE BOER, S.C.; SAMPAIO, C.H.; DIAS, R.G. DE OLIVEIRA E RAMOS, C.G. Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas. Unilassalle – UFRGS 2011.

SANTOS, M. L. L. DE OLIVEIRA, **Aproveitamento de resíduos minerais na formulação de argamassas para a construção civil**, Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais na UFRN, Natal 2008

SCHOTT, Technical Glasses, **Physical and termical properties**, ed. by H.G. Pfaender (Chapman & Hall, London 1996) SCHOTT North America, Inc. 2007

SOUZA SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia das Argilas*. São Paulo: Edgar Blucher Ltda. Ed 2, v. 1, 1989.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5° ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

TEIGA, B. C. **Síntese e caracterização do sistema vítreo (1-x) NaPO₃ –(x) WO₃**, Dissertação de mestrado em Ciencia dos Materiais – UNESP, Ilha Solteira-SP 2009.

VARSHENYA, A.. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. Academic Press, Inc., New York, 1994.

WELTJE, G. J.; TJALLINGII, R. **Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application**, *Esarth and planetary Science Letters* 274 (2008) 423-438.

YOONA, S.D.; YUNB, Y.H. **An advanced techinque for recycling fly ash waste glass**, *Journal of Materials Processing Technology* 168 (2005) 56–61.

ZANOTTO, E. D.; STAFFA, L.A. **Viscosidade de vidros na faixa 10⁷ a 10¹⁴ Pa.s, Parte II-Método de compressão**, *Cerâmica*, 31 (188) – Setembro 1985, pp 173-176.

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