



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

**GERALDO JORGE MAYER MARTINS**

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MINERALÓGICA DE  
MATERIAIS VITROCERAMICOS OBTIDOS A PARTIR DE  
CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL**

**FLORIANÓPOLIS - SC  
2014**



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

Geraldo Jorge Mayer Martins

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MINERALÓGICA DE  
MATERIAIS VITROCERAMICOS OBTIDOS A PARTIR DE  
CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito final à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos

Orientadora: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cláudia Terezinha Kniess

Florianópolis, setembro 2014

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

Martins, Geraldo Jorge Mayer

Caracterização Térmica e Mineralógica de Materiais Vitrocerâmicos  
Obtidos a partir de Cinza Pesada de Carvão Mineral / Geraldo Jorge Mayer  
Martins; orientador, Humberto Gracher Riella / coorientadora, Claudia Terezinha  
Kniess – Florianópolis, SC; 2014.

154 pg.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro  
Tecnológico. Programade Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Cinza pesada. 3. Método de Rietveld. 4.  
Quantificação de Fases. 5. Equação VTF. I. Riella, Humberto Gracher. II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química. III. Título.

Geraldo Jorge Mayer Martins

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MINERALÓGICA DE  
MATERIAIS VITROCERAMICOS OBTIDOS A PARTIR DE  
CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, setembro de 2014

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Orientador

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cláudia Terezinha Kniess  
Coorientadora

---

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado  
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Mara Gabriela Novy Quadri  
Universidade Nove de Julho

---

Prof. Dr. Fabiano Oscar Drozda  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná

---

Prof. Dr. Walber Ferreira Braga  
Universidade Federal da Integração Latino-Americana

---

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin  
Universidade do Extremo Sul Catarinense



## **Dedicatória**

“Dedico este trabalho a minha família e a todos os  
companheiros que partilharam desta jornada.”





## **Epígrafe**

“... quem tem medo não faz ciência ...”  
(Elita Urano de Carvalho Frajndlich, 2012)



## AGRADECIMENTOS

A minha mãe, **Lila Martins**, simplesmente por ser como ela é.

A minha esposa, **Dulcilene Martins**, pelo carinho e partilha que tivemos durante estes anos.

Aos meus filhos, **Gabriel e Karina**, que a cada dia me alimentam com seus sorrisos e conquistas.

A todos os meus irmãos, irmãs e sobrinhos, que me completam e me fazem feliz.

Ao Prof. Dr. **Humberto Gracher Riella** pelo auxílio e orientação que veem desde o primeiro dia em que perdido e sem conhecer ninguém, me auxiliou em todos os paços fornecendo-me apoio em todos estes anos de amizade e parceria.

A amiga **Cláudia Terezinha Kniess** pelo apoio técnico e humano durante cada momento desta jornada.

Ao amigo **José Carmino**, pelo seu otimismo e carinho percorrendo comigo o caminho da matemática.

A todos os **professores** que partilharam sua vida comigo, desde o início da minha alfabetização até este momento. Que sempre se doaram na tentativa de fazer-me um homem melhor.

Aos meus grandes amigos **Charles Nuernberg** e **Jonas Matsinhe**, que sempre me apoiaram durante os momentos críticos a cada quebra do forno e duvidas do passo seguinte, com boa vontade, presteza e um grande sorriso.

Ao amigo **Oscar Mondendo** pelo auxilio e considerações na caracterização térmica das amostras utilizadas

Aos amigos **Carlos Tcheik Coelho**, **Flávio Reis** e **Eduardo Lenz** pelo companheirismo e risdas.

A **UFSC**, a **POSENQ** e todos os membros deste Departamento, e de todas as instituições por que passei, pelo seu auxílio, exemplo, parceria e amizade nesta caminhada.

E a **DEUS** pela vida, saúde e por colocar no meu caminho as pessoas maravilhosas que conheci e que fizeram parte da realização deste trabalho, agradeço do fundo do meu coração.

## RESUMO

Os mercados atuais e futuros apontam para uma necessidade cada vez maior de se reaproveitar os insumos existentes, bem como transformar os rejeitos de um processo em matéria-prima para o outro. Esta rota produtiva além de minimizar ou eliminar passivos ambientais possibilita um maior lucro, pois elimina custo com transporte, descarte e neutralização dos rejeitos, minimizando o impacto ambiental e social e levando os custos com matérias-primas a patamares mais competitivos. Neste contexto, a cinza pesada de carvão mineral que é um subproduto originado da combustão do carvão mineral em usinas termelétricas, apresenta-se como matéria-prima para o setor vidreiro. Isto acontece devido as suas características físicas, químicas e mineralógicas que são compatíveis com várias matérias-primas utilizadas na indústria vidreira, indicando uma possibilidade de substituição parcial ou integral destes insumos para a produção de materiais vítreos e vitrocerâmicos. Este estudo tem seu foco centrado no desenvolvimento de formulações à produção de materiais vitrocerâmicos a base de cinza pesada de carvão mineral geradas em Usinas Termelétricas, como matéria-prima de baixo custo e alto valor agregado. Para fundir as massas vítreas foi realizado um estudo complementar utilizando a equação de Vogel-Fucher-Tamman, relacionando os componentes de cada formulação com o objetivo de se obter um algoritmo que ligue à composição da amostra à previsão da temperatura dos fenômenos termofísicos, cristalização, formação de meia esfera, amolecimento e fusão. Para isso foi utilizado um planejamento experimental {3,3}, originando dez formulações dos três componentes, a cinza pesada e dois fundentes ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{LiO}_2$ ), em um delineamento de misturas que possibilitaram a geração e análise de diagramas de superfícies de respostas relacionadas aos fenômenos térmicos ligados à formação dos vidros e vitrocerâmicos obtidos neste estudo. Foi também gerado um modelo matemático a partir de uma curva logística com o objetivo de prever a temperatura de fusão do material sem a necessidade de análises térmicas. Os vitrocerâmicos gerados foram também avaliados através da quantificação de fases cristalinas através de difração de raios X que apontou o surgimento de eucryptita e nefelina como fases majoritárias.

**Palavras-chave:** Cinza pesada. Método de Rietveld. Quantificação de Fases. Equação VTF.



## ABSTRACT

Current and future markets points to a growing need to reuse the existing inputs, as well as transform the rejects from a process as a raw material to another process. This productive route in addition to minimize or eliminate environmental liabilities enables a greater profit, because it eliminates cost the of transportation, disposal and neutralization of waste, minimizing the environmental and social impact and leading raw materials costs to more competitive levels. In this context, the heavy ash of coal that is a byproduct originated of coal combustion in thermo-electric plants presents itself as a raw material for the glass industry. This happens because of their physical, chemical and mineralogical characteristics that are compatible with various raw materials used in the glass industry, indicating a possibility of full or partial replacement of these inputs to the production of vitreous materials and glass-ceramic. This study has its focus centered on the development of formulation to the production of glass-ceramic materials based on heavy ash of coal generated in Thermo-electric Plants as raw material of low cost and high added value. To merge the vitreous masses, was performed a complementary study using the Vogel-Fucher-Tammam equation, relating the components of each formulation with the objective of obtaining an algorithm that relates the composition of the sample to the temperature prediction of thermo-physics phenomena, crystallization, formation of a half ball, softening and melting. For this study, it was used an experimental planning {3.3}, resulting in ten formulations of the three components, heavy ash and two fluxes ( $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{LiO}_2$ ), in a delineation of mixtures that allowed the generation and analysis of response surfaces diagrams related to thermal phenomena linked to the formation of glass and glass-ceramic obtained in this study. It was also created a mathematical model from a logistic curve with the goal of predicting the melting temperature of the material without the need for thermal analyses. The glass-ceramic generated was also evaluated through quantification of crystalline phases by x-ray diffraction that pointed to the emergence of eucryptita and nepheline as majority phases.

**Keywords:** Heavy Ash. Rietveld Method. Phases. VTF Equation.





## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de carvão mineral (DNPM, 2013).....	37
Figura 2 - Características das reservas mundiais do carvão (ANEEL, 2009).....	42
Figura 3 - Oferta interna de energia elétrica por fonte.....	43
Figura 4 - Produção de energia primária.....	43
Figura 5 - Esquema da planta de geração de energia termelétrica e produção das cinzas (KNISS, 2005).....	45
Figura 6 - (a) Descarte e depósito de cinzas pesadas em bacias de sedimentação (SILVA, 2011), e (b), utilização da cinza como material para aterro (BR 101 SUL, 2013).....	46
Figura 7 - Representação do arranjo atômico de um cristal (a) e de um vidro (b) (GIMENEZ <i>et al.</i> , 2011).....	52
Figura 8 - Representação da função de distribuição atômica e arranjos atômicos para gases, líquidos, sólidos amorfos e sólidos cristalinos (VARSHENEYA, 1994).....	53
Figura 9 - Analogia mecânica para uma interpretação das diferenças, em termos energéticos, entre o estado cristalino estável, $T < T_f$ (a), o fundido metaestável (b) e o vidro abaixo de $T_g$ (c), (GUTZOW e SCHMELZER, 1995).....	54
Figura 10 - Variação do volume específico de um vidro em função da temperatura (figura modificada de FERNANDES 1999).....	58
Figura 11 - Variação das propriedades dos materiais vítreos em relação a sua composição química (AKERMAN, 2000).....	63
Figura 12 - Mecanismos de formação de uma vitrocerâmica a partir do vidro (STRNAD, 1986).....	65
Figura 13 - Curva de viscosidade em relação ao aumento de temperatura para vidros soda cálcicos (NAVARRO, 2011).....	68
Figura 14 - Curva de Vogel-Fucher-Tamman.....	82
Figura 15 - Curva de fusão dos vidros $V_1$ a $V_{10}$ .....	83
Figura 16 - Vazamento dos vidros.....	83
Figura 17 - Vazamento dos vidros.....	84
Figura 18 - Vazamento dos vidros.....	84
Figura 19 - Vidro vasado.....	85
Figura 20 - Curva de tratamento térmico das massas vítreas $V_1$ a $V_{10}$ .....	86
Figura 21 - Diagrama de fase sílica-alumina.....	90
Figura 22 - Distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada de carvão mineral.....	91

Figura 23 - Difratoograma de raios X da cinza pesada de carvão mineral.....	92
Figura 24 - Difratoogramas da cinza pesada de carvão mineral: experimental e simulado pelo método de Rietveld.....	93
Figura 25 - A esquerda as micrografias, obtidas em MEV, da cinza pesada de carvão mineral em estudo e a direita as análises químicas semi-quantitativa obtida por EDS.....	96
Figura 26 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ .....	98
Figura 27 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ .....	99
Figura 28 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ .....	99
Figura 29 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ .....	100
Figura 30 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ .....	100
Figura 31 - Difratoograma de raios X das amostras V1 a V10.....	101
Figura 32 - Superfície de resposta para a temperatura de cristalização obtida através do modelo Cúbico Especial.....	104
Figura 33 - Superfície de resposta para a temperatura de amolecimento obtida através do modelo Cúbico Especial.....	105
Figura 34 - Superfície de resposta para a temperatura de meia esfera obtida através do modelo Cúbico Especial.....	106
Figura 35 - Superfície de resposta para a temperatura de fusão obtida através do modelo Cúbico Especial.....	107
Figura 36 - Temperaturas de Cristalização, de Amolecimento, de Meia Esfera e de Fusão para a massa vítrea com menor teor de $\text{Li}_2\text{O}$ ( $V_3$ ) e com maior teor de $\text{Li}_2\text{O}$ ( $V_2$ ).....	110
Figura 37 - Linha de tendência da correlação linear.....	111
Figura 38 - Curva para a obtenção dos índices “a” e “b” utilizados para o cálculo do ponto de fusão.....	113
Figura 39 - Curva da temperatura de fusão para a cinza pesada de carvão mineral.....	114
Figura 40 - Fases cristalinas encontradas nos vitrocerâmicos obtidos...	115
Figura 41 - Estrutura espacial da eucryptita.....	116
Figura 42 - Estrutura espacial da nefelina.....	118
Figura 43 - Imagem da formação cristalina da nefelina (MIGUEL, 2010).....	118
Figura 44 - Difratoogramas do vidro $V_1$ , e do vitrocerâmico $VC_1$ obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina.....	120
Figura 45 - Difratoogramas do vidro $V_2$ , e do vitrocerâmico $VC_2$ obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina.....	121
Figura 46 - Difratoogramas do vidro $V_3$ , e do vitrocerâmico $VC_3$ obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina.....	121

Figura 47 - Difratoogramas do vidro V <sub>4</sub> , e do vitrocerâmico VC <sub>4</sub> obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina.....	122
Figura 48 - Difratoogramas do vidro V <sub>5</sub> , e do vitrocerâmico VC <sub>5</sub> obtido após com a identificação da fase Eucryptita.....	122
Figura 49 - Difratoogramas do vidro V <sub>6</sub> , e do vitrocerâmico VC <sub>6</sub> obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina.....	123
Figura 50 - Difratoogramas do vidro V <sub>7</sub> , e do vitrocerâmico VC <sub>7</sub> obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina.....	123
Figura 51 - Difratoogramas do vidro V <sub>8</sub> , e do vitrocerâmico VC <sub>8</sub> obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina.....	124
Figura 52 - Difratoogramas do vidro V <sub>9</sub> , e do vitrocerâmico VC <sub>9</sub> obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina.....	124
Figura 53 - Difratoogramas do vidro V <sub>6</sub> , e do vitrocerâmico VC <sub>6</sub> obtido após com a identificação da fase Eucryptita.....	125
Figura 54 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC1.....	126
Figura 55 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC2.....	126
Figura 56 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC3.....	127
Figura 57 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC4.....	127
Figura 58 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC5.....	128
Figura 59 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC6.....	128
Figura 60 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC1.....	129
Figura 61 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC8.....	129
Figura 62 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC9.....	130
Figura 63 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC10.....	130



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição aproximada das diversas etapas de carbonização (% em base seca).....	42
Tabela 2 - Análise química típica dos elementos majoritários das cinzas leves de carvão mineral.....	47
Tabela 3 - Formulação das massas vítreas V1 a V10.....	79
Tabela 4 - Fenômenos térmicos das misturas vítreas V1 a V10.....	81
Tabela 5 - Composição nominal, em óxidos, da cinza pesada em estudo.....	89
Tabela 6 - Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato lixiviado segundo NBR 10005, na amostra de cinza pesada de carvão.....	94
Tabela 7 - Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato solubilizado segundo NBR 10006, na amostra de cinza pesada de carvão mineral.....	95
Tabela 8 - Fenômenos térmicos das misturas vítreas V1 a V10.....	102
Tabela 9 - Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão.....	103
Tabela 14 - Representação dos dados em relação ao aditivo de Na <sub>2</sub> O e Li <sub>2</sub> O.....	109
Tabela 15 - Composição química típica da eucryptita.....	116
Tabela 16 - Estrutura espacial da fase Eucryptita, LiAlSiO <sub>4</sub> (FIZ KARLSRUHE ICSD, 2014).....	117
Tabela 17 - Composição química típica da nefelina (WEBMINERAL, 2014).....	118
Tabela 18 - Principais parâmetros cristalográficos da fase nefelina (FIZ KARLSRUHE ICSD).....	119
Tabela 19 – Valores de R <sub>exp</sub> , R <sub>wp</sub> , R <sub>p</sub> e GOF.....	131
Tabela 21 - Percentuais das fases cristalinas presentes nos materiais cerâmicos considerando as amostras 100% cristalinas.....	132



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Produtos produzidos por processamento de pós cerâmicos (FONSECA, 2000).....	50
Quadro 2 - Classificação dos óxidos segundo Zachariasen (NASCIMENTO, 2000).....	55
Quadro 3 - Funções características dos principais óxidos constituintes dos vidros.....	57
Quadro 4 - Principais sistemas vitrocerâmicos.....	67
Quadro 5 - Intervalos de Viscosidade para diversos processos de conformação de vidros.....	70
Quadro 6 - Definição das temperaturas de Cristalização, Amolecimento e de Meia esfera.....	80





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha, \beta, \gamma$	- Parâmetros de rede
$\Delta G$	- Força motriz termodinâmica de cristalização
$\Delta G_{\max}$	- Barreira potencial
$\Delta G_S$	- Força termodinâmica de estabilização
a, b, c	- Parâmetros de rede
$a_{hi}$	- Valor da função assimetria do pico no $i^{\circ}$ ponto;
B	- Diferença entre a largura a meia altura do pico observado e a largura a meia altura do padrão
C	- Constante experimental
CONAMA	- Conselho nacional de meio ambiente
CTE	- Coeficiente de expansão térmica
DNPM	- Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	- Difração de raios X
DSC	- Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EDS	- Espectroscopia de Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy)
ETE's	- Estações de tratamento de efluentes
$F_h$	- Fator de estrutura
$F_k$	- Fator de estrutura para a k-ésima reflexão de Bragg
$f_n$	- Fator de espalhamento para o átomo n;
FRX	- Fluorescência de raios X
$G_{hi}$	- Valor da função de perfil do pico no $i^{\circ}$ ponto;
gl	- Graus de liberdade
GOF	- Índice estatístico que indica a convergência do refinamento

<i>hkl</i>	- Índices de Miler
ICDD	- International Center for Diffraction Data
ICSD	- Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	- Powder Diffraction Standards
LABMAC	- Laboratório de Materiais e Corrosão
LABMAT	- Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica
LCME	- Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LMP	- Limite Máximo Permitido
<i>mesh</i>	- Quantidade de aberturas da malha por polegada quadrada
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MQR	- Média quadrática da regressão
MQr	- Média quadrática dos resíduos
MQR	- Média quadrática da regressão
NBR	- Normas brasileiras
°C	- Grau Celsius
Pa	- Pascal
ppm	- Partes por milhão
$R_{Bragg}$	- Índice qualitativo do modelo de refinamento
$R_{exp}$	- Valor estatisticamente esperado para o $R_{pw}$
$R_p$	- Índice estatístico que indica a convergência do refinamento
$R_{wp}$	- Índice de refinamento de convergência
s	- Segundo
S	- Fator de escala
SQr	- Soma quadrática dos resíduos

SSR	- Soma dos quadrados devido à regressão
Sy	- Função residual
TDS	- Thermal Diffuse Scattering (Espalhamento Difuso Termal)
tep	- Tonelada equivalente de petróleo
Tg	- Temperatura de transição vítrea
TG	- Análise Termogravimétrica
VFT	- Equação de Vogel-Fucher-Tamman
W	- Watt
WDXRF	- Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda
Z	- Número atômico
ZAS	- Zircônia-alumina-sílica
$\theta$	- Ângulo
$\lambda$	- Comprimento de onda
$\eta$	- Viscosidade (Poise)



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>33</b>
<b>1.1 OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>35</b>
<b>1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>35</b>
<b>1.3 CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL</b> .....	<b>35</b>
<b>1.4 JUSTIFICATIVAS</b> .....	<b>35</b>
<b>1.5 ESTRUTURA DA TESE</b> .....	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>37</b>
<b>2.1 CARVÃO MINERAL</b> .....	<b>37</b>
<b>2.2 RECICLAGEM DE RESÍDUOS</b> .....	<b>40</b>
<b>2.3 CINZAS DE CARVÃO MINERAL</b> .....	<b>41</b>
<b>2.4 CERÂMICOS, VIDROS E VITROCERÂMICOS</b> .....	<b>48</b>
<b>2.4.1 MATERIAIS CERÂMICOS</b> .....	<b>48</b>
<b>2.4.2 MATERIAIS VÍTREOS</b> .....	<b>50</b>
2.4.2.1 Estado Vítreo .....	51
2.4.2.2 Principais Constituintes dos Vidros .....	54
2.4.2.3 Temperatura de Transição Vítreo.....	57
2.4.2.4 Princípios de formação de uma estrutura vítreo.....	58
2.4.2.5 Teorias Estruturais .....	59
2.4.2.6 Propriedades dos vidros .....	62
2.4.2.7 Cristalização ou Desvitrificação .....	63
<b>2.4.3 MATERIAIS VITROCERÂMICOS</b> .....	<b>63</b>
2.4.3.1 Características e propriedades.....	66
2.4.3.2 Principais sistemas vitrocerâmicos .....	66
<b>2.4.4 CURVA DE VISCOSIDADE DE UM VIDRO</b> .....	<b>67</b>
<b>2.4.5 EQUAÇÃO DE VOGEL-FUCHER-TAMMAN</b> .....	<b>69</b>

2.4.6	MODELAGEM MATEMÁTICA .....	70
2.4.7	QUANTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALINAS.....	70
2.4.7.1	MÉTODO DE RIETVELD .....	71
	<b>CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>75</b>
3.1	<b>MATÉRIAS-PRIMAS.....</b>	<b>75</b>
3.2	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>75</b>
3.2.1	<b>Caracterização das matérias primas.....</b>	<b>76</b>
3.2.1.1	Fluorescência de Raios X .....	76
3.2.1.2	Difração de Raios X .....	76
3.2.1.3	Técnicas Termo Analíticas .....	77
3.2.1.4	Determinação da Distribuição de Tamanho de Partícula .....	77
3.2.1.5	Solubilização e Lixiviação.....	77
3.2.2	<b>Planejamento experimental .....</b>	<b>78</b>
3.2.3	<b>Preparação das misturas vítreas .....</b>	<b>79</b>
3.2.4	<b>Determinação dos parâmetros para a fusão das misturas vítreas utilizando a equação de Vogel-Fucher-Tamman (VFT).....</b>	<b>79</b>
3.2.5	<b>Fusão das misturas vítreas.....</b>	<b>82</b>
3.2.6	<b>Caracterização tratamento térmico das misturas vítreas.....</b>	<b>85</b>
3.2.7	<b>Obtenção e caracterização dos materiais vitrocerâmicos.....</b>	<b>86</b>
	<b>CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>89</b>
4.1	<b>CARACTERIZAÇÃO CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL.....</b>	<b>89</b>
4.1.1	<b>Análise química.....</b>	<b>89</b>

4.1.2	Distribuição do tamanho de partícula e área de superfície específica da cinza pesada de carvão mineral.....	91
4.1.3	Caracterização Mineralógica da Cinza Pesada de Carvão Mineral.....	91
4.1.4	Ensaio de Lixiviação e de Solubilização .....	94
4.1.5	Características morfológicas da cinza pesada de carvão mineral .....	95
4.2	OBTENÇÃO DOS VIDROS .....	97
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS .....	101
4.3.1	Difração de raios X .....	101
4.3.2	Determinação dos parâmetros estatísticos e análise dos modelos de regressão para as propriedades dos materiais vítreos.....	101
4.4	MODELAMENTO MATEMÁTICO DA EQUAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO DE VIDROS A PARTIR DE CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL.....	107
4.5	Obtenção e Caracterização dos Vitrocerâmicos.....	114
4.5.1	Fases Vitrocerâmicas Obtidas.....	115
4.5.1.1	Eucryptita, $\text{LiAlSiO}_4$ .....	115
4.5.1.2	Nefelina, $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ .....	117
4.6	REFINAMENTO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS POR MEIO DO MÉTODO DE RIETVELD .....	120
	CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	133
	CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	135
	CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	137





## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Para o seu desenvolvimento, o ser humano utiliza os recursos naturais disponíveis, gerando cada vez mais resíduos (STEPHANOU, 2013). Estes recursos sempre se mostraram abundantes e a natureza, além de servir às necessidades humanas, aceitava seus resíduos sem apresentar efeitos negativos ao meio ambiente. O desenvolvimento da atividade industrial, sobretudo após a segunda guerra mundial, quando surgiu o atual modelo de desenvolvimento industrial agressivo, que exige elevado crescimento técnico-social em curto prazo levou o homem a ampliar a exploração dos insumos naturais, gerando maior quantidade e nocividade de seus rejeitos. Este modelo trouxe grande riqueza econômica, mas também gerou enorme passivo ambiental devido à utilização indiscriminada dos recursos naturais e geração de maior quantidade de resíduos e poluentes devido aos novos processos produtivos e a exploração intensiva de energia e matérias primas.

Este cenário exige o desenvolvimento de novas tecnologias e processos produtivos que, além de incrementar a quantidade e qualidade produtiva, também tenha a preocupação com a boa gestão ligada à extração economicamente sustentável a um custo energético mínimo.

Com isto as organizações e governos passaram a se dedicar a pesquisa de soluções que reduzissem os impactos ambientais visando o desenvolvimento de uma melhoria contínua e, conseqüentemente, gerando política ambiental (SOUZA, 2006).

Esta visão aliada ao aumento da competitividade internacional impõe às indústrias do setor cerâmico a necessidade de incrementar a qualidade de seus produtos. Por outro lado, a busca por matérias-primas de baixo custo e o tratamento adequado da questão ambiental relacionada aos processos de produção é um fator diferencial, porquanto pode ser decisivo na escolha de um determinado produto pelo mercado cada vez mais exigente.

Na tentativa de absorver os benefícios de um material cerâmico e na busca de soluções para a diminuição de seu custo, a introdução de matérias-primas alternativas constitui um importante segmento de pesquisas. A reutilização de certos materiais, normalmente considerados como resíduos, permite que estes retornem ao ciclo de processamento para uso posterior. Desta maneira a relação entre energia, meio ambiente, e consumo de matérias-primas é melhorada, aumentando o aproveitamento dos recursos, sejam eles materiais ou energéticos. No entanto, é necessário uma tecnologia de alto nível de desenvolvimento de materiais, a fim de poderem competir com os materiais

convencionais. O grande desafio está no mérito de transformar estes subprodutos em materiais obtidos, matérias-primas comparáveis aos materiais convencionais em aparência, propriedades e qualidade de serviço, sem a penalidade de custo adicional (ESTRELA, 1996).

## **1.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar a viabilidade da utilização de cinza pesada de carvão mineral como matéria-prima alternativa às comerciais em materiais vitrocerâmicos

## **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos podem ser resumidos em:

- Classificar a cinza em estudo em termos de periculosidade;
- Realizar a caracterização química, física e mineralógica da cinza pesada de carvão mineral que será utilizada para a confecção de materiais vitrocerâmicos;
- Determinar os parâmetros do processo de obtenção de materiais vitrocerâmicos;
- Quantificar as fases cristalinas presentes nos materiais desenvolvidos e relacioná-las com as temperaturas de cristalização, amolecimento e de fusão;
- Obter materiais vitrocerâmicos com baixo ponto de fusão.

## **1.3 CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL**

Como contribuição desta proposta pode-se destacar os seguintes pontos:

- Utilização do resíduo sólido de cinzas pesadas de carvão mineral para a obtenção de materiais vitrocerâmicos.
- Desenvolvimento de um modelo matemático para prever a temperatura de fusão de acordo com a quantidade da cinza pesada utilizada neste estudo.
- Determinação da curva de viscosidade dos vidros obtidos a partir da cinza pesada.
- Contribuir para a sustentabilidade do setor de produção de energia elétrica por meio de termelétricas a base de carvão mineral.

## **1.4 JUSTIFICATIVAS**

O estudo da obtenção de vitrocerâmicos com cinzas pesadas de carvão mineral pode ser justificado em relação à natureza ambiental, já que o acúmulo desses resíduos causa problemas de poluição do ambiente e prejuízos econômicos.

## 1.5 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está organizada na forma de capítulos, onde:

**CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO:** tem como objetivo introduzir o leitor no universo de temas discutidos nesta tese bem como apresentar os objetivos, contribuições e estruturas deste documento.

**CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:** Faz-se uma revisão da literatura, apresentando ao leitor os temas que serão discutidos na tese, como: Carvão mineral, suas cinzas, materiais vítreos e vitrocerâmicos, viscosidade de vidros, Vogel-Fucher-Tamman, modelagem matemática, metodologia de planejamento de experimentos através de delineamento de misturas e quantificação de fases cristalinas.

**CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS:** descreve a matéria-prima utilizada, seu processamento e preparação, bem como apresenta todas as técnicas de análises utilizadas neste trabalho.

**CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES:** apresenta os resultados das análises realizadas e detalha e qualifica as características dos vidros e vitrocerâmicos obtidos, bem como das fases formadas.

**CAPÍTULO V - CONCLUSÕES:** finaliza-se este documento com as conclusões sobre os resultados e considerações encontradas neste estudo.

**CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:** apresenta possibilidades de aprofundamento nos temas discutidos neste trabalho;

E por fim **CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:** explicita as fontes de informação utilizadas neste estudo.

## CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CARVÃO MINERAL

Atualmente, a principal aplicação do carvão mineral no mundo é a geração de energia elétrica por meio de usinas termelétricas seguidas pelas aplicações ligadas à geração de calor necessário aos processos produtivos, tais como secagem e fabricação de vidros. Atualmente este panorama vem se desdobrando em atividades de cogeração ou utilização do vapor aplicado no processo industrial e posterior obtenção de energia elétrica (ANEEL, 2013).

O setor extrativo do carvão está em crescimento (Figura 1) empregando aproximadamente 200 mil trabalhadores (DNPM, 2014). No ranking de produção do mineral fóssil no país, o Rio Grande do Sul fica em primeiro lugar, com 63,6%, e Santa Catarina em segundo, com 35,1% da produção nacional em volume produzido. Porém, em faturamento, o posicionamento se inverte, com Santa Catarina em primeiro com 61,9% do valor total e o Rio Grande do Sul com 31% (DNPM, 2014).

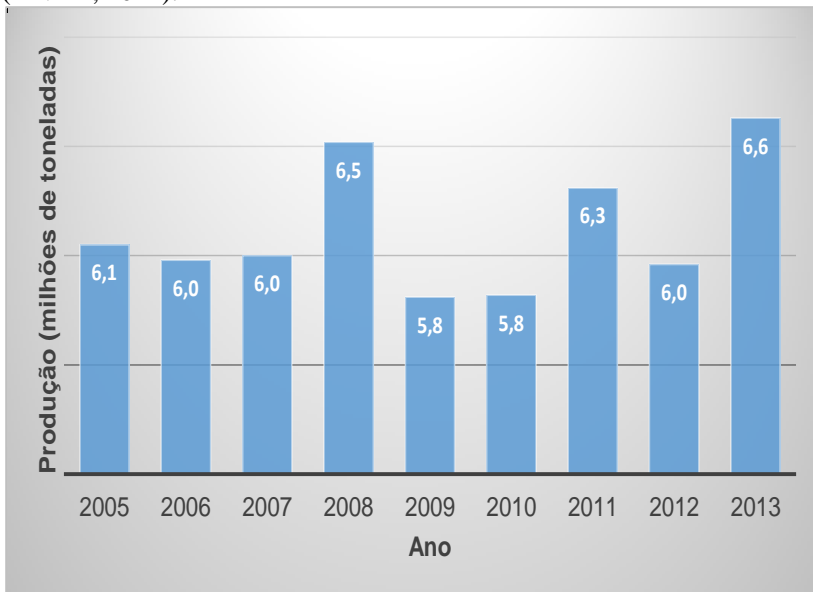


Figura 1 - Produção de carvão mineral (DNPM, 2013)

Com a combustão do carvão mineral nas termelétricas são geradas cinzas leves e pesadas como subprodutos.

Da elevada produção de cinzas em usinas termoeleétricas, resultante da queima do carvão mineral na produção de energia elétrica, cerca de 20% corresponde à fração grosseira coletada no fundo das caldeiras denominada cinza pesada. Devido à elevada fração de grossos, não existe um mercado significativo para seu reaproveitamento, ao contrário da fração mais fina, cinza volante, sendo quase completamente absorvida pela indústria cimenteira (VILLANOVA, 2010).

As cinzas de carvão mineral são subprodutos originados da combustão de carvão mineral. O setor responsável pela maior produção de cinzas no mundo é o da geração de energia elétrica. O carvão moído é pulverizado no interior da caldeira, passando por várias zonas de aquecimento onde a matéria volátil e o carbono são queimados, enquanto que as impurezas minerais são fundidas e permanecem em suspensão nos gases da combustão. Ao deixar a zona de combustão, as partículas de cinza fundidas são resfriadas rapidamente, de 1500 para 200°C em poucos segundos, solidificando-se como partículas esféricas predominantemente vítreas (ROCHA, 1999). Algumas destas partículas se agrupam formando aglomerados chamados de cinzas pesadas que são recolhidas por via úmida por meio de esteiras rolantes. As demais, chamadas de cinzas volantes ou leves, são em grande parte capturadas por uma série de filtros ou separadores mecânicos e carregadas pelo fluxo de gás da combustão.

As características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas pesadas de carvão são similares a várias matérias-primas utilizadas no setor cerâmico, o que possibilita o seu uso na substituição parcial ou integral destes materiais.

Em países que possuem grandes reservas de carvão, e que as utilizam, tem além das vantagens energéticas, a disponibilidade de cinzas como matéria-prima (TESSARI; CONSOLI, 1998).

Este conceito de reaproveitar resíduos de um processo e transformá-lo em insumo para outro mostra claramente a nova visão exigida para o desenvolvimento sustentável, que a cada dia torna-se um dos maiores desafios para a nossa sociedade global (KNISS, 2005). Com isto, a necessidade de crescimento exigido pelo setor econômico está intimamente ligado à quantidade e espécie dos passivos ambientais industriais gerados pelo forte consumo e condicionado ao esgotamento dos recursos naturais, podendo ser amenizada pela adoção de estratégias de consumo de novos materiais oriundos do reaproveitamento de rejeitos como matéria-prima para futuros processos.

Atualmente a consciência ecológica desperta, a cada dia, com maior força, uma crescente cultura ambiental que força a geração de novas leis de controle ambiental mais rigorosas, e elevando o custo ligado ao transporte, armazenamento e descarte dos resíduos nocivos em depósitos.

Com isto, os setores produtivos buscam minimizar a geração destes resíduos e encontrar sistemas que possam levar a um desenvolvimento sustentável através:

- da substituição de matérias-primas convencionais por alternativas menos agressivas ao meio ambiente;
- da reciclagem ou reutilização de resíduos transformando-os em subprodutos;
- do aumento da eficiência energética e do uso racional dos recursos naturais.

Sendo assim a procura por matérias-primas de baixo custo, reaproveitadas, recicladas ou ainda extraídas em regiões próximas às fábricas estão diretamente ligadas ao tratamento adequado da questão ambiental relacionada aos processos de produção. Este é um fator diferencial importante, que pode ser decisivo na escolha de um determinado produto pelo mercado cada vez mais exigente (KNIESS, 2005).

Para que isto seja possível é necessário alcançar um elevado nível de tecnologia e de desenvolvimento de materiais, a fim de poder competir com os materiais convencionais tanto em seu valor estético, como em propriedades e qualidade de serviço, sem a penalidade de custo adicional (ESTRELA, 1996). Dar um destino para estes subprodutos constitui um grande desafio.

Este conceito já está sendo levado para os setores produtivos de materiais cerâmicos, já que o Brasil está entre os quatro maiores produtores e exportadores de revestimentos e pavimentos cerâmicos, com uma produção de 1 bilhão de m<sup>2</sup>/ano (VOLTOLINI, 2011), o que indica uma possibilidade de substituição parcial ou integral destas matérias-primas por este resíduo. É exatamente neste ponto que se insere a concretização do processo tecnológico, de caráter inovador, da utilização de cinzas pesadas resultantes da queima do carvão mineral na fabricação de produtos cerâmicos elaborados, como o vidro, onde a produção, somente de vidros planos, é de aproximadamente 5 mil toneladas por ano (CTE, 2012), assimilando todo o resíduo, tornando inerte o produto final. O setor de vidros para embalagem, responsável pela produção de 980 mil toneladas por ano, onde 45% de matéria-prima

é constituída por rejeitos de outros processos (IMBELLONI, 2012) é um ótimo exemplo das inúmeras possibilidades de se utilizar resíduos como elementos de produção, e mais especificamente ainda, cinza de carvão mineral para a obtenção de produtos mais viáveis financeiramente e com maior sustentabilidade.

Em vários setores industriais, técnicas de planejamento de experimentos e avaliação de qualidade de produtos têm sido utilizadas. Quando as propriedades de interesse são a função, basicamente, da combinação ou mistura de componentes, pode-se fazer uso de uma metodologia específica de experimentos com delineamento de misturas, em substituição ao desenvolvimento da formulação de misturas por meio de tentativa e erro. Esta técnica representou, em todos os casos relatados, um aumento na abrangência e eficiência e na confiabilidade dos resultados obtidos, requerendo menos tempo e recursos humanos e materiais.

Este trabalho tem seu foco centrado no desenvolvimento tecnológico de um processo para a utilização industrial das cinzas pesadas de carvão mineral, geradas nas Usinas Termelétricas, como matéria-prima de baixo custo e alto valor agregado, adaptável aos processos de fabricação de materiais vítreos. Para isto estudou-se as fases cristalinas obtidas utilizando a cinza pesada de carvão mineral e as condições térmicas necessárias para a obtenção de materiais vitrocerâmicos.

## **2.2 RECICLAGEM DE RESÍDUOS**

Com a intensa industrialização, advento de novas tecnologias, crescimento populacional em centros urbanos e diversificação do consumo de bens e serviços, os resíduos se transformaram em graves problemas urbanos com um gerenciamento oneroso e complexo considerando-se o volume e a massa acumulada, principalmente após 1980 (DAL BÓ, 2007). Os problemas se caracterizavam por escassez de área de deposição de resíduos causadas pela ocupação e valorização de áreas urbanas, altos custos sociais no gerenciamento de resíduos, problemas de saneamento público e contaminação ambiental (CURWELL; COOPER, 1998).

Segundo a Resolução nº. 001/86 do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, a poluição é a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) Prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população;



- b) Criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) Afetem desfavoravelmente a biota;
- d) Afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) Lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Dessa forma, sendo a emissão de poluentes (sólidos, líquidos e gasosos) uma consequência do processo produtivo, impactos danosos causados ao meio ambiente podem ser amenizados através da diminuição das quantidades descartadas. Tendo em vista que a redução da geração de resíduos, apesar de prioritária, é tecnicamente limitada, o melhor caminho a ser seguido é o da reciclagem (KRÜGER, 1995).

Pode-se dizer que os resíduos sólidos são gerados de duas formas na indústria: como subprodutos dos processos industriais ou como lodos das Estações de Tratamento de Efluentes - ETE's. Por isso, é importante o conhecimento das operações geradoras de resíduos, bem como dos fatores que afetam a geração nos processos de fabricação (TEXEIRA, 2002).

### **2.3 CINZAS DE CARVÃO MINERAL**

O carvão mineral é oriundo do acúmulo de matéria vegetal das florestas que existiram no período Carbonífero. Dependendo do tempo que este material ficou exposto à decomposição deu origem a carvões com diferentes propriedades como é mostrado na Tabela 1. Na Tabela 2 é mostrado as características das reservas mundiais de carvão.

Tabela 1 - Composição aproximada das diversas etapas de carbonização (% em base seca)

Estágio	Umidade	Carbono	Hidrogênio	Oxigênio	Voláteis
Madeira	20	50	6	42,5	75
Turfa	90	60	5,5	32,3	65
Linhito	40 a 20	65 a 75	5	16 a 25	40 a 50
Sub-betuminoso	20 a 10	75 a 80	4,5 a 5,5	12 a 21	40 a 45
Betuminoso	10	75 a 90	4,5 a 5,5	5 a 20	18 a 40
Semi-betuminoso	< 5	90 a 92	4,0 a 4,5	4 a 5	5 a 20
Antracito	< 5	92 a 94	3,0 a 4,0	3 a 4	15

Fonte: (DEMEC, 2013)

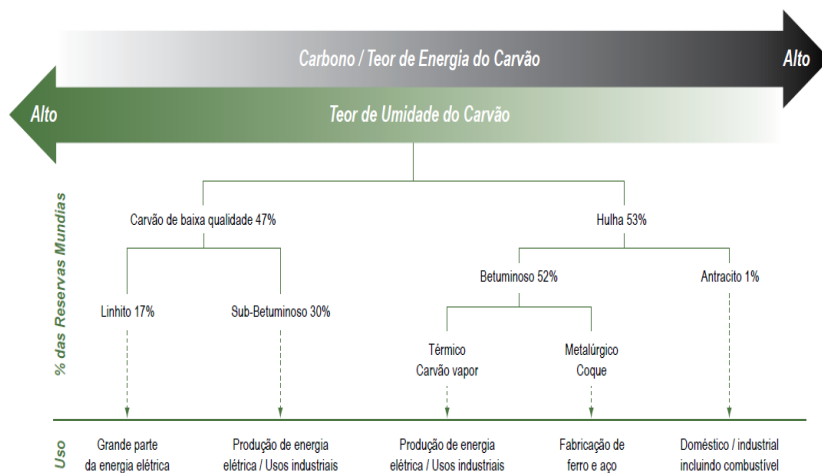


Figura 2 - Características das reservas mundiais do carvão (ANEEL, 2009)

O carvão mineral é largamente utilizado no hemisfério norte como fonte energética (GAVRONSKI, 2007), e mesmo sendo o combustível fóssil mais abundante do País, ele participa em apenas 1,6% do consumo de energia primária no Brasil, Figura 3. Embora o uso do carvão mineral metalúrgico tenha reduzido em 4,5% entre 2011 e 2012, o consumo do carvão vapor elevou-se em 33,8% em 2012 em

relação ao ano anterior e este cenário vem crescendo ano a ano, Figura 4, (EPE, 2013).

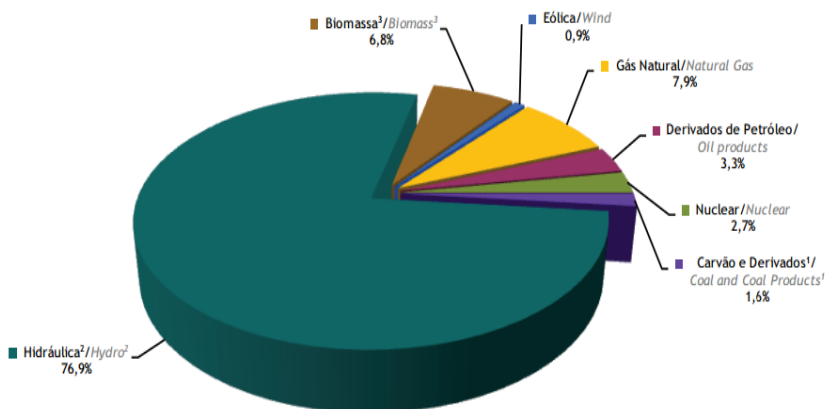


Figura 3 - Oferta interna de energia elétrica por fonte

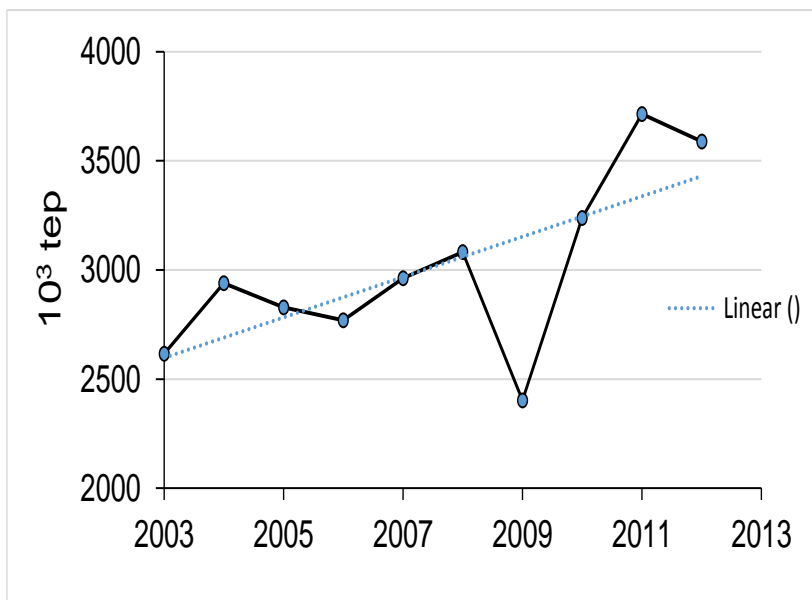


Figura 4 - Produção de energia primária

As reservas de carvão mineral brasileiras, além de pequenas, são de baixa qualidade, apresentando baixo poder calorífico e elevado teor

de cinzas, dificultando seu aproveitamento como fonte de energia. As maiores reservas situam-se no Rio Grande do Sul, porém Santa Catarina além de ser o maior produtor é o único que possui reservas aproveitáveis na siderurgia, carvão metalúrgico, mesmo possuindo elevado teor de cinzas e enxofre, (DEMEC, 2013).

Na Região Sul, concentram-se as maiores reservas de carvão mineral, chegando a 2,5 bilhões de toneladas. Embora pequenas, quando comparadas aos cinco trilhões de toneladas no mundo, as reservas nacionais são suficientes para mais dois séculos de exploração. A demanda de carvão mineral é crescente. As razões para esse crescimento são a abundância e a facilidade de extração do carvão, bem como o domínio da tecnologia de combustão e a falta de outras fontes de energia que possam substituir. **A energia gerada pelo carvão, com vantagem econômica.** Desta forma haverá conseqüentemente um aumento da produção de cinzas (ANEEL, 2009).

A combustão do carvão pulverizado, geralmente para a produção de energia elétrica, se dá em altas temperaturas, entre 1200 a 1600 °C, num ambiente gasoso oxidante, sendo o tempo de permanência das partículas em chama oxidante em média de 2 s, condição suficiente para a fusão total ou parcial da matéria mineral (SANTOS *et al.*, 1997). Nesse tipo de caldeira, cerca de 65% das cinzas são leves o suficiente para deixarem a caldeira arrastadas com os gases de combustão (cinzas leves). As cinzas remanescentes, 35%, caem no fundo da caldeira (cinzas pesadas) fundidas em partículas maiores. A Figura 5 apresenta um esquema de uma planta de geração termelétrica, onde estão destacados os locais de coleta das cinzas leves e das cinzas pesadas.

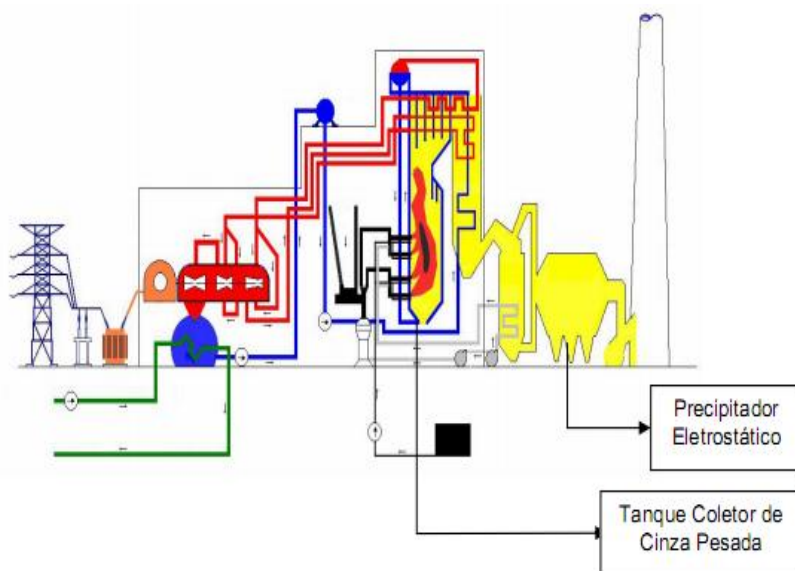


Figura 5 - Esquema da planta de geração de energia termelétrica e produção das cinzas (KNIESS, 2005).

As cinzas leves são coletadas por precipitadores eletrostáticos e transportadas pneumaticamente até os silos de armazenagem, para posterior transporte aos consumidores finais, a indústria de cimento. O mercado de cinzas volantes como adição mineral em concretos de cimento Portland possui ainda um grande potencial de expansão. Embora essa prática traga vários benefícios ao concreto, como o aumento da durabilidade, redução da fissuração térmica, aumento da resistência, entre outros, o seu emprego ainda é tímido em alguns países. Enquanto na Europa a adição ao concreto alcance os 40%, no Brasil e nos EUA esse percentual não ultrapassa os 20% (JOHN, 2000).

As cinzas pesadas são retiradas da fornalha pela sua base, caindo dentro de tanques com água de resfriamento. 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. No entanto, a destinação das cinzas pesadas continua sendo as bacias de sedimentação e até o momento carecem de aplicações industriais (ROCHA *et al.*, 1999). Esses depósitos são altamente agressivos ao ecossistema local, destacando-se os processos de lixiviação que levam a uma contínua contaminação dos lençóis freáticos e dos mananciais

hídricos, Figura 6a, e em menores quantidades depositadas a secos, isto é, depois de separadas da água em bacias de decantação, Figura 6b.



Figura 6 - (a) Descarte e depósito de cinzas pesadas em bacias de sedimentação (SILVA, 2011), e (b), utilização da cinza como material para aterro (BR 101 SUL, 2013)

As termelétricas brasileiras em atividade que utilizam carvão mineral como combustível estão situadas geograficamente junto aos principais jazimentos carboníferos do país, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. (CHIES, 2013).

A composição química da cinza pesada apresenta predominância de fases cerâmicas, sendo composta principalmente por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). As propriedades físico-químicas variam devido à composição do carvão, do grau de moagem adotado no beneficiamento, na pré-queima e do sistema de extração e transporte da cinza após a queima (GOTHE, 1990).

A análise química típica das cinzas leves e pesadas, coletadas nos depósitos das usinas termelétricas Jorge Lacerda/SC, Candiota/RS e Charqueadas/RS estão apresentadas na Tabela 2, onde percebe-se que os percentuais dos elementos majoritários, sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) são bem próximos, porém o teor de ferro varia significativamente de uma usina para outra, devido a fonte de matéria-prima e da tecnologia utilizada no forno. Esse resíduo é majoritariamente formado por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e mulita ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ), (CHIES *et al.*, 1998).

Tabela 2 - Análise química típica dos elementos majoritários das cinzas leves de carvão mineral

Amostras	Óxidos (%)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	PF
Jorge Lacerda	56,50	28,00	6,40	0,92	0,45	2,50	1,31	0,67
Candiota	65,70	20,30	4,60	0,37	0,46	1,12	0,69	3,61
Charqueadas	62,20	26,00	2,90	1,26	0,30	1,11	1,10	1,85

As características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas de carvão são compatíveis com várias matérias-primas utilizadas nas indústrias cerâmicas, o que indica uma possibilidade de substituição parcial ou integral destas matérias-primas por aquele resíduo na produção de materiais cerâmicos e vítreos. No Brasil, um forte argumento para o uso de cinzas de carvão é a quantidade gerada pela combustão dos carvões nacionais, sub-betuminoso, que pode chegar a mais de 50% em massa (TESSARI; CONSOLI, 1998).

Esse resíduo possui valor de mercado pelo menos quatro vezes menor que muitos minerais comerciais normalmente utilizados como matérias primas. O custo de produção pode ser reduzido tanto em função de a matéria-prima ser um resíduo de baixo custo, como também pela sua apresentação física, considerando que a distribuição de tamanho de partícula do resíduo varia em torno de 5 a 200 µm (DONDI *et al.*, 1997). Como consequência, o uso de cinzas de carvão mineral geralmente não requer moagem.

Segundo Rocha *et al.* (1999), a utilização potencial das cinzas pesadas é determinada pelas suas características físicas, como a distribuição de tamanho de partículas. A textura normalmente áspera, fundida e vitrificada da cinza pesada faz dela um substituto ideal para os agregados naturais e para a formação de materiais vítreos.

Desta maneira pode-se gerar inúmeros produtos novos que podem ser utilizados no cerâmico:

- Argamassas: Argamassas, cimentos, concretos, colas (SALVADOR, 2006; SANTOS, 2006; PAIXÃO, 2011; SILVA, 2011; SIQUEIRA, 2012; MARGON, 2002);

- Aterros: Aterros, diques, barragens, base de pavimentos, agregados, etc. (LOVELL, 1991; LEANDRO, 2002; SANTOS, 2007; GIANNOTTI, 2012; LEANDRO, 2013);

- Estrutural na construção de base como tijolos, blocos, perfis estruturais, vigas, colunas, pavers, etc. (ROCHA, 1999; VILLANOVA, 2007; JUNIOR, 2009);

- Recuperação ambiental: Recuperação de áreas degradadas, (ROCHA, 2001; FARIAS, 2005; BORMA, 2005); agricultura (MARTINS, 2001);

- Revestimentos: Pavers, placas, placas esmaltadas, peças rústicas (CASAGRANDE, 2002);

- Vidreiro: Vidros especiais, telhas, tijolos e placas de vidro (VILLANOVA, 2004; BABISK, 2009; MARÇAL, 2011);

Obtenção de novos materiais: Zeólitas (FERRET, 2005; BERTOLINI, 2011); concretos autoadensáveis (REPETTE, 2008); pozolâmicos (PILAR, 2012); obtenção de cristais (NEVES, 2006), outros materiais (POZZOBON, 1999); compósitos (GOMES, 2006); corantes (BERTOLINI, 2011).

## **2.4 CERÂMICOS, VIDROS E VITRO CERÂMICOS**

### **2.4.1 MATERIAIS CERÂMICOS**

Os cerâmicos e os vidros distinguem-se dos outros materiais, metais e polímeros, essencialmente pelo tipo de ligações químicas que cada um possui (KINGERY *et al.*, 1976). Independentemente dos produtos finais, o processo cerâmico inicia com a seleção de matérias-primas minerais ou sintéticas. Podem-se classificar os materiais cerâmicos em dois grandes grupos: o das cerâmicas tradicionais, que utilizam essencialmente matérias-primas naturais com predomínio das de natureza argilosa, e os das cerâmicas avançadas, em que as matérias-primas são essencialmente sintéticas (FONSECA, 2000).

As modernas técnicas de construção, a crescente competitividade frente aos mercados internacionais e a renovação tecnológica, exigem produtos que satisfaçam os requisitos fundamentais de alta qualidade e de baixo custo. O conhecimento das matérias-primas e o efeito nas etapas de processamento e propriedades do produto final são necessários para atingir essas exigências.

O processamento cerâmico começa, normalmente, com uma ou mais matérias primas, um ou mais líquidos e um ou mais aditivos de processamento. Os materiais iniciais, ou sistema formulado, podem ser beneficiados física e/ou quimicamente por meio de operações como moagem, lavagem, dissolução química, sedimentação, separação magnética, dispersão, mistura, classificação, desaeração, filtração ou filtroprensagem. A técnica de conformação usada depende da consistência do sistema (por exemplo, barbotina, pasta plástica ou material granulado) e produzirá uma forma particular, com determinada



composição e microestrutura. A operação de secagem remove algum ou todos os líquidos residuais de processamento e as operações adicionais podem incluir maquinação em verde, desbaste superficial, polimento superficial e limpeza, bem como aplicação de recobrimentos superficiais com materiais com propriedades elétricas ou vidrados. O produto sofre, então, um tratamento térmico final, para produzir uma microestrutura sinterizada (FONSECA, 2000).

O Quadro 1 apresenta os produtos cerâmicos fabricados por processamento de pós cerâmicos, agrupados por tipo de aplicação.

CLASSES	EXEMPLOS
Cerâmicas elétricas	Substratos, condensadores, indutores, transdutores, eletrodos e isoladores, etc.
Materiais estruturais avançados	Ferramentas de corte, componentes de motores, próteses dentárias e ortopédicas, etc.
Componentes do processamento químico	Suportes de catalisador, filtros de gases e líquido, componentes dos sistemas de controle de emissões, etc.
Estruturas refratárias	Revestimentos refratários dos fornos, isoladores térmicos, recuperadores, regeneradores, cadinhos e materiais de processamento de metais, etc.
Materiais de construção	Pavimentos e revestimentos, produtos estruturais e cimento, etc.
Produtos de utilização doméstica	Louça de cozinha, louça de mesa, louça sanitária e louça decorativa, etc.
Vidros	Embalagens (garrafas, potes, frascos e outros vasilhames), plano (lisos, cristais, impressos, temperados, laminados, aramados), domésticos (tigelas, travessas, copos, pratos, painéis), fibras (mantas, tecidos, fios e outros produtos para aplicações de reforço ou de isolamento), técnicos (lâmpadas incandescentes e fluorescentes, tubos de raios catódicos, vidros para laboratório, para ampolas, para garrafas térmicas, vidros oftálmicos e isoladores elétricos), etc.
Vitrocerâmicos	Lentes (filtros de ondas, espelhos, fotocromáticas, para óculos e telescópios), placas para fogões e para revestimento, lavatórios, biovitrocerâmica (ossos e dentes artificiais), etc.

Quadro 1 - Produtos produzidos por processamento de pós cerâmicos (FONSECA, 2000).

## 2.4.2 MATERIAIS VÍTREOS

Os materiais vítreos são tradicionalmente conhecidos como sólidos inorgânicos obtidos por fusão e resfriados em condições que não promovam a cristalização (NAVARRO, 2011).

Os vidros existem na natureza desde a formação da crosta terrestre, e foram utilizados pelo homem com fins estéticos desde os primórdios do tempo (FERNANDES, 1999). Existem registros da obtenção de a 5000 a.C. quando mercadores fenícios perceberam a vitrificação de pedras utilizadas em sua fogueira (ALUCCI, 2012).

#### 2.4.2.1 Estado Vítreo

Os materiais vítreos apresentam diferentes características em sua estrutura e propriedades em relação aos diferentes estados da matéria, o que dificulta a sua definição (GUTZOW e SCHMELZER, 1995).

Estudos experimentais indicam que os vidros possuem elevada viscosidade, forma definida e propriedades mecânicas similares aos sólidos frágeis. Por outro lado, propriedades típicas de líquidos podem ser encontradas nos vidros, como a ausência de uma ordenação cristalina de longo alcance (RENAU, 1994).

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

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

Segundo Doneda (1993), que resumiu o exposto por Navarro (1985), denomina vidros como os corpos sólidos que apresentam rigidez mecânica à temperatura ambiente, mas que possuem características estruturais específicas, pois não apresentam a estrutura típica do estado sólido cristalino. Os corpos vítreos apresentam um grau de ordenação estrutural apenas ao redor dos íons que compõem seu retículo, o que os diferencia da ordenação de longo alcance dos materiais cristalinos Figura 7.

O vidro possui uma estrutura desordenada a longa distância entre 1,0 a 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  $\text{SiO}_2$ , 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).

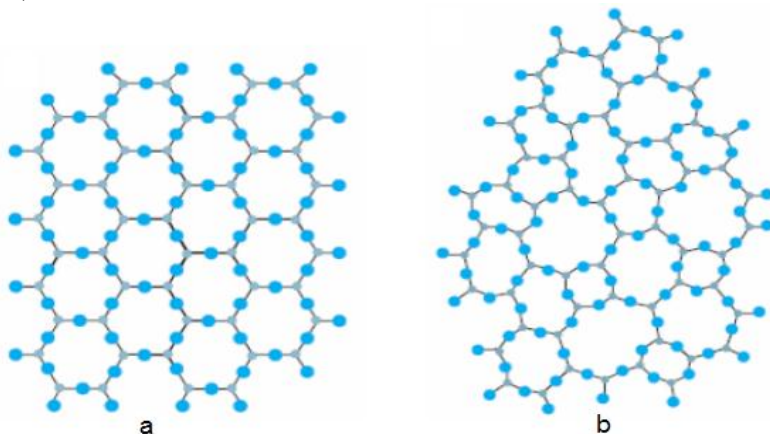


Figura 7 - Representação do arranjo atômico de um cristal (a) e de um vidro (b) (GIMENEZ *et al.*, 2011)

Outra classificação do estado vítreo compara a estrutura atômica do vidro com a de gases, líquidos e sólidos, mostrando a semelhança entre a estrutura do vidro e a de líquidos. A Figura 8 apresenta curvas de densidade atômica, em função da distância para gases, líquidos, sólidos e vidros. Os cristais, que possuem distribuição regular dos átomos, têm a curva de densidade atômica representada por linhas verticais, com uma pequena dispersão resultante das vibrações atômicas; nos gases não existem posições de equilíbrio, enquanto líquidos e vidros apresentam estruturas que não são regularmente espaçadas nem totalmente aleatórias. Este comportamento permite concluir que, tanto em vidros como em líquidos, existe um arranjo de curta distância; entretanto o arranjo de longa distância, típico de estruturas cristalinas, está ausente.

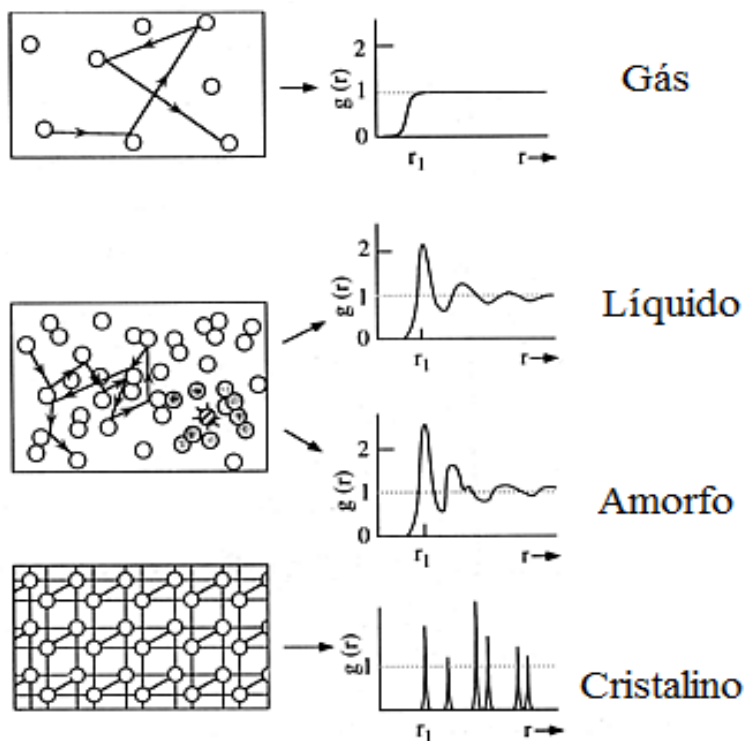


Figura 8 - Representação da função de distribuição atômica e arranjos atômicos para gases, líquidos, sólidos amorfos e sólidos cristalinos (VARSHENEYA, 1994).

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

GUTZOW e SCHMELZER (1995), descrevem as diferenças entre um sólido cristalino, um fundido e um vidro, em termos energéticos, através de uma analogia mecânica, Figura 9, onde o estado cristalino corresponde a um mínimo absoluto do poço de potencial e o fundido superesfriado a um local elevado mínimo. A fim de se transferir

do estado metaestável para o estado cristalino estável, o sistema tem que superar uma barreira potencial  $\Delta G_{\max}$ . O  $\Delta G$  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, Figura 9. A cristalização é, comumente, precedida por processos de estabilização. A força termodinâmica de estabilização,  $\Delta G_s$ , está também indicada.

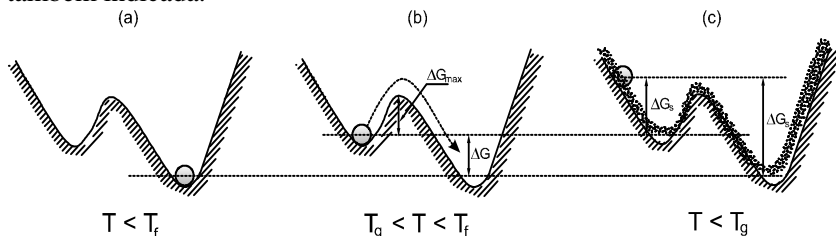


Figura 9 - Analogia mecânica para uma interpretação das diferenças, em termos energéticos, entre o estado cristalino estável,  $T < T_f$  (a), o fundido metaestável (b) e o vidro abaixo de  $T_g$  (c), (GUTZOW e SCHMELZER, 1995).

#### 2.4.2.2 Principais Constituintes dos Vidros

As principais matérias-primas vitrificáveis são, em quase toda sua totalidade, sólidos particulados, com as partículas de tamanho entre 0,1 a 2 mm. Sua distribuição de tamanho de partícula é de grande importância tanto para a etapa de fusão quanto para a homogeneidade do material final.

Os constituintes vítreos, em relação a sua função na formação dos materiais vítreos são divididos em três classes, (NAVARRO, 2011):

- **Formadores de vítreos ou 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 metais e 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no retículo de  $\text{SiO}_2$ , que forma  $\text{AlO}_4$  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.

O Quadro 2 destaca os principais óxidos formadores, modificadores e intermediários segundo Zachariasen.

Formadores	$\text{SiO}_2$ , $\text{GeO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{As}_2\text{O}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ e $\text{V}_2\text{O}_5$ .
Modificadores	$\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{CaO}$ e $\text{BaO}$
Intermediários	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{PbO}$ , $\text{ZnO}$ , $\text{CdO}$ e $\text{TiO}_2$

Quadro 2 - Classificação dos óxidos segundo Zachariasen (NASCIMENTO, 2000)

Para a obtenção do vidro desejado deve-se levar em conta os fatores ou funções de cada óxido dentro da formulação, e as propriedades físico-químicas do material final. Segundo Magella (1999) os principais constituintes dos vidros podem ser agrupados de acordo com seu mecanismo de ação

**Vitrificantes:** São aquelas possíveis de se transformar em vidro, isto é, responsáveis pelo suporte vítreo. A principal é a sílica,  $\text{SiO}_2$  fornecida principalmente pela areia. Exemplo:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$

**Fundentes:** O suporte vítreo, por si só, necessita de temperaturas extremamente altas para fundir, o que torna o processo extremamente caro. Para contornar este problema se adicionam matérias-primas fundentes, que apresentam a característica 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:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$

**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:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  e  $\text{ZnO}$ .

**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, crómio, cobre, vanádio, cério e também elementos na sua forma metálica como o ouro, a prata e o cobre. Entre os opacificantes, os fluoretos são mais conhecidos e desempenham ainda um importante papel como afinantes, baixando a viscosidade do vidro (FERNANDES, 1999).

O Quadro 3 agrupa as funções e características dos principais óxidos constituintes dos vidros (SCHABBACH, 1999).

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

Para a obtenção dos materiais em estudo, foram escolhidos como aditivo o carbonato de lítio e o carbonato de sódio, produzindo assim vidros no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ .



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

Quadro 3 - Funções características dos principais óxidos constituintes dos vidros.

#### 2.4.2.3 Temperatura de Transição Vítre

Assim como a temperatura de fusão,  $T_f$ , caracteriza um material cristalino, a temperatura de transição vítre,  $T_g$ , caracteriza um vidro e é dependente do material e do processamento térmico a que é submetido. A temperatura de transição vítre é definida como a temperatura onde ocorre a intercessão da curva para o estado vítre e a curva do líquido supercongelado. Logicamente, a curva do estado vítre depende da taxa

de resfriamento utilizada, assim, pode-se ter diferentes valores de  $T_g$  para a mesma substância.

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

#### 2.4.2.4 Princípios de formação de uma estrutura vítrea

Os materiais vítreos são obtidos a partir da  *fusão*  de óxidos, formando arranjos reticulares à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

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 (TEIGA, 2009).

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, enquanto 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 pode ser observado na Figura 10.

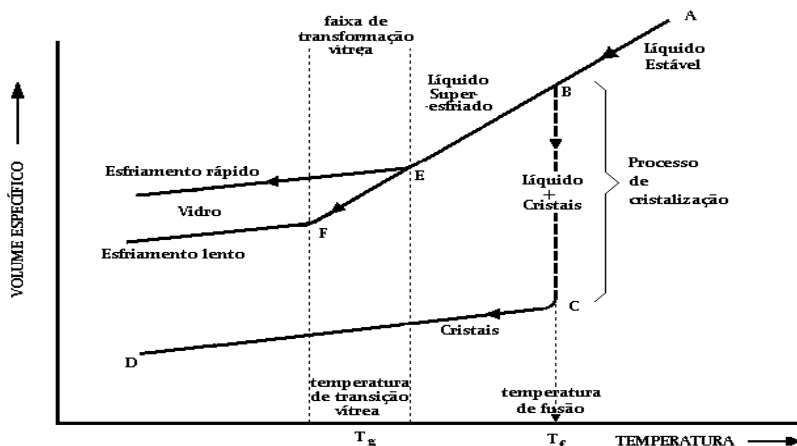


Figura 10 - Variação do volume específico de um vidro em função da temperatura (figura modificada de FERNANDES, 1999)

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 **AB** 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 Tg da porção mais tensionada, deixar que todo o material vítreo atinja o equilíbrio na mesma temperatura, e em seguida esfriar lentamente para que toda a massa faça o trajeto **EF** e ao chegar à temperatura ambiente não existirão tensões residuais.

#### 2.4.2.5 Teorias Estruturais

As numerosas tentativas de explicar a formação ou não de sólidos não-cristalinos podem ser classificadas de duas maneiras: uma é baseada em considerações estruturais referente à constituição geométrica das entidades constituintes dos vidros, forças de ligação, etc., e a outra é referente às considerações gerais de cinética, que em primeiro plano renegam a estrutura (NASCIMENTO, 2000).

Historicamente, as aproximações estruturais foram desenvolvidas primeiro, e originaram vários “critérios de vitrificação”.

Dada à grande diversidade de substâncias que formam vidros, é difícil encontrar critérios que possam ser igualmente aplicados em cada caso.

O Critério de Goldschmidt (1926) busca condições de vitrificação de óxidos simples com a fórmula estequiométrica  $AmOn$ . Deve-se observar que Goldschmidt interpreta que o critério poderia ser a razão dos raios iônicos  $r_A/r_O$  do cátion e do oxigênio. Para óxidos formadores de vidros, esta razão deve estar entre 0,2 e 0,4. Seguindo considerações clássicas de química de cristais para estruturas iônicas, a razão  $r_A/r_O$  está diretamente relacionada ao número de coordenação do cátion central. Contudo um exame mais completo de diferentes casos mostra que o critério de Goldschmidt não atende a todos os óxidos, como por exemplo o  $BeO$ , que satisfaz o critério, porém não vitrifica (ZIEMATH, 1990).

O critério de Zachariasen (1932) reconsidera o trabalho de Goldschmidt e estabelece através de um conjunto de relações empíricas os requisitos que são capazes de explicar o porquê de alguns óxidos como o  $\text{SiO}_2$  ser um formador e o  $\text{Na}_2\text{O}$  não.

Sua análise baseia-se nas seguintes considerações:

i) As forças de ligação interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, dadas as propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos;

ii) Assim como os cristais, os vidros consistem em uma “estrutura” tridimensional estendida, porém a característica difusa da difração do espectro de raios X mostra que a estrutura não é simétrica e periódica a longo alcance como ocorre nos cristais.

A desordem na estrutura ainda introduz uma distribuição das forças de ligação. Logo sua ruptura progressiva pelo calor explica o gradual decréscimo da viscosidade, baseando-se na suposição de que os formadores vítreos possuem uma energia interna um pouco maior no estado vítreo do que no estado cristalino.

A estrutura pode ser analisada em termos do poliedro de coordenação dos cátions arrodoados por um número variado de íons de oxigênio. Em óxidos cristalinos os poliedros podem ter arestas, vértices ou faces comuns.

Zachariasen admitiu que os poliedros de oxigênio (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) encontrados em cristais deveriam também ocorrer nos vidros, com a única diferença de que as orientações relativas dos poliedros deveriam ser variáveis nestes. Por exemplo, no caso de diferentes formas cristalinas do  $\text{SiO}_2$  (quartzo, cristobalita, tridimita, etc.), a estrutura é formada com tetraedros de  $\text{SiO}_4$  unidos pelos vértices. Já no  $\text{SiO}_2$  vítreo a estrutura é formada com os mesmos  $\text{SiO}_4$  unidos também pelos vértices, porém variando a orientação mútua dos tetraedros consecutivos (ZIEMATH, 1990).

A Figura 7b é uma ilustração esquemática de uma estrutura de um óxido hipotético  $\text{A}_2\text{O}_3$  construído a partir de unidades  $\text{AO}_3$ . Tal estrutura bidimensional permite a introdução de alguma desordem com cátions tão próximos entre si que causa um grande aumento na energia interna da estrutura desordenada do vidro. Por exemplo, se uma estrutura cristalina fosse formada a partir das mesmas unidades  $\text{AO}_3$  unidas por suas arestas (isto pode ser o caso de um óxido de estequiometria  $\text{AO}$ ) deveria ser impossível introduzir mais desordem com um aumento excessivo da energia interna (ZANOTTO, 1978).

Após exames sistemáticos de estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação, Zachariasen mostrou que um óxido formador de vidros deve satisfazer as seguintes regras (ZARZYCKY, 1991):

1. Nenhum oxigênio deve se unir a mais do que dois cátions A.
2. O número de oxigênios ao redor de um átomo A deve ser pequeno (3 ou 4).
3. O poliedro deve se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces.
4. Ao menos três vértices de cada poliedro devem se unir com outros poliedros.

Desta forma os óxidos  $A_2O$  e  $AO$  não são capazes de formar vidros.

As regras 1, 3 e 4 são satisfeitas: pelos óxidos  $A_2O_3$  quando os oxigênios formam triângulos ao redor dos átomos A; pelos óxidos  $AO_2$  e  $A_2O_5$  quando os oxigênios formam um tetraedro; e pelos óxidos  $AO_3$  e  $A_2O_7$  quando formam um octaedro.

Zachariasen examinou sistematicamente as propriedades de coordenação dos cátions em diferentes óxidos cristalinos e concluiu que somente  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  e  $Ta_2O_5$  eram capazes de formar vidros. Todos estes satisfazem as regras, a estrutura do  $SiO_2$  e do  $GeO_2$  sendo baseadas em tetraedros ( $AO_4$ ),  $B_2O_3$  e  $As_2O_3$  em triângulos ( $AO_3$ ) (NASCIMENTO, 2000) (ZIEMATH, 1990).

Aplicando o mesmo princípio a fluoretos descobriu-se que apenas  $BeF_2$  é susceptível à formação de vidros, com sua estrutura baseada em tetraedros.

Em seguida Zachariasen direcionou o problema à formação de óxidos vítreos mais complexos obtidos pela adição de vários outros óxidos, metais alcalinos, terras raras, etc., para óxidos dos tipos acima descritos. Ele apenas modificou levemente as regras de óxidos simples (ZARZYCKY, 1991).

Para se formar um óxido vítreo complexo é necessário que:

1. A amostra contenha uma porcentagem suficiente de cátions arrodoados por tetraedros ou triângulos de oxigênio.
2. Os tetraedros ou triângulos devem ter apenas vértices em comum.
3. Alguns átomos de oxigênio estejam ligados somente a dois destes cátions e não formam novas ligações com outros cátions.

Isto significa que vidros óxidos devem conter uma proporção apreciável de cátions capazes de formar vidros óxidos por eles mesmos

com os outros cátions sendo capazes de realocá-los de uma maneira isomórfica (ELLIOTT, 1990).

O cátion  $Al^{+3}$ , que substitui isomorficamente  $Si^{+4}$  pode ser adicionado à lista de cátions  $B^{+3}$ ,  $Si^{+4}$ ,  $Ge^{+4}$ ,  $P^{+5}$ ,  $As^{+5}$ ,  $As^{+3}$ ,  $P^{+3}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $V^{+5}$ ,  $Sb^{+5}$ ,  $Nb^{+5}$  e  $Ta^{+5}$ . Contudo  $Al_2O_3$  não é capaz de vitrificar por si só.

Zachariasen deu o nome de cátions formadores estruturais aos íons precedentes, que, em associação com oxigênio, formam a “estrutura vítrea” de um vidro (NASCIMENTO, 2000).

#### 2.4.2.6 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, pelas etapas de processamento, que no caso dos materiais vítreos destaca-se sua história térmica (NAVARRO, 2011).

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.

Sendo assim a variação das propriedades dos vidros está intimamente ligada à presença e quantidade de seus óxidos constituintes como pode ser visto na Figura 11, (AKERMAN, 2000).

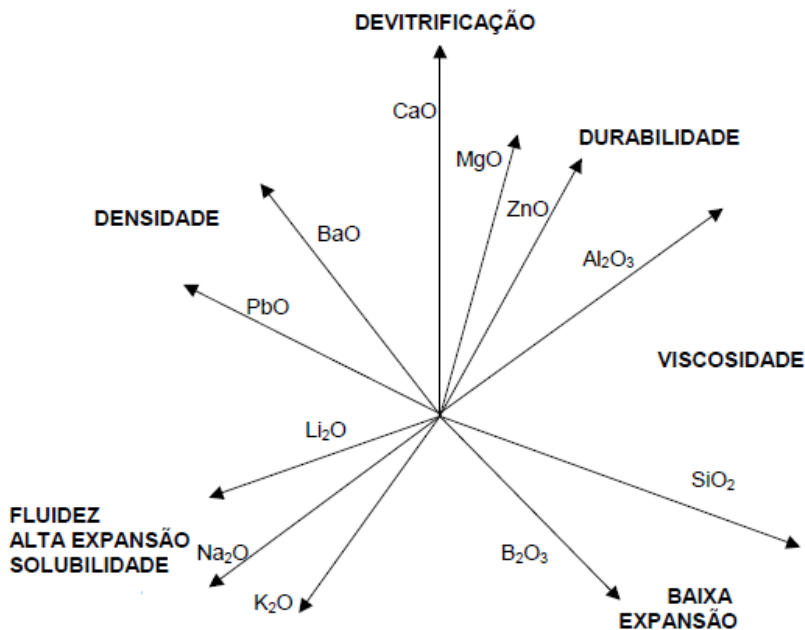


Figura 11 - Variação das propriedades dos materiais vítreos em relação a sua composição química (AKERMAN, 2000).

#### 2.4.2.7 Cristalização ou Desvitrificação

A cristalização dos materiais vítreos está intimamente ligada à sua velocidade de resfriamento, e define-se como 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 e BAITILO, 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, se encontra numa situação em que pode favorecer o estado mais estável, caracterizado pela formação de cristais.

### 2.4.3 MATERIAIS VITROCERÂMICOS

Os primeiros produtos vitrocerâmicos comerciais foram introduzidos em 1957, o Corning Glass, com a utilização em janelas

eletromagnéticas e ogivas de mísseis teleguiados. Os vitrocerâmicos são comercializados sob as marcas registradas Pyroceramim, Cervit e Hecuvit e seus usos mais comuns são como isolantes, substratos para quadros de circuitos impressos, louças, fornos e fogões (CALLISTER, 2011).

A cristalização controlada de vidros é um dos principais pré-requisitos para o desenvolvimento de vitrocerâmicos. A cristalização pode ser definida como o processo pelo qual, a partir de uma fase estruturalmente desordenada, se forma uma fase sólida estável, com ordenação geométrica da estrutura (HÖLLAND e BEALL, 2002). Esse processo ocorre devido ao fato das substâncias vítreas possuírem menor estabilidade que sua fase cristalina com um conteúdo energético maior que o seu equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, quando submetido às condições favoráveis, ocorre uma diminuição da energia livre do sistema, que leva à formação de estruturas cristalinas (NAVARRO, 2011). A cristalização ocorre em duas etapas: (1) Nucleação, ou formação dos germes cristalinos estáveis; (2) Crescimento dos cristais, ou deposição de material sobre os núcleos primários.

Normalmente, na cristalização espontânea de vidros, ou devitrificação, ocorre o surgimento de tensões mecânicas devido a brusca alteração de volume que resulta em um aumento da fragilidade do material. Entretanto, com uma cristalização controlada consegue-se obter uma microestrutura de grãos finos, livre de tensões residuais, conferindo uma elevada resistência mecânica ao produto vitrocerâmico (CALLISTER, 2011).

Com o tratamento térmico adequado o vidro sofre um processo de cristalização, que consiste no ordenamento dos átomos em estruturas cristalinas, passando de um material amorfo para cristalino. A presença de cristais na sua microestrutura confere melhoramento de algumas propriedades quando comparados aos vidros que deram origem ou até mesmo melhores que outros materiais. Entre elas, maior dureza, maior resistência à abrasão, maior tensão de ruptura, menor coeficiente de expansão térmica, maior constante dielétrica e maior estabilidade térmica. Estas características dependem basicamente, da natureza, do tamanho e da distribuição dos cristais formados e também da fase vítrea residual (NAVARRO, 2011). Existem três vias principais para produzir vitrocerâmicas:

- Tratamento térmico de peças monolíticas de vidro;
- Resfriamento controlado de um vidro fundido;
- Sinterização seguida de cristalização de pós.



A Figura 12 representa as etapas de transformações de um vidro no estado sólido em vitrocerâmico.

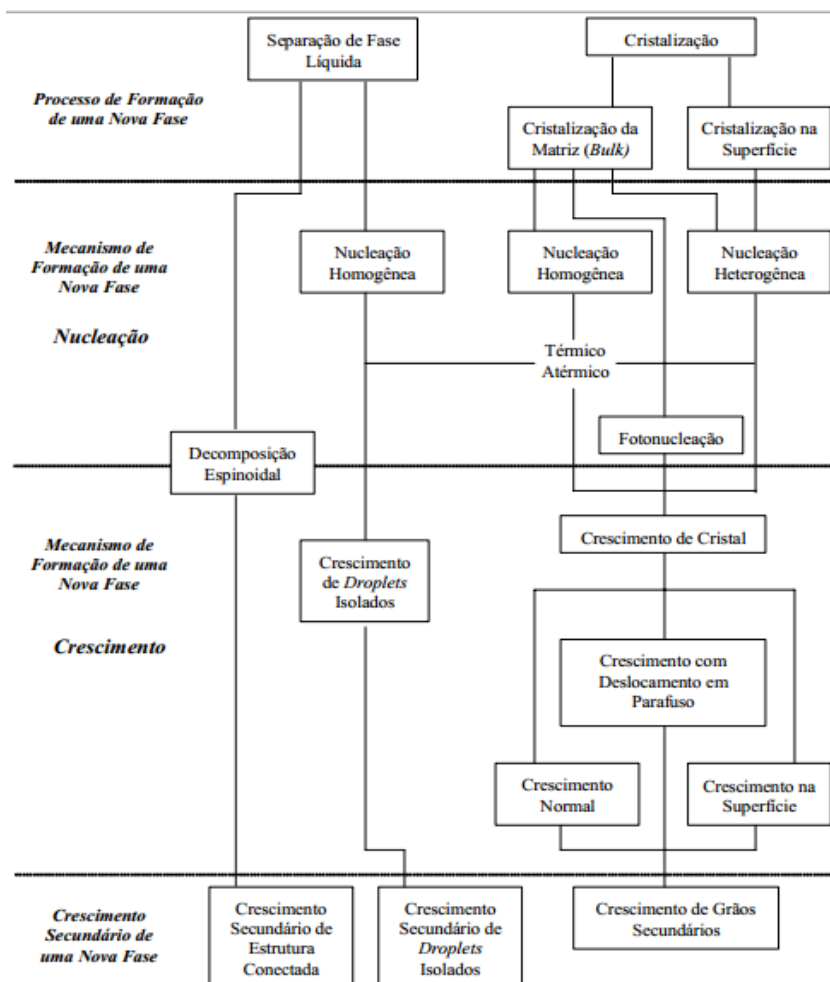


Figura 12 - Mecanismos de formação de uma vitrocerâmica a partir do vidro (STRNAD, 1986)

Sua constituição compreende uma porção de 95 a 98%, em volume, de cristais micrométricos ou menores, e uma fase vítrea residual, formando uma microestrutura normalmente de poros (KINGERY, 1976).

As características de um vitrocerâmico irão depender da composição, do tratamento térmico de cristalização e se há a presença de agentes nucleantes (McMILLAN, 1979). Os agentes nucleantes são adicionados entre um a dez por cento, com a função de facilitar a nucleação em vidros com baixa tendência a desvitrificação e com isto elevar a taxa de nucleação, formando estruturas vitrocerâmicas refinadas e com maiores propriedades mecânicas (RINCON e DURAN, 1982). Pequenos tamanhos de grão também podem ser obtidos através de tratamentos térmicos a baixas temperaturas, onde eleva-se a taxa de nucleação e se favorece um menor tamanho de grão.

#### 2.4.3.1 Características e propriedades

As características físicas como tamanho uniforme dos grãos e porosidades próximas a zero confere aos materiais vitrocerâmicos maior resistência mecânica do que as apresentadas pelos materiais cerâmicos convencionais.

As partículas cristalinas funcionam como atenuadores das trincas que se propagam na matriz vítrea, resultando em uma maior tenacidade (VARSHENYA, 1994). Além do tamanho de grão o do coeficiente de dilatação térmica, a condutividade elétrica e as características macroestruturais conferem um conjunto de características apresentadas pelos diversos sistemas vitrocerâmicos, tais como: elevada dureza superficial, elevada resistência à abrasão, elevada resistência mecânica, excelente inércia química, baixa porosidade, elevado coeficiente de resistência térmica, e alta resistência ao choque térmico (VOGEL, 1985).

#### 2.4.3.2 Principais sistemas vitrocerâmicos

Os produtos vitrocerâmicos são produzidos a partir de várias composições ou sistemas, cada qual com propriedades diferenciadas. Os mais utilizados comercialmente são apresentados no Quadro 4 (MONTEDO, 2005; HÖLLAND e BEALL, 2002).

Quadro 4 - Principais sistemas vitrocerâmicos

Fases Cristalinas	Sistemas
Espodumênio e Eucryptita	$\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2.\text{Li}_2\text{O}^*$
Nefelina	$\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2.\text{Na}_2\text{O}^*$
Cordierita	$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$
Diopsídio	$\text{CaO}.\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$
Wollastonita e Anortita	$\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$
Fluormica	$\text{K}_2\text{O}.\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2.\text{F}$

\*Sistemas obtidos neste estudo

Espodumênios e eucryptita são silicatos de lítio cristalizados no sistema monoclínico e ocorre em cristais prismáticos alongados característicos. Sua dureza varia de 6,5 a 7 Mohs, densidade específica entre de 3,17 e 3,23. Apresenta pleocroísmo, ou seja, a cor ou a tonalidade da cor muda dependendo do ângulo de observação e é alocromático, já que sua cor depende das impurezas químicas presentes na estrutura (DIAS, 2002)

Embora o espodumênio seja um alumínio silicato pouco reativo e resistente ao ataque químico, na sua forma  $\alpha$ , quando recebe tratamento térmico, decriptação, transforma-se irreversivelmente em  $\beta$ -espodumênio, mais friável e mais reativo que a sua forma original, tornando possíveis as reações de troca iônica (GARRETT, 2004). Os espodumênio são cristais que podem ser polarizados eletronicamente onde a fase cristalina é melhor condutora do que a fase amorfa (OLGUÍN, *at al.*, 1999)

#### 2.4.4 CURVA DE VISCOSIDADE DE UM VIDRO

A viscosidade é uma das propriedades mais 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 taxa de desvitrificação (ZANOTTO e STAFFA 1985).

Segundo NAVARRO (2011), 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 atinge uma fluidez tal que permita a retirada de bolhas e homogeneização química necessária para o produto.

A variação da viscosidade de um vidro-soda cálcico em função da temperatura pode ser visualizada na Figura 13. 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 temperaturas relativamente baixa, como sendo um sólido elástico. Diante, desta análise são definidas algumas temperaturas características e correspondentes a determinados valores de viscosidade ( $\eta$ ) em poises, conforme o seguinte:

- **Temperatura de gota** ou *gob point* - Corresponde à temperatura na qual  $\log \eta = 3$ .

- **Temperatura de trabalho** - Mostra o intervalo com o valor de viscosidade não tão elevada que impossibilite a conformação do objeto pretendido e ao mesmo tempo não tão pequena que impeça ele de manter o seu formato e não escoe sobre o próprio peso.

- **Temperatura de amolecimento** ou *softening point* - Abaixo dessa temperatura o vidro encontra-se rígido (sólido elástico), não podendo mais ser conformado plasticamente.

- **Temperatura de recozimento** ou *annealing point* - Corresponde a uma temperatura na qual a viscosidade na qual as tensões são praticamente relaxadas em 15 minutos.

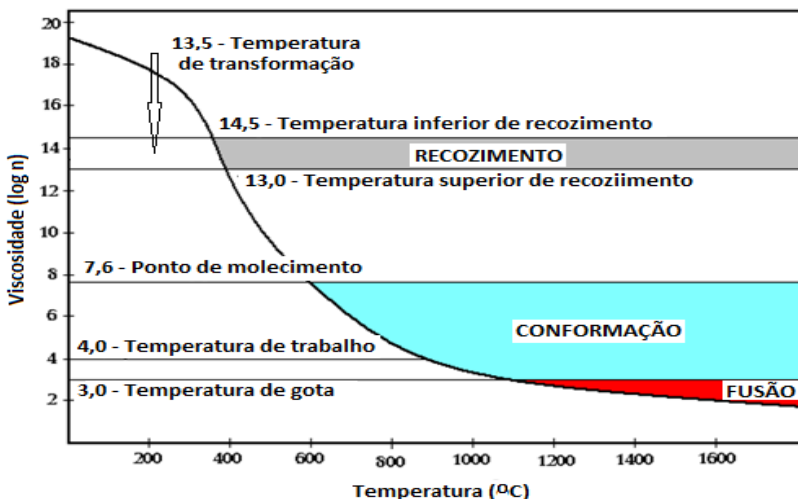


Figura 13 - Curva de viscosidade em relação ao aumento de temperatura para vidros soda cálcicos (NAVARRO, 2011)

### 2.4.5 EQUAÇÃO DE VOGEL-FUCHER-TAMMAN

A determinação estatística da viscosidade de outros tipos de vidros, para qualquer temperatura pode ser feito utilizando-se a equação de Vogel-Fucher-Tamman (FLUEGEL, 2007, TRACHENKO, 2011), Equação 1:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1)$$

Onde as constantes A, B e  $T_0$  são calculadas a partir dos valores de  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  conforme mostrado nas Equações 2, 3 e 4 definidas experimentalmente por Vogel-Fucher-Tamman,

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

$$A = \frac{10,25 T_2 - 13 T_1 + 2,75 T_0}{T_2 - T_1} \quad (3)$$

$$B = (T_1 - T_0)(13 - A) \quad (4)$$

Os valores de  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ , representam, respectivamente, a temperatura nos pontos de transformação, amolecimento e de formação da meia esfera do vidro.

De acordo com Fernades (1999), o comportamento viscoplástico que os vidros apresentam a altas temperaturas permite um manuseio adequado, em um intervalo de temperaturas relativamente amplo. No entanto, o vidro submetido a um tratamento térmico prévio na zona de temperatura de trabalho, apresenta uma viscosidade estabilizada e permite melhores condições de utilização dos processos distintos de moldagem, como também o melhor rendimento do processo de fabricação.

O Quadro 5, 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.

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

Quadro 5 - Intervalos de Viscosidade para diversos processos de conformação de vidros.

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.

#### **2.4.6 MODELAGEM MATEMÁTICA**

É indiscutível que a raça humana seja parte integrante da natureza e que a natureza será totalmente imparcial às vontades e necessidades humanas. Portanto o homem, sua sociedade, seus produtos e sua ciência deve se adaptar as Leis que regem os fenômenos naturais. Para isto a ciência busca compreender os aspectos que circundam os fenômenos estudados procurando encontrar as variáveis que contribuem ou contrariam o objetivo buscado (BRASIL, 1997). Para facilitar esta busca, é necessário, além da compreensão destes fenômenos, a quantificação de cada um de seus agentes para a formulação de um modelo matemático que possa ser utilizado como ferramenta para interpretação e obtenção dos objetivos desejados (DANTE, 2002)

Neste estudo procura-se obter um modelo matemático que defina, qual dos óxidos fundentes utilizados,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{LiO}_2$  seja mais eficiente e principalmente definir a temperatura de fusão da cinza de carvão mineral em relação a estes percentuais sem a necessidade de ensaios físico químicos, gerando rapidez e economia na formulação de vidros e vitrocerâmicos a partir de cinzas pesadas de carvão mineral.

#### **2.4.7 QUANTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALINAS**

O estudo da quantidade de fases cristalinas presentes num material cerâmico representa um importante parâmetro para o controle da microestrutura e para a correlação das propriedades associadas à fase

desenvolvida no processo (BORBA, 2000). Existem vários métodos para análise quantitativa de fases, como: do padrão interno, do padrão externo, da adição, da quantificação mineralógica e o de Rietveld.

Embora nem todos eles sejam adequados para quantificar as fases cristalinas dos materiais cerâmicos pois operam em sistemas 100% amorfos e todos são baseados nos fenômenos físicos de difração de raios X.

#### 2.4.7.1 MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld foi concebido em 1969 pelo físico holandês Hugo M. Rietveld para ser utilizado no refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X ou de nêutrons (YOUNG, 1995), por pó e é empregado na quantificação de fases cristalinas e do teor total de amorfos presentes em misturas de minerais (ALVES *et al.*, 2008).

O termo “refinamento” no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do difratograma real da amostra estudada ao modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração que seja o mais próximo do observado.

A comparação é feita entre as diferenças de intensidades encontradas em cada ângulo de incidência dos raios X.

Para isto compara-se o espectro, observado real de uma amostra, com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases, calculado. A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças entre as intensidades encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados (PAIVA SANTOS, 1990). A quantidade minimizada no refinamento é a função residual  $S_y$  dada por (YOUNG, 1995), Equação 5:

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (5)$$

Onde:  $W_i = \frac{1}{y_i}$  representa a intensidade observada no  $i$  enésimo passo;

$y_i$  representa a intensidade observada, e

$y_{ci}$  a intensidade calculada.

O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento  $\Delta 2\theta$  constante (RIETVELD, 1969; PAIVA SANTOS, 2009). O refinamento consiste em determinar as propriedades cristalográficas do material em análise, como por

exemplo, as dimensões da célula unitária, partindo de valores os mais próximos possível.

Para a utilização do método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade. Dessa forma, os requisitos básicos para o refinamento pelo método Rietveld são: medidas precisas de intensidades dadas em intervalos  $\Delta 2\theta$ , um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal e um modelo que descreva a forma, a largura e os erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg, além de uma amostra minuciosamente preparada e características conhecidas (PAIVA SANTOS, 1990; SCARDI e MITTEMEIJER, 2004). No entanto, esse não é um problema exclusivo do método de Rietveld, pois esse cuidado permanece em todos os métodos existentes. A solução é tratar as amostras de forma adequada para evitar as correções.

#### 2.4.7.1.1 Indicadores estatísticos do refinamento

É uma medida estatística que indica a qualidade do ajuste. É aferida através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para verificar se o refinamento está se procedendo de modo satisfatório (DINNEBIER e BILLINGE, 2008).

Existem diferentes índices para se julgar a qualidade do ajuste, dentre eles destacam-se:

$R_{wp}$  - Que indica se o refinamento está convergindo, isto é, se a função minimização atingiu o valor mínimo. Nota-se que o numerador dessa equação é exatamente a função minimização. Se  $R_{wp}$  está diminuindo, a cada ciclo, indica que o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido. Se  $R_{wp}$  está aumentando, algum(ns) parâmetro(s) está(ão) divergindo do valor real. Então o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais detalhada, pelo usuário.

$R_{Bragg}$  - Avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, utiliza-se uma função das intensidades integradas dos picos. Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), esse é o índice que também se deve observar ao avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.



Do ponto de vista matemático,  $R_{wp}$  (*R-weighted pattern*) é um dos índices que melhor refletem o processo do refinamento por ter no numerador o resíduo que é minimizado. Bons resultados fornecem valores de  $R_{wp}$  da ordem de 2 a 10%, porém tipicamente se encontram entre 10 a 20%. O *goodness of fit* - GOF que é o resíduo teórico mínimo esperado para o difratograma, é calculado através da relação  $R_{wp}/R_{exp}$ . É frequentemente utilizado como parâmetro de qualidade do ajuste entre o difratograma calculado e o observado deve ser equivalente a 1,0 e em um refinamento perfeito. Na prática os valores em torno de 5 caracterizam refinamentos otimizados (GOBO, 2003).

O tempo de aquisição dos dados influenciam significativamente no GOF (CALTABELOTTI, 2006). Quando uma amostra é coletada em um tempo excessivo, a taxa de resolução de dados, o valor de  $E_{exp}$  fica muito pequeno e o GOF cresce substancialmente. Por outro lado, se a amostra é coletada em um tempo mínimo devido à baixa resolução dos dados, o  $E_{rxp}$  crescerá e conseqüentemente o GOF será pequeno (ANTONIASSI, 2010).

#### 2.4.7.1.2 Programas Computacionais

Com os avanços computacionais ocorridos nos últimos anos, surgiram também vários programas desenvolvidos para a análise computacional do refinamento de Rietveld.

Estes programas são utilizados para realizar os cálculos requeridos pelo método, auxiliando o usuário na interpretação dos resultados obtidos no refinamento através do seu conhecimento sobre cristalografia estrutural e de difração de raios X por pó.

SANTOS (2013) recomenda que os primeiros ciclos de mínimos quadrados sejam realizados com os coeficientes de linha de base e fator de escala ajustados, e, posteriormente, vários ciclos com inclusão de outros parâmetros devem ser executados. Durante o refinamento é essencial que sejam observadas as diferenças entre os espectros do padrão calculado e observados, buscando detectar problemas de ajustes de background e também irregularidades do perfil de pico (YOUNG, 1995). Outros autores também ressaltam a importância do controle gráfico de refinamento.

Para que o refinamento seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve se sobrepor à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta (SANTOS, 2013).

O programa DBWS, provavelmente, foi o mais amplamente distribuído para o método de Rietveld até 1995. O programa GSAS (*General Structure Analysis System*), desenvolvido por Larson e Von Dreele em 1988 no *Los Alamos National Laboratory*, apresenta grande flexibilidade, tanto para dados de monocristal, difração de pó, como para difração de nêutrons, sendo amplamente difundido na comunidade científica internacional e com constante atualização (YOUNG, *et al.*, 1995).

Os programas comerciais disponíveis se referem normalmente a fornecedores de equipamentos de difração de raios X. Os mais conhecidos são o *HighScore Plus* (da Panalytical), o Topas (da Bruker AXS GmbH, Alemanha) e o Siroquant (do CSIRO, centro de pesquisas em Brisbane, Austrália) (SANTOS, 2013).

Existem os conhecidos programas acadêmicos, como: GSAS (americano), MAUD (italiano) e o FullProf (francês) que são uma versão similar aos comerciais, cuja principal diferença está na sua interface.

## **CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 MATÉRIAS-PRIMAS**

O subproduto industrial obtido com a queima de carvão mineral na termelétrica Jorge Lacerda em Tubarão/SC, denominado de cinza pesada, é depositado em bacias de sedimentação para posterior utilização em aterros na região.

Para a utilização como matéria-prima neste trabalho foram coletadas 50 kg de cinza pesada de carvão mineral da bacia de decantação da usina termelétrica Jorge Lacerda.

Este lote foi submetido a secagem em estufa com circulação de ar forçada, a 150°C durante 24 horas. Removeu-se a fração com teores de material carbonoso detectáveis macroscopicamente, os quais geram gases que podem permanecer presos, dificultando a homogeneidade da amostra. O teor de umidade do resíduo após a secagem foi de 1,60%.

A amostra seca foi moída em moinho periquito até passar totalmente em peneira com abertura 10 (325 *mesh*, ou 1,68 mm) e armazenada em sacos plásticos no interior de tambores plásticos para 20 litros, com tampas para evitar contaminações. Com esta amostra foram realizados todos os ensaios e avaliações.

Os procedimentos experimentais relacionados neste capítulo foram realizados, na Universidade Federal de Santa Catarina, no Laboratório de Materiais e Corrosão - LABMAC, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - EQA e no Laboratório de Materiais LABMAT, Departamento de Engenharia Mecânica e no Laboratório de difração de raios X do Departamento de Química. Os ensaios de lixiviação e solubilidade do subproduto industrial, bem como Misura e Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC foram realizados no Instituto de Pesquisa Ambientais e Tecnológicas - IPAT em Criciúma/SC. Neste capítulo são apresentadas as matérias-primas e os métodos utilizados para o desenvolvimento e caracterização dos materiais cerâmicos.

### **3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

O procedimento experimental foi realizado na seguinte sequência:

- a) Caracterização das matérias primas (Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X, Técnicas Termo Analíticas, Determinação da distribuição de tamanho de partícula, Solubilização e Lixiviação);
- b) Planejamento experimental;
- c) Preparação das misturas vítreas;
- d) Determinação dos parâmetros para a fusão das misturas vítreas utilizando a equação de Vogel-Fucher-Tamman;
- e) Fusão das misturas vítreas;
- f) Caracterização das misturas vítreas;
- g) Tratamento térmico das misturas vítreas;
- h) Obtenção dos materiais vitrocerâmicos;
- i) Caracterização dos materiais vitrocerâmicos.

### 3.2.1 Caracterização das matérias primas

As matérias-primas utilizadas para a obtenção das amostras foram analisadas e caracterizadas utilizando as técnicas descritas a seguir.

#### 3.2.1.1 Fluorescência de Raios X

Para a realização do ensaio as amostras em pó foram secas por 24 h a 105 °C, totalmente passante em malha 10 (325 mesh). Depois de seca, foi coletado 20 g de cada amostra e esta foi prensada em dupla camada com uma base de ácido bórico, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (base Merck) com uma pressão de 5 toneladas por 10 segundos, no formato de uma pastilha. A pastilha é inserida no porta amostra e efetua-se a medida.

#### 3.2.1.2 Difração de Raios X

Para a obtenção dos difratogramas foi utilizado um difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre K<sub>α</sub> ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel na ótica secundária, potência de 40 kV e 30 mA e fenda de divergência de 1° onde a amostra foi analisada a um passo de 0,02°, tempo de passo de 2 s e intervalo de medida, em 2 $\theta$ , de 10 a 90°. Para identificação das fases presentes, utilizou-se o banco de dados JCPDS. As fases cristalinas identificadas foram quantificadas através do método de Rietveld.

### 3.2.1.3 Técnicas Termo Analíticas

Com o objetivo de encontrar o perfil de viscosidade e a temperatura de fusão, as amostras foram submetidas a Dilatometria Óptica - Misura onde um sistema com duas tele câmeras, com percursos óticos separados e independentes, monitora as dimensões do corpo de prova. Estas informações são digitalizadas e tratadas de forma a fornecer a retração térmica linear em cada temperatura. A resolução da medida é da ordem do comprimento de onda da luz visível, cujo espectro varia de 0,3 a 0,7  $\mu\text{m}$ . Assim, a resolução padrão considerada é de 5/10000 mm (MONTEDO, 2007).

Para a realização do ensaio as amostras em pó foram secas por 24 horas a 105 °C, totalmente passante em malha 10 (325 mesh). Depois de seca a amostra foi inserida no preparador de amostras e confeccionado um cilindro de 2 mm de altura. O cilindro foi introduzido no aparelho e realizado o ensaio.

### 3.2.1.4 Determinação da Distribuição de Tamanho de Partícula

A distribuição do tamanho de partícula foi determinada utilizando a curva de valores de frequência acumulativos em relação ao diâmetro equivalente das partículas. Esta curva foi obtida através da técnica de difração a laser.

A amostra depois de moída de maneira a ficar totalmente passante em malha 10 (325 mesh) foi inserida em um béquer com água e agitada com um peixe magnético até ficar totalmente homogênea. Uma porção da amostra foi introduzida no analisador de tamanho de partículas CILAS e o ensaio foi acompanhado até que as medidas, curva de dispersão de tamanho de partículas ficasse constante e coletado os resultados.

### 3.2.1.5 Solubilização e Lixiviação

Para avaliar a periculosidade da cinza pesada de carvão mineral foram realizados testes de lixiviação e solubilização no subproduto industrial.

A lixiviação das cinzas pesadas foi realizada segundo a NBR 10005 (2004), com extração da fase sólida com água deionizada na proporção de 1:16. Os ensaios foram realizados em amostras com

granulometria inferior a 9,5 mm. As determinações dos elementos nos lixiviados foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (Cd), vapor frio (Hg) e chama para os demais elementos.

A solubilização do subproduto foi realizada segundo a NBR 10006 (2004), com adição de 1000 mL de água deionizada a 250 g de cinza. Os ensaios foram realizados em amostras diâmetro de partícula inferior a 9,5 mm. Os limites máximos permitidos, para cada elemento, são estabelecidos pela norma NBR 10004 (2004).

### 3.2.2 Planejamento experimental

Os teores máximo e mínimo de cinza, bem como os intervalos dos materiais fundentes, foram determinados devido aos pré-testes realizados no início deste estudo que se transformaram em trabalhos realizados dentro do grupo de pesquisa do Labmaq (KNISS, 2000; MARTINS, 2011 e MATSINHE *et al.*, 2011).

O planejamento experimental foi executado com o objetivo de se obter e de se traçar um perfil da temperatura de fusão e cristalização da amostra e ao mesmo tempo testar a efetividade dos fundentes escolhidos no estudo.

Além disto deve ser encontrado uma composição que funda a uma temperatura abaixo de 1500 °C e que permita a obtenção de um vidro que possa ser tratado termicamente para a obtenção do vitrocerâmico, objetivo deste trabalho.

A formulação dos vidros foi realizada computacionalmente com auxílio do software Estatística 6.0 (StatSoft Inc., 2001) utilizando um arranjo Simplex {3,3}, utilizando L-Pseudocomponentes, perfazendo um total de 10 formulações, V1 a V10.

Os intervalos de composições em termo de L-pseudocomponentes são:

Cinza ( $x_1$ , de 85 a 90%)

Na<sub>2</sub>O ( $x_2$ , de 0 a 12% (NaCO<sub>3</sub>))

LiCO<sub>3</sub> ( $x_3$ , de 0 a 12% (Li<sub>2</sub>O)).

A Tabela 3 apresenta as formulações das massas vítreas.

Tabela 3 - Formulação das massas vítreas V1 a V10

<b>Amostra</b>	$X_1$ <b>Cinza</b> <b>(%)</b>	$X_2$ <b>Na<sub>2</sub>O</b> <b>(%)</b>	$X_3$ <b>Li<sub>2</sub>O</b> <b>(%)</b>
V1	90	5	5
V2	80	15	5
V3	80	5	15
V4	83	12	5
V5	83	5	12
V6	80	8	12
V7	87	8	5
V8	87	5	8
V9	80	12	8
V10	83	8	8

### 3.2.3 Preparação das misturas vítreas





Para a formação das massas vítreas determinadas pelo planejamento experimental, Tabela 3, foram utilizadas a cinza pesada e os fundentes: o carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , fonte de  $\text{Na}_2\text{O}$ , e o carbonato de lítio,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , como fonte de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

A massa de fundente foi pesada em massa molar para compensar a existência da água e do monóxido de carbono, que volatilizarão durante a fusão.

Foram pesados, 120 g, em massa molar, da cinza seca, e dos fundentes em uma balança com precisão de 0,01 g e obtendo as massas vítreas V1 a V10.

### 3.2.4 Determinação dos parâmetros para a fusão das misturas vítreas utilizando a equação de Vogel-Fucher-Tamman (VFT)

Para fornecer os parâmetros necessários à utilização da equação VFT é necessário obter os valores das temperaturas onde ocorrem os fenômenos de cristalização, meia esfera e fusão, Quadro 6.

<p>Temperatura de Cristalização</p>	<p>É a temperatura onde começa a haver uma devitrificação, ou seja a formação de cristais dentro da estrutura.</p>	
<p>Temperatura de Amolecimento</p>	<p>É a temperatura que se ultrapassada, o vidro se torna mais maleável e se deforma por ação do seu próprio peso</p>	
<p>Temperatura de Meia esfera</p>	<p>É a temperatura onde a viscosidade cai significativamente e a amostra vítrea fica no formato de meia esfera ou meia gota.</p>	
<p>Temperatura de Fusão</p>	<p>É a temperatura onde o vidro perde a forma e escoava completamente</p>	

Quadro 6 - Definição das temperaturas de Cristalização, Amolecimento e de Meia esfera

Para a definição dos parâmetros de processo da fusão das amostras vítreas as amostras foram analisadas por Dilatometria Óptica - Misura, Capítulo 3.2.1.3, e os resultados são mostrados na Tabela 4.



Tabela 4 - Fenômenos térmicos das misturas vítreas V1 a V10

Amostra	Composição			Temperatura de Cristalização	Temperatura de Amolecimento	Temperatura de Meia esfera	Temperatura de Fusão
	x <sub>1</sub> Cinza (%)	x <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O (%)	x <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> O (%)				
V <sub>1</sub>	90	5	5	996	999	1023	1170
V <sub>2</sub>	80	15	5	915	918	972	990
V <sub>3</sub>	80	5	15	1065	1068	1083	1090
V <sub>4</sub>	83	12	5	912	915	990	996
V <sub>5</sub>	83	5	12	1035	1038	1092	1095
V <sub>6</sub>	80	8	12	1020	1028	1036	1056
V <sub>7</sub>	87	8	5	993	996	1012	1041
V <sub>8</sub>	87	5	8	996	999	1023	1068
V <sub>9</sub>	80	12	8	894	897	1005	1008
V <sub>10</sub>	83	8	8	951	954	990	996

A Figura 14 mostra o perfil da curva de viscosidade, obtida através da equação de Vogel-Fucher-Tamman, das massas vítreas  $V_1$  a  $V_{10}$ .

Como pode ser observado na Figura 14 a viscosidade das massas vítreas começa a cair significativamente depois de 700 °C, e atinge a temperatura de trabalho acima de 900 °C.

As massas vítreas  $V_6$ ,  $V_7$ ,  $V_{10}$  apresentam menor viscosidades do que as demais para a mesma faixa de temperatura.

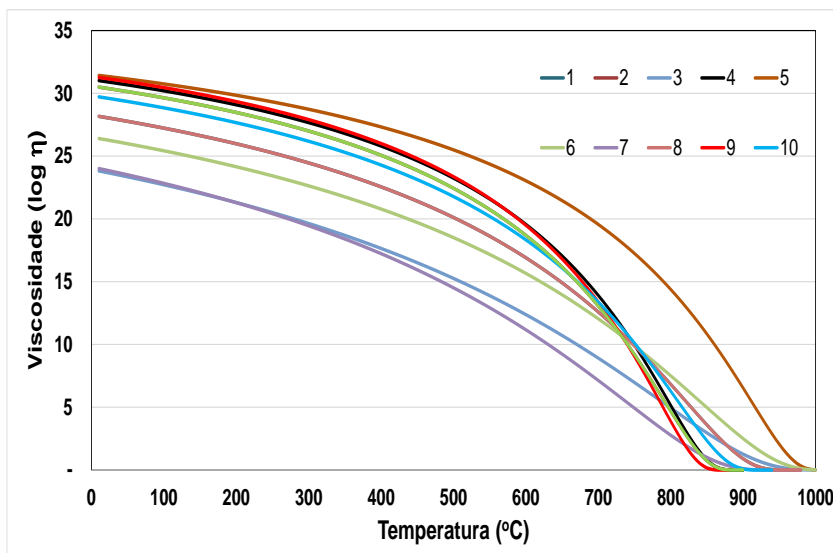


Figura 14 - Curva de Vogel-Fucher-Tamman

### 3.2.5 Fusão das misturas vítreas

Depois de formuladas, e determinadas as temperaturas de fusão, as amostras foram acondicionadas em cadinho de ZAS - zircônia-alumina-sílica e fundidas em um forno Charly, a uma temperatura 50 °C acima da temperatura de fusão, a Tabela 4, denominada temperatura de obtenção. Para gerar uma melhor homogeneidade à massa vítrea obtida, permaneceu na temperatura de obtenção por um período de 3 horas. A curva térmica de aquisição das massas vítreas é mostrada na Figura 15.

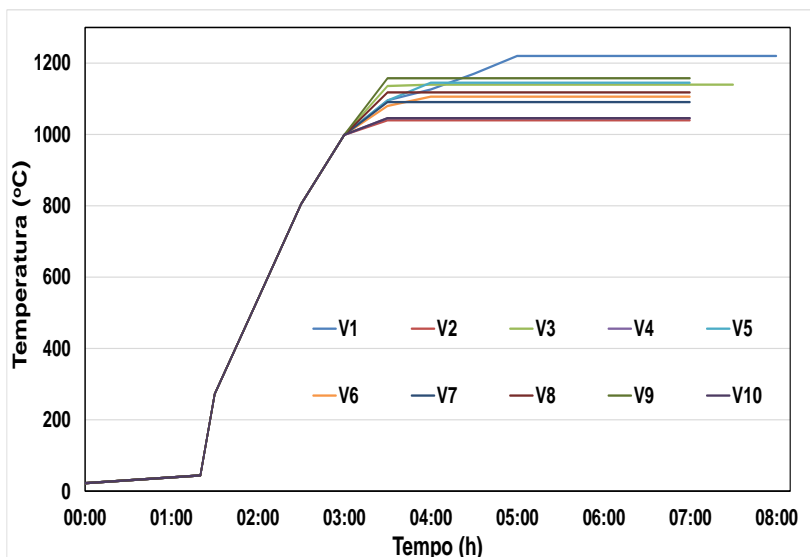


Figura 15 - Curva de fusão dos vidros V<sub>1</sub> a V<sub>10</sub>

Após a fusão, as massas vítreas foram vazadas, obtendo os vidros V<sub>1</sub> a V<sub>10</sub> (Figura 16 a Figura 18). Os vidros obtidos com a fusão da cinza pesada de carvão mineral apresentaram elevada opacidade, resultando uma coloração preta (Figura 19). Isto acontece devido ao seu elevado teor de ferro, (KNIESS, 2001).



Figura 16 - Vazamento dos vidros



Figura 17 - Vazamento dos vidros

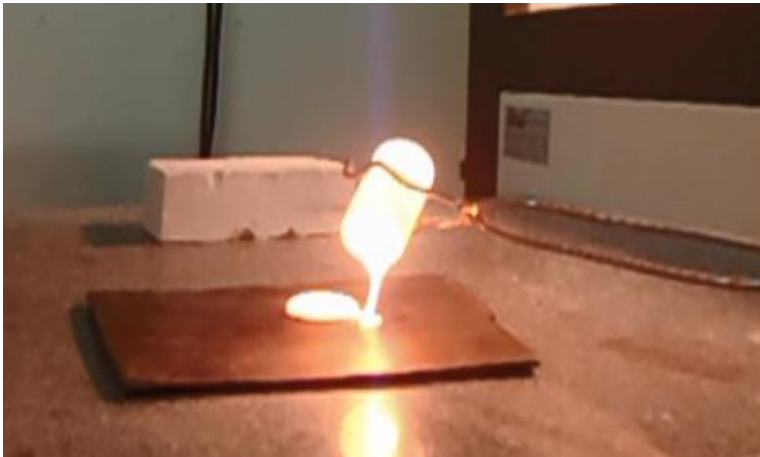


Figura 18 - Vazamento dos vidros



Figura 19 - Vidro vasado

### 3.2.6 Caracterização tratamento térmico das misturas vítreas

As misturas vítreas foram caracterizadas por difração de raios X, para confirmar a característica amorfa dos materiais.

As massas vítreas obtidas ficaram com uma altura média de 5 mm. Por isto foram cortados com uma serra isomet para ficarem com uma geometria próxima a 5 x 5 x 5 mm (125 mm<sup>3</sup>). Esta atividade teve como objetivo eliminar possíveis fatores geométricos que fizessem com que o núcleo da amostra não recebesse o mesmo tratamento térmico que a superfície, invalidando o experimento.

Depois de cortados, os cubos de material vítreo foram colocados em um forno Chaly, modelo LAB 033, 1,2 kW, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até atingir a temperatura de cristalização determinada pelos ensaios de dilatométrica óptica, Tabela 4

**Tabela 4**, mantendo um patamar de 3 horas. A Figura 20, mostra a curva do tratamento térmico de cada uma das amostras. O resfriamento foi realizado naturalmente com o forno fechado.

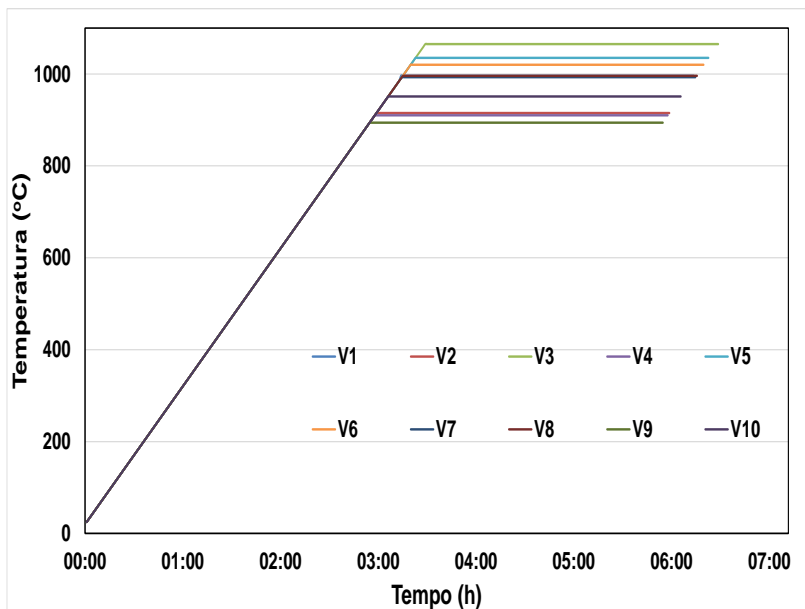


Figura 20 - Curva de tratamento térmico das massas vítreas V1 a V10

### 3.2.7 Obtenção e caracterização dos materiais vitrocerâmicos

Os vidros foram tratados termicamente por um período de 3 horas à temperatura de cristalização, Tabela 4, para a obtenção dos vitrocerâmicos.

Após as amostras V<sub>1</sub> a V<sub>10</sub> serem tratadas termicamente passaram a se chamar VC<sub>1</sub> a VC<sub>10</sub> pois devitrificaram, tornando-se vitrocerâmicos.

As amostras vitrocerâmicas foram novamente moídas em moinho periquito até ficarem totalmente passantes em uma peneira com malha 10 (325 mesh) para serem analisadas pela técnica de difração de raios X no departamento de química da UFSC, através do equipamento D2 Phaser Bruker com uma faixa de varredura: de 10 a 90° passo de 0,02° e tempo de passo de 2 s. Para a identificação das fases foi utilizado o software Evaluation e o banco de dados Crystallography Open

Database. Para a quantificação de fases pelo método de Rietveld foi utilizado o Programa computacional Topas.

Durante a aplicação do método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis foi observado, calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma, como: Fator de escala, Linha de base (background), Perfil de pico, Parâmetros de célula, Fator de estrutura e Deslocamento.

Durante a preparação da amostra não preocupou-se com a orientação preferencial devido a amostra não ser lamelar.





## CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL

#### 4.1.1 Análise química

A análise química deste subproduto, realizada por meio da técnica de FRX (Panalytical, PW 2400), apresentam os resultados na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição nominal, em óxidos, da cinza pesada em estudo.

Componentes majoritários		Componentes minoritários	
Constituinte	(%)	Constituinte	(ppm)
SiO <sub>2</sub>	54,04	Ba	299
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,19	Sn	<5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,61	Nb	27
MnO	2,26	Zr	286
MgO	0,03	Y	45
TiO <sub>2</sub>	1,41	Sr	168
CaO	0,91	Rb	71
Na <sub>2</sub> O	0,86	Pb	27
K <sub>2</sub> O	0,95	As	11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22	Zn	32
Perda ao Fogo	8,52	W	<5
		Cu	34
		Ni	48
		Co	<5
		Cr	224

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 cerâmicos. Vários trabalhos como o de Zhang *et al.* (1995) e Niemla (1995) demonstram o

potencial deste subproduto como matéria-prima para a indústria cerâmica de revestimento (PARK *et al.*, 2009) e (EROL *et al.*, 2007).

Observa-se através da análise química do subproduto em estudo, que a cinza pesada apresenta em sua constituição características propícias para a obtenção de materiais cerâmicos vítreos (KNISS *et al.*, 2002) e (NEVES *et al.*, 1998) e fases cerâmicas nobres como a mulita e a cristobalita, Figura 21. Sua composição apresenta cerca de 79% em massa constituída de  $\text{SiO}_2$  (formador de rede) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (estabilizador de rede), onde o primeiro representa cerca de 54% da massa total da cinza. O silício pertence aos elementos formadores de rede, dos quais, os óxidos são capazes de existir no estado vítreo.

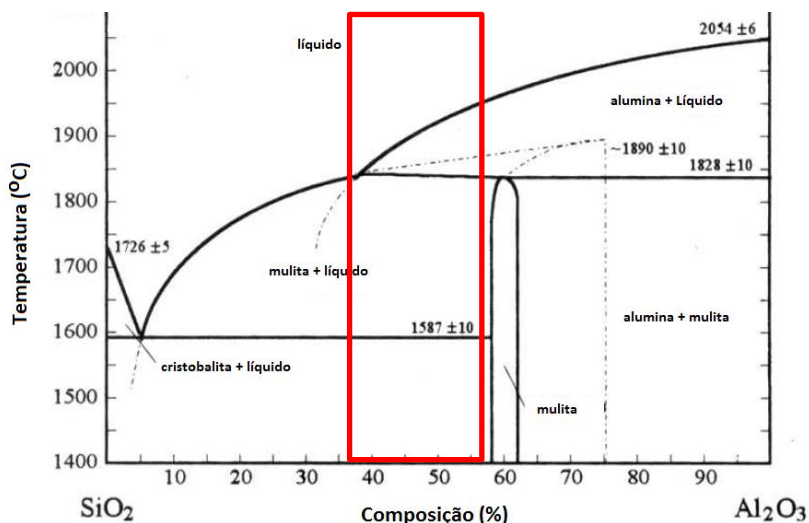


Figura 21 - Diagrama de fase sílica-alumina.

A cinza apresenta baixas concentrações de metais alcalinos, CaO e  $\text{K}_2\text{O}$ , os quais agem como fundentes, favorecendo a diminuição da viscosidade do sistema durante a fusão (NAVARRO, 2003). O  $\text{TiO}_2$  (1,41%) atua como um agente nucleante intrínseco do sistema, favorecendo o aparecimento dos germes cristalinos durante o processo de tratamento térmico de cristalização (VARSHENYA, 1994).

O conteúdo de carbono nas cinzas é evidenciado pelo valor de perda ao fogo. As cinzas pesadas apresentam, contudo, perda ao fogo consideravelmente superior à das cinzas leves, devido à presença, em alguns casos, de carvão não queimado.

#### 4.1.2 Distribuição do tamanho de partícula e área de superfície específica da cinza pesada de carvão mineral

A Figura 22 apresenta o gráfico da distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada utilizada neste trabalho. Observa-se que 10% das partículas do subproduto encontram-se abaixo do diâmetro de 1,88  $\mu\text{m}$ , 50% abaixo do diâmetro de 10,05  $\mu\text{m}$  e 90% abaixo do diâmetro de 38,89  $\mu\text{m}$ . O diâmetro médio de partícula determinado é de 17,47  $\mu\text{m}$ .

A área de superfície específica da cinza pesada, determinada através do método BET, é de 17,2  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Segundo a literatura (CHIES *et. al.*, 1995), em relação aos limites de liquidez e plasticidade, as cinzas pesadas de carvão mineral podem ser consideradas como não plásticas e não coesivas.

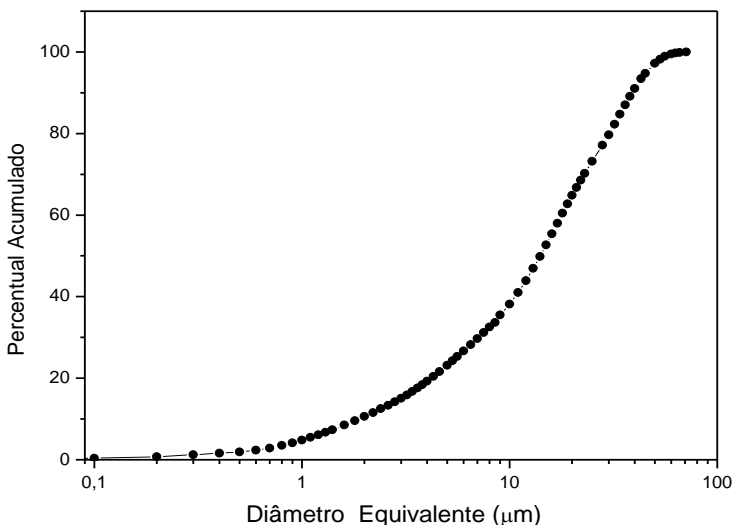


Figura 22 - Distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada de carvão mineral

#### 4.1.3 Caracterização Mineralógica da Cinza Pesada de Carvão Mineral

Figura 23 apresenta o difratograma de raios X da cinza pesada de carvão mineral. As fases cristalinas presentes foram identificadas

utilizando os bancos de dados JCPDS (JCPDS, 2013) e ICSD (ICSD, 2013). A análise do difratograma mostra que a cinza pesada é formada pelas fases cristalinas quartzo ( $\text{SiO}_2$  - JCPDS 5-490), mulita ( $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$  - JCPDS 15-776), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - JCPDS 19-629) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - JCPDS 13-534).

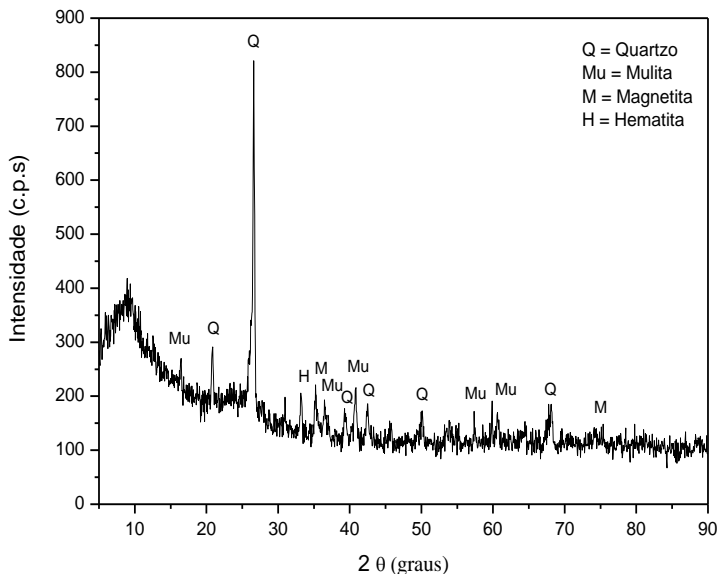


Figura 23 - Difratograma de raios X da cinza pesada de carvão mineral.

Com o objetivo de estimar a quantidade relativa de cada fase cristalina, o espectro de DRX experimental foi simulado usando o método Rietveld para o refinamento de estrutura

Para isto, foram utilizados dados cristalográficos (coordenadas atômicas, grupo espacial, parâmetros de célula e fator de temperatura) disponíveis nos arquivos ICSD.

Os fatores de temperatura isotrópica dos átomos permaneceram constantes após o refinamento.

O intenso background no difratograma da cinza pesada, Figura 23, o qual foi ajustado no processo de simulação, não foi considerado como uma fase amorfa, uma vez que é difícil medi-lo separadamente. As curvas do padrão experimental e o simulado na Figura 24 mostraram uma boa concordância, resultando nos seguintes percentuais relativos

das fases: quartzo 34,94% ( $\text{SiO}_2$  - JCPDS 5-490), mulita 64,22% ( $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$  - JCPDS 15-776), magnetita 0,38% ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - JCPDS 19-629) e hematita 0,46% ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - JCPDS 13-534).

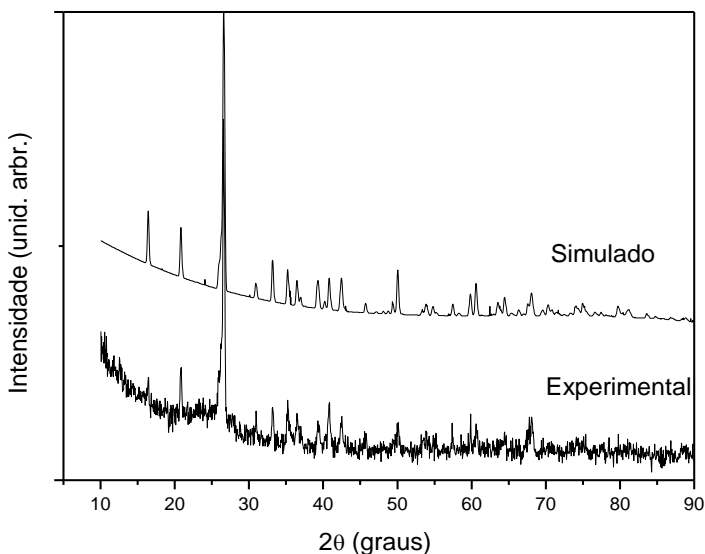


Figura 24 - Difratogramas da cinza pesada de carvão mineral: experimental e simulado pelo método de Rietveld

Uma estimativa da cristalinidade da cinza pesada pode ser realizada a partir da análise das áreas das intensidades integradas contidas no padrão de difração. Subtraindo-se o valor da “área amorfa” do valor da “área total” é possível estimar o valor da “área cristalina”. No entanto, como será discutido no decorrer do trabalho, esta metodologia é passível de erros, pois não considera o fator desordem da fase cristalina.

De acordo com esta metodologia, a cinza pesada em estudo possui uma cristalinidade de 43,10%, ou seja, 58,90% de fase amorfa. Estes resultados são coerentes com resultados encontrados na literatura, como em Kumar *et al.*, (2001).

#### 4.1.4 Ensaios de Lixiviação e de Solubilização

A solubilização e lixiviação foram realizadas conforme NBR 10006 e NBR 10007 (2004), com o objetivo de classificar o subproduto em relação à sua periculosidade (NBR 10004, 2004).

Os resultados obtidos no teste de lixiviação para as cinzas pesadas de carvão mineral em estudo constam na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato lixiviado segundo NBR 10005, na amostra de cinza pesada de carvão.

<b>Parâmetros (mg/L)</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Limite Máximo Permitido no Extrato (mg/L)</b>	<b>Mínimo Detectável (mg/L)</b>
Bário	ND*	100	0,1
Cádmio	ND*	0,5	0,01
Chumbo	0,10	5,0	0,05
Cromo	ND*	5,0	0,02
Mercúrio	ND*	0,1	0,002
pH inicial	9,6		

\* ND = não detectável

A comparação entre os valores obtidos no extrato lixiviado e o Limite Máximo Permitido - LMP, segundo a norma Brasileira NBR 10004 (2004), Anexo G, listagem número 7, mostrou que as concentrações são inferiores ao LMP, ou seja, as cinzas pesadas não apresentam toxidez. Segundo estes parâmetros a cinza pesada é classificada como resíduo não perigoso.

Os resultados dos ensaios de solubilização da cinzана pesada de carvão mineral em estudo estão apresentados Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato solubilizado segundo NBR 10006, na amostra de cinza pesada de carvão mineral

<b>Parâmetros (mg/L)</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Limite Máximo Permitido no Extrato (mg/L)</b>	<b>Mínimo Detectável (mg/L)</b>
Alumínio	0,3	0,2	0,1
Cádmio	ND*	0,005	0,01
Chumbo	0,13	0,05	0,05
Cromo	0,03	0,05	0,02
Manganês	0,06	0,1	0,01
Mercúrio	ND*	0,001	0,002
Zinco	ND*	5,0	0,01
pH inicial	8,6		
pH final:	7,6		

\* ND = não detectável

Através da comparação entre os valores obtidos no extrato solubilizado e o limite máximo permitido, segundo a norma brasileira NBR 10004 (2004), Anexo H, listagem número 8, observa-se que as concentrações, com exceção do alumínio e chumbo, são inferiores ao LMP. Segundo estes parâmetros a cinza pesada é classificada como resíduo Classe II - não inerte.

#### **4.1.5 Características morfológicas da cinza pesada de carvão mineral**

A caracterização morfológica da cinza pesada foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 25 é possível observar as micrografias de duas regiões distintas da amostra de cinza pesada (à esquerda) e a análise química qualitativa das regiões selecionadas obtida através de Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS (à direita).

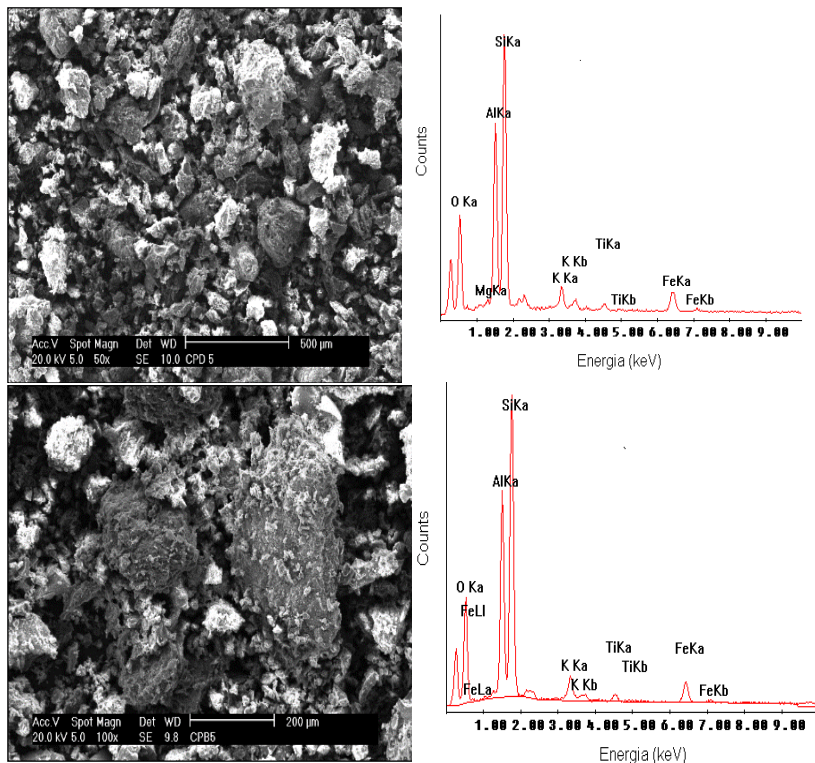


Figura 25 - À esquerda as micrografias, obtidas em MEV, da cinza pesada de carvão mineral em estudo e à direita as análises químicas semi-quantitativa obtida por EDS

Observa-se nas micrografias partículas com formatos de esferas de superfícies lisas, normalmente de composição silicoaluminosas e de esferas com textura lunar, que se trata de partículas também de composição silicoaluminosa mostrando-se localmente com um caráter esponjoso.

A maior parte das partículas presentes nas cinzas pesadas ocorre como esferas sólidas de vidro, mas às vezes pode ocorrer entre elas um pequeno número de partículas ocas, chamadas cenosferas (completamente vazias) e plerosferas (preenchidas com muitas esferas pequenas) (MEHTA *et al.*, 1994).

Cheriat *et al.*, (1999) identificaram a presença significativa de cenosferas e plerosferas nas cinzas, atribuindo a essa morfologia a baixa massa específica encontrada ( $2,0 \text{ g/cm}^3$ ).



Uma característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter um mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione à microscopia ótica ou eletrônica com informações sobre a composição detalhada. Através da composição química de uma região da amostra de cinza pesada representada na Figura 25, imagem superior, constata-se que os elementos predominantes são o silício (33,60%), o oxigênio (32,28%), o alumínio (19,13%) e o ferro (9,17%), considerando-se a porcentagem mássica a Figura 25, imagem inferior, observa-se que a relação crescente em porcentagem mássica dos constituintes majoritários permanece, contendo 34,66% de silício, 32,29% de oxigênio, 19,52% de alumínio e 8,57% de ferro.

## 4.2 OBTENÇÃO DOS VIDROS

O elevado teor de óxido férrico, 4,6% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , impossibilita a obtenção de vidros transparentes, porque as fases ferrosas atuam como agentes cromóforos tornando-o preto (KNIESS *et. al.*, 2002).

Os estudos realizados por Kniess *et. al.* (2002) mostram que desferrizadores magnéticos podem diminuir pela metade a presença de hematita e magnetita, fazendo com que o vidro passe das cores do intervalo entre preto e marrom para o amarelo.

Considerando a composição química da cinza pesada, os vidros obtidos com esta matéria prima estão contidos no triângulo destacado na Figura 26 com os teores de  $\text{SiO}_2$  (59 a 73%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (27 a 84%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5 a 10%) descontando a perda ao fogo.

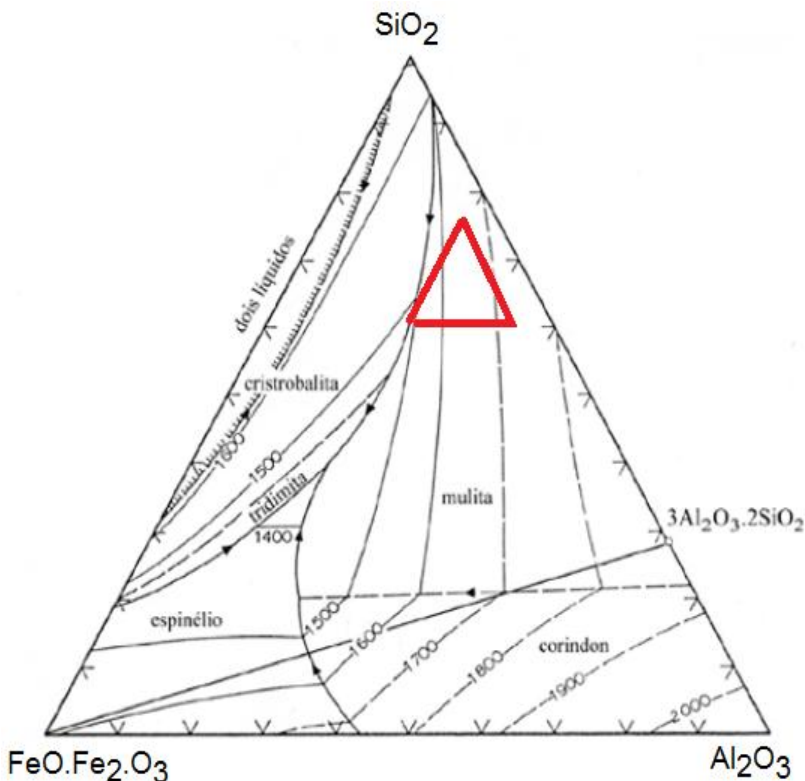


Figura 26 - Diagrama ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO.Fe}_2\text{O}_3$

Como o ponto de fusão da cinza utilizada neste estudo é de 1582 °C, valor incompatível com o mercado vidreiro, portanto há a necessidade da inclusão de uma maior quantidade de fundentes àquele que já existe na cinza.

Para isto foi efetuado um estudo preliminar (MATSINHE, 2012) para determinar quais seriam os melhores modificadores de rede, fundentes, e seus teores, que possibilitarão a obtenção do vidro a temperaturas de fusão aceitáveis, menor do que 1300 °C. Para esta função serão avaliados a inclusão no sistema vítreo com  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Os diagramas ternários  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  mostrados nas Figura 27 e Figura 28, (ACerS-NIEST, 2004), mostram a diminuição da temperatura de fusão com o aumento do teor de lítio e a possibilidade da formação da fase espudomênio ( $\text{Li}_2\text{O.Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ ).

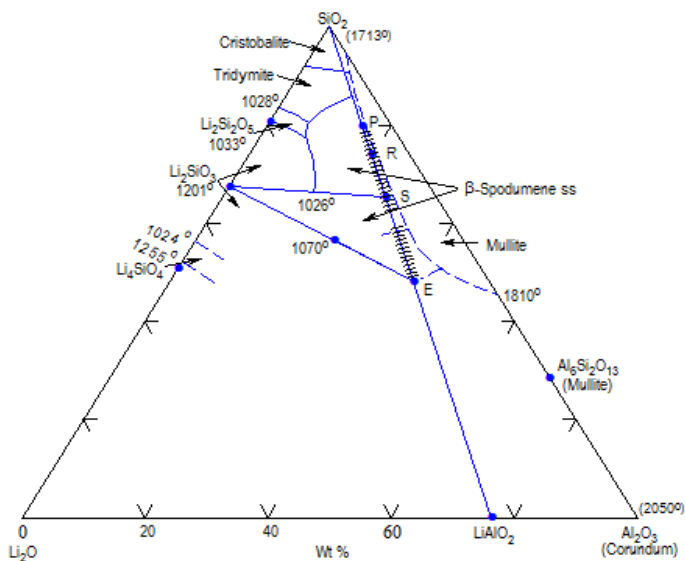


Figura 27 - Diagrama ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$

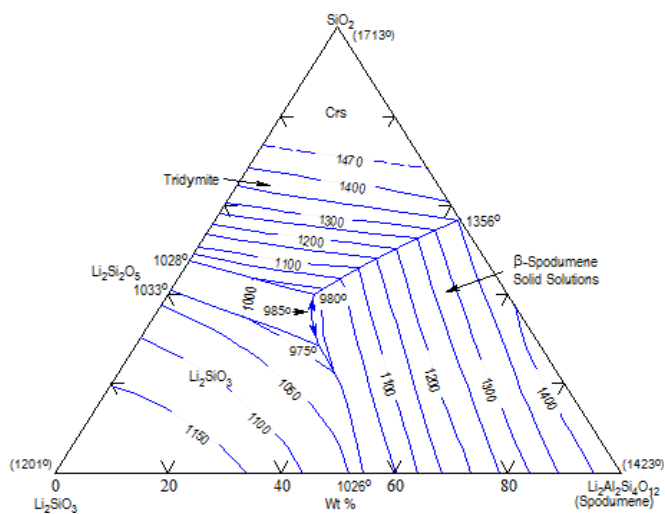


Figura 28 - Diagrama ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$

Da mesma forma os diagramas ternários  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  mostrados nas Figura 29 e Figura 30, (ACerS-NIEST, 2004), mostram a diminuição da temperatura de fusão com o aumento do teor de sódio.

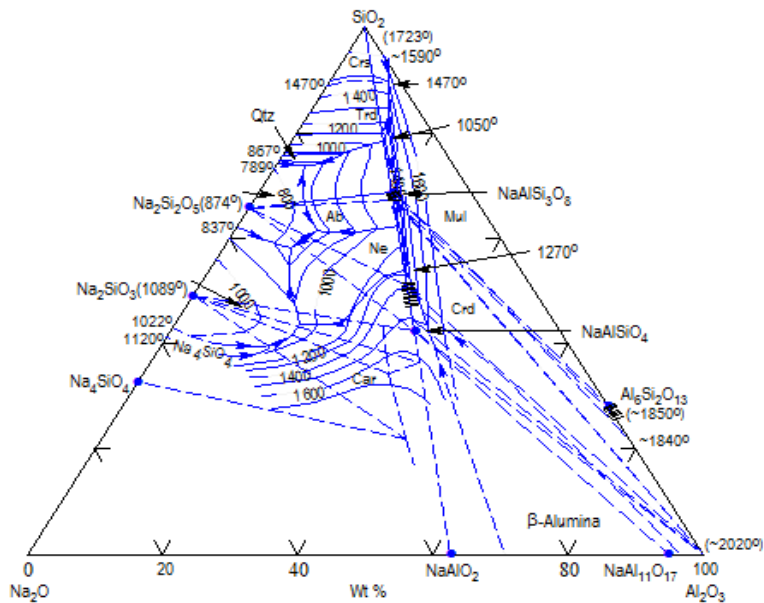


Figura 29 - Diagrama ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

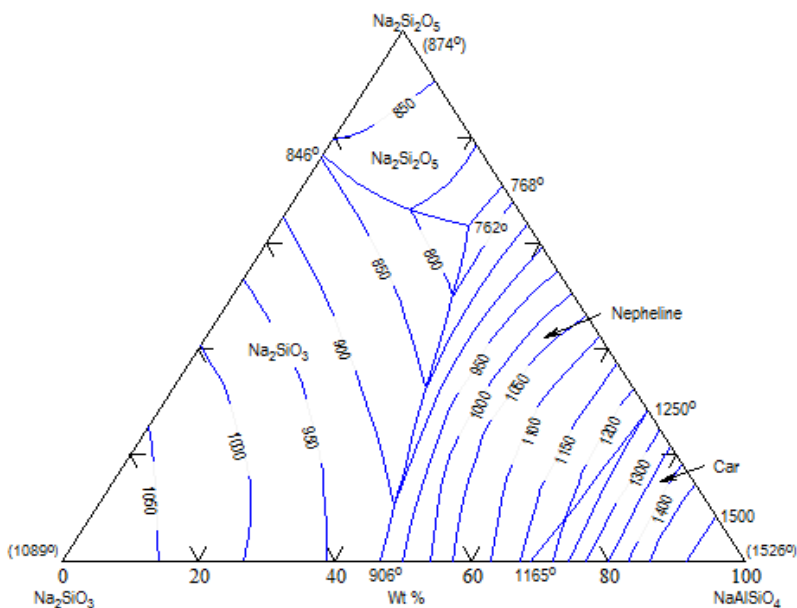


Figura 30 - Diagrama ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

#### 4.3.1 Difração de raios X

A Figura 31 mostra o difratograma de raios X dos vidros V<sub>1</sub> a V<sub>10</sub>. Observa-se que os vidros apresentam comportamento amorfo sem a existência de fases cristalinas.

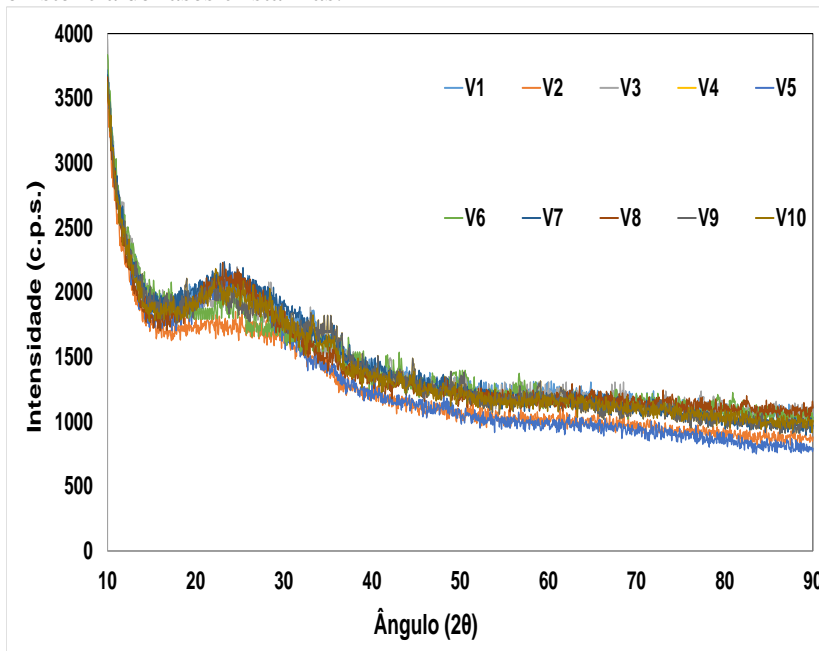


Figura 31 - Difratograma de raios X das amostras V1 a V10

#### 4.3.2 Determinação dos parâmetros estatísticos e análise dos modelos de regressão para as propriedades dos materiais vítreos

A Tabela 8 apresenta a composição das dez formulações vítreas em termos de componentes independentes obtidas através do planejamento experimental por delineamento de misturas. Nesta tabela também são apresentados os valores das propriedades temperatura de cristalização (TC) e temperatura de amolecimento (TA), temperatura de meia esfera (TE) e temperatura de fusão (TF), determinados experimentalmente através de dilatomia óptica, Misura.

Tabela 8 - Fenômenos térmicos das misturas vítreas V1 a V10

Amostra	Composição			Temperatura de Cristalização (%)	Temperatura de Amolecimento	Temperatura de Meia esfera	Temperatura a de Fusão
	A Cinza (%)	B Na <sub>2</sub> O (%)	C Li <sub>2</sub> O (%)				
V <sub>1</sub>	90	5	5	996	999	1023	1170
V <sub>2</sub>	80	15	5	915	918	972	990
V <sub>3</sub>	80	5	15	1065	1068	1083	1090
V <sub>4</sub>	83	12	5	912	915	990	996
V <sub>5</sub>	83	5	12	1035	1038	1092	1095
V <sub>6</sub>	80	8	12	1020	1028	1036	1056
V <sub>7</sub>	87	8	5	993	996	1012	1041
V <sub>8</sub>	87	5	8	996	999	1023	1068
V <sub>9</sub>	80	12	8	894	897	1005	1008
V <sub>10</sub>	83	8	8	951	954	990	996

Os resultados foram inseridos em diagramas de superfície de resposta gerados pelo software *Statística 6.0* (StatSoft Inc., 2001) que mostram a interferência dos teores da mistura, cinza,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Li}_2\text{O}$  nas temperaturas de cristalização (TC) e temperatura de amolecimento (TA), temperatura de meia esfera (TE) e temperatura de fusão (TF).

Com as medidas das propriedades para cada coordenada específica, a equação de regressão pode ser determinada para cada propriedade. Uma forma de apresentar os resultados estatísticos referentes a um modelo de regressão é através da tabela de Análise de Variância (ANOVA). A Tabela 9 mostra os Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão. O modelo Cúbico Especial foi escolhido por melhor se adaptar aos dados experimentais. Foi utilizada a nomenclatura estatística usual (soma dos quadrados devido à regressão, graus de liberdade, teste-F e valor p, coeficiente de múltipla determinação e coeficiente de determinação ajustado). O nível de significância adotado para todas as propriedades foi de 5,0%, conferindo um intervalo de confiança de 95,0%.

Tabela 9 - Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão

<b>Modelo</b>	<b>SSR</b>	<b>gl</b>	<b>Ms</b>	<b>F</b>	<b>Valor P</b>
Linear	245788	2	12289	17,25	0,001969
Quadrático	26670	5	5340	7,46	0,037161
Cúbico Especial	26802	3	447	4,85	0,111415

\* SSR - soma dos quadrados devido à regressão; gl - graus de liberdade; F - Teste Fisher-Snedecor; P - Nível de significância;

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 pseudocomponentes, de acordo com o modelo Cúbico Especial.

Os polinômios mostrados nas Equação 12 a 15 geraram os gráficos de superfície de resposta dos valores das temperaturas analisadas, Figura 32 a Figura 35.

$$\begin{aligned} \text{Temperatura de Cristalização} = & 1002.\text{Cinza} + 897.\text{Na}_2\text{O} \\ & + 1077.\text{Li}_2\text{O} + 15.\text{Cinza}.\text{Na}_2\text{O} - 115.\text{Cinza}.\text{Li}_2\text{O} - 143.\text{Na}_2\text{O}.\text{Li}_2\text{O} - \\ & 340.\text{Cinza}.\text{Na}_2\text{O}.\text{Li}_2\text{O} \end{aligned} \quad (12)$$

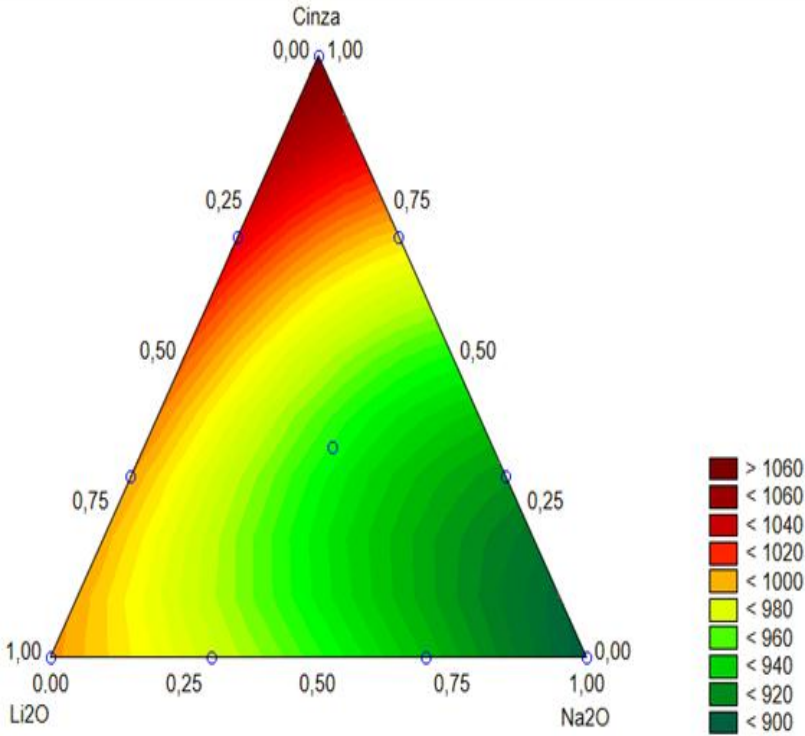


Figura 32 - Superfície de resposta para a temperatura de cristalização obtida através do modelo Cúbico Especial

A superfície de resposta tridimensional, Equação 13 para a propriedade de temperatura de amolecimento, está apresentada na Figura 33

$$\begin{aligned} \text{Temperatura de Amolecimento} = & 1005.\text{Cinza} + 899.\text{Na}_2\text{O} \\ & + 1081.\text{Li}_2\text{O} + 17.\text{Cinza}.\text{Na}_2\text{O} - 117.\text{Cinza}.\text{Li}_2\text{O} - 131.\text{Na}_2\text{O}.\text{Li}_2\text{O} - \quad (13) \\ & 380.\text{Cinza}.\text{Na}_2\text{O}.\text{Li}_2\text{O} \end{aligned}$$



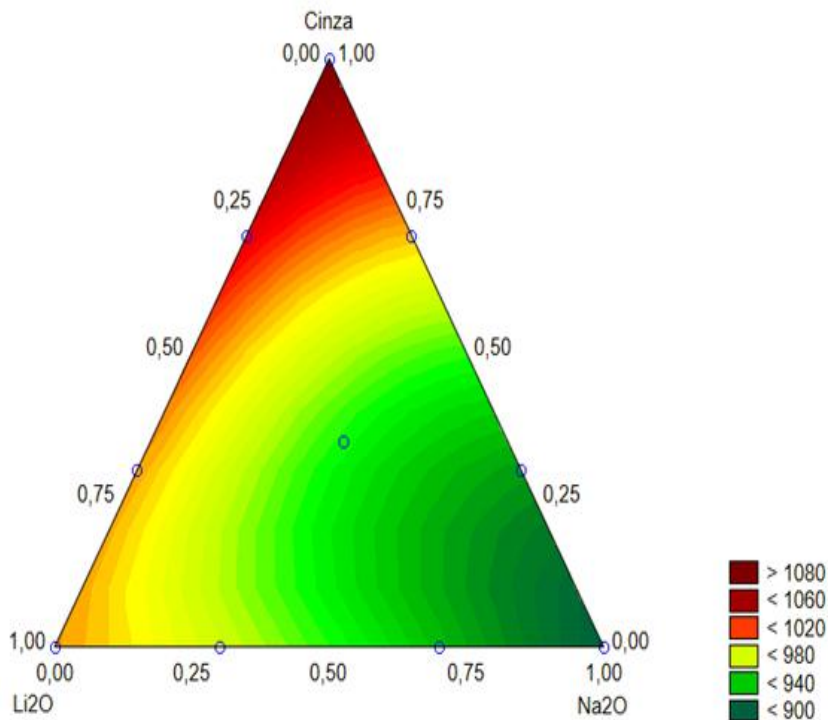


Figura 33 - Superfície de resposta para a temperatura de amolecimento obtida através do modelo Cúbico Especial

A Equação 14, e a Figura 34 apresentam o polinômio e o gráfico de superfície de resposta dos valores temperatura de meia esfera dos materiais.

$$\begin{aligned} \text{Temperatura de Meia esfera} = & 1016.\text{Cinza} + 975.\text{Na}_2\text{O} + 1088.\text{Li}_2\text{O} \\ & + 29.\text{Cinza}.\text{Na}_2\text{O} + 26.\text{Cinza}.\text{Li}_2\text{O} - 50.\text{Na}_2\text{O}.\text{Li}_2\text{O} - \\ & 983.\text{Cinza}.\text{Na}_2\text{O}.\text{Li}_2\text{O} \end{aligned} \quad (14)$$

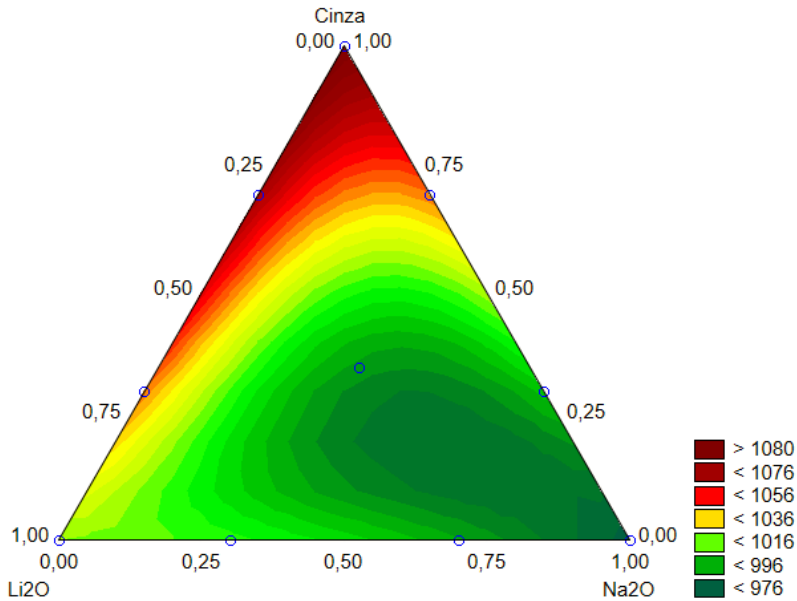


Figura 34 - Superfície de resposta para a temperatura de meia esfera obtida através do modelo Cúbico Especial

A Equação 15 e a Figura 35 apresentam o polinômio e o gráfico de superfície de resposta dos valores temperatura de fusão dos materiais vítreos.

$$\begin{aligned} \text{Temperatura de fusão} = & 1156.\text{Cinza} + 993.\text{Na}_2\text{O} + 1101.\text{Li}_2\text{O} - \\ & 267.\text{Cinza}.\text{Na}_2\text{O} - 224.\text{Cinza}.\text{Li}_2\text{O} - 71.\text{Na}_2\text{O}.\text{Li}_2\text{O} - \\ & 638.\text{Cinza}.\text{Na}_2\text{O}.\text{Li}_2\text{O} \end{aligned} \quad (15)$$

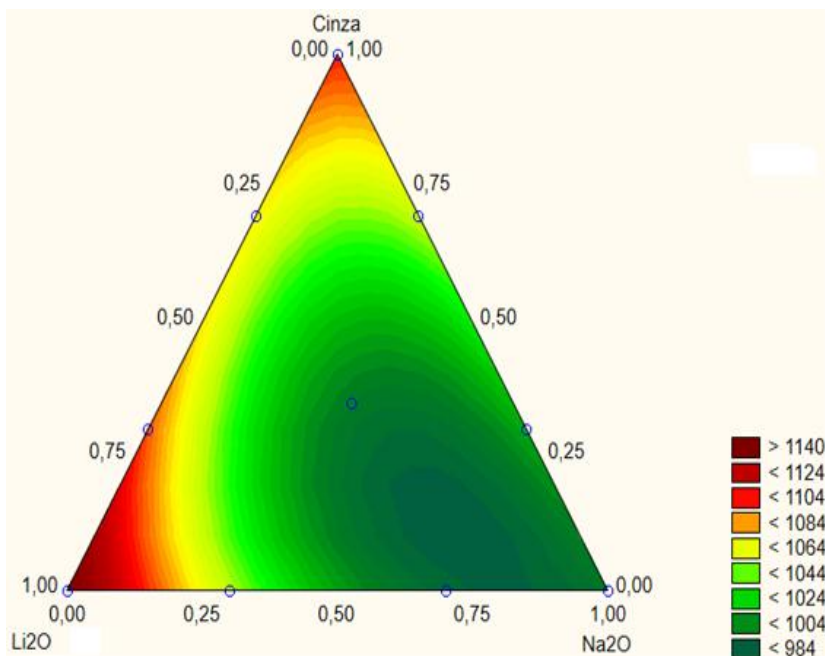


Figura 35 - Superfície de resposta para a temperatura de fusão obtida através do modelo Cúbico Especial

Verificando as quatro superfícies de resposta analisadas, Figura 32 a Figura 35, observa-se que as temperaturas dos fenômenos estudados diminui mais significativamente com o aumento do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  do que com o aumento do teor de  $\text{Li}_2\text{O}$ . E a melhor proporção da mistura de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Li}_2\text{O}$  dependerá do teor de Cinza que se deseje trabalhar.

#### 4.4. MODELAMENTO MATEMÁTICO DA EQUAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO DE VIDROS A PARTIR DE CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL

Além do estudo estatístico para a determinação da melhor proporção cinza + fundentes ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Li}_2\text{O}$ ) que permita a obtenção de uma formulação com o maior teor de cinza pesada possível, com o mínimo de fundente, que possa ser fundida a uma menor temperatura, temperatura comercial, que deve ser menor do que  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  foi desenvolvido um modelo matemático que prediga a temperatura de

fusão em relação ao percentual de cinza + fundentes sem a necessidade de serem efetuadas análises térmicas.

A primeira análise feita é a comparação entre as temperaturas sem e com os fundentes, denominados  $x_{(t)}$  e  $y_{(t)}$  respectivamente. O conceito é verificar a existência de dependência ou não entre as funções. Aparentemente é óbvio que ao excluir o fundente as temperaturas analisadas mudam, caracterizando uma dependência entre as duas funções. A representação dos dados em relação aos fundentes  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Li}_2\text{O}$  está explícita na Tabela 14.

Tabela 10 - Representação dos dados em relação ao aditivo de Na<sub>2</sub>O e Li<sub>2</sub>O

Vidro	Cinza %	Na <sub>2</sub> O %	Li <sub>2</sub> O %	T1 Transição (°C)	T2 Amolecimento (°C)	T3 Meia Esfera (°C)	T4 Fusão (°C)
V10	83,34	8,33	8,33	939	954	990	996
V1	90,00	5,00	5,00	996	999	1023	1026
V2	80,00	15,00	5,00	915	918	972	990
V3	80,00	5,00	15,00	1065	1068	1083	1090
V4	83,33	11,67	5,00	567	915	990	996
V5	83,33	5,00	11,67	1035	1038	1092	1095
V9	80,00	11,67	8,33	894	897	1005	1008
V6	80,00	8,33	11,67	1020	1028	1036	1056
V7	86,67	8,33	5,00	993	996	1012	1041
V8	86,67	5,00	8,33	978	999	1015	1068

Com os valores da Tabela 14 foi construído o gráfico da Figura 36 para mostrar o perfil da curva de temperaturas em relação aos fenômenos físicos: Cristalização, Amolecimento, Meia Esfera e Fusão para a massa vítrea com menor teor de lítio ( $V_3$ ) e com maior teor de lítio ( $V_2$ ).

Com os valores da Tabela 14 foi construído o gráfico da Figura 36 para mostrar o perfil da curva de temperaturas em relação aos fenômenos físicos: Cristalização, Amolecimento, Meia Esfera e Fusão para a massa vítrea com menor teor de lítio ( $V_3$ ) e com maior teor de lítio ( $V_2$ ).

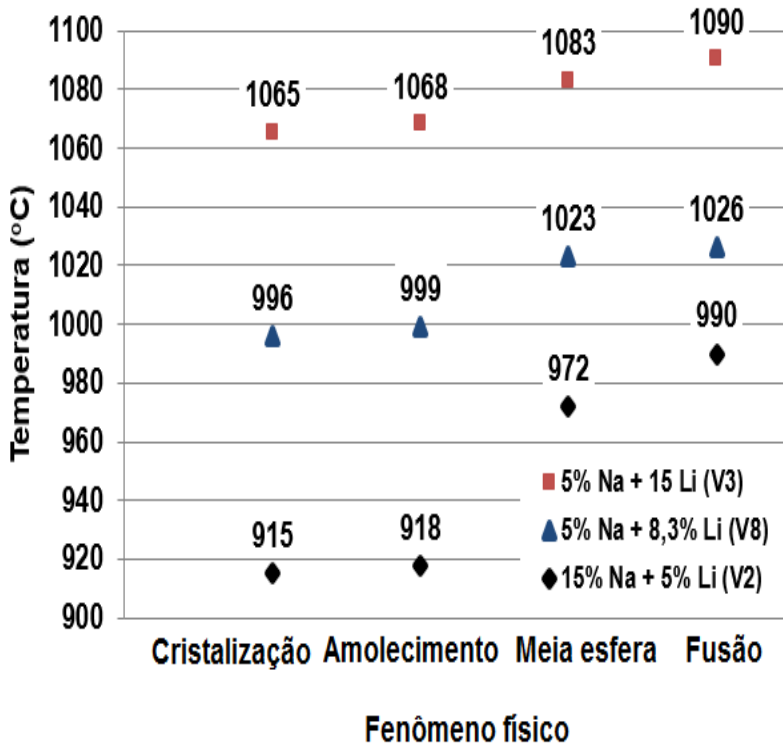


Figura 36 - Temperaturas de Cristalização, de Amolecimento, de Meia Esfera e de Fusão para a massa vítrea com menor teor de  $Li_2O$  ( $V_3$ ) e com maior teor de  $Li_2O$  ( $V_2$ )

Comparando-se as curvas  $V_3$  (5% Na + 15% Li) com a  $V_8$  (5% Na + 8,3% Li), percebe-se que o incremento do  $Li_2O$  diminui as temperaturas dos fenômenos físicos medidos não apresentando o mesmo perfil, inclinação da curva, mas mantém uma tendência parecida, ou seja, o comportamento da amostra permanece constante indiferente ao teor de lítio. Porém quando compara-se as curvas  $V_3$  ou  $V_8$  com a  $V_2$  (15% Na + 5% Li), a transição entre a temperatura de amolecimento e a temperatura de meia esfera são bastante diferentes já que o sódio é mais efetivo como fundente para a cinza pesada de carvão mineral.

Para que uma função tenha uma boa correlação linear não seria na forma  $ax+b$ , ou seja, o incremento do  $Li_2O$  faz com que as temperaturas relacionadas aos fenômenos físicos estudados apresentem um comportamento linear ou exponencial, como apresentado na correlação do gráfico mostrado na Figura 37.

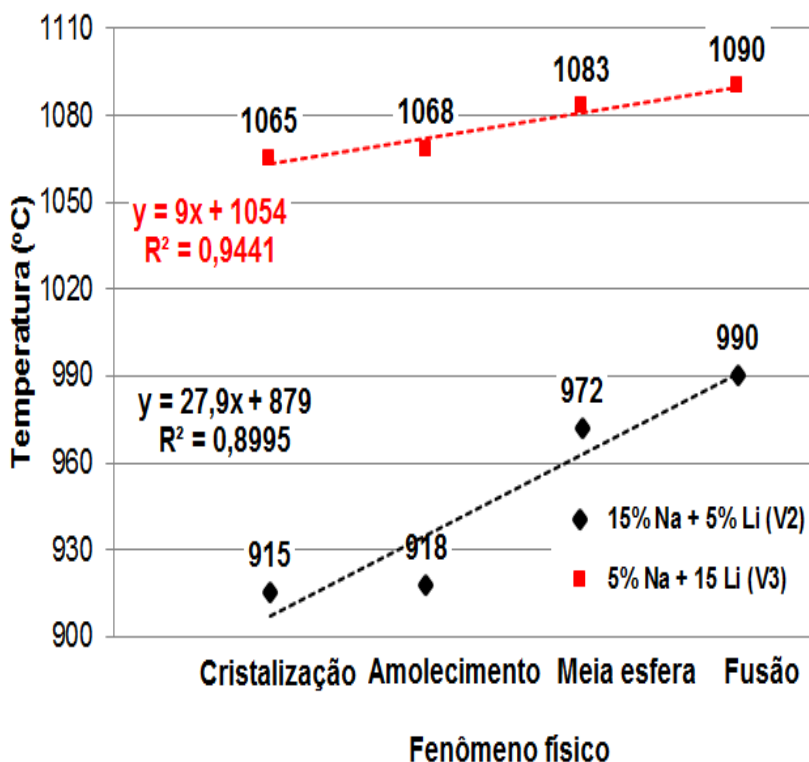


Figura 37 - Linha de tendência da correlação linear

Um modelo exponencial matemático tende sempre ao infinito, o que não é aplicável em casos reais onde existe uma tendência de estabilização. Sendo assim foi utilizado um assintótico, onde o parâmetro mais importante é o valor da assíntota ou da variável independente, que é denominado valor de equilíbrio ou de estabilidade. Para conhecer o valor de equilíbrio ou valor limite da tendência de  $y$  quando  $x$  cresce, utiliza-se um modelo exponencial assintótico, Equação 16.

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} y = \lim_{x \rightarrow +\infty} (y^* - ae^{bx}) = y^* \quad (16)$$

Calcula-se então o valor de equilíbrio utilizando o Método For-Walford (SOUSA, 2010; BASSANEZI, 2010). Com isto considera-se  $\{(x, y)\}, i = 1, 2, 3, \dots, n$ , e com a informação sobre a sequência  $y_i = f(x_i)$  que é relativa ao seu crescimento assintótico, isto é, sabe-se que  $\{y_i\}$  é convergente quando  $x_i$  cresce. Então deve-se determinar  $y^*$  de modo que  $y^* = \lim_{x_i \rightarrow \infty} y_i$ , resumidamente pode-se dizer que  $y^*$  é o valor limite da sequência  $\{y_i\}$  quando (Equação 17):

$$\begin{cases} y_{i+1} = y_i + y^* \\ y_{i+1} = g(y_i) \end{cases} \leftrightarrow g(y_i) = y_i \text{ é um ponto fixo de } g \quad (17)$$

Porém este cálculo somente é possível quando a quantidade de dados é maior do que um caso. Desta forma define-se o valor da assíntota como sendo o limite máximo da temperatura como mostrado na Figura 36 (próximo a 990 °C

Considera-se então que a adição de lítio ou sódio tende a estabilizar de maneira proporcional a temperatura e deve-se então estimar o valor de equilíbrio por outros métodos. Observando o gráfico da Figura 36, observa-se que pode haver uma diminuição da taxa de crescimento exponencial entre a temperatura de amolecimento e a temperatura de meia esfera, Figura 37, o que sugere uma mudança de concavidade da curva (ponto de inflexão) tornando a curva similar à uma curva logística. Partindo-se desta observação foi escolhido a equação da curva logística (PORTAL ACTION, 2014; BASSANEZI), Equação 18, como modelo para este estudo.

$$y(t) = \frac{y^*}{1 + a \cdot e^{-bt}} \quad (18)$$



Conhecendo o valor de  $y^*$  (valor de equilíbrio, assíntota) pode-se construir um gráfico auxiliar, isolando na Equação 18 que é o modelo logístico, as variáveis cujos valores já são conhecidos de  $y^*$  e  $y(t)$ , obtém-se a Equação 19. Com ela é possível obter o gráfico explícito na Figura 38 de onde pode-se retirar os índices  $a = 0,1706$  e  $b = -1,463$  para serem utilizados na obtenção do modelo logístico para os eventos estudados neste trabalho Figura 39.

$$y(t) = \frac{y^*}{1+a.e^{-bt}} \quad \therefore \text{logo, } a.e^{-bt} = \frac{y^*}{y(t)} - 1 \quad (19)$$

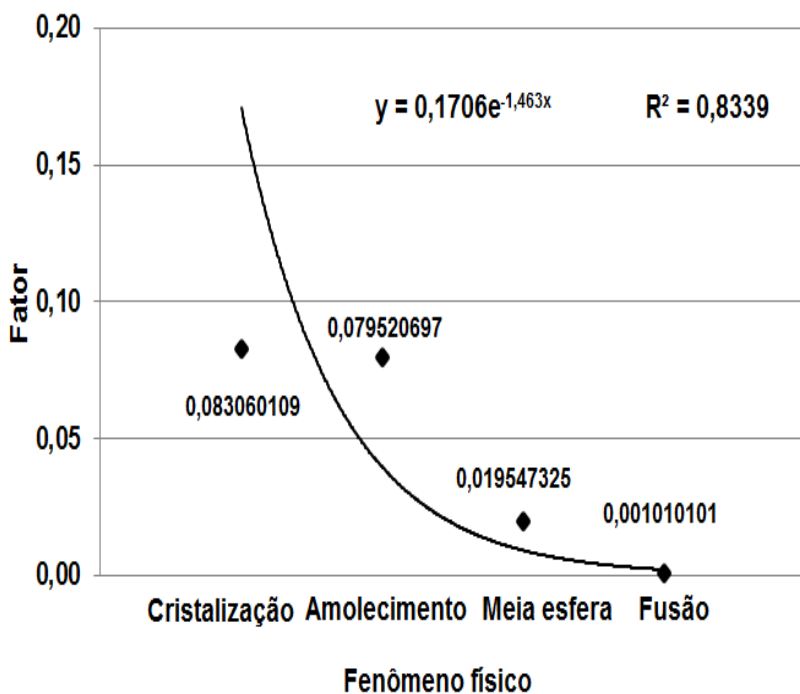


Figura 38 - Curva para a obtenção dos índices "a" e "b" utilizados para o cálculo do ponto de fusão

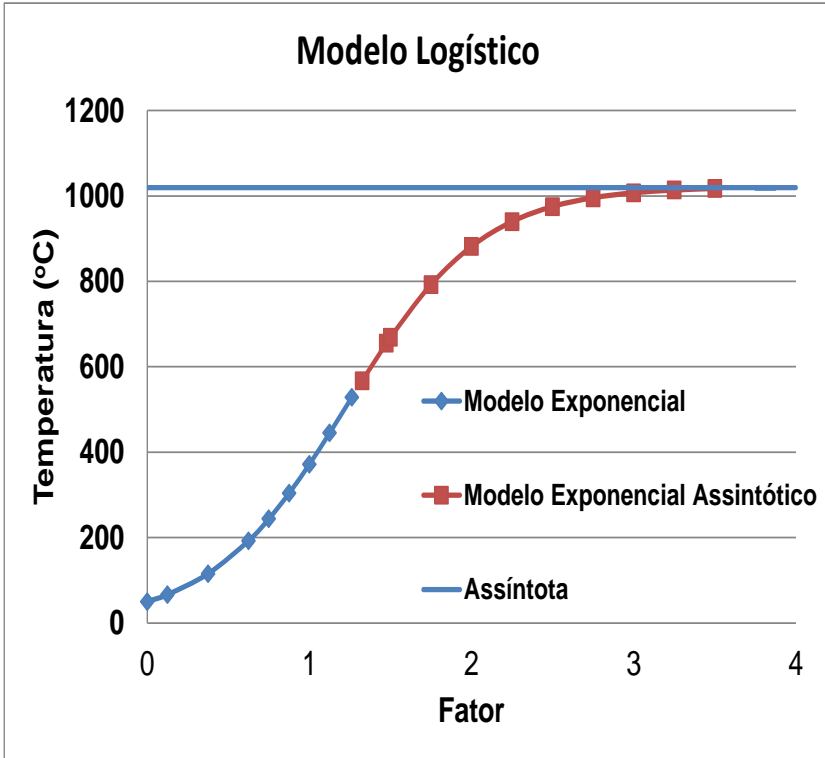


Figura 39 - Curva da temperatura de fusão para a cinza pesada de carvão mineral

Com isto observa-se que ao se aquecer qualquer uma das formulações estudadas, ela passará pelos fenômenos físicos de cristalização, amolecimento, formação da meia esfera e fusão, a curva de aquecimento formada obedece ao modelo logístico, e a inclinação da fase exponencial será dependente do percentual de  $\text{Li}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{O}$  inseridos no sistema.

#### 4.5. Obtenção e Caracterização dos Vitrocerâmicos

A técnica de difratometria de raios X foi empregada neste momento com o objetivo de identificar e quantificar as fases mineralógicas formadas com a cristalização dos vidros transformando-os em vitrocerâmicos.

### 4.5.1 Fases Vitrocerâmicas Obtidas

A Figura 40 apresenta os difratogramas de raios X das fases obtidas nos vitrocerâmicos VC<sub>1</sub> a VC<sub>10</sub>. As fases cristalinas identificadas nos materiais foram a Eucryptita (JCPDS 01-073-0254 45-466) em azul, e a Nefelina (JCPDS 01-072-7391) em vermelho.

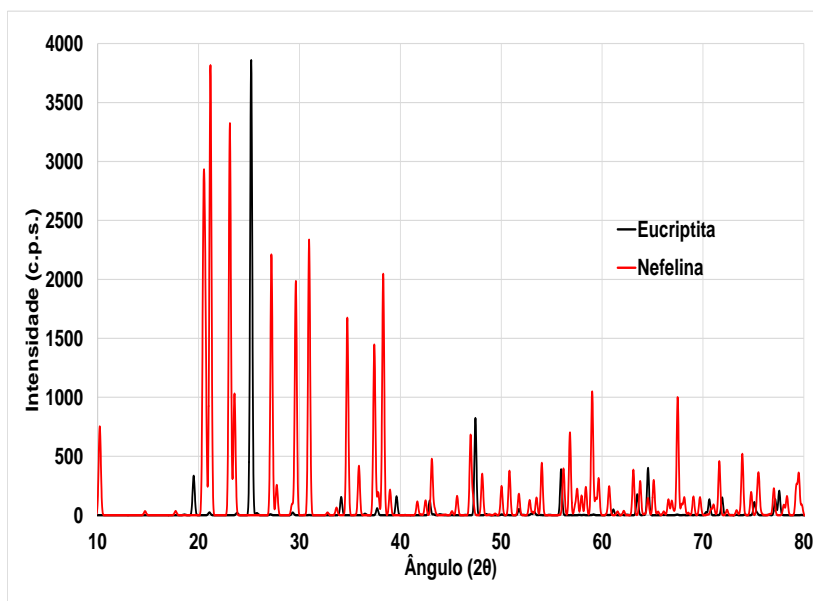


Figura 40 - Fases cristalinas encontradas nos vitrocerâmicos obtidos

Os dados físicos das fases minerais foram retirados dos bancos de dados da FIZ KARLSRUHE ICSD (Karlsruhe database), Webmineral (Mineralogy Database), Mindat (The mineral and locality database) e da RRUFF™ Project (RRUFF Project website). A seguir descreve-se os dados cristalográficos teóricos de cada fase presente nos materiais.

#### 4.5.1.1 Eucryptita, LiAlSi<sub>4</sub>

A eucryptita, Anexo I, é um aluminossilicato rico em lítio (VERDUCH, 1970) e é um derivado do espudomênio, previsto no diagrama ternário Si-Al-Li, Figura 27. Seu nome vem do grego em referência à sua ocorrência em intercrescimentos com a albita. Pertence

ao sistema trigonal e possui dureza próxima de 6,5 Mohs e densidade de  $2,67 \text{ g/cm}^3$ .

Apresenta elevada condução iônica predominantemente eletrônica e pode ser polarizada (OLGUÍN, *at al.*, 1999). A eucriptita apresenta expansão térmica negativa, devido a essa singularidade é utilizada na fabricação de materiais com um coeficiente de expansão térmica (CTE) próximo de zero (ROY, 1950; GARCÍA-MORENO, 2012; SZYMOCHA, 2003 e BRACKBILL, 1951). Pode apresentar luminescência se termicamente ativada (FLOREZ, 2006) e ser utilizada para a obtenção de compósitos (WANG, 2002);

Sua ocorrência típica é em pegmatitos ricos em lítio em associação com albita, espodumênio, petalita, amblygonita, lepidolita e quartzo. A fase cristalina encontrada nos materiais está catalogada como ICSD 22012 e JCPDS 01-073-0254 45-466.

Sua composição química típica está apresentada na Tabela 11 e a Figura 41 mostra a estrutura espacial da eucriptita.

Tabela 11 - Composição química típica da eucriptita

Composto	Percentual
$\text{SiO}_2$	49,32 a 47,97
$\text{Al}_2\text{O}_3$	40,43 a 40,28
$\text{Li}_2\text{O}$	9,72 a 11,45
$\text{Na}_2\text{O}$	0,24 a 0,26
$\text{K}_2\text{O}$	0,01 a 0

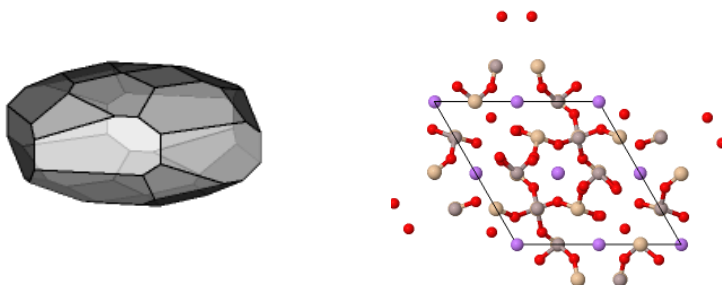


Figura 41 - Estrutura espacial da eucriptita

A Tabela 12 apresenta os dados cristalográficos teóricos da fase da eucriptita presente nos materiais vitrocerâmicos

Tabela 12 - Estrutura espacial da fase Eucryptita,  $\text{LiAlSiO}_4$  (FIZ KARLSRUHE ICSD, 2014)

Sistema Cristalino	hexagonal
Grupo Espacial	P 64 2 2(181)
Parâmetros de Rede (Å)	a = b = 5,17, c = 6,295 $\alpha = \beta = \gamma = 90$
Posições Atômicas	Li 1 (3a), x = 0,0000, y = 0,0000, z = 0,0000
	Li 2 (3d), x = 0,5000, y = 0,0000, z = 0,5000
	Li 3 (6f), x = 0,5000, y = 0,0000, z = 0,1760
	Al 1 (6g), x = 0,2530, y = 0,0000, z = 0,0000
	Al 2 (6i), x = 0,2503, y = 0,5006, z = 0,0060
	Si 1 (6h), x = 0,2502, y = 0,0000, z = 0,5000
	Si 2 (6j), x = 0,2474, y = 0,4948, z = 0,5000
	O 1 (12k), x = 0,0870, y = 0,0000, z = 0,2546
	O 1 (12k), x = 0,3965, y = 0,0000, z = 0,0986
O 1 (12k), x = 0,2502, y = 0,0000, z = 0,0918	
O 1 (12k), x = 0,2502, y = 0,0000, z = 0,2503	
Fatores Térmicos Isotrópicos ( $B_o$ )	(Li 1) 3,2000
	(Li 2) 2,7000
	(Li 3) 2,3000
	(Al 1) 0,6000
	(Al 2) 0,7800
	(Si 1) 0,5400
	(Si 2) 0,7300
	(O 1) 1,2400
(O 2) 1,0400	
(O 3) 2,5800	
(O 4) 1,3600	
Número atômico de oxidação	$\text{Al}^{+3}$ , $\text{Li}^{+1}$ , $\text{O}^{-2}$ , $\text{Si}^{+4}$

4.5.1.2 Nefelina,  $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ 

A Nefelina, Anexo II, é um membro do grupo de minerais feldspatóides, previsto no diagrama ternário Si-Al-Na, Figura 29. Pertence ao sistema Hexagonal e possui dureza próxima de 5,5 a 6 Mohs e densidade de  $2,64 \text{ g/cm}^3$ .

Os minerais associados incluem calcita, feldspatos, albita, apatita, biotita, hornblenda, cancrinita, sodalita e outros feldspatóides.

A demanda por nefelina sienito é impulsionada pela indústria vidreira de embalagem e vidro plano. É amplamente utilizada para a

obtenção de vidros automotivos, de sanitários (HARBEN, 1999) e de porcelanatos (VOLKMANN, 2004).

A composição química média é de  $\text{Na}_2\text{O}$  (21,8%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (35,9%),  $\text{SiO}_2$  (42,3%) (UNESP, 2014)

A fase cristalina encontrada nos materiais está catalogada como ICSD 97294 e JCPDS 01-072-7391.

Sua composição química típica é detalhada na Tabela 13, enquanto a Figura 42 mostra a sua estrutura espacial e a Figura 43 destaca a formação cristalina da nefelina.

Tabela 13 - Composição química típica da nefelina (WEBMINERAL, 2014)

Composto	Percentual
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,47 a 34,90
$\text{K}_2\text{O}$	6,69 a 8,06
$\text{Na}_2\text{O}$	11,80 a 15,91
$\text{SiO}_2$	19,23 a 41,13

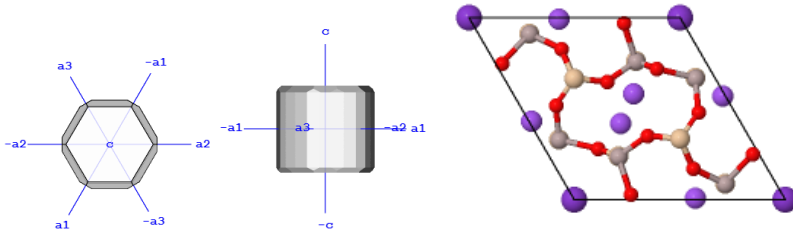


Figura 42 - Estrutura espacial da nefelina

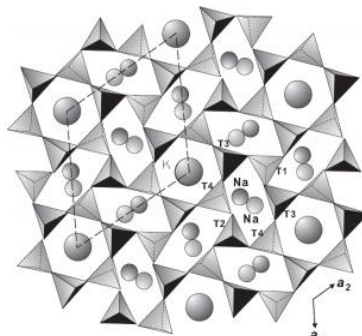


Figura 43 - Imagem da formação cristalina da nefelina (MIGUEL, 2010)

A Tabela 14 apresenta os dados cristalográficos teóricos da fase nefelina presente nos materiais vitrocerâmicos.

Tabela 14 - Principais parâmetros cristalográficos da fase nefelina  
(FIZ KARLSRUHE ICSD)

Sistema Cristalino	hexagonal
Grupo Espacial	P 63(173)
Parâmetros de Rede (Å)	a = b = 9,9979, c = 8,3852 $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$
Posições Atômicas	K (2a), x = 0,0000, y = 0,0000, z = 0,0117
	Na (6C), x = 0,0018, y = 0,4457, z = 0,0179
	Ca (6c), x = 0,0018, y = 0,4457, z = 0,0179
	Al (2b), x = 0,3333, y = 0,6667, z = 0,7110
	Fe 1 (2b), x = 0,3333, y = 0,6667, z = 0,7110
	Fe 2 (6c), x = 0,2398, y = 0,3327, z = 0,2056
	Si 1 (2b), x = 0,3333, y = 0,6667, z = 0,7110
	Si 2 (2b), x = 0,3333, y = 0,6667, z = 0,3223
	Si 3 (6c), x = 0,3340, y = 0,0935, z = 0,3322
	Si 4 (6c), x = 0,2398, y = 0,3327, z = 0,2056
	Al (6c), x = 0,2398, y = 0,3327, z = 0,2056
	O 1 (8b), x = 0,6302, y = 0,2979, z = 0,0099
	O 2 (8b), x = 0,2898, y = 0,3158, z = 0,0111
O 3 (8b), x = 0,3507, y = 0,5242, z = 0,2616	
O 4 (8b), x = 0,5102, y = 0,1614, z = 0,2757	
O 5 (8b), x = 0,2858, y = 0,2258, z = 0,3341	
O 6 (8b), x = 0,0428, y = 0,2658, z = 0,2109	
Fatores Térmicos Isotrópicos ( $B_o$ )	(K) = 0,0217
	(O) = 0,0226
	(Al) = 0,0103
	(Fe 1) = 0,0103
	(Fe 2) = 0,0096
	(Si 1) = 0,0103
	(Si 2) = 0,0105
	(Si 3) = 0,0099
	(Si 4) = 0,0096
	(Al) = 0,0096
(O 1) = 0,0273	
(O 2) = 0,0217	
(O 3) = 0,0290	
(O 4) = 0,0251	

	(O 5) = 0,0146
	(O 6) = 0,0167
Número atômico de oxidação	$K^{1+}$ , $Na^{1+}$ , $Al^{3+}$ , $Li^{+1}$ , $O^{-2}$ , $Fe^{+3}$ , $Si^{+4}$

#### 4.6 REFINAMENTO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS POR MEIO DO MÉTODO DE RIETVELD

Após a obtenção dos vitrocerâmicos VC<sub>1</sub> a VC<sub>10</sub>, foram identificadas as fases cristalinas Eucryptita, (LiAlSiO<sub>4</sub> (JCPDS 01-073-0254 45-466)) e Nefelina, (KNa<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>16</sub> (JCPDS 01-072-739)) e os difratogramas do vitrocerâmico obtido após tratamento térmico do vidro de origem estão mostrados nas Figura 44 a Figura 53.

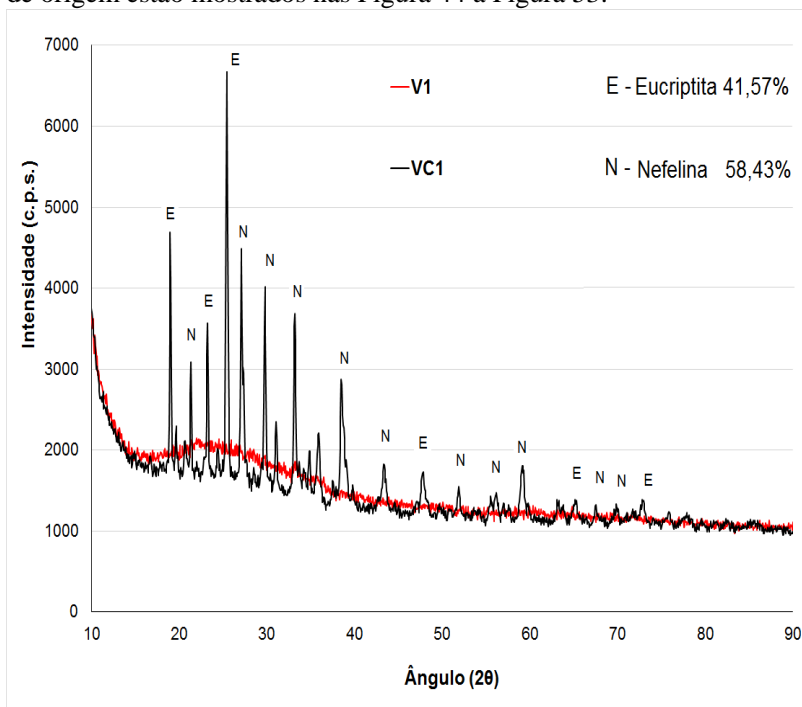


Figura 44 - Difratogramas do vidro V<sub>1</sub>, e do vitrocerâmico VC<sub>1</sub> obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina



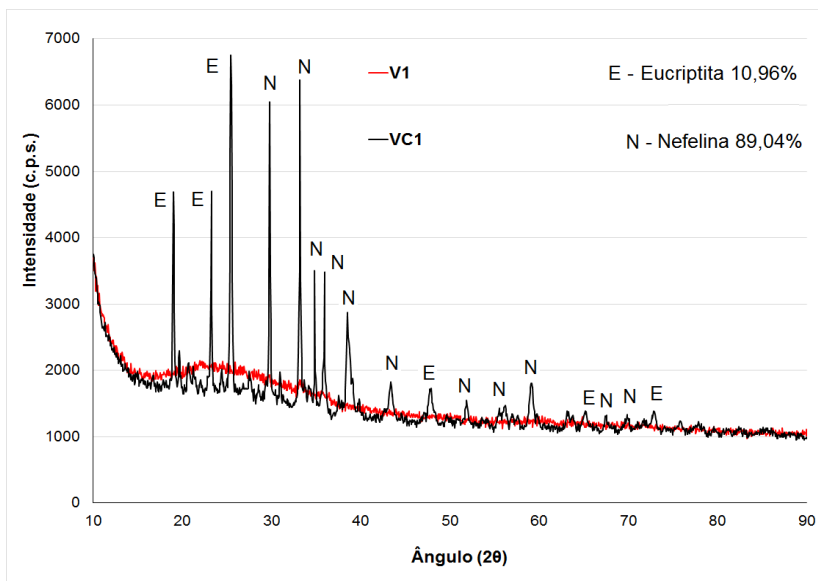


Figura 45 - Difratoogramas do vidro V<sub>2</sub>, e do vitrocerâmico VC<sub>2</sub> obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina

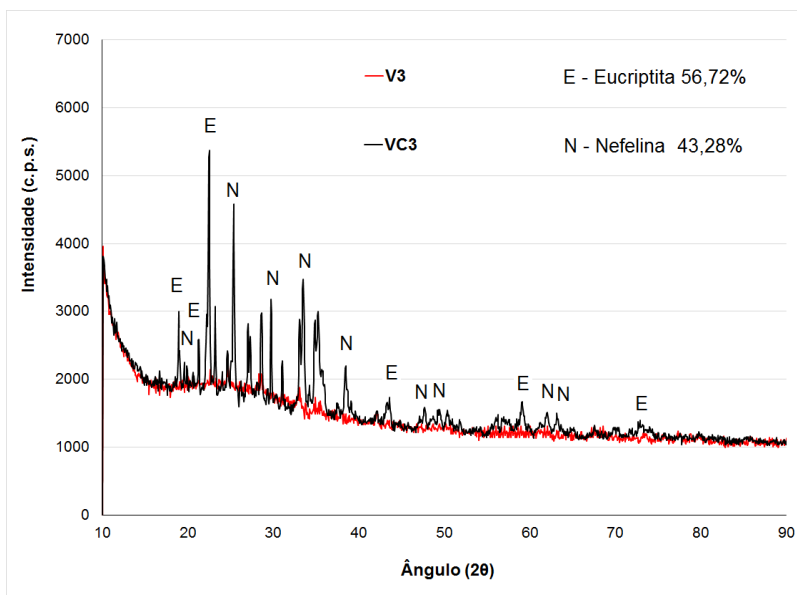


Figura 46 - Difratoogramas do vidro V<sub>3</sub>, e do vitrocerâmico VC<sub>3</sub> obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina

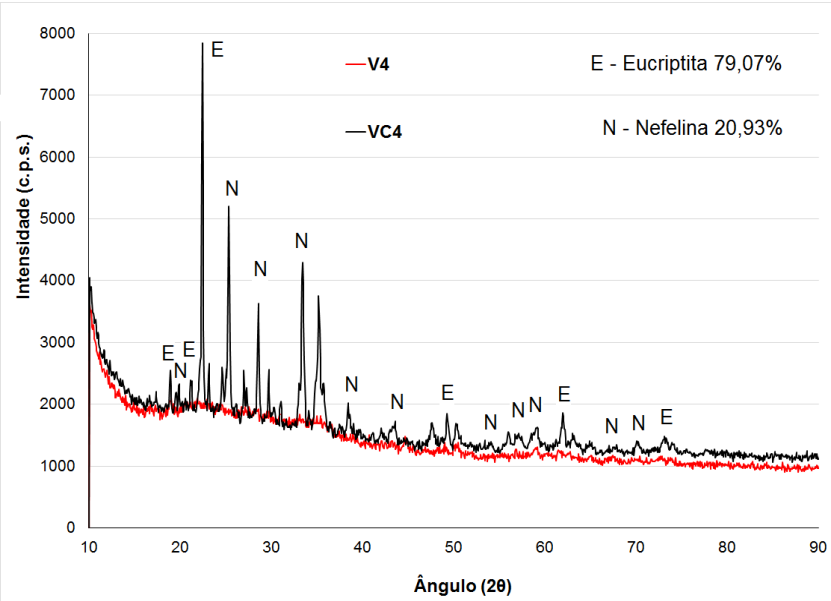


Figura 47 - Difratomogramas do vidro V<sub>4</sub>, e do vitrocerâmico VC<sub>4</sub> obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina

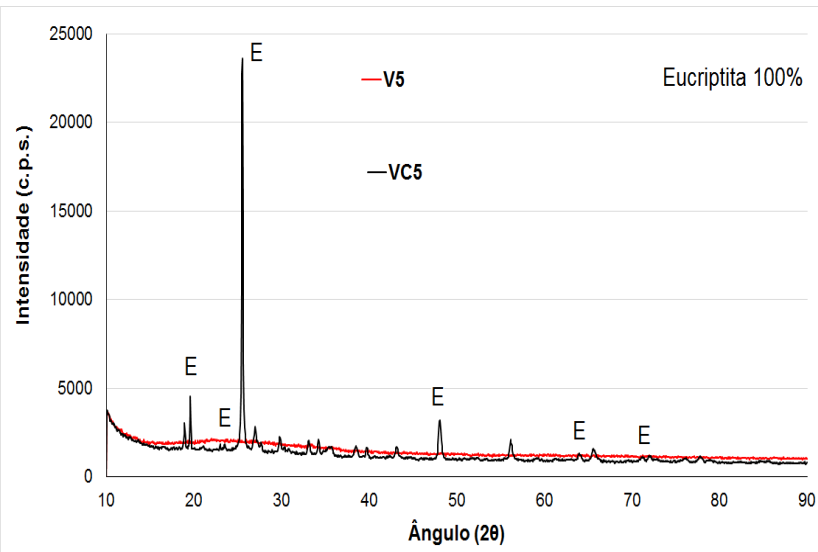


Figura 48 - Difratomogramas do vidro V<sub>5</sub>, e do vitrocerâmico VC<sub>5</sub> obtido após com a identificação da fase Eucryptita

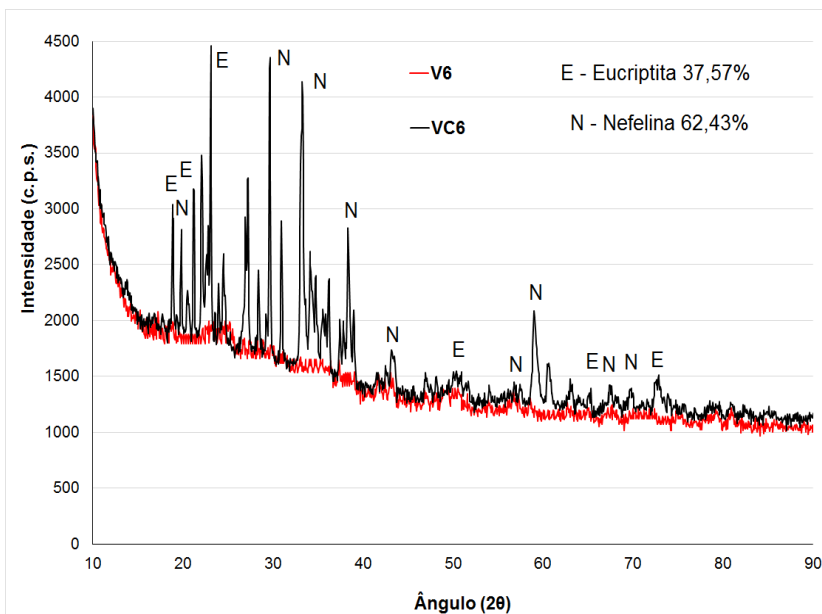


Figura 49 - Difratomogramas do vidro V<sub>6</sub>, e do vitrocerâmico VC<sub>6</sub> obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina

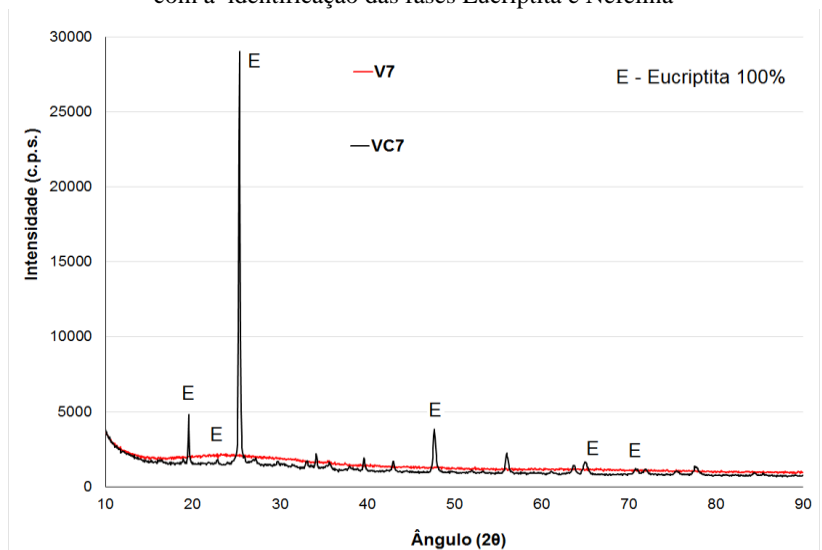


Figura 50 - Difratomogramas do vidro V<sub>7</sub>, e do vitrocerâmico VC<sub>7</sub> obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina

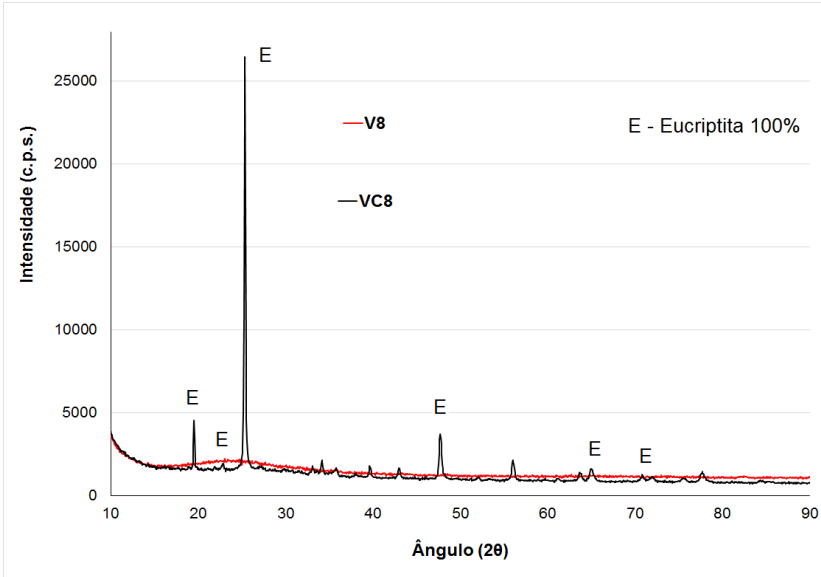


Figura 51 - Difratomogramas do vidro  $V_8$ , e do vitrocerâmico  $VC_8$  obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina

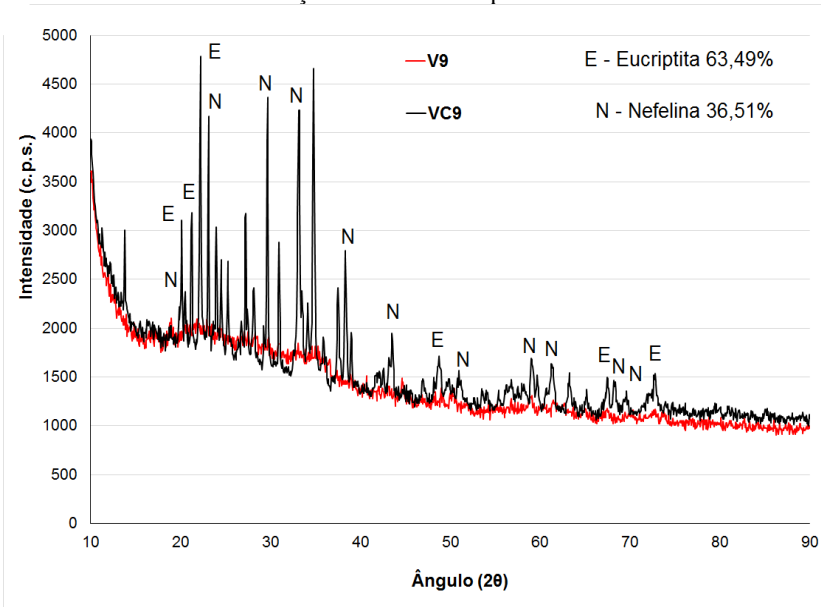


Figura 52 - Difratomogramas do vidro  $V_9$ , e do vitrocerâmico  $VC_9$  obtido após com a identificação das fases Eucryptita e Nefelina

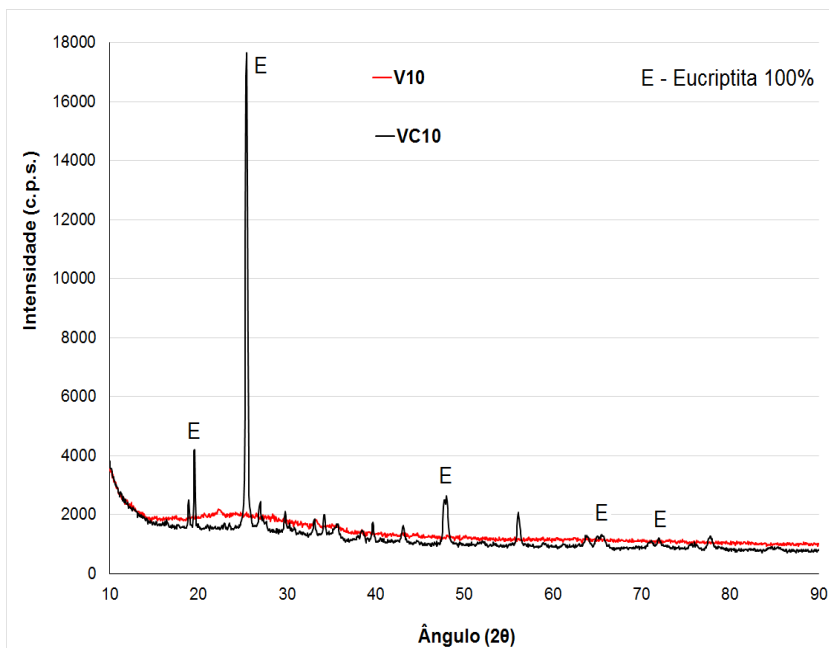


Figura 53 - Difratomogramas do vidro  $V_6$ , e do vitrocerâmico  $VC_6$  obtido após com a identificação da fase Eucryptita

As difrações de raios X foram refinadas pelo método de Rietvel para quantificar as fases presentes conforme explicitados nos difratogramas refinados que podem ser visualizados nas Figura 54 a Figura 63. Observa-se uma boa concordância entre os espectros. Os tripletes e dupletes ficaram bem definidos pelo modelo.

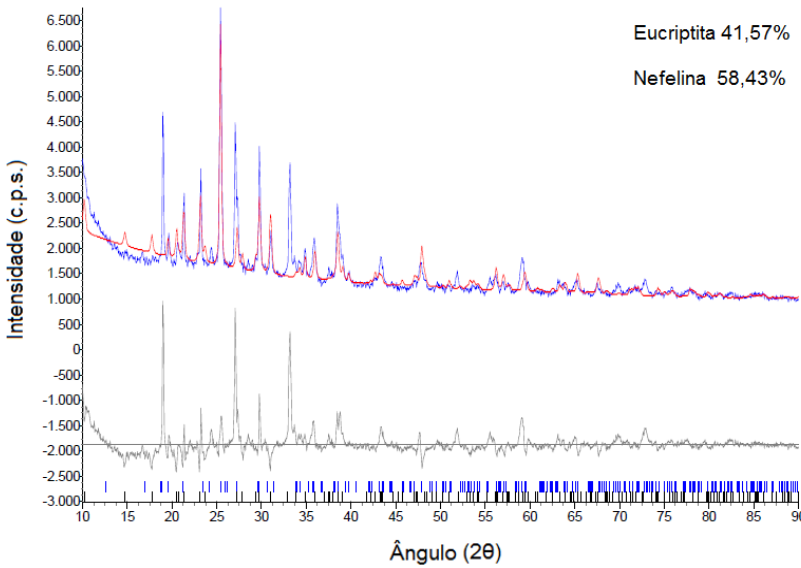


Figura 54 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC<sub>1</sub>

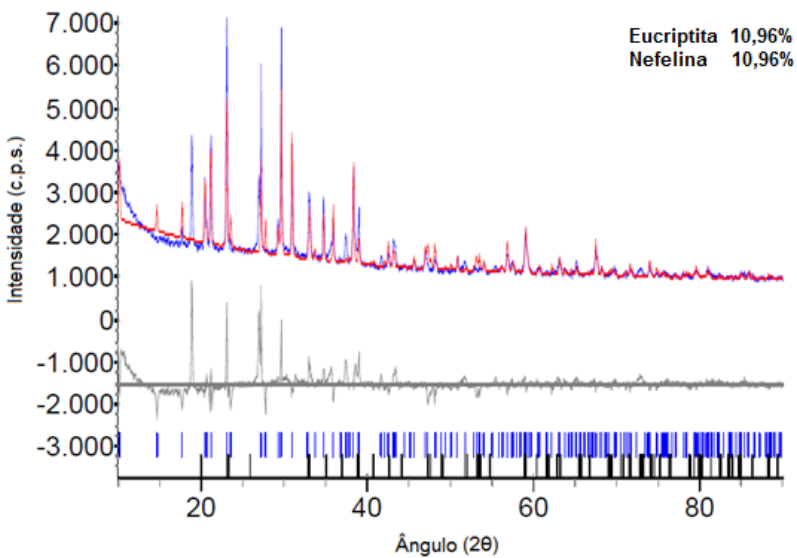


Figura 55 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC<sub>2</sub>

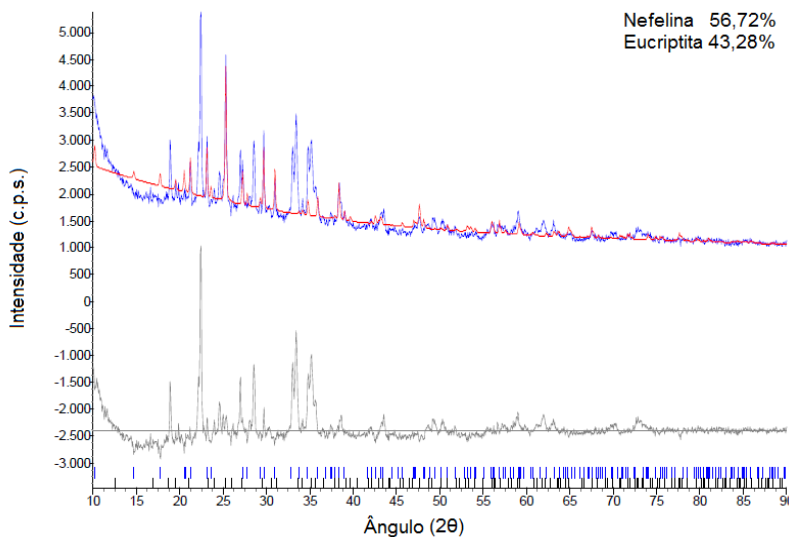


Figura 56 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC<sub>3</sub>

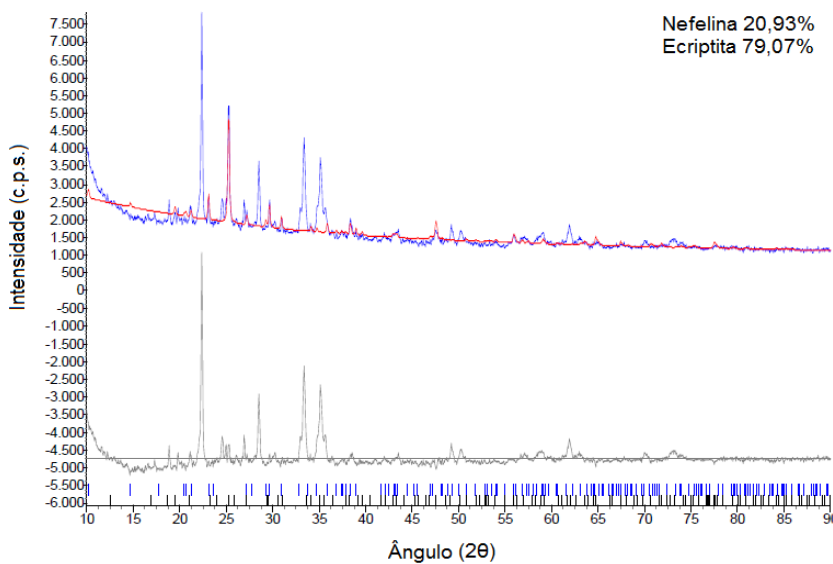


Figura 57 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC<sub>4</sub>

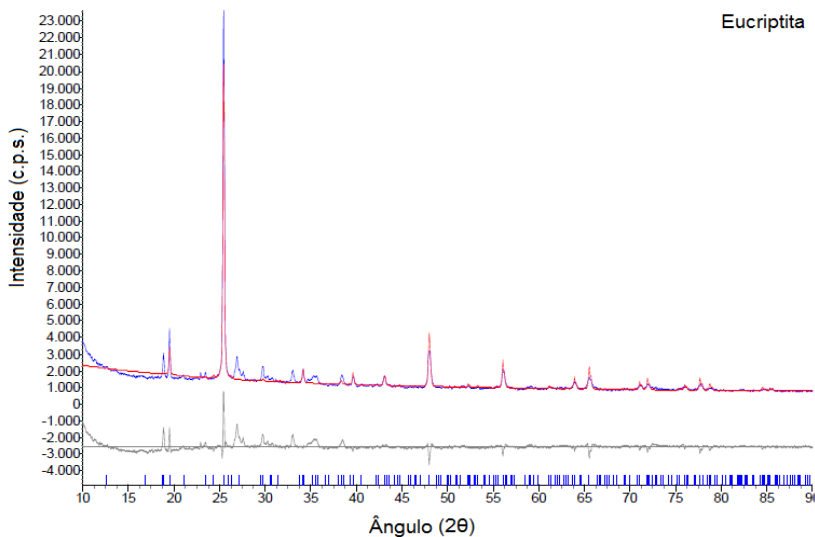


Figura 58 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC<sub>5</sub>

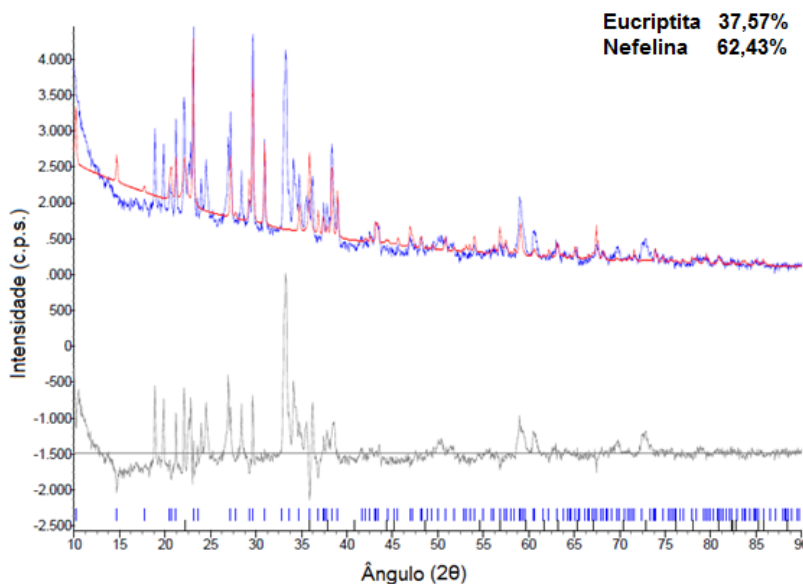


Figura 59 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC<sub>6</sub>



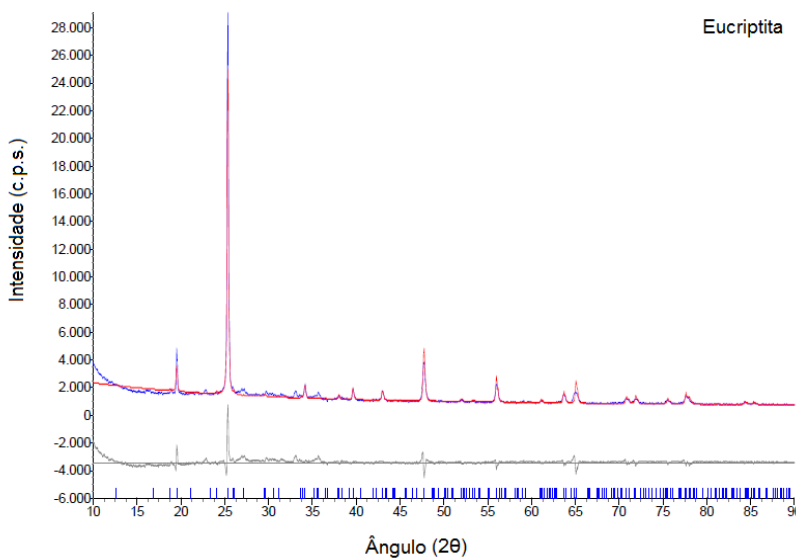


Figura 60 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC<sub>7</sub>

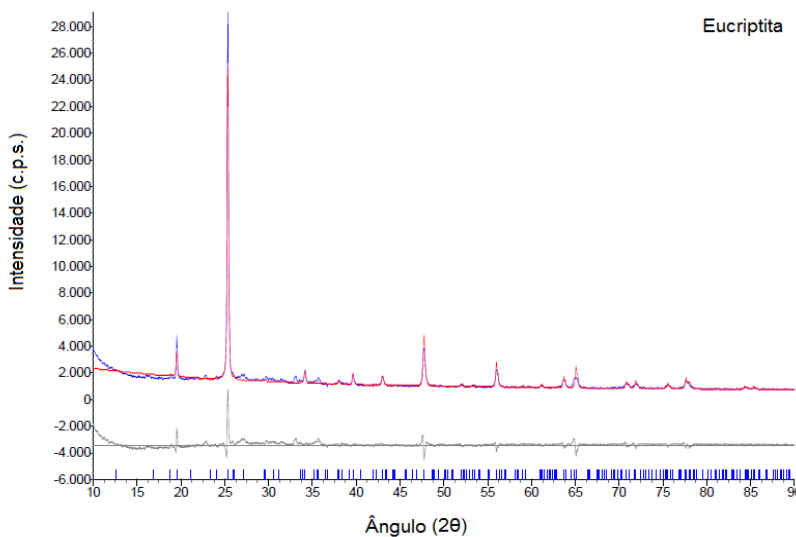


Figura 61 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitrocerâmico VC<sub>8</sub>

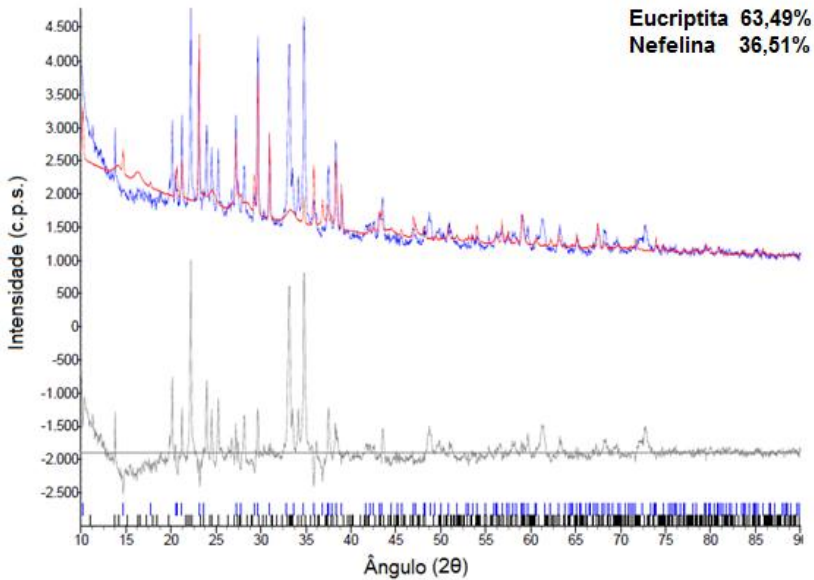


Figura 62 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitroceraico VC<sub>9</sub>

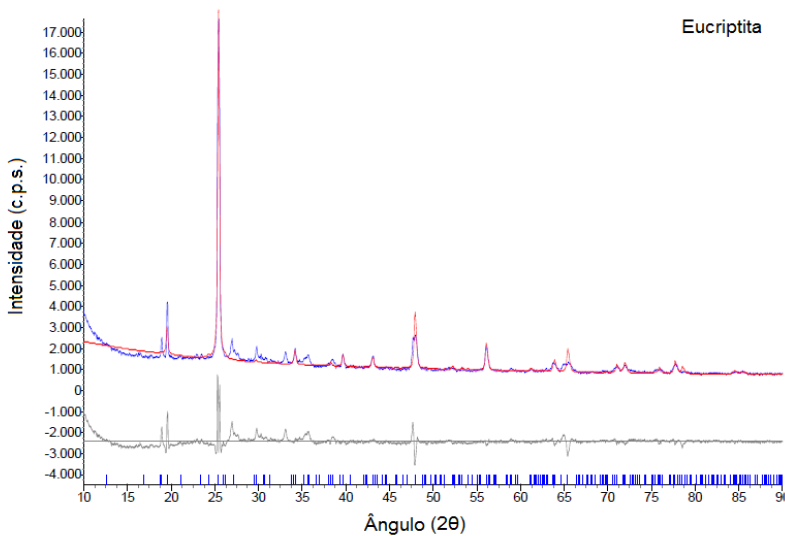


Figura 63 - Gráficos dos espectros experimental e simulado pelo método de Rietveld do vitroceraico VC<sub>10</sub>

Os índices **R** ou fatores de refinamento: **R<sub>exp</sub>** (Valor estatisticamente esperado para o  $R_{pw}$ ), **R<sub>wp</sub>** (Índice que indica se o refinamento está convergindo), **R<sub>p</sub>** (Índice que avalia a diferença percentual da intensidade calculada e da observada ponto a ponto) e **GOF** (*goodness of fit* que é o resíduo teórico mínimo esperado para o difratograma) encontrados estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores de R<sub>exp</sub>, R<sub>wp</sub>, R<sub>p</sub> e GOF

<b>Vitrocerâmico</b>	<b>R<sub>exp</sub>:</b>	<b>R<sub>wp</sub>:</b>	<b>R<sub>p</sub>:</b>	<b>GOF:</b>
<b>VC<sub>1</sub></b>	2,58	12,64	8,35	4,90
<b>VC<sub>2</sub></b>	2,61	10,99	7,26	4,21
<b>VC<sub>3</sub></b>	2,528	13,01	8,59	5,16
<b>VC<sub>4</sub></b>	2,47	13,96	8,59	5,65
<b>VC<sub>5</sub></b>	2,75	11,99	8,57	4,36
<b>VC<sub>6</sub></b>	2,49	11,87	8,16	4,76
<b>VC<sub>7</sub></b>	2,78	11,09	8,18	3,99
<b>VC<sub>8</sub></b>	2,76	10,84	7,95	3,93
<b>VC<sub>9</sub></b>	2,52	13,10	8,71	5,19
<b>VC<sub>10</sub></b>	2,76	12,28	8,91	4,45

O valor de R<sub>wp</sub> está dentro da faixa de valores típicos obtidos (10 a 20%) de acordo com a literatura (MCCUSKER *et al.*, 1999).

Os percentuais reais das fases cristalinas determinados por meio dos percentuais relativos obtidos pelo método de Rietveld estão apresentados na Tabela 21. Os vitrocerâmicos VC<sub>5</sub>, VC<sub>7</sub>, VC<sub>8</sub> e VC<sub>10</sub> apresentaram somente a fase eucryptita, enquanto as demais apresentaram conjuntamente as fases eucryptita e nefelina. O teor de eucryptita é maior para o maior teor de óxido de lítio.

Tabela 16 - Percentuais das fases cristalinas presentes nos materiais cerâmicos considerando as amostras 100% cristalinas.

Amostra	Composição química			Percentuais de Fases Cristalinas	
	Cinza (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Li <sub>2</sub> O (%)	Eucryptita LiAlSiO <sub>4</sub>	Nefelina (Na,K)AlSiO <sub>4</sub>
VT1	90	5	5	41,57	58,43
VT2	80	15	5	10,96	89,04
VT3	80	5	15	43,28	56,72
VT4	83	12	5	79,07	20,93
VT5	83	5	12	100,00	-
VT6	80	8	12	37,57	62,43
VT7	87	8	5	100,00	-
VT8	87	5	8	100,00	-
VT9	80	12	8	63,49	36,51
VT10	83	8	8	100,00	-

## CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Avaliar a viabilidade da utilização de cinza pesada de carvão mineral estudada nesta tese como matéria-prima alternativa às comerciais em materiais vitrocerâmicos forneceram informações que propiciaram as seguintes conclusões:

- A cinza pesada não é um material perigoso ao ser humano;
- A cinza pesada é classificada como material não inerte que pode ser utilizada como matéria-prima alternativa em processos produtivos;
- A cinza pesada de carvão constitui uma abundante fonte de matéria prima com elevados teores de  $\text{SiO}_2$  (50 a 60%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (20 a 30%) para o setor cerâmico em geral;
- A cinza pesada é constituída especialmente de duas fases cristalinas: o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e a mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Duas fases de Ferro estão presentes também na cinza pesada: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
- Os resultados obtidos abonam a utilização da cinza pesada pura ou agregada a outros materiais para a obtenção de vidros e vitrocerâmicos a partir do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Os vidros obtidos neste estudo apresentaram coloração preta, devido principalmente a presença do óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_2$ ) que se destaca como agente de fundamental contribuição para a concentração de cor.
- A inserção de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), e de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) reduz significativamente as temperaturas de cristalização, de amolecimento, de meia esfera e consequentemente de fusão do vidro obtido à base de cinza pesada, bem como a sua viscosidade.

- A viscosidade das massas vítreas começa a diminuir significativamente acima de 700 °C, e atingem a viscosidade de trabalho e a valores maiores que de 900 °C. As massas vítreas com maior teor de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) apresentam menor viscosidade do que as demais na mesma faixa de temperatura.
- Todas as massas vítreas obtidas neste estudo apresentaram temperaturas de fusão abaixo de 1200 °C, portanto são economicamente viáveis e podem se adaptar aos parâmetros de processo do setor vidreiro.
- O óxido de sódio mostrou-se um agente fundente mais eficiente do que o óxido de lítio, já que as amostras que continham maior teor de sódio fundiram-se a temperaturas menores.
- Os tratamentos térmicos aplicados para a obtenção dos materiais vitrocerâmicos foram adequados para a formação das fases cristalinas. As fases vitrocerâmicas majoritárias cristalizadas a partir das massas vítreas foram identificadas como nefelina  $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$  e Eucryptita,  $\text{LiAlSiO}_4$ ;
- Todas as massas vítreas, após o tratamento térmico cristalizaram mesmo sem a adição de agentes nucleantes devido aos percentuais dos óxidos de titânio (1,41%), ferro (4,61%) e cálcio (0,91%);
- As temperaturas de cristalização, amolecimento, meia esfera e de fusão obedecem o modelo matemático logístico. Com isto é possível produzir vidros ou vitrocerâmicos a partir do sistema utilizado neste estudo sem a necessidade de análises térmicas.

## **CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Caracterizar fisicamente os vitrocerâmicos obtidos a partir de cinza pesada através de ensaios de dureza, compressão e resistência ao impacto e a resistência ao desgaste do material vitrocerâmico;
- Caracterizar opticamente os vidros e os vitrocerâmicos obtidos a partir de cinza pesada;
- Investigar a utilização dos vitrocerâmicos obtidos, mais ricos em eucryptita para a obtenção de peças com expansão térmica negativa ou translúcidos;
- Efetuar investigações com a inclusão de titânio e cálcio para verificar se haverá uma melhora nas propriedades dos vitrocerâmicos obtidos;
- Efetuar uma produção em maior escala para produzir peças para estudo de suas propriedades mecânicas;
- Obtenção de uma chapa do material vitrocerâmico desenvolvido, visando a comparação de propriedades com o material comercial;
- Investigação mais profunda sobre a influência do percentual de óxido de ferro nos materiais vítreos;
- Investigar a cinética de nucleação e crescimento cristalino dos materiais desenvolvidos.





## CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

\_\_\_\_\_. **NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação.** Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 10006: Solubilização de Resíduos Sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 10007: Amostragem de Resíduos.** Rio de Janeiro, 2004.

ACerS-NIEST. **Fase equilibria diagrams.** Niest standard reference database31, American Ceramic Society ACerS e National Institute of Standards and Technology NIST, 2004.

*AKERMAN M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro, Centro técnico de Elaboração do Vidro, Saint Gobain, Brasil, 2000.*

ALUCCI, M. P. **Banco de dados sobre vidro.** Visitado em <http://www.usp.br/fau/deptecnologia/docs/bancovidros/> acessado em março de 2012.

ALVES, M. E., MASCARENHAS, Y P. e VAZ, C. P. **Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferrificada de latossolos.** In: Revista Brasileira de Ciências do Solo, v. 32, 2008.

ANEEL - Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Disponível em [http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro\\_atlas.pdf](http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf), 2009.

ANEEL - ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA NO BRASIL. **O processo de produção de energia elétrica a partir do carvão mineral.** [http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas\\_par3\\_cap9.pdf](http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf). Visitado em maio de 2013.

ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios x om o método de Rietveld aplicada a bauxitas de porto Trombetas/PA.** Dissertação apresentada

a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências, São Paulo, 2010.

**BABISK, M. P. Desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais.** Dissertação, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2009

**BERTOLINI, T. C. R. E FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CENEN/SP), cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world”, São Paulo, maio de 2011.

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

**BORMA, L. S. e outros. Utilização de cinza no contexto da reabilitação de áreas de mineração de carvão.** CT – 2003-025-00 Contribuição Técnica elaborada para o V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, Porto Alegre, maio 2003.

**BR 101 SUL - Gestão ambiental.** Disponível em <http://www.101sul.com.br/site/noticias.php?id=1338>. Notícia publicada em 10/11/2010. Visitado em janeiro de 2013

**BRACKBILL, C. E., MCKINSTRY, H. A., AND HUMMEL, F. A. Thermal expansion of some glasses in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .** J. Am. Ceram. Soc., 34, 107-109, 1951.

**BRASIL. Secretaria de Educação Fundamental. Parâmetros curriculares nacionais: matemática.** Secretaria de Educação Fundamental, Brasília: MEC/SEF, 1997.

**CADIOLI, L. P.; BAITELO, L.G. Materiais cerâmicos: um estudo sobre vitrocerâmico.** Revista de ciências exatas e tecnologia, Vol 4, 2009.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Editora LTC, 2011.

CALTABELOTI, F. P. **Estudo comparativo entre métodos de análise quantitativa de fases em clínquer Portland: métodos de Bougue, contagem modal e DRX-Rietveld**. Monografia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CASAGRANDE, M. C. **Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento**. Florianópolis/SC, 2002. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina.

CASAGRANDE, M. C., SARTOR, M. N., GOMES, V. DELLA, V. P., HOTZAA, D. OLIVEIRA, A. P. N. **Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico**. Cerâmica Industrial, 13 (1/2) Janeiro/Abril, 2008.

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, 2000, São Paulo.

CHIES, F., ZWONOK, O., SILVA, N. W. **Desenvolvimento de tijolos maciços a partir de cinzas pesadas e cal hidratada. II - Caracterização tecnológica**. In: II Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - Gerenciamento de Resíduos e Certificação Ambiental, 1998, Porto Alegre/RS.

CHIES, F.; SILVA, N. I. W. e ZWONOK, OLEG. **Coleção Abitare**. Coletânea Habitare, vol. 4, Utilização de Resíduos na Construção Habitacional, 2009. Disponível em <http://www.habitare.org.br/pdf/publicacoes/arquivos/131.pdf>. Visitado em dezembro de 2013

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução n.º 001/86**. (Documento Eletrônico), <http://www.mma.gov.br>. Visitado em outubro de 2010.

COSTA JUNIOR, P. R. **Caracterização de propriedades de vidros polarizados do sistema  $P_2O_5 - B_2O_3 - CaO - TiO_2$** . Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da

Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2009. CTE - Centro de Tecnologia de Edificações. Documento eletrônico, [http://www.cte.com.br/site/noticias\\_tecnologia\\_ler.php?id\\_noticia=2325](http://www.cte.com.br/site/noticias_tecnologia_ler.php?id_noticia=2325). Visitado em janeiro de 2012.

CULLITY, B. C. **Elements of X-Ray difraction**. 2<sup>a</sup> ed. New York: Addilson-Wesley, 1978.

CULLITY, B. D. e STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. Prentice-Hall: NJ, 3<sup>a</sup>. ed, 2001.

CURWELL, S., COOPER, I. **The implications of urban sustainability**. Building Research and Information, v. 26, n.1, 1998.

DAL BÓ, M. **Utilização de rejeitos da indústria de revestimentos cerâmicos no processamento de refratários triaxiais obtidos por delineamento de misturas**. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, 2007.

DANTE, L. R. **Matemática contexto e aplicações**. Volume único Editora Atíca, São Paulo, 2002

DEMEC - Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais. Documento eletrônico, [http://www.demec.ufmg.br/port/d\\_online/diario/ema003/solidos/coque/carvao.html](http://www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario/ema003/solidos/coque/carvao.html). Visitado em agosto de 2013.

DIAS, G. O. **Espodumênio brasileiro natural e tratado: um estudo dos centros de cor e coloração artificial**. Tese, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, outubro de 2002.

DINNEBIER, R. E. e BILLINGE, S. J. L. **Powder diffraction: theory and practice**. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, UK, 2008.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Minerá. Documento Eletrônico, [https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7366](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7366). Visitado em janeiro de 2014

DONDI, M., MARSIGLI, M., FABBRI, B. **Recycling of industrial and urban waste in brick production - a review**. *Tile e Brick int.* v.13, n<sup>o</sup>.3, 1997.

DONEDA, C. **Efeito de aditivos endurecedores em fritas cerâmicas de monoqueima rápida: relação entre viscosidade, microestrutura e resistência a abrasão**. Florianópolis/SC, Abr, 2000. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.

ELLIOTT, S. **Physics of amorphous materials**. Longman Sci. e Tech: 1990.

EPE - Empresa de Pesquisas Energéticas. **Balanco energético nacional, 2012**. [https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2013.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2013.pdf). Visitado em janeiro de 2014.

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

ESTRELA, S. P. **Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina**. Florianópolis/SC, 1996. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina.

FARIAS, E. R. **A utilização de misturas solo/cinza pesada na pavimentação - análise de aspectos de comportamento mecânico e ambiental**. Dissertação submetida à universidade federal de Santa catarina para obtenção do grau de mestre em Engenharia civil. Florianópolis, março de 2005

FELTZ, A. **Amorphous: inorganic materials and glass**. New York: VHC, 1993.

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

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinza de carvão: síntese e uso**. Tese de doutorado em engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004

FIZ KARLSRUHE ICSD - **Inorganic crystal structure database**. Gmchin-Intitut fur Anorganische Chemie and Fachinformationzentrum FIZ. Karlsruhe, Germany. Visitado de fevereiro a abril de 2013.

FLOREZ, G. O.D E ALVAREZ, P. C.G. **Thermoluminescence in eucryptite  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  materials doped with cerianite**. Congress CONAMET/SAM, 2006. Disponível em [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:38107545](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:38107545). Visitado em janeiro de 2014.

FLUEGEL, A. **Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach**. Glass Technol. Eur. J. Glass Sci. Technol. A, February 2007.

FONSECA, A. T. **Técnicas de processamento cerâmico**. Lisboa: Universidade Aberta. 2000.

GARRETT, D.E. **Handbook of lithium and natural calcium chloride, part 1**. Elsevier, 2004.

GAVRONSKI, J. D. **Carvão mineral e as energias renováveis no Brasil**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais, 2007.

GIANNOTTI, M. M. S. **Estudo experimental de misturas de solo e cinza pesada de resíduo sólido urbano para aplicação em obras geotécnica**. Disponível em [http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio\\_resumo2013/resumos\\_pdf/ctc/CIV/Marina%20Madeira%20Silva%20Giannotti.pdf](http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2013/resumos_pdf/ctc/CIV/Marina%20Madeira%20Silva%20Giannotti.pdf). Visitado em fevereiro de 2014.

GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. E ALVES, L. O. Química de novos materiais, número 2, maio de 2001. Disponível em [http://lqes.iqm.unicamp.br/canal\\_cientifico/pontos\\_vista/pontos\\_vista\\_divulgacao.html#acr](http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/pontos_vista/pontos_vista_divulgacao.html#acr), acessado em maio de 2013.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios x e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. Tese, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld**. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOLDSCHMIDT, V. **Matematisch-Naturwiss.** Klasse 1, Skrifter Norske Videnskaps. Akad. (Oslo) I, (1926)

GOMES, D. G.; TEODORO A. P. N.; MARTINS, M. A. P. M. ARAÚJO, H. N. **Reaproveitamento de cinza e EPS para formação de compósito.** 29<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, revista Plásticos de Santa Catarina, 2006.

GOMES, J. A. **Estudos das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos: da nanopartículas à dispersão.** 2007, Tese (Doutorado em Física), Universidade de Brasília, Brasília.

GOTHE, C. A. **Sistemas de controle e disposição final das cinzas do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda/SC e da Usina Termelétrica de Jacuí/RS.** I e II Seminário de estudos da aplicação dos resíduos da combustão do carvão mineral, 1<sup>o</sup> painel. Anais. Florianópolis ELETROSUL, 1990.

GUTZOW, I e SCHMELZER, J. **The vitreous state.** Thermodynamics, structure, rheology and crystallization. 1995.

HARBEN, P.W. **The industrial minerals handybook.** 3<sup>rd</sup> edition, Industrial Minerals Information Ltda., London, 1999.

HÖLAND, W.; BEALL, G. **Glass-ceramics technology.** The American Ceramics Society, Westerville, 2002.

IMBELLONI, R. **CEMPRE - Compromisso empresarial para reciclagem.** Documento eletrônico, [http://www.cempre.org.br/ft\\_vidros.php](http://www.cempre.org.br/ft_vidros.php). Visitado em março de 2012.

JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards. International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, USA, Visitado de fevereiro a dezembro de 2013.

JOHN, V. M. **Reciclagem de resíduos na construção civil: Contribuição para metodologia de pesquisa e desenvolvimento.** São Paulo, 2000. 113p. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

JUNIOR, C. C. A., RONDON, O. C. **Reaproveitamento de resíduos de cerâmica vermelha na construção civil**. Engenharia civil da UFMS, 2009. Disponível em <http://www.propp.ufms.br/gestor/titan.php?target=openFile&fileId=553>. Visitado em junho de 2013

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

KLUG, H. P. and ALEXANDER, L. E. **X-Ray diffraction procedures**. New York: John Wiley e Sons, 1974.

KNISS, C. T., KUHNEN, N. C., RIELLA, H. G., *et al.* **Estudo do efeito da quantidade de óxido de ferro em cinzas pesadas de carvão mineral na obtenção de vitrocerâmicos**. Quím. Nova, vol. 25, n<sup>o</sup>. 6, São Paulo, Nov./ dec. 2002.

KNISS, C. T., NEVES, E., KUHNEN, N. C., RIELLA, H. G. **Ajuste na composição de cinza pesada para a obtenção de materiais vítreos**. 23<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG. Mai. 2000.

KNISS, C.T. **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinza pesada de carvão mineral**. Tese de doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina 2005.

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

KRÜGER, P. V. **Panorama mundial do aproveitamento de resíduos na siderurgia**. Metalurgia e Materiais, 1995.

KUMAR, S., SINGH, K., RAMACHANDRARAO, P. **Effects of fly ash additions on the mechanical and other properties of porcelainised stoneware tiles**. Journal of Materials Science. v. 36, p. 5917-592, 2001.

LEANDRO, R. P. **Utilização das cinzas pesadas provenientes da queima do carvão mineral em diques de contenção: aspectos**



**técnicos e ambientais.** Trabalho de Final de Curso. Universidade do Sul de Santa Catarina, Tubarão, 2002.

LEANDRO, R. P., FABBRI, G. T. P. **Aproveitamento da cinza pesada de carvão mineral na construção de bases e sub-bases de pavimentos flexíveis.** Disponível em [http://www.cbtu.gov.br/monografia/2009/trabalhos/artigos/infraestrutura/4\\_131\\_AC.pdf](http://www.cbtu.gov.br/monografia/2009/trabalhos/artigos/infraestrutura/4_131_AC.pdf). Visitado em agosto de 2013

LOVELL, C. W.; T. C. KE; W. H. HUSNG e LOVELL, J. E. **Bottom ash as a highway material.** Research Record, n. 1310, p. 106-116.

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.

MARÇAL, R. L. S. B. **Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos da indústria de rochas ornamentais.** Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

MARGON, P. V. **Influência do uso de cinzas de carvão mineral de termoelétricas em argamassas de revestimentos: dosagem por curvas granulométricas.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, UFSC, Florianópolis, 2002.

MARTINS, G. J. M.; MATSINHE, J. V.; KNISS, C. T.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C.; CUMBANE, A. J. **Study of the efficiency of barium oxide and calcium oxide as fluxes in the process of developing vitreous materials derived from coal ash.** In: Ptech 2011 - Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis. Ptech 2011

MARTINS, J. L. **Aproveitamento de cinza de carvão mineral na agricultura.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas e Metalúrgica - universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

MATSINHE, J.V. **Formulação de materiais vítreos a partir de cinza pesada resultante da queima de carvão mineral: efeito de fundentes.**

Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

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.

MCCUSKER, L. D., VON DRELLE, R. B., COX, D. E., LOUER, D., SCARDI, P. **Rietveld refinement guidelines**. Journal of Applied Crystallographic. v. 32, p. 36-50, 1999.

McMILLAN, P. W. **Glass-ceramics**. Volume 1, 2ª Edição, 1979.

McNAIR, H. M. e Miller, J. M. **Basic gas chromatography**. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1998

METHA, P. K., MOTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo, Editora Pini, Ed.1, 1994.

MIGUEL, M. G. **Feldspatoides**. Trabalho acadêmico para a disciplina de Mineralogia I, Universidade Estadual de Campinas, instituto de Geociência.

MINERAL GALERIES. <http://www.galleries.com>. Visitado no período de janeiro a maio de 2014.

MINERALOGY DATABASE. <http://webmineral.com>. Visitado no período de janeiro a maio de 2014

MONTEDO, O. R. K. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA**. Florianópolis 2005. Tese de Doutorado, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. 2005.

MONTEDO, O. R. K., *et. al.* **Técnicas para avaliação da sinterabilidade de materiais cerâmicos: um estudo comparativo**. Cerâmica Industrial, 12 (4) Julho/Agosto, 2007.

MSPC - Informações Técnicas. <http://www.mspc.eng.br/quim2/cpin130.shtml#sio2>. Visitado em abril de 2014.

NASCIMENTO M. L. F. **Condutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e sílico-sulfatos de íons alcalinos**. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, Instituto de Física - USP, 2000.

NAVARRO, J. E., AMOROS, J. L., ALBARO, M. **Tecnología cerâmica - pastas cerâmicas**. Valência: Instituto de Química Técnica da Universidade de Valencia, vol. 2, 1985.

NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. 3<sup>a</sup>. ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2011.

NEVES, E. **Obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir de cinzas volantes de carvão mineral**. Florianópolis/SC, Ago, 1997. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

NEVES, E.; POFFO, E. RIELLA, H. G. **Efeito da adição de Na<sub>2</sub>O na viscosidade e devitrificação do vidro de cinza volante + Li<sub>2</sub>O**. Química Nova, Jul/Agos, n.4, v.21, 1998.

NEVES, E.; SPILLER, A. L. E RIELLA, H. G. **Desenvolvimento de cristais de anortita em vidro obtido de cinza pesada de carvão mineral**. HESTIA - Associação Nacional de Pesquisa Tecnológica, Vol. 2, No, 4, outubro-dezembro de 2012.

NIEMLA, M. Proceedings of the 4<sup>th</sup> European Ceramic Society Conference, floor and wall tilles, 1995, Riccione, Spain.

OLGUÍN, G.; QUINTANA, P. E TERA, A. H. **Comportamiento eléctrico y dieléctrico de la eucryptita y espodumeno de galio em fase vítrea**. Revista mexicana de física, 45 (1) 53-60, fevereiro de 1999.

PAIVA SANTOS, C.O. **Aplicações do método de Rietveld**. São Paulo: Instituto de Química, UNESP, 2009. [http://abcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes\\_do\\_Metodo\\_de\\_Rietveld.pdf](http://abcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf). Visitado em março 2013.

PAIVA SANTOS, C.O. **Estudos de cerâmica piezelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X**. Tese de

doutorado em Ciência Física Aplicada, Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, 1990.

PAIXÃO, C. A., CAETANO, L. F., COLIANTE, J. G. R., ROOS, J. G., FILHO, L. C. P. S. **Estudo da viabilidade de utilização de resíduos cerâmicos para confecção de argamassas.** Cerâmica Industrial, 16 (4) Julho/Agosto, 2011

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.

PILAR, R. **Avaliação da atividade pozolânica da cinza pesada moída em pastas de cimento.** Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2012.

PORTAL ACTION. Disponível em <http://www.portalaction.com.br/688-31-modelo-estat%C3%ADstico>. Visitado em janeiro de 2014.

POZZOBON, C. E. **Aplicações tecnológicas para cinza do carvão mineral produzida no complexo Termelétrico Jorge Lacerda.** Dissertação, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999)

RENAU, R. G. **Patatas y Vidriados. En la fabricacion de pavimerntos y revestimientos cerâmicos.** Grupo Colorobbia, Fritas, Esmaltes y Colores ceramicos productos 3<sup>a</sup>. Fuego Silicato Zirconio, Espanha, 1994.

REPETTE, W. L.; SIQUEIRA, L. V. M.; ONGUERO, L.; CRUZ, A. G. F.; DALMORO, A. J. E PALOMBO, M. G. **Uso de cinza pesada na produção de concreto auto adensável.** Disponível em <http://www.tractebelenergia.com.br/wps/wcm/connect/12fe8fd7-a932-498a-8779-4901e47fe2fb/0403-007-2008++Artigo++VI+CITENEL.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=12fe8fd7-a932-498a-8779-4901e47fe2fb>. Visitado em março de 2014.

RIBEIRO, R. A. N. MOHALLEM, D. S. **Preparação e caracterização de pós cerâmicos de aluminatos de lítio.** Química Nova 773-777, 2001.

RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.** Acta Crystallographica. n<sup>o</sup>. 2, p. 65-71, 1969.

RINCON, J. M., e DURAN, A. **Separacion de fases em vidrios.** Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid, 1982.

ROCHA, J. C. **Aproveitamento de cinzas volantes e pesadas para a produção de concretos usinados, blocos e pavimentos de concreto.** Relatório Final do Convênio GS-15/99 - Gerasul, Aneel, UFSC, Florianópolis, 2001.

ROCHA, J. C., CHERIAF, M., PÉRA, J. **Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash.** Cement and Concrete Research, v. 29, n. 9, 1999.

ROCHA, J. C.; CHERIAF, M.; POZZOBON, C.; MAIA, M. S.; MAGRI, L.; XAVIER, S. M. T. **Reaproveitamento das cinzas pesadas do complexo Jorge Lacerda na elaboração de materiais de construção: aspectos tecnológicos e ambientais.** XV Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica. Foz do Iguaçu - 17 a 22 de Outubro de 1999.

ROY, R., ROY, D. M., E OSBORN, E. F. **Compositional and stability relationships among the Lithium Aluminosilicates: Eucryptite, Spodumene and Petalite.** J. Am. Ceram. Soc. 33 [5] 152-159, 1950. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1950.tb12780.x>. Visitado em janeiro de 2014

RRUFF PROJECT WEBSITE. <http://rruff.info>. Visitado no período de janeiro a maio de 2014.

SALVADOR, F. S.; ANDRADE, L. B.; ROCHA, J. C. E CHERIAF, M. **Desenvolvimento de concretos com emprego de cinza pesada e sua aplicação em protótipo de habitação popular.** Anais da 58<sup>a</sup> Reunião Anual da SBPC, Florianópolis/SC, Julho/2006.

SANTOS, C. M. F. **Quantificação de fases argilominerais em matérias-primas cerâmicas pelo método de Rietveld.** Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, 2013

**SANTOS, F. I. G. Avaliação das propriedades hidrotérmicas das argamassas: estudo de caso com as cinzas pesadas.** Dissertação em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2006.

**SANTOS, F.I.G.; ROCHA, J.C.; CHERIAF, M. Influência da cinza pesada empregada em substituição ao agregado natural nos mecanismos de transferência de umidade em argamassas.** Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Departamento de Engenharia Civil. Matéria (Rio J.) vol.12 n<sup>o</sup>.2, Rio de Janeiro 2007. Disponível em [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-70762007000200003&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-70762007000200003&script=sci_arttext). Visitado em fevereiro de 2014

**SANTOS, R. A., DA SILVA, J. E. Reaproveitamento de resíduos industriais torta de efluente de grés cerâmico.** Congresso Brasileiro de cerâmica, São Paulo, 1997.

**SCAPIN, M. A. Aplicação da difração de fluorescência de raios X (WDXRF) ensaios em argilominerais.** Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de mestre em Ciências na Área de Tecnolobia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Mucleares, 2003.

**SCARDI, P. e MITTEMEIJER, E. J. Diffraction analysis of materials microstructure.** Springer-verlag, Berlin, 2004.

**SCHABBACH, L. M. Formulação de fritas cerâmicas utilizando delineamento de misturas.** Florianópolis/SC, mar, 1999. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.

**SEGOVIA, D. B. e DUTRA, W. E. Análise térmica - termogravimetria (TGA), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC).** Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo - Ceunes, Departamento de Ciência da Saúde, Biológicas e Agrárias, 2009.

**SILVA, M. V. Desenvolvimento de tijolos com incorporação de cinzas de carvão e lodo provenientes de estação de tratamento de**

**água.** Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, 2011.

SIQUEIRA, J. S. SOUZA, C. A. G. SOUZA, J. A. S. **Reaproveitamento de cinzas de carvão mineral na formulação de argamassas.** Revista Cerâmica 58, 2012. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/ce/v58n346/v58n346a20.pdf>. Visitado em janeiro de 2014.

SKOOG, D. A., LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis.** Saunders College Publishing. Ed. 4, 1992.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2ª ed. São Paulo: Blucher, v.1. 1989.

SOUZA, A. C. C. **Responsabilidade social e desenvolvimento sustentável: A incorporação dos conceitos a estratégia empresarial.** Dissertação de mestrado em Ciência em Planejamento Energético, submetida ao programa de pós-graduação de engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

STEPHANOU, J. e outros. **Sustentabilidade: Resultados das pesquisas do PPGA/EA/UFRGS.** Capítulo 1.13 Gestão de resíduos sólidos: um modelo integrado que gera benefícios econômicos, sociais e ambientais, livraria Cultura, 2013.

STRNAD, Z. **Glass-ceramic materials.** Amsterdam: Elsevier, 1986.

SZYMOCHA, K. **Industrial applications of the agglomeration process.** Powder Technology, 2003.

TEIGA, B. C. **Síntese e caracterização do sistema vítreo (1-x) NaPO<sub>3</sub> - (x) WO<sub>3</sub>,** Dissertação de mestrado em Ciência dos Materiais - UNESP, Ilha Solteira/SP, 2009.

TESSARI, M. A., CONSOLI, N. C. **Análise da contaminação ambiental de camadas de cinzas pesada de carvão tratada com cimento sob fundações superficiais.** In: II simpósio internacional de qualidade ambiental - gerenciamento de resíduos e certificação ambiental, Porto Alegre, 1998.

TEXEIRA, S. R., SOUSA, J. A., SOUZA, N. R. **Viabilidade da utilização de resíduos de estação de tratamento de água e esgoto (ETA e ETE) pela indústria cerâmica.** In: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002, São Paulo.

THE MINERAL AND LOCALITY DATABASE. <http://www.mindat.org>. Visitado no período de janeiro a abril de 2014.

TRACHENKO, K. **The Vogel-Fulcher-Tamman law in the elastic theory of glass transition.** Journal of Non-Crystalline Solids 2007; Disponível em [http://homes.esc.cam.ac.uk/homepage\\_files/kot/files/tau.pdf](http://homes.esc.cam.ac.uk/homepage_files/kot/files/tau.pdf). Visitado em abril de 2011.

UNESP - Universidade do Estado de São Paulo. Disponível em <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/gsilica.html>. Visitado em abril de 2014.

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

VERDUCH, A. G E MOYA, J. S. **Formación de eucryptita a partir de caolín y carbonato de litio.** Bol. Soc. Esp. Cer. Vid. 9 [6] 697-720, 1970. Disponível em <http://boletines.secv.es/upload/197009697.pdf>. Visitado em janeiro de 2014.

VILLANOVA, D. e BERGMANNA, C. P. **Influência da variação granulométrica das matérias primas nas propriedades tecnológicas em corpos cerâmicos a base de cinza pesada de carvão mineral e vidro sodo-cálcico.** Cerâmica Industrial, 15 (2) Março/Abril, 2010.

VILLANOVA, D. L. **Processamento cerâmico, evolução microestrutural e controle de propriedades em corpos cerâmicos produzidos à base de cinza pesada de carvão termoeletrico e vidro sodo-cálcico.** Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

VILLANOVA, D. L.; BASEGIO, T. M. E BERGMANN, C. P. **Influência da adição de diferentes argilas na resistência mecânica a verde de produtos cerâmicos à base de cinza pesada de carvão**



**mineral.** Congreso SAM/CONAMET, San Nicolás, 4 al 7 Septiembre de 2007

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

VOLKMANN, A. R. **Estudo de rotas de beneficiamento da nefelina sienito para aplicação como fundente na massa cerâmica do porcelanato.** Dissertação de mestrado do programa de pos-graduação em Engenharia de Minas e Minas, Metalurgia e de Materiais - PPGEM da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

VOLTOLINI, A. R. **Produção brasileira de pisos e revestimentos cerâmicos na última década.** Cerâmica Industrial, 16 (1) Janeiro/Fevereiro, 2011.

WANG, L. D., FEI, W. D., HU, M., JIANG, L. S., and YAO, C. K. **A study on an aluminum matrix composite reinforced by both [beta]-eucryptite particle and aluminum borate whisker.** Materials Letters, 53(1-2), 20-24, 2002.

WARREN, E.B. **X ray diffraction.** London: Addison-Weley Publishing Company, 1990.

YOUNG, R. A. LARSON, A. C., PAIVA SANTOS, C.O. **Rietveld analysis x-ray and neutron powder diffraction patterns.** Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Techonology, 1998.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method.** New York: Oxford University Press, 1995.

YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S. e PAIVA SANTOS, C. O. **DBWS -9411- an upgrade of the DBWS, programs for Ritveld refinement with PC and mainframe computers.** Journal of Applied Crystallography. v. 28, 366-367, 1995.

ZACHARIANSEN, W.H. Journal of Americ Chemist Society, v.54, 1932.

ZANOTTO, E. D. **Separação de Fases Amorfas e Nucleação de Cristais em Vidros do Sistema  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$** . Dissertação de Mestrado, IFQSC/USP (1978).

ZANOTTO, E. D.; STAFFA, L.A. **Viscosidade de vidros na faixa  $10^7$  a  $10^{14}$  Pa.s, Parte II - Método de compressão**. Cerâmica, 31 (188) - Setembro 1985.

ZARZYCKY, J. **Glasses and the Vitreous State**. Cambridge University Press: 1991.

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

ZHANG, X. D. *et al.* E. W. In: **Proceedings of the 4<sup>th</sup>. European ceramic society conference, floor and wall tiles**. 1995, Riccione, Spain.

ZIEMATH E. C. **Caracterização de Vidros e Vitro-Cerâmicas com Composições  $2\text{Na}_2\text{O.CaO.3SiO}_2$** . Tese de Doutorado - IFQSC (1990).

ZUCCHINI, R. R. *et al.* **Técnicas de separação granulométrica Utilizadas para a redução das incertezas de materiais de referência**. Revista Analytica, n<sup>o</sup>. 6, Agosto/Setembro,