

Camila da Silva Gonçalves

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E AVALIAÇÃO DA
INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS DE VIDRO OBTIDO A PARTIR DE
CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL**

Florianópolis
2018

Camila da Silva Gonçalves

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E AVALIAÇÃO DA
INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS DE VIDRO OBTIDO A PARTIR DE
CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr.^ª Cíntia Soares

Coorientadores: Prof. Dr. Natan Padoin

Prof. Dr. Adriano Bernardin

Florianópolis

2018

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

Gonçalves, Camila
SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA
DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS
DE VIDRO OBTIDO A PARTIR DE CINZA PESADA DE CARVÃO
MINERAL / Camila Gonçalves ; orientadora, Cíntia
Soares, coorientador, Adriano Bernardin, coorientador,
Natan Padoin, 2018.
133 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação
em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Vidros.. 3. Resíduos
sólidos.. 4. Propriedades físicas.. 5. Simulação
computacional.. I. Soares, Cíntia. II. Bernardin,
Adriano. III. Padoin, Natan IV. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Camila da Silva Gonçalves

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E AVALIAÇÃO DA
INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS DE VIDRO OBTIDO A PARTIR DE
CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 9 de abril de 2018.

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adriano da Silva
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Jonathan Alexander Bork
Universidade do Sul de Santa Catarina

Prof. Dr. Marcos Marcelino Mazzucco
Universidade do Sul de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado a todos aqueles
que contribuíram para o seu
desenvolvimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares, por sua orientação e empenho, pois sem os mesmos, não seria possível desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Dr. Humberto Riella, pela oportunidade.

Ao Prof. Dr. Adriano Bernardin, por toda dedicação, prestatividade e boa vontade em ensinar e ajudar, contribuindo de maneira valiosa para o desfecho deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Natan Padoin, pela participação assídua e por todas as informações e ensinamentos trocados, fazendo com que este trabalho fosse concluído com êxito e qualidade.

Aos professores que tive durante todo o curso de Pós-Graduação.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) por toda prestatividade.

Ao Edevilson da Silva, secretário do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, por todo trabalho realizado a favor dos alunos.

Ao meu aluno de iniciação científica (IC), Cássio Leoni, por todo tempo e dedicação despendidos em favor deste trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais e Corrosão (LabMAC), pela parceria e por qualquer tipo de ajuda.

À minha família, pela torcida e apoio, em especial, aos meus pais.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela formação e crescimento profissional.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho e a todos aqueles que torceram/torcem por mim.

“Enquanto você sonha, você está fazendo o rascunho do seu futuro.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

Devido às preocupações ambientais com a geração de resíduos sólidos, materiais vítreos foram obtidos a partir de cinza pesada de carvão mineral, no intuito de oferecer um destino adequado para este resíduo gerado em termoelétricas. A falta de locais adequados para descarte e o excesso de geração deste resíduo motivou o desenvolvimento deste trabalho. Foram realizadas etapas de síntese, caracterização e estudo, a partir de simulação computacional, das propriedades físicas destes vidros. Para a síntese foram utilizadas como matérias-primas a cinza pesada, como fonte de sílica, e óxidos modificadores de rede (Na_2O , MgO e CaO) a fim de reduzir a temperatura de fusão da cinza e melhorar a resistência do material vítreo. Dez amostras com diferentes composições foram sintetizadas, e as proporções de matérias-primas foram definidas a partir do planejamento experimental de misturas, do tipo *simplex-lattice*. A caracterização dos vidros obtidos foi realizada através das análises de difração de raios X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia de infravermelho (FTIR), além da dilatometria ótica. Para a caracterização da cinza pesada, matéria-prima fonte da rede vítrea, foi realizada a análise de fluorescência de raios X (FRX) e também uma distribuição do tamanho de partículas, a fim de conhecer o material de trabalho. Como propósito principal, buscou-se avaliar, através de simulação computacional, a influência da temperatura e composição na capacidade calorífica, massa específica e condutividade térmica de algumas amostras vítreas sintetizadas. O estudo de simulação computacional partiu da condição de resfriamento à temperatura ambiente de três amostras vítreas, após o processo de fusão. As amostras selecionadas para estudo foram aquelas que apresentaram maiores diferenças em suas composições e menores temperaturas de amolecimento. O modelo matemático representativo do processo foi o de transferência de calor em sólidos, com mudança de fase. A técnica básica do Método dos Elementos finitos (MEF) foi utilizada como método de resolução numérica e a variação das propriedades físicas com a temperatura e composição foram representadas por meio de equações teóricas. Os resultados obtidos permitiram identificar o comportamento destas propriedades durante o resfriamento e tanto a condutividade térmica quanto a capacidade calorífica apresentaram aumento em seus valores com a temperatura, enquanto a densidade apresentou redução em seus valores. A influência da composição mostrou-se mais significativa e para maiores teores de cinza pesada de carvão mineral, maior foram os valores da capacidade

calorífica e menores os valores de condutividade térmica e massa específica.

Palavras-chave: Cinza pesada de carvão mineral. Resíduos sólidos. Vidros. Simulação computacional. Propriedades físicas.

ABSTRACT

Due to environmental concerns with the generation of solid waste, vitreous materials were obtained from bottom ash of coal, in order to offer a suitable destination for this residue generated in thermoelectric. The lack of adequate disposal sites and the excess generation of this residue motivated the development of this work. The steps of the synthesis, characterization and study of the physical properties of these glasses were carried out using a computer simulation. For the synthesis were used as raw materials the bottom ash, as silica source, and network modifying oxides (Na_2O , MgO and CaO) were used as raw materials in order to reduce the melting temperature of the ash and to improve the strength of the vitreous material. Ten samples with different compositions were synthesized, and the proportions of raw materials were defined from the experimental design of mixtures, of the simplex-lattice type. The characterization of the glasses was performed through X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and infrared spectroscopy (FTIR), in addition to optical dilatometry. For the characterization of the heavy ash, source material of the glass net, X-ray fluorescence analysis (FRX) and also a particle size distribution were performed in order to know the working material. The main purpose of this study was to evaluate the influence of temperature and composition on the heat capacity, specific mass and thermal conductivity of some synthesized vitreous samples. The computational simulation study was based on the cooling condition at room temperature of three vitreous samples after the melting process. The samples selected for study were those that showed the greatest differences in their compositions and lower softening temperatures. The mathematical model representative of the process was the transfer of heat in solids, with phase change. The basic technique of the Finite Element Method (MEF) was used as numerical resolution method and the variation of physical properties with temperature and composition were represented by theoretical equations. The results allowed to identify the behavior of these properties during the cooling and both the thermal conductivity and the heat capacity showed increase in their values with the temperature, while the density showed a reduction in their values. The influence of the composition showed to be more significant and for higher levels of heavy ash of coal, the higher the values of the heat capacity and the lower the values of thermal conductivity and specific mass.

Keywords: Coal heavy ash. Solid waste. Glasses. Computational simulation. Physical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da ordem atômica para gases, líquidos, sólidos amorfos e sólidos cristalinos.	36
Figura 2 - Difração de raio X de um material amorfo (A – ausência de picos) e de um material cristalino (B – presença de picos).	37
Figura 3 - Estrutura cristalina (a) de A_3O_2 e estrutura amorfa (b) de A_3O_2	38
Figura 4 - Influência dos óxidos e temperatura na densidade de vidros de silicatos binários.	43
Figura 5 - Influência da temperatura na densidade de vidro de silicatos alcalino.	45
Figura 6 - Variação da capacidade calorífica em função da temperatura, para um vidro comum.	48
Figura 7 - Representação esquemática de uma curva DSC para material amorfo.	53
Figura 8 - Representação esquemática do efeito do sódio ao vidro de sílica.	55
Figura 9 - Representação esquemática do efeito da adição de cálcio ao vidro de sílica.	56
Figura 10 - Cinza in natura (A) e após os processos de tratamento (B). 62	
Figura 11 - Peneiras utilizadas na distribuição do tamanho de partículas.	63
Figura 12 - Procedimentos de pré-fusão: (a) Pesagem das matérias-primas. (b) Mistura das matérias-primas. (c) Matérias-primas misturadas no cadinho, antes de ir para o forno.	64
Figura 13 - Processo de fusão dos vidros: (A) Remoção do cadinho do forno após ciclo de fusão de 4 horas. (B) Vazamento do vidro em recipiente metálico resistente à alta temperatura. (C) Resfriamento do vidro.	64
Figura 14 - Moagem dos vidros: (A) Jarro de cerâmica contendo o vidro fragmentado. (B) Moinho excêntrico. (C) Bolas (elementos de moagem) com vidro em pó, após processo de moagem. (D) Vidro em pó após moagem e peneiramento.	65
Figura 15 - Geometria representativa da peça vítrea em 2D axissimétrico.	70
Figura 16 - Geometria em 2D axissimétrico e condições de contorno. 70	
Figura 17 - Ponto fixo no centro da peça vítrea e do molde para o estudo da variação da temperatura com o tempo.	77
Figura 18 - Aparato experimental utilizado para a validação das simulações numéricas.	79

Figura 19 - Vidro obtido para a validação numérica.....	79
Figura 20 - Imagem experimental obtida pela câmera térmica.	80
Figura 21 - Vidros obtidos de acordo com as formulações da Tabela 8.	84
Figura 22 - Difratomogramas identificados das amostras 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, e 10.	85
Figura 23 - Difratomogramas identificados dos vidros 2 e 9.....	85
Figura 24 - Gráficos da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para amostras de 1 a 10.....	86
Figura 25 - Diagrama de Pareto para Tg.....	88
Figura 26 - Gráfico de superfície de resposta para Tg.....	89
Figura 27 - Diagrama de Pareto para Ts.....	91
Figura 28 - Gráfico de superfície de resposta para Ts.....	92
Figura 29 - FTIR para as dez amostras de vidros.....	93
Figura 30 - Estudo de malha: variação da temperatura com o tempo em um ponto fixo no volume para a peça vítrea.	95
Figura 31 - Estudo de malha: variação da temperatura com o tempo em um ponto fixo no volume para o molde metálico.....	96
Figura 32 - Discretização do domínio: malha 218 elementos triangulares e 1500.....	96
Figura 33 - Comparação entre o perfil de temperatura experimental e o simulado, para o Vidro 4, para a validação do modelo numérico.	97
Figura 34 - Distribuição de temperatura (K) em um corte médio do volume para o Vidro 3 no sistema vidro e placa.	99
Figura 35 - Distribuição de temperatura (K) em um corte médio do volume para o Vidro 4 no sistema vidro e placa.	99
Figura 36 - Distribuição de temperatura (K) em um corte médio do volume para o Vidro 7 no sistema vidro e placa.	100
Figura 37 – Campo de temperatura para o Vidro 3 no sistema vidro e placa durante o processo de resfriamento.	101
Figura 38 - Campo de temperatura para o Vidro 4 no sistema vidro e placa durante o processo de resfriamento.	101
Figura 39 - Campo de temperatura para o Vidro 7 no sistema vidro e placa durante o processo de resfriamento.	102
Figura 40 - Perfil de temperatura para os Vidros 3, 4 e 7 avaliado em um ponto central na superfície das peças.	103
Figura 41 - Variação da densidade (kg/m ³) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 3.	104
Figura 42 - Variação da densidade (kg/m ³) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 4.	104

Figura 43 - Variação da densidade (kg/m^3) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 7.....	105
Figura 44 - Variação da densidade com a temperatura para os vidros 3, 4 e 7	106
Figura 45 - Variação da capacidade calorífica (J/kg.K) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 3.	110
Figura 46 - Variação da capacidade calorífica (J/kg.K) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 4.	110
Figura 47 - Variação da capacidade calorífica (J/kg.K) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 7.	111
Figura 48 - Variação da capacidade calorífica com a temperatura para os Vidros 3, 4 e 7.	112
Figura 49 - Variação da condutividade térmica (W/m.K) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 3.	116
Figura 50 - Variação da condutividade térmica (W/m.K) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 4.	116
Figura 51 - Variação da condutividade térmica (W/m.K) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 7.	116
Figura 52 - Variação da condutividade térmica com a temperatura para os Vidros 3, 4 e 7.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição (% mássico) das cinzas pesadas da usina da companhia termelétrica Jorge Lacerda, em diferentes trabalhos. (CONTINUA)	32
Tabela 2 - Definição de vidro na década de 1990.	35
Tabela 3 - Fatores para o cálculo da densidade em porcentagens molares.	42
Tabela 4 – Massa e volume molar dos cátions presentes na formulação dos vidros.	44
Tabela 5 - Fatores aditivos dos óxidos para o cálculo da capacidade calorífica média do vidro.	47
Tabela 6 - Capacidade calorífica para vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	48
Tabela 7 - Fatores aditivos dos óxidos para o cálculo da condutividade térmica.	50
Tabela 8 - Condutividade térmica para algumas composições de vidro sodo-calco.	51
Tabela 9 - Função dos óxidos nas propriedades do vidro.	56
Tabela 10 - Formulação experimental para 100 g de amostra vítrea.	60
Tabela 11 - Principais parâmetros adotados para estimar as propriedades físicas das amostras vítreas por meio de simulação computacional.	72
Tabela 12 - Distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada.	81
Tabela 13 - Composição em óxidos da cinza pesada em estudo.	82
Tabela 14 - Temperaturas de transição vítrea (T_g), de amolecimento (T_s) e de cristalização (T_c) obtidos pelo método da segunda derivada por DSC.	87
Tabela 15 - ANOVA para T_g	88
Tabela 16 - ANOVA para T_s	90
Tabela 17 - Composição mássica dos vidros selecionados para simulação.	94

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade (SI)
ρ	Massa específica	kg/m^3
ρ_i	Volume molar	m^3/mol
M_i	Massa molar	g/mol
P_i	Porcentagem molar	mol
ρ_0	Massa específica a uma dada temperatura	kg/m^3
α	Coefficiente de dilatação térmica	$1/\text{K}$
C_p	Capacidade calorífica	$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
x_i	Fração mássica	Adimensional
α_i	Fator aditivo para o cálculo da capacidade calorífica	$\text{m}^2/(\text{s}^2\cdot\text{K}^2)$
c_i	Fator aditivo para o cálculo da capacidade calorífica	$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
T_g	Temperatura de transição vítrea	K
T_s	Temperatura de amolecimento	K
q	Fluxo de calor	W
κ	Condutividade térmica	$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
δ	Difusividade térmica	m^2/s
Q	Fonte de calor adicional	J
Q_{ted}	Fonte de calor relacionada ao amortecimento termoelástico	J
h	Coefficiente convectivo de transferência de calor	$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
T_{ext}	Temperatura ambiente	K
ζ	Emissividade	Adimensional
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K}^4)$
Ra	Número de Rayleigh	Adimensional
Pr	Número de Prandtl	Adimensional
Nu	Número de Nusselt	Adimensional
L	Altura do cilindro	m
g	Aceleração da gravidade	m/s^2
β	Coefficiente de expansão térmica	$1/\text{K}$

Símbolo	Descrição	Unidade (SI)
μ	Viscosidade	Pa·s
ν	Viscosidade cinemática	m^2/s^2
θ	Constante que representa a transição de fases	Adimensional
α_m	Fração mássica das fases	Adimensional
L	Calor latente de mudança de fase	J/kg

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS	28
1.1.1 Objetivo Geral	28
1.1.2 Objetivos Específicos	29
1.2 ESTRUTURA DA TESE	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1 RESÍDUOS, CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL E VIDROS	31
2.2 VIDROS: DEFINIÇÕES.....	34
2.3 ESTADO VÍTREO E FORMAÇÃO DA ESTRUTURA VÍTREA	36
2.3.1 Estado vítreo	36
2.3.2 Formação da estrutura vítrea	38
2.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS VIDROS.....	40
2.4.1 Densidade	41
2.4.1.1 Influência da composição	41
2.4.1.2 Influência da temperatura	44
2.4.2 Capacidade calorífica	46
2.4.2.1 Influência da composição e temperatura	46
2.4.3 Condutividade térmica	49
2.4.3.1 Dependência da composição	50
2.4.3.2 Dependência da temperatura e composição	51
2.4.4 Temperatura de transição vítrea (T_g)	52
2.4.5. Temperatura de amolecimento e de fusão	53
2.5 INFLUÊNCIA DOS COMPONENTES E DA CINZA PESADA NAS PROPRIEDADES DO VIDRO.....	54
2.6 SIMULAÇÃO NUMÉRICA.....	57
3. MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	59
3.1.1 Materiais e matérias-primas	59
3.1.2 Processo de obtenção do vidro	60
3.1.2.1 Planejamento Experimental.....	60
3.1.2.2 Preparo da cinza pesada	61
3.1.2.3 Distribuição do tamanho de partícula da cinza.....	62
3.1.2.4 Fusão	63
3.1.3 Método de preparo do vidro para análises de caracterização 65	
3.1.3.1 Moagem.....	65
3.1.4 Técnicas de caracterização	66
3.1.4.1 Análises térmicas (DSC/TG).....	66

3.1.4.2	Análise de fases cristalinas (DRX)	66
3.1.4.3	Análise espectroscópica de infravermelho dos vidros (FTIR) ..	67
3.1.4.4	Fluorescência de Raios X (FRX)	67
3.2	METODOLOGIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	69
3.2.1	Definição do problema: geometria, condições de contorno e hipóteses simplificadoras.....	69
3.2.2	Modelo de transferência de calor com mudança de fase em sólidos.....	73
3.2.3	Simulações	76
3.2.4	Estudo de malha.....	77
3.2.5	Validação experimental	78
3.2.5.1	Informações sobre a câmara térmica	80
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
4.1	RESULTADOS DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS... 81	81
4.1.1	Distribuição de tamanho de partículas da cinza	81
4.1.2	Análise de fluorescência de raios x da cinza pesada.....	81
4.1.3	Vidros formados.....	82
4.1.4	Análise por DRX	84
4.1.5	Análise por DSC/TG	86
4.1.6	Análise estatística.....	87
4.1.7	Análise espectroscópica de infravermelho dos vidros (ftir)....	92
4.2	RESULTADOS SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	94
4.2.1	Estudo de malha.....	95
4.2.2	Validação do modelo: Perfil de temperatura experimental x simulado	97
4.2.3	Campos de temperatura nas peças simuladas	98
4.2.4	Influência da composição e temperatura na densidade.....	103
4.2.5	Influência da composição e temperatura na capacidade calorífica	109
4.2.6	Influência da composição e temperatura na condutividade térmica	115
5.	CONCLUSÃO	121
	REFERÊNCIAS.....	125

1 INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos industriais para a geração de novos produtos vem sendo cada vez mais explorada em pesquisas e tem-se tornado uma possível solução para reduzir os impactos ambientais gerados pelas atividades de Engenharia. A disposição inadequada dos resíduos sólidos causam impactos socioambientais, tais como degradação do solo, comprometimento dos corpos d'água e mananciais, intensificação de enchentes, contribuição para a poluição do ar e proliferação de vetores de importância sanitária nos centros urbanos e catação em condições insalubres nas ruas e nas áreas de disposição final (BESEN *et al.*, 2010).

Uma atividade grande causadora de impactos é o setor termoeletrico de energia, à base de carvão. Segundo Alves (2011), o carvão mineral é responsável por 1,3% da eletricidade gerada no Brasil. Em nível mundial, é responsável por 41% da energia elétrica gerada (MORAIS, 2015). A demanda de carvão vem crescendo e, apesar do alto nível de agressão ao meio ambiente, este insumo é o mais utilizado nas termelétricas por ser o combustível fóssil mais abundante existente no mundo, com reservas da ordem de um trilhão de toneladas (ALVES, 2011). Quantidade esta suficiente para atender a demanda por mais de 200 anos (MORAIS, 2015).

Com base nesta projeção, é de interesse global a busca de alternativas para amenizar os possíveis impactos deste setor. O carvão apresenta como grande problema a geração de grandes quantidades de cinza após sua queima. A produção crescente de cinzas há muito tempo tem causado problemas ambientais, tecnológicos e econômicos no mundo (EROL; KUCUKBAYRAK; ERSOY-MERIÇBOYU, 2007).

As cinzas são divididas em leves e pesadas. Cinzas leves são as partículas que se deslocam com o gás de combustão à medida que saem da fornalha. Cinzas pesadas são as partículas mais pesadas que sedimentam no fundo da fornalha (EPRI, 2009).

Com a grande geração de cinzas, nasce a necessidade e a preocupação de encontrar lugares adequados para o descarte, porém as fontes disponíveis saturam-se com facilidade. No Brasil, a classificação dos resíduos sólidos é feita de acordo com a NBR 10.004 e as cinzas pertencem ao grupo de Resíduos Classe IIA, ou seja, resíduos não perigosos e não inertes. Portanto, não é permitido descartar materiais não inertes em qualquer lugar, devido à reatividade de alguns elementos constituintes da cinza.

A cinza pesada apresenta na sua composição características constitucionais propícias para a utilização como matéria-prima na obtenção de materiais vítreos (KNISS; CABRAL; RIELLA, 2002).

O vidro é utilizado há séculos para aplicações estruturais, como janelas, embalagens, garrafas, utensílios, entre outros. No século XX, as invenções do rádio, da televisão e da eletrônica criaram inúmeras novas aplicações para o vidro e resultaram em muitas novas composições com propriedades elétricas superiores (HARPER, 2001).

Por ser um dos materiais mais utilizados no mundo e por possuir diversas aplicações, a possibilidade de obtenção de vidros a partir de um resíduo industrial torna-se atrativa. Como o vidro apresenta ampla variedade de composições, é natural cada composição em particular apresentar diferentes propriedades físicas, e é de fundamental importância conhecê-las antes de se pensar em uma aplicação industrial.

Diante deste cenário, este trabalho destina-se a sintetizar, caracterizar e estudar, a partir de simulação computacional, as propriedades físicas de vidros obtidos a partir de cinza pesada de carvão mineral. Para os estudos destas propriedades, optou-se pelo uso de simulação computacional devido às grandes dificuldades existentes em suas medições experimentais, principalmente a altas temperaturas (SUGAWARA *et al.*, 2014). Logo, este trabalho apresenta um estudo qualitativo, visto que não houve medição experimental destas propriedades.

A simulação computacional foi realizada no software *COMSOL Multiphysics*, sendo utilizado o Método dos Elementos Finitos (MEF) como método de resolução numérica.

Trabalhos com vidros de cinza pesada de carvão mineral são escassos, e destinam-se somente à síntese e caracterização (Choi; Kang, 2009 e Kim; Kang, 2010). A composição da cinza, a formulação dos vidros e, principalmente, o estudo da influência da temperatura e composição na densidade, capacidade calorífica e condutividade térmica por simulação computacional são os fatores que contribuem para o ineditismo deste trabalho.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar, por meio de simulação computacional, a influência da temperatura e composição nas propriedades físicas de vidros obtidos a partir da cinza pesada de carvão mineral.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Identificar os principais óxidos componentes da cinza pesada;
- ✓ Determinar o efeito da composição na formação dos vidros;
- ✓ Determinar o efeito da formulação nas temperaturas de transição vítrea e amolecimento;
- ✓ Avaliar, através de simulação computacional, a influência da temperatura na massa específica, condutividade térmica e capacidade calorífica dos vidros;
- ✓ Avaliar, através de simulação computacional, a influência da composição dos vidros na massa específica, condutividade térmica e capacidade calorífica;
- ✓ Validar, experimentalmente, o modelo numérico utilizado nas simulações.

1.2 ESTRUTURA DA TESE

A tese está organizada em 5 capítulos. No Capítulo 1, Introdução, são explicados os motivos e propósitos que estimularam o desenvolvimento do trabalho. No Capítulo 2, Revisão Bibliográfica, são apresentadas teorias sobre o material vítreo, como suas características, estrutura, definições e propriedades físicas, além de definições básicas sobre simulação computacional. No Capítulo 3, são apresentados os materiais e a descrição completa sobre todo procedimento realizado na parte experimental que envolve a síntese das peças vítreas. Além disso, neste capítulo também serão descritos todos os detalhes sobre a parte de simulação computacional e a relação desta com a parte prática. No Capítulo 4 são apresentados os resultados, tanto da parte experimental quanto da simulação computacional, assim como sua discussão, interpretação e análise. O Capítulo 5 destina-se ao fechamento da tese, expondo todas as conclusões referentes aos objetivos propostos. Em seguida, tem-se as referências utilizadas para a elaboração da escrita deste trabalho. Em anexo, encontra-se disponível o artigo publicado sobre a parte experimental.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordados os principais conceitos sobre a problemática estudada.

2.1 RESÍDUOS, CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL E VIDROS

As cinzas geradas da queima do carvão mineral são consideradas resíduos sólidos e são classificadas como leve ou pesada. As leves são partículas que se deslocam com o gás de combustão à medida que sai da fornalha. As pesadas são as partículas que sedimentam (caem) no fundo desta (EPRI, 2009).

Quanto à composição, em geral, a cinza do carvão mineral é constituída de uma ampla mistura de óxidos, sendo os majoritários Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 e outros menores como CaO , MgO , sulfatos e outras combinações (SKORONSKI et al., 2015). Tais óxidos presentes na composição da cinza são os principais formadores de redes vítreas e, no caminhar da engenharia moderna, a junção entre resíduos e materiais torna-se uma opção atrativa e ambientalmente correta.

A geração de resíduos é fundamentalmente uma das maiores preocupações ambientais. Planos de tratamento, descarte e armazenamento existem no intuito de gerenciar e controlar essas quantidades elevadas de resíduos.

No Brasil há uma norma que classifica os tipos de resíduos, a NBR 10004/2004 como: perigosos (classe I), resíduos não perigosos (classe II), resíduo não inerte (classe IIa) e resíduo inerte (classe IIb).

Alguns resíduos apresentam a capacidade de serem utilizados como matéria-prima de algum produto. As cinzas de carvão mineral, por exemplo, são classificadas de acordo com ABNT, como resíduos de concentrações de ferro, manganês e alumínio solubilizadas em limites acima dos permitidos na norma para resíduos inertes (SABEDOT et al., 2011).

Diante desta classificação, torna-se mais interessante a utilização deste material na formulação de algum produto, além de considerar o fato de que “as cinzas de carvão são um dos resíduos de maior geração no Brasil em termos de volume” (CARVALHO; FUNGARO, 2007).

Há diversos trabalhos que utilizaram a cinza do carvão mineral como o componente principal de seus produtos, como em vitrocerâmicos (VU et al., 2012; WANG; ZHANG; CHEN, 2014; ZHANG et al., 2007); vidros (EROL; KUÇUKBAYRAK; ERSOY-

MERICÇOYU, 2007; KNISS; CABRAL; RIELLA, 2002; SHENG et al., 2003), cerâmicas (ÇIÇEK; ÇINÇIN, 2015; JI et al., 2016; LITTLE, ADEL, BOCCACCINI, 2008), zeólitas (OJUMU; DU PLESSIS; PETRIK, 2016; ZHOU et al., 2014), geopolímeros (BOCA SANTA, 2012; ZHUANG et al., 2016), etc. Há também trabalhos de revisão sobre aplicações das cinzas (YAO et al., 2015) e até sobre aplicações destas para a melhoria do solo (SHAHEEN; HOODA; TSADILAS, 2014). Todos estes trabalhos apresentaram diferentes formas de reciclagem de um mesmo resíduo e mostraram que os produtos derivados podem ser extremamente utilizados.

O aproveitamento da cinza do carvão mineral além de útil soluciona problemas como descarte e armazenamento. A maior vantagem dos produtos que podem ser fabricados a partir de cinzas, como os vidros, por exemplo, é que são de larga utilização no mercado, ou seja, possuem uma demanda alta, favorecendo assim sua produção.

As cinzas utilizadas neste trabalho foram provenientes de uma usina termoeletrica localizada no sul de Santa Catarina. Anteriormente, foram realizados trabalhos que também utilizaram a cinza pesada desta termoeletrica para o desenvolvimento de materiais como vitrocerâmicos (KNISS et al., 2002; NEVES, 2002, MARTINS, 2014) e vidros (MATSINHE, 2012). A Tabela 1 mostra uma comparação entre as composições das cinzas utilizadas nestes trabalhos e a utilizada no presente trabalho.

Tabela 1 - Composição (% mássico) das cinzas pesadas da usina da companhia termelétrica Jorge Lacerda, em diferentes trabalhos. (CONTINUA)

Elemento	Kniess et al. (2002) e Matsinhe (2012)	Neves (2002)	Martins (2014)	Este estudo (2018)
SiO₂	54,34	54,34	54,04	53,3
Al₂O₃	22,82	22,82	25,19	22,9
Fe₂O₃	9,96	9,96	4,61	15,1
CaO	1,55	1,55	0,91	2,05
Na₂O	0,17	0,17	0,86	0,52
K₂O	2,4	2,4	0,95	3,08
MgO	0,03	0,04	0,03	0,73
TiO₂	1,07	1,13	1,41	1,32
MnO	0,52	0,52	2,26	0,06

Elemento	Kniess et al. (2002) e Matsinhe (2012)	Neves (2002)	Martins (2014)	Este estudo (2018)
P_2O_5	0,06	-	0,22	0,06

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

As composições das cinzas utilizadas por autores diferentes e em anos diferentes apresentam uma pequena diferença entre os óxidos, exceto para o Fe_2O_3 , cuja composição da cinza deste estudo apresentou um valor superior aos demais.

Outro aspecto importante a se considerar, além da composição da cinza, é a sua distribuição granulométrica. Dependendo do material a ser produzido, a utilização da cinza *in natura* é inviável, visto que há uma grande quantidade de partículas mais grosseiras. Há materiais que necessitam da cinza com partículas muito pequenas, para melhor homogeneização da amostra. Portanto, existem alguns tratamentos que são utilizados para resolver os problemas associados com o tamanho das partículas, incentivando assim a utilização da mesma em vários tipos de produtos. A redução do tamanho das partículas por clivagem ou trituração são as operações mais utilizadas para diminuir a granulometria (KIM, 2015).

Conforme Ulusoy e Igathinathane (2016), a distribuição de tamanho de partícula é uma importante medida da característica física da cinza, e influencia em vários aspectos na sua utilização, como por exemplo, a transferência de calor e massa e a homogeneidade da mistura da cinza com outros componentes. Quanto mais finas as partículas, mais homogêneo torna-se o meio.

Para materiais vítreos, ainda não existe um estudo sobre a influência do tamanho de partícula na sua produção. Alguns trabalhos realizados com cinza pesada (KNISS et al., 2002; NEVES, 2002, MARTINS, 2014, MATSINHE, 2012) utilizaram a cinza passante na malha 200 mesh, ou seja, tamanho de partícula de $75\mu m$. Neste diâmetro de partícula a trabalhabilidade do material atendeu os critérios de homogeneidade e qualidade da peça final.

A cinza pesada de carvão mineral é um subproduto atrativo, pois sua composição variada atende a formulação básica de diversos materiais, onde estes, além de utilizar e reciclar este resíduo, acabam lhe gerando valor agregado.

2.2 VIDROS: DEFINIÇÕES

Os vidros existem na natureza antes mesmo do homem produzi-lo. A maioria destes são de origem vulcânica, que se originaram a partir do contato dos magmas vulcânicos com a água, formando pedras vítreas chamadas obsidianas (NAVARRO, 2003). Os vidros naturais assim formados permitiram aos humanos na Idade da Pedra confeccionar ferramentas de corte para uso doméstico e para sua defesa (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Algumas definições foram dadas para este material vítreo, cuja estrutura não segue a ordem atômica dos sólidos e nem a desordem dos gases. Sua estrutura assemelha-se com a dos líquidos, porém não há movimentação atômica, como se observa nestes. Navarro (2003) cita algumas definições antigas de vidro:

I. Morey (1945): “Vidro é uma substância inorgânica em uma condição análoga a seu estado líquido, e continua líquido até que haja um grande aumento em sua viscosidade durante seu resfriamento, a ponto de torná-lo rígido”.

II. Tammann (1933): “Vidro é um líquido subresfriado”.

III. A.S.T.M. (1996): “Vidro é um material inorgânico fundido, submetido a um resfriamento até um estado rígido, sem passar por cristalização”.

IV. Academia Russa de Ciências (1957): “Vidro são todos os materiais amorfos obtidos por resfriamento de uma massa fundida, qualquer que seja sua composição química, em uma zona de resfriamento originando sua solidificação. Devido ao aumento da viscosidade durante o resfriamento, os vidros adquirem algumas propriedades dos sólidos. A transição do estado líquido para o estado vítreo, há de ser reversível”.

Antigamente, as definições de vidro baseavam-se no conceito de viscosidade de sólidos, tendo em vista que, até então, os vidros eram preparados unicamente por fusão/ resfriamento. Com o passar dos anos e com a evolução dos estudos com materiais vítreos, surgiram outras definições mais atualizadas, conforme expostas na Tabela 2.

Tabela 2 - Definição de vidro na década de 1990.

Autor/(Ano)	Definição
Elliott (1990)	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea.”
Zarzycki (1991)	“Um vidro é um sólido não cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus (1994)	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
Varshneya (1994)	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido não cristalino, ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raio X.”
Shelby (1997)	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”.

Fonte: Alves, Gimenez, Mazali (2001).

Todas as definições citadas fundamentam-se na estrutura atômica e na viscosidade do vidro. Este material singular, considerado em termos estruturais, quase que um quarto estado da matéria, vem ganhando cada vez mais seu espaço em pesquisas acadêmicas para aplicação nos mais variados ramos. Há indícios de que o vidro não será mais considerado como um líquido de viscosidade infinita, e sim um sólido, devido ao grau estático de movimentação de suas moléculas.

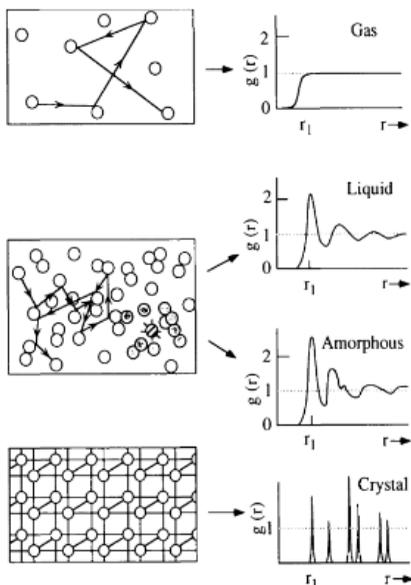
2.3 ESTADO VÍTREO E FORMAÇÃO DA ESTRUTURA VÍTREA

2.3.1 Estado vítreo

O estado e a estrutura do vidro por muito tempo foram um mistério, visto que o material não se comportava nem como um sólido cristalino e nem como um líquido. A dificuldade para se enquadrar adequadamente os corpos vítreos dentro de um dos três estados de agregação da matéria, deu lugar a se pensar em integrá-los em um quarto estado de agregação: o estado vítreo (NAVARRO, 2003).

Varshneya (1994) representou o estado vítreo em relação ao ordenamento de seus átomos, e comparou-o com os demais estados da matéria (Figura 1).

Figura 1 - Representação da ordem atômica para gases, líquidos, sólidos amorfos e sólidos cristalinos.

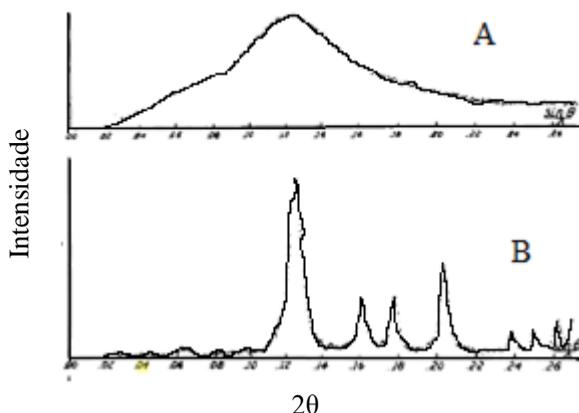


Fonte: Varsheneya (1994).

A Figura 1 define o estado vítreo em termos de organização atômica. O estado amorfo assemelha-se com o líquido, ou seja, há uma desordem atômica evidente, porém nos vidros há movimentação discreta

ou quase estática dos átomos. O sólido cristalino apresenta uma estrutura muito bem organizada e estática e, apesar de o vidro aparentar ser um material sólido fisicamente, estruturalmente não é cristalino. A análise de DRX (ver Figura 2) é o principal método que determina se a estrutura de um material é cristalina (presença de picos) ou amorfa (ausência de picos).

Figura 2 - Difração de raio X de um material amorfo (A – ausência de picos) e de um material cristalino (B – presença de picos).

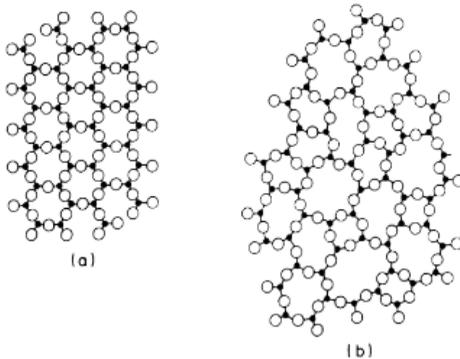


Fonte: Adaptado de Varshneya (1994).

Em relação à estrutura, por ser amorfo, o vidro não apresenta ordem a longas distâncias, ou seja, não há regularidade dos seus constituintes moleculares em uma escala superior a algumas vezes o tamanho destes grupos. Por exemplo, a distância média entre átomos de silício em sílica vítrea (SiO_2) é cerca de 3,6 Å, e não há ordem entre estes átomos a distâncias superiores a cerca de 10 Å (AKERMAN, 2000).

A Figura 3 ilustra a diferença entre uma estrutura cristalina e uma estrutura amorfa, de um composto genérico formado por três átomos A e dois átomos de oxigênio.

Figura 3 - Estrutura cristalina (a) de Al_2O_3 e estrutura amorfa (b) de Al_2O_3 .



Fonte: Varsheneya (1994).

A Figura 3 (b) mostra que no vidro de sílica todos os íons O^{2-} estão ligados aos cátions Si^{4+} , e por isso os íons oxigênicos são chamados de “pontes”. A ligação Si-O-Si é rompida quando se dá adição de outro óxido, e este rompimento ocorre para o cátion se posicionar na estrutura, resultando em dois oxigênios não ponte (um do óxido adicionado e outro que estava ligado ao silício). A influência de cada cátion na estrutura da sílica é uma função do seu raio iônico e de sua carga, ou seja, da sua intensidade de campo. A intensidade de campo pode ser vista como o poder polarizante do cátion sobre o ânion oxigênio (VARSHNEYA, 1994).

À longa distância, o vidro possui uma estrutura desordenada, ou seja, não existe a repetição da célula unitária, característica de um material cristalino. Mas pode haver certo ordenamento a curta distância, como no exemplo dos tetraedros de SiO_2 , que se ligam de forma aleatória (ZARZYCKY, 1982). Logo, um material amorfo pode diferenciar-se 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 (FELTZ, 1993).

2.3.2 Formação da estrutura vítrea

Juntamente com o estudo da estrutura vítrea, surgiram dúvidas sobre sua formação, ou seja, quais os requisitos necessários que as substâncias deveriam apresentar para alcançar o estado vítreo. Esta questão foi respondida por algumas teorias, sendo a primeira um tanto antiga, desenvolvida por Goldschmidt.

A teoria de Goldschmidt baseia-se na ideia de que vidros com fórmula geral R_nO_m , cuja razão dos raios iônicos do cátion R e do oxigênio se encontra na faixa entre 0,2 e 0,4, tendem a formar a estrutura vítrea com mais facilidade. (NAVARRO, 2003). Uma vez que as razões nesta faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica, característica comum a todos os vidros conhecidos àquela época, Goldschmidt acreditava que tais requisitos seriam essenciais à formação de um vidro (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Outra teoria a respeito da formação dos vidros partiu de Zachariasen (1932), seguindo a teoria de Goldschmidt. Zachariasen tentou explicar por que certas coordenações, ou seja, número de oxigênio ao redor do cátion R, favorecem a formação vítrea. Goldschmidt não explicou este fato em sua teoria. Logo, Zachariasen estabeleceu quatro regras para que um óxido de fórmula geral A_mO_n formasse vidro (NAVARRO, 2003):

- I – O número de átomos de oxigênio que circundam o cátion A é pequeno;
- II – Cada átomo de oxigênio não se liga em mais que dois átomos de A;
- III – Os poliedros de oxigênio são ligados pelos vértices, e não pelas arestas ou faces;
- IV – Cada poliedro de oxigênio compartilha, pelo menos, três vértices com os demais poliedros.

Sendo assim, Zachariasen concluiu que para formar vidros, os poliedros de oxigênio deveriam ligar-se a outros poliedros formando uma estrutura tridimensional.

Por fim, para complementar as teorias já existentes para a formação do vidro, Stanworth procurou justificar o papel de diferentes cátions em um vidro misto, com base em suas eletronegatividades. Os cátions, cuja ligação com oxigênio for em torno de 50% iônica e 50% covalente, atuariam como formadores de rede. Os cátions, com eletronegatividades muito baixas, e cuja ligação com o oxigênio apresentasse um caráter fortemente iônico, causariam uma descontinuidade da rede, ou seja, sua quebra, sendo então denominados de modificadores de rede. E os cátions que, por si só, não formam vidros com facilidade, mas que, misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, foram classificados intermediários (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

A sílica vítrea é o mais simples dos vidros de silicatos, mas tem produção limitada devido à necessidade de elevadas temperaturas (2.000 °C) para sua obtenção. Por esta razão, a maioria dos vidros contém

aditivos que modificam suas condições de processamento e suas propriedades. Estes aditivos são denominados formadores, modificadores de rede e intermediários. Navarro (2003) classifica as funções dos cátions no vidro da seguinte maneira:

I - Formadores de rede ou vitrificantes: são os responsáveis pela formação da rede vítrea, onde os cátions e os oxigênios se encontram ligados entre si, originando ilhas estáveis dentro de uma estrutura de alta viscosidade. Ex.: SiO_2 , B_2O_3 : H_3BO_3 , boratos de sódio.

II - Modificadores de rede: os cátions de baixo valor de intensidade de campo são conhecidos como modificadores e entre eles encontram-se os alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição. Estes cátions rompem a estrutura vítrea, diminuindo a sua viscosidade. Ex.: Na_2O , Li_2O , K_2O , CaO , MgO , BaO .

III - Intermediários ou anfóteros: entre os cátions formadores e os modificadores, encontram-se os cátions intermediários, como o Al. Os cátions intermediários podem agir como formadores de rede, como o exemplo do Al_2O_3 no retículo de SiO_2 , que forma AlO_4 graças a uma ligação química mais estável com o oxigênio, aumentando a viscosidade do meio e podem agir como modificadores quando o meio for favorável. Ex.: Al_2O_3 , PbO , ZnO , ZrSiO_4 .

Os cátions são adicionados à formulação do material vítreo para conferir mais resistência e durabilidade ao material, ou seja, possuem a função de melhorar suas propriedades. Os vidros mais comuns são os calco-sódicos, utilizados na maioria das embalagens, vidraças, lâmpadas, artigos domésticos, etc., participando com mais de 90% de todo o vidro produzido no planeta (AKERMAN, 2013).

2.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS VIDROS

Os vidros apresentam uma série de propriedades que são características e que auxiliam na sua definição. Uma dessas características é de não apresentarem um verdadeiro ponto de fusão que é a temperatura pela qual a fase cristalina coexiste em equilíbrio com a fase fundida. Os corpos vítreos passam de um modo reversível de sua forma fundida em estado líquido ao estado rígido ou congelado sem a aparição de nenhuma nova fase no sistema (MARI, 1982).

Os materiais vítreos apresentam vantagens importantes em relação a muitos outros materiais quando se trata de propriedades físicas. Em primeiro lugar, quando feitos corretamente, são isotrópicos. Em segundo lugar, as propriedades dependem quase inteiramente da composição. Além disso, a maioria das propriedades varia suavemente com a composição, de modo que qualquer valor de uma propriedade particular possa ser obtido ajustando a formulação. Para desenvolver um vidro funcional com propriedades adequadas, seria desejável controlar as propriedades físicas em função da composição química (INABA, ODA e MORINAGA, 2002).

2.4.1 Densidade

“A densidade é a propriedade mais medida do vidro. Pode ser medida de forma rápida e precisa e é bastante usada no controle da qualidade comercial da fabricação de vidros” (PAUL, 1982).

Conforme Vogel (1994), a densidade é frequentemente utilizada para o cálculo de outros parâmetros, como o volume molar e a refração molar dos vidros. A densidade também pode ser tratada como uma propriedade aditiva em alguns intervalos de composição.

A densidade é, tradicionalmente, medida com um picnômetro que permite a medição do volume de uma massa conhecida (HARPER, 2001). Fluegel et al. (2008) citam outras formas de medir a densidade, como: método de Arquimedes; técnica picnométrica; método da queda suspensa; método da máxima pressão de bolha; medição da temperatura com maior viscosidade combinada com experimentos do método de Arquimedes de baixa temperatura; e absorção de raios gama.

Outra forma de obter a densidade do vidro é calculando-a em função de sua formulação e de sua temperatura de trabalho. Por ser uma mistura de componentes sujeitos a elevadas temperaturas, deve-se considerar a fração molar ou o percentual mássico de cada composto utilizado e também a faixa de temperatura no qual o material foi submetido.

2.4.1.1 Influência da composição

Conforme Shelby (2005) e Navarro (2003), as densidades dos óxidos em estado vítreo são inferiores às de suas formas cristalinas. A densidade da sílica vítrea é de 2,2 g/cm³, por exemplo, e o quartzo, uma das formas cristalinas da sílica, apresenta densidade de 2,65 g/cm³. Se as redes formadas pelos óxidos de formação do vidro contêm uma grande

quantidade de interstícios vazios, um número correspondente de íons modificadores deposita-se nesses interstícios. Esse processo aumentaria a massa de uma substância sem aumentar o volume, resultando em um aumento na densidade.

A Equação (1), apresentada por Appen (1957), Navarro (2003) e Harper (2001), representa o cálculo da densidade considerando a fração molar dos componentes constituintes do vidro:

$$\rho = \frac{\sum M_i \cdot p_i}{\sum \rho_i \cdot p_i} \quad (1)$$

onde p_i é a porcentagem molar; M_i é a massa molecular (g/mol); ρ_i é uma constante tabelada para cada elemento constituinte do vidro e representa o volume molar (cm³/mol) e ρ é a densidade do vidro, em (g/cm³).

O numerador corresponde à massa molecular média do vidro, e o denominador, a seu volume molar. A Tabela 3 mostra os valores dos fatores para o cálculo da densidade.

Tabela 3 - Fatores para o cálculo da densidade em porcentagens molares.

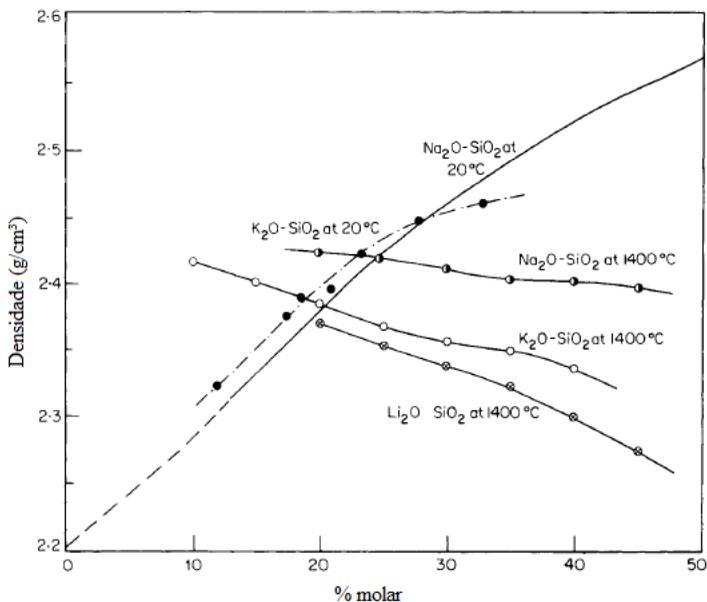
Componente	ρ_i	Componente	ρ_i
SiO ₂	26,1 – 27,25	MgO	12,5
TiO ₂	20,5	CaO	14,4
Al ₂ O ₃	40,4	Na ₂ O	20,2
*Fe ₂ O ₃	42,67	K ₂ O	34,1

*Dado Fe₂O₃ de GHIORSO & KRESS (2004).

Fonte: Adaptado de Navarro (2003).

Paul (1982) demonstra graficamente a influência da temperatura e de alguns óxidos na densidade dos vidros de silicatos binários, conforme Figura 4.

Figura 4 - Influência dos óxidos e temperatura na densidade de vidros de silicatos binários.



Fonte: Adaptado de Harper (2001).

A densidade da maioria dos vidros calco-sódicos mantém-se em torno de 2500 kg/m³, podendo variar para 2150 kg/m³ em vidros de borossilicatos. Vidros de chumbo apresentam maior densidade quando comparados com outros tipos, chegando a atingir 6000 kg/m³ (NAVARRO 2003).

A densidade, no entanto, depende da massa e do volume molar de seus elementos constituintes, como indicado pela Equação (1). Os óxidos alcalinos, por exemplo, aumentam a densidade proporcionalmente a suas massas molares. A incorporação de íons alcalinos nos espaços intersticiais aumenta a massa da rede vítrea, sem aumento significativo de seu volume, resultando assim no aumento da densidade (NAVARRO, 2003). Os íons de lítio, por exemplo, apresentam um baixo peso e volume atômico, e se acomodam perfeitamente nos espaços vazios da rede vítrea.

Os íons de sódio e potássio, a concentrações baixas, também se acoplam sem dificuldade nos espaços vazios, aumentando a densidade do vidro. A partir de uma determinada concentração, onde não há mais espaços livres, a rede vítrea expande e o volume aumenta, reduzindo

linearmente a densidade do vidro. Estes efeitos são comuns aos óxidos modificadores de rede (VARSHNEYA, 1994; NAVARRO, 2003).

Em relação aos elementos constituintes dos vidros de cinza pesada, a Tabela 4 traz uma relação das massas molares e volumes atômicos de cada íon constituinte dos óxidos.

Tabela 4 – Massa e volume molar dos cátions presentes na formulação dos vidros.

Elemento	Massa Molar (g/mol)	Volume Molar x 10 ⁻⁶ (m ³ /mol)
Si	28,085	12,00
Al	26,980	9,99
Fe	55,840	7,09
Na	22,980	23,70
Ca	40,078	25,00
Mg	24,300	7,35
K	39,100	45,68
Ti	47,870	10,6

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Além destas propriedades, a concentração de cada óxido é o que define o valor da densidade.

2.4.1.2 Influência da temperatura

Além da composição, outro fator que influencia a densidade é a temperatura. Conforme Appen (1957), Navarro (2003) e Harper (2001), ao aumentar a temperatura, a densidade do vidro diminui de forma inversamente proporcional ao coeficiente de dilatação térmica α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) e ao incremento de temperatura ΔT , de acordo com a Equação (2):

$$\rho = \rho_0 \frac{1}{1 + 3\alpha\Delta T} \quad (2)$$

onde ρ_0 é a densidade a uma temperatura dada (g/cm^3), α é o coeficiente de dilatação térmica ($1/^{\circ}\text{C}$) e ΔT o intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

A diminuição da densidade em função da temperatura transcorre linearmente enquanto o valor do coeficiente de dilatação térmica se

mantém constante. Quando α varia, a densidade deixa de ser um valor linear e apresenta uma brusca redução em seu valor.

O coeficiente de dilatação térmica pode ser calculado em função da composição, conforme a Equação (3), descrita por Lakatos et al. (1973) e Harper (2001):

$$\alpha = (51,3 + 210,864 \cdot Na_2O + 275,548 \cdot K_2O + 13,8887 \cdot CaO - 23,93 \cdot MgO - 88,638 \cdot Al_2O_3) \cdot 10^{-7} \quad (3)$$

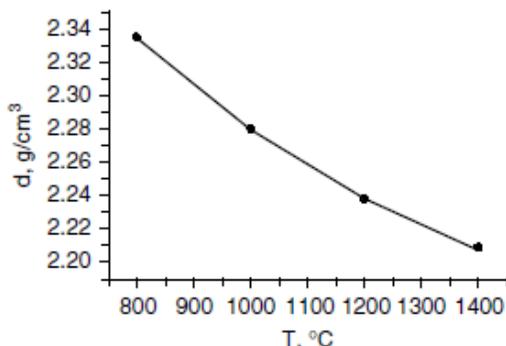
onde as fórmulas de óxido representam o número de mols do óxido por mol de sílica na composição do vidro.

A Equação 3 relaciona a dilatação térmica com a composição do material, e utiliza como modelo a formulação mais comum para vidros.

De acordo com Pye, Montenero e Joseph (2005), a maioria dos estudos sobre as densidades na temperatura de fusão são realizados por métodos que não podem ser utilizados para líquidos altamente viscosos. Logo, o uso de equações para estimar esta propriedade torna-se uma ferramenta aceitável, tendo em vista a grande dificuldade existente na medição desta a altas temperaturas. Por sua vez, estas equações representam satisfatoriamente a realidade, visto que foram modeladas a partir de tendências experimentais.

Para os efeitos da temperatura, a Figura 5 compara as densidades de um vidro de composição SiO_2-Na_2O a diferentes temperaturas.

Figura 5 - Influência da temperatura na densidade de vidro de silicatos alcalino.



Fonte: Pye, Montenero e Joseph (2005).

Conforme previsto pela Equação (2), a tendência natural é a redução da densidade com a temperatura, de maneira inversamente proporcional.

2.4.2 Capacidade calorífica

Por definição, “a capacidade calorífica de uma substância é a quantidade de calor necessária para o aquecimento de certa quantidade desta substância por unidade de temperatura” (PYE, JOSEPH, MONTENERO, 2005).

A capacidade calorífica, juntamente com a condutividade térmica e o coeficiente de expansão térmica determinam a taxa de mudança de temperatura em um vidro durante o tratamento térmico na fabricação e em uso. Eles são fundamentais para corrigir a resistência aos estresses térmicos e também determinar as temperaturas de operação e gradiente de temperatura (INABA, ODA e MORINAGA, 2002).

Nos líquidos, a capacidade calorífica pode ser dividida em duas partes: a capacidade de calor vibracional, que se deve ao aumento da energia potencial interatômica com aumento da temperatura; e a capacidade calorífica configuracional, que é responsável pela mudança na estrutura (mudança das posições atômicas para estruturas repetidas) de fusão, com a temperatura. Os materiais vítreos não apresentam contribuição configuracional na capacidade calorífica, portanto, esta pode ser considerada igual à capacidade de calor vibracional, que é quase constante a alta temperatura (SUGAWARA *et al.*, 2014).

Para medir esta propriedade, uma das maneiras, conforme Varshneya (1994) é através de um equipamento chamado calorímetro. Hoje em dia, de modo mais prático, a medição é feita por meio de um calorímetro de varredura diferencial (DSC). Esta técnica permite medir a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência em função da temperatura, enquanto a substância em análise e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2004).

Outra maneira de se obter a capacidade calorífica é calculando-a através de equações em função da temperatura e composição do vidro.

2.4.2.1 Influência da composição e temperatura

Trabalhos antigos, como o de Winkelmann (1893) iniciaram os estudos sobre a influência da composição na capacidade calorífica dos vidros. Mais adiante, este estudo foi complementado por Sharp e

Guinther (1951) e Moore e Sharp (1958), a fim de estabelecer uma equação que pudesse determinar a capacidade calorífica média do vidro em função da sua composição e temperatura. Por fim, esta equação é amplamente citada na literatura clássica sobre vidros, como Varshneya (1994), Harper (2001) e Navarro (2003). Para calcular a capacidade calorífica média (cal/g. °C) na faixa de temperatura pertinente, utiliza-se a Equação 4:

$$\overline{C_p} = \frac{T \cdot \sum x_i \cdot \alpha_i + \sum x_i \cdot c_i}{0,00146 \cdot T + 1} \quad (4)$$

Onde $\overline{C_p}$ é a capacidade calorífica média entre 0 e T ; x_i é a fração mássica, α_i ($\text{m}^2/\text{s}^2 \cdot \text{K}^2$) e c_i ($\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$) são os fatores aditivos para cada óxido, e T é a temperatura em °C. Os valores de α_i e c_i constam na Tabela 5.

Tabela 5 - Fatores aditivos dos óxidos para o cálculo da capacidade calorífica média do vidro.

Componente	$\alpha_i \cdot 10^{-4}$	$c_i \cdot 10^{-4}$
SiO ₂	4,68	1657
Al ₂ O ₃	4,53	1765
Fe ₂ O ₃	3,80	1449
Na ₂ O	8,29	2229
CaO	4,10	1709
MgO	5,14	2142
K ₂ O	4,45	1756
TiO ₂	-	-

Fonte: Harper (2001).

A capacidade calorífica é dependente tanto da temperatura, quanto da composição, porém sofre pouca alteração em diferentes proporções desta. A Tabela 6 mostra a alteração da capacidade calorífica conforme altera a composição e a temperatura de fusão para um vidro de sílica e sódio.

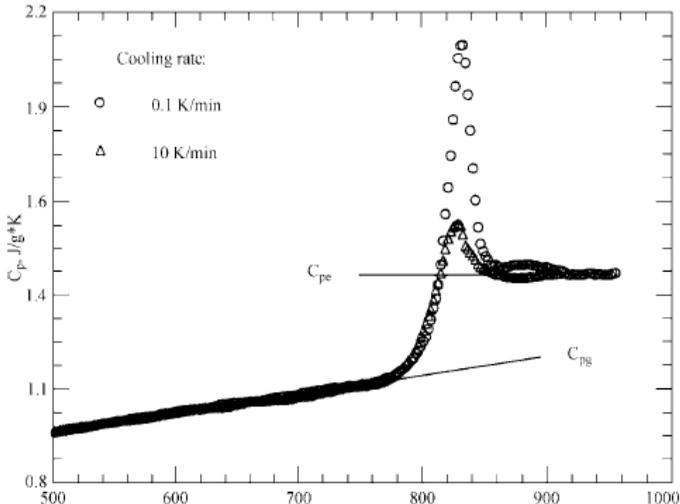
Tabela 6 - Capacidade calorífica para vidros do sistema SiO₂-Na₂O.

Mol (%)		Cp J/(kg.K)			
SiO ₂	Na ₂ O	600-700	900-1000	1100-1200	1300-1400
85,0	15,0	1431	1427	1424	1420
75,0	25,0	1421	1433	1441	1450
72,4	27,6	1460	1455	1451	1448
67,4	32,6	1397	1454	1491	1529

Fonte: Adaptado de Varshneya (1994).

A capacidade calorífica não segue uma tendência ou padrão, mas é possível prevê-la através das equações ou análises. Sugawara *et al.* (2014) afirmam que a capacidade de calor do vidro aumenta com a temperatura, mas aumenta de forma descontínua quando atinge a transição de vidro para líquido. Navarro (2003) associa a irregularidade nas medidas da capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea. Segundo Sugawara *et al.* (2014), a capacidade calorífica atinge seu valor máximo quando a temperatura de transição é alcançada, e, a temperaturas superiores a esta, a Cp reduz de forma discreta, como representado na Figura 6. O valor máximo de Cp que cada vidro atinge, depende fortemente de sua composição.

Figura 6 - Variação da capacidade calorífica em função da temperatura, para um vidro comum.



Fonte: Harper (2001).

Para cada composição, o vidro apresentará uma temperatura de transição vítrea (T_g) diferente, determinando assim o valor e o comportamento de sua capacidade calorífica com a temperatura. Robert *et al.* (2014) constam que há poucos dados sobre a capacidade calorífica dos vidros e, portanto, a dependência composicional e seus efeitos na capacidade calorífica não são bem compreendidos.

2.4.3 Condutividade térmica

Nos vidros, há diferentes formas de transmissão de calor. Uma delas é por condução térmica, quando há propagação sucessiva de calor através das partículas em contato (NAVARRO, 2003).

O vidro é utilizado em vários campos, como dispositivos elétricos e materiais de construção. Para a fabricação e uso de produtos de vidro, a condutividade térmica é uma das propriedades importantes (HIROSHIMA *et al.*, 2008).

De acordo com Varshneya (1994), a condutividade térmica é definida pela Primeira Lei de Fourier como a quantidade de calor transmitida, por unidade de área de seção transversal e por unidade de tempo, através de um corpo, na presença de um gradiente de temperatura. Assim, para o fluxo linear de calor na direção x , tem-se a Lei de Fourier (equação 5):

$$q = -\kappa \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \quad (5)$$

onde q é o fluxo de calor, κ é a condutividade térmica, A é a área de seção transversal, e T é a temperatura. O sinal negativo implica em um fluxo positivo de calor ao longo de temperaturas decrescentes. A unidade da condutividade térmica κ , no sistema internacional de unidades (S.I.) é de W/(m.K).

Segundo Varshneya (1994), para medir a condutividade, é necessário estabelecer um gradiente de temperatura em uma amostra de espessura conhecida, e medir o fluxo de calor através desta. Ao determinar o fluxo de calor (por exemplo, por calorimetria) e a temperatura em certa espessura, obtém-se o valor de κ através de uma equação apropriada.

Como todas as propriedades físicas do vidro, a condutividade térmica também depende da composição do material e da sua temperatura de trabalho. Há equações empíricas restritas na literatura,

que se aplicam somente para os vidros comuns. Logo, estas equações não representam esta propriedade variando em função da temperatura e composição simultaneamente, apesar de ambas serem influentes.

2.4.3.1 Dependência da composição

Conforme Navarro (2003), as variações de composições exercem pouca influência na condutividade térmica, quando comparadas à temperatura. A condutividade depende das vibrações térmicas dos constituintes reticulares, e seu valor será maior quanto mais forte forem as ligações químicas. Portanto, a condutividade diminui quando a rede se expande, seja pela substituição de íons formadores por outros de intensidade de campo inferior, ou seja pela introdução de íons modificadores. Para a mesma proporção molar, esta redução será maior se a intensidade de campo do íon modificador for menor.

A condutividade térmica pode ser calculada em função da composição do vidro, mediante Equação (6), conforme Navarro (2003):

$$\kappa \cdot 10^5 = \sum x_i \cdot k_i \quad (6)$$

onde x_i representa o percentual mássico de cada componente e k_i é o fator aditivo correspondente de cada óxido, de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7 - Fatores aditivos dos óxidos para o cálculo da condutividade térmica.

Componente	<i>k_i</i>
SiO ₂	3,44
Al ₂ O ₃	2,14
Fe ₂ O ₃	1,73
MgO	4,53
CaO	2,39
Na ₂ O	-0,67
K ₂ O	0,39
TiO ₂	-

Fonte: Adaptada de Navarro (2003).

Para efeitos de comparação e análise, a Tabela 8, adaptada de Varshneya (1994), mostra os diferentes valores de condutividade para diferentes proporções de um vidro SiO₂-Na₂O-CaO.

Tabela 8 - Condutividade térmica para algumas composições de vidro sodo-calco.

Composição (mol %)			κ (W/m.K)
Na ₂ O	CaO	SiO ₂	30°C
39,27	2,50	58,23	0,644
39,51	4,52	55,98	0,634
39,30	7,49	53,12	0,625
39,29	10,02	50,69	0,657

Fonte: Adaptado de Varshneya (1994).

Para um vidro comum sodo-cálcico, como mostrado na tabela, pode haver variados valores de condutividades térmicas. Para cada composição em particular, há seu respectivo valor de condutividade. Logo, torna-se difícil saber exatamente qual a condutividade térmica de um vidro, tendo em vista que o acréscimo de qualquer composto à formulação altera seu valor. Quanto maior a condutividade dos óxidos componentes do vidro, maior será a condutividade térmica deste. No entanto, é necessário observar a influência de cada composto nesta propriedade, a fim de averiguar quais elementos exercem maior ou menor influência.

2.4.3.2 Dependência da temperatura e composição

A variação da condutividade térmica em função da temperatura e composição tem sido representada, matematicamente, em função da densidade, da capacidade calorífica e difusividade térmica. A Equação (7) relaciona a condutividade térmica com estas grandezas (VARSHNEYA, 1994; HARPER, 2001; NAVARRO, 2003; PIE, JOSEPH e MONTENERO, 2005):

$$\kappa = \delta \cdot \rho \cdot C_p \quad (7)$$

onde δ é a difusividade térmica (m²/s), ρ é a densidade (kg/m³) e C_p é a capacidade calorífica (J/kg.K). Tanto a densidade quanto a capacidade calorífica são em função da temperatura e composição. A difusividade térmica indica a velocidade de propagação de calor através do material e varia entre 4×10^{-7} a 30×10^{-7} nos vidros comuns (NAVARRO, 2003).

Hiroshima *et al.* (2008) chegaram a conclusões práticas sobre o efeito da composição e temperatura na condutividade térmica. A condutividade diminui com o aumento do teor de óxidos alcalinos, por

exemplo. O fator dominante deste comportamento é a redução do livre caminho médio dos fônons, devido ao aumento do número de oxigênios não ponte (oxigênios não ligados ao metal formador de rede, neste caso, o silício). O efeito fônons pode ser explicado como a forma de condução em materiais amorfos (vibração de rede). Nos materiais cristalinos, a condução se dá por elétrons.

De acordo com Varshneya (1994) e Pye, Joseph e Montenero (2005), a condutividade térmica depende essencialmente de três fatores: portadores de carga, livre caminho médio e capacidade térmica do material. Os portadores de carga são quem conduzem o calor, por exemplo, elétron e fônons. O livre caminho médio é o percurso realizado pelos portadores. Entretanto, a condutividade térmica diminui com a existência de “obstáculos” neste percurso, impedindo assim a condução de calor por meio dos fônons.

Conforme Pye, Joseph e Montenero (2005), nos vidros de silicato, a condutividade térmica por fônons é o modo dominante de transferência de calor a temperaturas inferiores (cerca de 500-600 °C); à temperaturas superiores (cerca de 1000 °C), a condutividade térmica por fótons geralmente domina.

Finalmente, a condutividade térmica é dependente simultaneamente da temperatura e composição, tendo esta, maior influência na energia dos fônons (geralmente os cátions pesados apresentam baixa energia de fônons, reduzindo o valor de sua condutividade – Vogel, 1994).

2.4.4 Temperatura de transição vítrea (T_g)

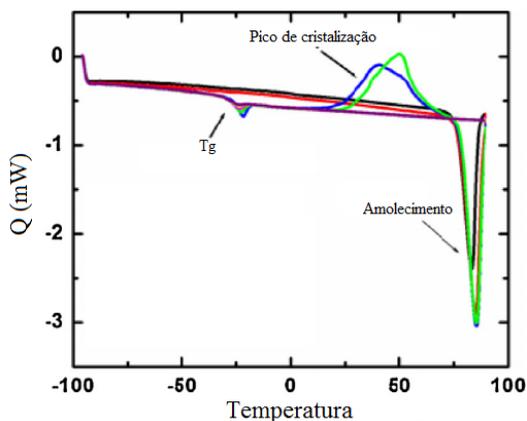
A temperatura de transição vítrea, T_g, é uma temperatura característica para os vidros, definindo a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001). Ou seja, é a temperatura onde inicia a fluidez do vidro, e este deixa de ser um sólido rígido e passa a assumir um comportamento plástico. A temperatura de transição (T_g) não corresponde a um ponto fixo, no entanto, pode assumir uma faixa de temperatura sobre a qual a mobilidade das cadeias do vidro aumenta significativamente.

No estado vítreo, os rearranjos estruturais são tão lentos que as propriedades não mudam em função do tempo. É apenas no intervalo de transição vítrea que a estrutura relaxa a uma taxa perceptível e, conseqüentemente, as propriedades mudam (VARSHNEYA, 1994).

Tecnicamente, a temperatura de transição vítrea é determinada pela Análise Térmica Diferencial (DTA) e também pela Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), além da dilatometria ótica. Os gráficos obtidos como respostas apresentam um comportamento específico, onde fica fácil identificar o ponto de transição vítrea quando a amostra é amorfa. Vale lembrar que os sólidos cristalinos não apresentam temperatura de transição vítrea.

A Figura 7 mostra, de forma qualitativa, o formato da curva obtida por análise de DSC para material vítreo. A primeira concavidade da curva refere-se à Tg. Em seguida, surge o pico de cristalização, sendo esta temperatura maior que Tg. A concavidade mais acentuada e de maior temperatura, refere-se à temperatura de amolecimento (vidros) ou de fusão (cristais).

Figura 7 - Representação esquemática de uma curva DSC para material amorfo.



Fonte: Adaptado de Shamim et al. (2015).

A temperatura em que se observa uma mudança na inclinação da curva é dita temperatura de transição vítrea (Tg). A partir desta temperatura, um sólido não cristalino ou material vítreo passa a existir (LUBCHENKO, 2015).

2.4.5. Temperatura de amolecimento e de fusão

Apesar de parecerem sinônimos, conceitualmente, temperatura de amolecimento é diferente de temperatura de fusão. Normalmente, os materiais vítreos ou amorfos não apresentam uma temperatura de fusão,

e sim de amolecimento. A temperatura de fusão é propriedade dos sólidos cristalinos.

O aquecimento aplicado aos sistemas vítreos quebra as ligações interatômicas, cria rupturas nas ligações mais fracas e promove a fragmentação do retículo vítreo. A distribuição irregular de energia de ligação reticular nas estruturas vítreas é responsável pela ausência de um ponto de fusão nos vidros, que é substituído por um intervalo térmico, mais ou menos amplo, onde ocorre o amolecimento da estrutura vítrea e se dá a transição para um estado líquido e fluido (COUCEIRO; FRADE, 2010).

Entretanto, o termo correto a ser utilizado para materiais vítreos é temperatura de amolecimento. Nas análises de DSC/TG, como representado na Figura 6, a maior concavidade da curva, posicionada no ponto de maior temperatura, corresponde à temperatura de amolecimento. Se o material analisado for cristalino, este ponto corresponde à temperatura de fusão.

2.5 INFLUÊNCIA DOS COMPONENTES E DA CINZA PESADA NAS PROPRIEDADES DO VIDRO

Como visto na seção 2.1, as cinzas de carvão mineral apresentam uma vasta composição química e por isso são bastante propícias a formar diversos tipos de materiais. Como visto também ao longo do capítulo, a composição química do vidro exerce grande influência nas maiorias das propriedades físicas do material.

A cinza pesada é o componente majoritário na formulação vítrea, e entra com o componente formador da rede vítrea, ou seja, SiO_2 , que é o óxido mais abundante no subproduto. A alumina (Al_2O_3) vem em segundo lugar e atua como um cátion intermediário, tornando a ligação química mais estável com o oxigênio, aumentando a viscosidade do meio e podendo agir como modificador quando o meio for favorável (NAVARRO, 2003).

O terceiro elemento mais abundante da cinza é o óxido de ferro (Fe_2O_3), e estudos comprovaram que o mesmo influencia fortemente na coloração do material, ou seja, atua como um corante, conferindo uma cor preta ou amarelada ao vidro (KNISS; CABRAL; RIELLA, 2002). Estudos como o de Giordano, Russel e Dinguel (2008) e Duan (2014) relatam que o óxido de ferro também pode atuar como formador de rede, quando o meio for favorável.

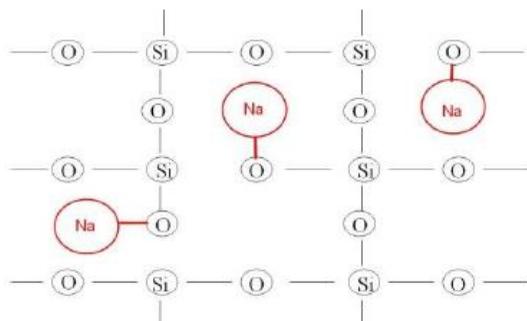
Os demais óxidos, como óxido de cálcio (CaO), óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O) e dióxido de titânio (TiO_2) estão

presentes na cinza em proporções menores, e agem como fundentes (reduzem a temperatura de fusão), exceto o óxido de titânio, que atua como um agente nucleante (CHIANG, 1997, NAVARRO, 2003). Um excesso de óxido de titânio pode conduzir à cristalização do material.

O óxido de magnésio atua como um estabilizador de rede, reduzindo o coeficiente de dilatação e aumentando a resistência ao choque térmico (NAVARRO, 2003).

Conforme Akermann (2013), o óxido de sódio (Na_2O) atua na redução da viscosidade do vidro, favorecendo sua temperatura de amolecimento, pois o cátion apresenta grande afinidade com o oxigênio, que por sua vez, rompe sua ligação com a sílica e liga-se ao sódio, causando assim uma ruptura na rede. O excesso de sódio na formulação torna o material solúvel em água. A Figura 8 mostra a estrutura vítrea com a adição de sódio.

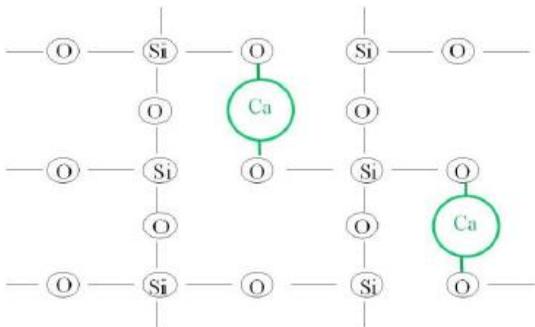
Figura 8 - Representação esquemática do efeito do sódio ao vidro de sílica.



Fonte: Akermann (2013).

Ainda de acordo com Akermann (2013), o cálcio se une aos oxigênios liberando ligações entre este e a sílica, e devido à sua bivalência, cada átomo de cálcio se une a dois átomos de oxigênio. Por gerar uma nova ligação para cada duas destruídas, o cálcio não é tão eficiente como o sódio na redução da temperatura de amolecimento, porém, por ser pouco solúvel em água, torna-se mais resistente à solubilidade. A Figura 9 mostra o efeito do cálcio quando adicionado à rede vítrea.

Figura 9 - Representação esquemática do efeito da adição de cálcio ao vidro de sílica.



Fonte: Akermann (2013).

Navarro (2003) relaciona cada óxido com a propriedade física correspondente no vidro, como na Tabela 9.

Tabela 9 - Função dos óxidos nas propriedades do vidro.

Função	Óxidos
Devitrificação	CaO
Durabilidade	Al ₂ O ₃ ; MgO; ZnO
Viscosidade	SiO ₃
Baixa expansão	B ₂ O ₃
Fluidez; solubilidade; expansão	Li ₂ O, Na ₂ O; K ₂ O
Densidade	PbO, BaO

Fonte: Adaptado de Navarro (2003).

A Tabela 9 mostra que aumentando o Na₂O do vidro, aumenta-se sua fluidez, expansão e solubilidade, mas por outro lado, diminui a sua durabilidade. A adição de Al₂O₃ (alumina ou óxido de alumínio), ao contrário do Na₂O, aumenta a durabilidade e faz aumentar a viscosidade. O BaO (óxido de bário) e o PbO (óxido de chumbo) aumentam a densidade e reduzem a viscosidade, além de aumentarem a expansão térmica. O CaO (óxido de cálcio) favorece a devitrificação (AKERMANN, 2003).

Como visto, é necessário um equilíbrio entre os componentes para se obter um material resistente e de qualidade. Esta é uma tarefa difícil, e necessita de muito planejamento experimental para os estudos destas propriedades em função da composição.

2.6 SIMULAÇÃO NUMÉRICA

A simulação numérica pode servir como uma ferramenta eficiente para responder a muitas questões relativas a processamento e otimização. Além de ser consideravelmente mais barata que a realização de experimentos, esta ferramenta torna possível o estudo da fenomenologia de um processo, como, por exemplo, distribuição da temperatura no domínio, variação das propriedades físicas com a temperatura ou tempo de processamento, entre outros. Tais fenômenos não são visíveis a olho nu, e, portanto, não é possível obter estes detalhes durante o processo.

Hoje em dia existem várias ferramentas computacionais usadas pelas indústrias para simulação de fabricação de garrafas de vidro. As simulações proporcionam previsões a respeito dos parâmetros do processo, como distribuições de estresse na peça e temperatura de solidificação, reduzindo assim o número de testes experimentais (RYZHAKOY, GARCÍA, OÑATE, 2016).

Segundo Porciúncula, (2007), atualmente existe uma variedade de programas e pacotes computacionais desenvolvidos por grandes companhias que são usados na resolução de uma grande quantidade de problemas. Apesar de haver diferenças entre os programas, todos eles são baseados nos mesmos princípios físicos e matemáticos, e o que muda, muitas vezes, de um para o outro, é a forma de implementação numérica e o tratamento gráfico das soluções.

A união da prática experimental com a simulação enriquece tanto os trabalhos industriais quanto os acadêmicos, possibilitando o estudo e a compreensão dos fenômenos existentes em um processo qualquer. Para uma representação mais realista, os softwares disponibilizam geometrias (definidas como domínio do sistema) e físicas capazes de representar o processo de interesse o mais próximo possível da realidade.

É comum o uso de equações diferenciais parciais em problemas de engenharia. As equações diferenciais parciais são transformadas em equações algébricas (discretizadas), para então se obter a solução computacional aproximada do problema (SHAW, 1992).

Matematicamente, estas resoluções numéricas baseiam em métodos específicos, a fim de se obter resultados com o menor erro possível (mais próximos da solução analítica). Os *softwares* disponíveis permitem a utilização de variados métodos de resolução, sendo estes implementados por codificação ou não, como: método dos elementos finitos, método dos volumes finitos, método das diferenças finitas, entre

outros. Cabe ao simulador escolher o método apropriado para a resolução do seu problema.

O software *COMSOL Multiphysics*®, utilizado neste trabalho para representar a fenomenologia do resfriamento e mudança de fase dos vidros, utiliza como método de resolução numérica o Método dos Elementos Finitos (MEF), com abordagem Euleriana (volume de controle fixo no espaço).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção está dividida em duas partes: a primeira destina-se à descrição dos materiais e métodos utilizados na parte experimental; e a segunda à descrição metodológica utilizada na parte de simulação computacional.

Para melhor compreensão, a união entre a prática e a simulação computacional se deu da seguinte maneira:

I – Foram sintetizadas dez amostras vítreas, a fim de se obter materiais com baixa temperatura de fusão (economia energética).

II – Das dez amostras, foram escolhidas apenas três (aquelas com menores temperaturas de fusão e maiores diferenças nas proporções de matérias-primas), a fim de se avaliar a influência da temperatura e composição nas propriedades físicas, a partir de simulação computacional. Três amostras foram suficientes para a análise.

III – A simulação computacional buscou representar o processo de resfriamento das peças sintetizadas, com mudança de fase, em uma placa metálica, à temperatura ambiente, e possibilitou uma estimativa qualitativa de suas propriedades físicas, visto que experimentalmente, essas propriedades são extremamente difíceis de medir.

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.1 Materiais e matérias-primas

A matéria-prima principal para a produção do vidro foi a cinza pesada de carvão, proveniente de uma termoelétrica do sul de Santa Catarina. Além da cinza, foram utilizadas outras matérias-primas complementares para a formulação do material vítreo, como o carbonato de sódio (Na_2CO_3) P.A, óxido de cálcio (CaO) P.A e óxido de magnésio (MgO) P.A.

Para o tratamento da cinza (secagem e moagem), foram utilizados estufa, moinho de bolas e peneiras vibratórias.

Os materiais utilizados no processo de obtenção do vidro foram cadinhos de alumina, com volume de 70 mL, recipiente para a mistura das matérias-primas, balança, forno de fusão, molde metálico para o vazamento do fundido e EPIs.

Na etapa de preparo das amostras para a caracterização, foi utilizado moinho excêntrico de laboratório, para moagem dos cacos de vidros.

Os métodos utilizados para a elaboração e caracterização do material vítreo são descritos nas próximas seções.

3.1.2 Processo de obtenção do vidro

Os procedimentos para a obtenção dos materiais vítreos iniciaram com o planejamento experimental de misturas do tipo *simplex lattice*, realizado com o auxílio do *software Statistica*®. Definidas as formulações, o segundo passo foi o tratamento da cinza, como a secagem e moagem, a fim de adequá-la às exigências da síntese do vidro. A terceira etapa foi a síntese, sendo esta composta pelas etapas de mistura, fusão das matérias-primas e vazamento em um recipiente metálico.

A etapa de preparo das amostras para as análises de caracterização sucedeu à obtenção dos vidros e finalizou os procedimentos experimentais.

3.1.2.1 Planejamento Experimental

Por se tratar de mistura de matérias-primas, foi realizado um planejamento experimental de misturas, cuja somatória das massas das matérias-primas sejam iguais a 100%.

A Tabela 10 mostra o planejamento experimental realizado para a obtenção de 100 g de um vidro do tipo sodo-cálcico:

Tabela 10 - Formulação experimental para 100 g de amostra vítrea.

Amostra	Cinza	Na ₂ CO ₃	CaO/MgO
1	78,0	25,0	7,3
2	58,5	58,4	7,3
3	53,3	22,8	33,3
4	65,0	47,3	7,3
5	61,1	23,5	25,2
6	55,0	33,9	25,2
7	71,5	36,1	7,3
8	69,3	24,2	16,5
9	56,7	45,8	16,5
10	63,0	35,0	16,5

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Como fundentes para auxiliar na formação do viro, foram utilizados óxido de cálcio (CaO), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e óxido de magnésio (MgO), todos de grau analítico. O óxido de magnésio foi adicionado na proporção de 1 g para cada 2 g de óxido de cálcio, conforme Tabela 10. Desta forma, no planejamento de misturas a proporção de CaO e MgO será considerada um fator único do experimento, além da cinza e do carbonato de sódio.

O carbonato de sódio foi utilizado como fonte de óxido de sódio, principal fundente da formulação vítrea. No planejamento experimental de misturas a somatória das massas passou 100 g, devido ao fato de ser considerada a perda de CO₂ do carbonato durante a fusão, restando apenas Na₂O.

3.1.2.2 Preparo da cinza pesada

O primeiro tratamento realizado na cinza foi a secagem, feita em estufa, a 105°C por 24 horas. A secagem se fez necessária para facilitar o processo de moagem, em moinho de bolas. Método semelhante foi realizado por Yilmaz, 2012 e Skoronski *et al.*, 2015, na secagem da cinza de carvão para a produção de vitrocerâmicos e cerâmica, respectivamente.

Após a secagem, foram moídos 10 kg de cinza. A moagem foi realizada em moinho de bolas, modelo CS-501 K, por 24 horas sob uma rotação de 65 rpm, com bolas de diversos diâmetros. Esta operação tem por objetivo cominuir a cinza de maneira que as partículas sejam menores que 200 mesh, para facilitar o processo de homogeneização da mistura vítrea.

Por fim, a cinza moída foi peneirada em peneira de malha 200 mesh, para assegurar que as partículas atingissem o tamanho de partícula de 75 µm. O peneiramento é o método mais utilizado para análise do tamanho de partículas, uma vez que cobre uma ampla faixa de tamanhos e também para a separação das partículas maiores e menores. Consta basicamente da passagem de uma amostra com massa conhecida através de sucessivas peneiras cada vez mais finas. Com a pesagem da quantidade coletada em cada peneira determina-se a porcentagem em massa de cada fração de tamanho. O peneiramento pode ser efetuado a úmido, a seco ou misto e as peneiras são agitadas para expor todas as partículas às aberturas da malha (ROSA, 2001).

A Figura 10 ilustra a diferença entre a cinza in natura e após os tratamentos acima.

Figura 10 - Cinza in natura (A) e após os processos de tratamento (B).



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

A cinza in natura, representada em (A) apresenta grande quantidades de grumos, isto é, partículas maiores. Após a secagem, moagem e peneiramento, a cinza em (B) tornou-se um pó extremamente fino, sem a presença de partículas grosseiras.

3.1.2.3 Distribuição do tamanho de partícula da cinza

A distribuição do tamanho de partícula foi realizada na cinza seca, antes do processo de moagem, no intuito de conhecer a granulometria da matéria-prima de trabalho.

O tamanho de partícula de interesse é aquele passante na malha de 200 mesh ou diâmetro de abertura de 75 μm . Foi avaliada a quantidade retida em uma série de peneiras.

Foram utilizadas oito peneiras sucessivas, montadas da maior abertura para a menor, cujas malhas, em mesh, foram de 8, 20, 48, 100, 150, 200, 270, 325 e fundo.

Foram pesados 100 g do material e posteriormente inseridos na peneira de 8 mesh (a primeira da sequência). Sob agitação, as partículas maiores ficaram retidas e as menores passaram pela malha, ficando então retidas na malha de 20 mesh. O processo seguiu de forma sucessiva para todas as outras peneiras.

A Figura 11 ilustra o sistema de montagem das peneiras para o estudo da distribuição do tamanho de partículas.

Figura 11 - Peneiras utilizadas na distribuição do tamanho de partículas.



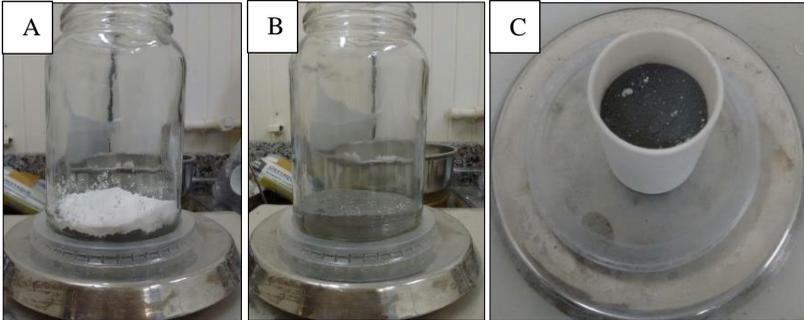
Fonte: Elaborada pela autora (2016).

3.1.2.4 Fusão

As formulações, definidas no planejamento de mistura, foram fundidas em um forno Schally vertical à temperatura de 1500 °C utilizando-se cadinhos de alumina, com o objetivo de formar dez composições distintas de vidros.

A matéria-prima principal (cinza pesada moída) foi misturada com os óxidos (Na_2CO_3 , CaO e MgO), obedecendo às proporções determinadas no planejamento, e transferida para um cadinho de alumina de 70 mL de volume, Figura 12C. Em seguida, os cadinhos contendo cada mistura foram introduzidos no forno e permaneceram por 4 horas, até completa fusão dos componentes, com máxima temperatura de fusão de 1500 °C. A Figura 12 ilustra os procedimentos de pré-fusão.

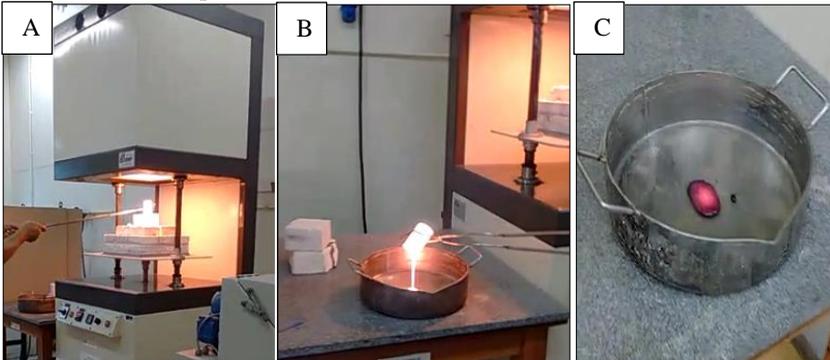
Figura 12 - Procedimentos de pré-fusão: (a) Pesagem das matérias-primas. (b) Mistura das matérias-primas. (c) Matérias-primas misturadas no cadinho, antes de ir para o forno.



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Após a mistura ser transferida para o cadinho, iniciou-se o processo de fusão, permanecendo este por um período de 4 horas. Findo o ciclo de fusão, o material fundido foi retirado do forno e vertido em um recipiente metálico, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Processo de fusão dos vidros: (A) Remoção do cadinho do forno após ciclo de fusão de 4 horas. (B) Vazamento do vidro em recipiente metálico resistente à alta temperatura. (C) Resfriamento do vidro.



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

A Figura 13C representa o vidro na condição de resfriamento rápido, ou seja, o fundido foi vertido em um recipiente metálico à temperatura ambiente, sob o efeito de convecção natural.

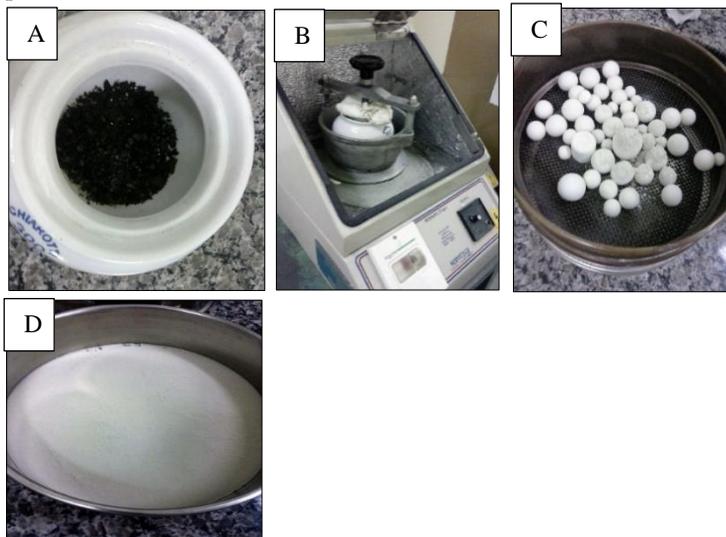
3.1.3 Método de preparo do vidro para análises de caracterização

Para caracterização dos vidros através das técnicas de DSC/TG, DRX e FTIR as amostras foram moídas em moinho excêntrico. Para a caracterização da cinza pesada de carvão, foi utilizada a análise de Fluorescência de Raios X (FRX).

3.1.3.1 Moagem

A moagem dos vidros foi realizada em moinho excêntrico, modelo CT-241, da Servitech, por aproximadamente 15 minutos, tempo necessário para que toda a amostra seja totalmente passante em peneira de 325 mesh. A Figura 14 mostra as etapas da moagem das amostras.

Figura 14 - Moagem dos vidros: (A) Jarro de cerâmica contendo o vidro fragmentado. (B) Moinho excêntrico. (C) Bolas (elementos de moagem) com vidro em pó, após processo de moagem. (D) Vidro em pó após moagem e peneiramento.



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

A moagem dos fragmentos de vidro gerou um pó fino e amarelado, como pode ser observado na Figura 14D. Este pó foi encaminhado para as análises de difração de raios X (DRX),

calorimetria diferencial exploratória (DSC/TG) e espectroscopia de infravermelho (FTIR).

3.1.4 Técnicas de caracterização

3.1.4.1 Análises térmicas (DSC/TG)

Os vidros foram caracterizados por DSC (Differential Scanning Calorimetry), ou Calorimetria Exploratória Diferencial. Esta técnica permite medir a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência em função da temperatura, enquanto a substância em análise e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2004).

Esta técnica permite, entre outras coisas, determinar temperatura de fusão, de decomposição, além de fornecer dados sobre a estabilidade térmica de compostos. Ela tem como vantagens o uso de quantidade reduzida de amostra, rapidez e permite a obtenção das informações necessárias para a determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação (SILVA et al., 1999).

As amostras também foram caracterizadas termicamente por TG ou TGA (Thermogravimetry Analysis) ou análise termogravimétrica. Esta é uma técnica destrutiva no ramo de análises térmicas, na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas.

Conforme Ionashiro (2004), a técnica de TG estuda as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, a fim de estabelecer uma faixa de temperatura em que há perda ou a agregação de massa à amostra na temperatura estudada. Há também dois principais fatores que podem influenciar o aspecto das curvas TG: fatores instrumentais e fatores ligados às características da amostra.

O equipamento utilizado para as análises é um analisador DSC/TG da Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter. As condições de ensaio foram: intervalo de 20 a 1200 °C com taxa de aquecimento de 20 °C/min e atmosfera de ar sintético com fluxo de 5 ml/min, cadinhos de alta alumina.

3.1.4.2 Análise de fases cristalinas (DRX)

A difração de raios X, DRX, é uma técnica não destrutiva, amplamente estabelecida para medir com boa reprodutibilidade os parâmetros estruturais dos materiais (MACHADO *et al.*, 2011).

Há grandes vantagens na técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacando-se principalmente a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS *et al*, 2002).

As análises foram feitas pelo método do pó, em difratômetro Philips X'Pert, com radiação cobre (1,5418 Å). Os parâmetros da análise foram: aceleração de 40 kV e 30 mA, intervalo 2 θ de 3 a 118 ° e passo de 0,02 °/s. Foi utilizado o banco de dados JCPDS para identificação das amostras.

3.1.4.3 Análise espectroscópica de infravermelho dos vidros (FTIR)

De acordo com Stuart (2004), a espectroscopia de infravermelho é uma técnica que baseia-se nas vibrações dos átomos de uma molécula. Um espectro de infravermelhos é obtido pela passagem da radiação infravermelha através de uma amostra, sendo então determinada a quantidade da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência ou comprimento de onda. A energia em que qualquer pico no espectro de absorção aparece corresponde à frequência de uma vibração de uma parte da molécula da amostra.

A técnica de FTIR foi utilizada para análise do comportamento quanto a ligações Si-O, Al-O, Mg-O, Ca-O, Na-O e Fe-O na vitrificação dos materiais em estudo.

O aparelho utilizado para realização desta análise foi Espectrofotômetro de Infravermelho, da marca Shimadzu – modelo IR Prestige 21, do laboratório de controle de processos, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As amostras foram preparadas com KBr para espectroscopia da VETEC química.

3.1.4.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise de fluorescência de raios X foi realizada na caracterização da cinza pesada utilizada como matéria-prima neste trabalho. Esta análise permite determinar a composição química de uma amostra.

Para a realização do ensaio, as amostras em pó foram secas por 24 h a 105 °C, totalmente passante em malha de 325 mesh. Depois de seca, foram coletadas 20 g de cada amostra e esta foi prensada em dupla camada com uma base de ácido bórico, H₃BO₃ (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 METODOLOGIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Em primeiro momento, será abordada a definição do problema a ser estudado, com suas respectivas condições de contorno, principais parâmetros utilizados, geometria adotada e hipóteses simplificadoras. Posteriormente, serão descritas todas as equações utilizadas que representam o modelo de transferência de calor com mudança de fase para materiais sólidos, assim como a validação deste. Como metodologia de resolução do modelo, o Método dos Elementos Finitos foi utilizado.

3.2.1 Definição do problema: geometria, condições de contorno e hipóteses simplificadoras

Foi simulado, no *software COMSOL Multiphysics*[®], o resfriamento de três peças vítreas, em uma placa metálica, à temperatura ambiente, a fim de se avaliar a fenomenologia de transferência de calor com mudança de fase e, principalmente, os efeitos da temperatura e composição em suas propriedades físicas.

Das dez amostras produzidas experimentalmente, três foram selecionadas, com composições e temperaturas de amolecimento distintas, para melhor avaliação do objetivo principal deste trabalho. Os vidros escolhidos foram: Vidro 3, Vidro 4 e Vidro 7, devido às menores temperaturas de amolecimento e à diferença em suas composições.

Para representar o problema exposto, foi adotada uma geometria axissimétrica em duas dimensões, conforme Figura 15. Com as dimensões de raio igual 0,009 m e espessura de 0,007 m, buscou-se simular a peça vítrea obtida na etapa experimental para a validação do modelo (Figura 19). Na geometria foi considerada também a placa metálica na qual o material vítreo foi vertido, seguindo as mesmas dimensões da placa original, possuindo comprimento de 0,195 m e espessura de 0,004 m.

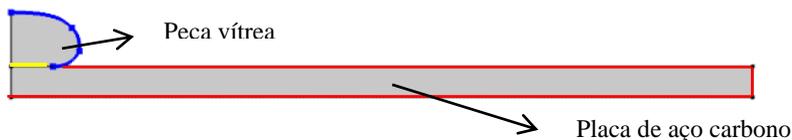
A simulação computacional parte da condição inicial em que o material vítreo se encontra em estado fundido. Assim que a massa vítrea é vertida na placa metálica, o processo de resfriamento começa a ser contabilizado. O material da placa é aço carbono 1020, e a mesma se encontra “suspensa” no ar, por meio de suportes, a fim de garantir que o mecanismo de convecção natural com o ar ocorra em todas as direções do sistema vidro e placa. A Figura 16 representa a geometria adotada e as condições de contorno estabelecidas.

Figura 15 - Geometria representativa da peça vítrea em 2D axissimétrico.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 16 - Geometria em 2D axissimétrico e condições de contorno.



Legenda:

- Transferência de calor por convecção e radiação.
- Transferência de calor por condução. Interface entre a peça vítrea e a placa metálica.
- Transferência de calor por convecção natural com o ar. Troca térmica entre o molde e o ar.

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

As condições iniciais definidas basearam-se na condição de resfriamento da peça na placa metálica. Para o Vidro 3, Vidro 4 e Vidro 7, cujas composições em percentual mássico estão disponíveis na seção dos resultados, as temperaturas iniciais equivalem a suas temperaturas de fusão, sendo estas, respectivamente, 1046 °C, 1002 °C e 1104 °C. Como não foi possível a medida exata da temperatura das peças no momento do vazamento, utilizou-se estas temperaturas como iniciais, devido ao fato das mesmas estarem na fase líquida. Os vidros permaneceram em estado líquido assim que vertidos, e a temperatura de fusão garantem que os mesmos estejam nesta fase. Na interface entre a

peça vítrea e a placa foi estabelecida uma condição de troca de calor por condução. O resfriamento do restante da peça (superfície superior e laterais) ocorre por meio de convecção natural com o ar e radiação.

O modelo utilizado para representar este processo foi o de transferência de calor em sólidos, com mudança de fase. Este modelo utiliza equações diferenciais parciais de transferência de calor, atendendo às condições iniciais definidas. Como fase inicial, atribuiu-se ao vidro o estado líquido, visto que o mesmo se encontra em sua temperatura de fusão. Como estado final (resposta), buscou-se o vidro no estado sólido.

O modelo de mudança de fase exige como dados principais a temperatura de mudança de fase do material e o intervalo de transição entre as fases (ΔT). Para cada vidro simulado, esses dados foram obtidos por meio da análise de dilatométrica ótica, que foi realizada para suprir este detalhe. Para os procedimentos experimentais esta análise não se fez necessária. A dilatométrica ótica (Misura) permite estudar o comportamento dos materiais durante seus ciclos térmicos e é utilizada na indústria vítrea para avaliar a temperatura de amolecimento (mudança de fase) e fusão dos materiais.

Para representar corretamente as fases, as propriedades físicas deste material foram definidas com base em equações teóricas/empíricas, conforme apresentadas na seção de revisão bibliográfica.

A densidade do vidro à temperatura ambiente foi calculada conforme Equação (1). Para a variação desta propriedade com a temperatura e composição, utilizaram-se as Equações (2) e (3).

A capacidade calorífica, por sua vez, foi calculada a partir da Equação (4), que fornece sua variação com a temperatura e composição.

A condutividade térmica foi calculada em função da Equação (7), e sua variação com a temperatura e composição está atrelada à densidade e à capacidade calorífica. A difusividade térmica, necessária também para determinar a condutividade, varia em função da temperatura e composição, porém, seu valor foi considerado constante em virtude de dois aspectos principais:

I – Dificuldade de medição.

II – Simplificação para o cálculo da condutividade.

Para estimar um valor aproximado da difusividade, foram utilizados os dados de Hofmeister, sehlke e whittington (2014), cujo trabalho consiste na determinação da difusividade térmica de vidros piroxênios com a composição rica em ferro e semelhante a deste trabalho. A difusividade térmica foi medida na faixa de temperatura de

298 K a 1100 K e um valor médio entre estes foi adotado. O valor utilizado atendeu à ordem de grandeza de 10^{-7} , que conforme Navarro (2003), a difusividade em vidros se dá nesta faixa.

A Tabela 11 a seguir expõem as condições de contorno e os valores utilizados para realizar as simulações.

Tabela 11 - Principais parâmetros adotados para estimar as propriedades físicas das amostras vítreas por meio de simulação computacional.

Parâmetro	Vidro 3	Vidro 4	Vidro 7
Temperatura inicial (K)	1319,15	1275,15	1377,15
Temperatura de mudança de fase (K)	1273,15	1100,15	1247,15
Temperatura ambiente (K)	298,15	298,15	298,15
Calor latente de mudança de fase (cal/g)	100	100	100
Coefficiente convectivo de transferência de calor da peça (W/m ² K)	32,8	32,8	32,8
Coefficiente convectivo de transferência de calor da placa (W/m ² K)	3,8	3,8	3,8
Difusividade térmica (m ² /s)	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$
Emissividade	0,92	0,92	0,92

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

A Tabela 11 mostra os principais parâmetros utilizados para realizar a simulação computacional do resfriamento das peças vítreas e, por sua vez, estimar suas propriedades físicas. Os valores de calor latente de mudança de fase foram mantidos constantes para as três amostras e foram extraídos de Perry (2008), para um vidro de silicato e alumina, base principal do vidro obtido neste trabalho. A emissividade,

necessária para estimar a radiação, também se manteve constante em todos os casos e este valor é característico de materiais vítreos.

Para a modelagem, um processo de resfriamento transiente foi assumido para determinar o perfil de temperatura no sólido com base nas seguintes hipóteses:

1. Há somente troca de energia térmica.
2. As propriedades físicas dos vidros são função da temperatura e composição.
3. Para a temperatura ambiente as propriedades físicas foram assumidas constantes.
4. Não há dilatação volumétrica da peça vítrea.
5. Não há reações químicas.
6. Não há transferência de momento e massa.
7. Sólido estático (sem movimento translacional).
8. Coeficiente convectivo de transferência de calor constante.
9. Difusividade térmica constante.

3.2.2 Modelo de transferência de calor com mudança de fase em sólidos

O *software COMSOL Multiphysics*[®] utiliza a interface de transferência de calor em sólidos para modelar a transferência de calor em sólidos por meio de condução, convecção e radiação.

A equação definida nos domínios sólidos corresponde à equação da conservação de energia, que pode conter contribuições adicionais como fontes de calor, conforme Equação (8):

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \cdot \nabla T + \nabla \cdot q = Q + Q_{ted} \quad (8)$$

onde ρ é a massa específica (kg/m^3), C_p é a capacidade calorífica (J/kg.K), T é a temperatura absoluta (K), u é o vetor de velocidade do movimento translacional (m/s), q é o fluxo de calor, podendo ser convectivo, radiativo e condutivo, Q é a fonte de calor adicional (W/m^3) e Q_{ted} é o amortecimento termoelástico em sólidos.

O segundo termo da Equação (8) é nulo, devido a consideração da hipótese 6. O primeiro termo refere-se à variação da temperatura com

o tempo. O terceiro termo representa os fluxos de calor que saem da peça vítrea durante seu resfriamento.

O resfriamento nas extremidades livres da peça ocorre por meio da troca de calor convectiva, isto é, troca de calor com ar e também por radiação. Na interface entre a peça e a placa metálica, a transferência de calor é por condução. Logo, o fluxo de calor ocorre por convecção, radiação e condução e é representado pelas Equações (9 – 11), respectivamente:

$$q = h \cdot (T_{ext} - T) \quad (9)$$

$$q = \xi \cdot \sigma (T_{ext}^4 - T^4) \quad (10)$$

$$q = -k \cdot \nabla T \quad (11)$$

onde h é o coeficiente convectivo de transferência de calor ($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$), T_{ext} é a temperatura ambiente (K), T é a temperatura de interesse (K), ξ é a emissividade do vidro (adimensional), σ é a constante de Stefan – Boltzmann, cujo valor é $5,6697 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ e k é a condutividade térmica do material ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$).

O coeficiente convectivo de troca de calor é de suma importância para os processos de troca térmica. Para este estudo, estimou-se o valor de h a partir de correlações empíricas a fim de encontrar o melhor valor que represente o sistema de resfriamento do vidro com o ar. Vale lembrar que o coeficiente convectivo varia com a temperatura e posição e é extremamente difícil de determiná-lo experimentalmente. Para fins simplificadoros, foi utilizado um valor de h constante, calculado a partir da correlação para convecção natural sobre placa plana com a superfície quente para cima, para a peça vítrea, conforme Equação 12. (INCOPRERA,2008). Para a placa metálica, foi utilizada a correlação para placa plana horizontal, conforme Equação 13 (INCOPRERA, 2008).

$$Nu = 0,54 \cdot Ra^{1/4} \quad (12)$$

$$Nu = 0,27 \cdot Ra^{1/4} \quad (13)$$

Os números adimensionais de Nusselt (Nu), Rayleigh (Ra) e Prandtl (Pr) podem ser calculados de acordo com as Equações a seguir (14 – 16), disponíveis em Welty (2007):

$$Nu = \frac{h \cdot L}{k} \quad (14)$$

$$Ra = \frac{\rho g \beta \Delta T L^3}{\mu \cdot \kappa / C_p} \quad (15)$$

$$Pr = \frac{\nu}{\delta} \quad (16)$$

onde: L (m) é a dimensão característica da peça, e representa a relação área/perímetro, para a placa plana, h o coeficiente convectivo de transferência de calor ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$), κ é a condutividade térmica ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$), g é a aceleração da gravidade (m/s^2), ρ é a massa específica do fluido (kg/m^3), β é o coeficiente de expansão térmica a pressão constante do fluido ($1/\text{K}$), ΔT é a diferença de temperaturas características (quente menos fria) (K), ν é a viscosidade cinemática do fluido (m^2/s^2) e δ é a difusividade térmica do fluido (m^2/s).

A transferência de calor em sólidos com mudança de fase é representada pelas equações a seguir (17 -22):

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \cdot \nabla T + \nabla \cdot q = Q + Q_p + Q_{vd} \quad (17)$$

$$q = -k \cdot \nabla T \quad (18)$$

$$\rho = \theta \rho_{phase1} + (1 - \theta) \rho_{phase2} \quad (19)$$

$$C_p = \frac{1}{\rho} \cdot \left(\theta \rho_{phase1} C_{p_{phase1}} + (1 - \theta) \rho_{phase2} C_{p_{phase2}} \right) + L \frac{\partial \alpha_m}{\partial T} \quad (20)$$

$$k = \theta k_{phase1} + (1 - \theta) k_{phase2} \quad (21)$$

$$\alpha_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{(1-\theta)\rho_{phase2} - \theta\rho_{phase1}}{\theta\rho_{phase1} + (1-\theta)\rho_{phase2}} \quad (22)$$

onde θ é uma constante e representa a fração das fases antes e depois da transição, sendo 1 para a fase sólida e 0 para a fase líquida; α_m representa a fração mássica de uma das fases; L é o calor latente de mudança de fase (J/kg); k é a condutividade térmica do material (W/m.K).

As propriedades físicas massa específica, condutividade térmica e capacidade calorífica são calculadas em função de θ , ou seja, quando este assume a fase líquida ($\theta = 0$), as propriedades variam com a temperatura e composição de acordo com as Equações 2, 3, 4 e 7. Para a temperatura ambiente, ou seja, quando o vidro já se encontra em sua fase sólida, as propriedades foram assumidas constantes.

Para a resolução destas equações diferenciais parciais, o *software* utiliza o método dos elementos finitos (MEF). A ideia central do MEF é discretizar o domínio, representando-o, ainda que de forma aproximada, por uma reunião de um número finito de elementos; e resolver não o problema original, mas sim um que lhe é associado como sua forma fraca (problema equivalente). No caso de um domínio plano, os elementos podem ser triângulos ou quadriláteros (GIACCHINI, 2012).

Neste processo de discretização, cada termo dentro de uma equação diferencial parcial deve ser traduzido em um análogo numérico que o computador possa calcular. Várias técnicas podem ser usadas para realizar esta discretização numérica e, embora cada técnica seja baseada em um conjunto de princípios diferentes, existem muitos recursos comuns nos métodos que são usados (SHAW, 1992).

3.2.3 Simulações

As simulações foram realizadas através do *software COMSOL Multiphysics*® versão 5.2a, em um computador com processador Core i5, 2500K, com 4,0 GB de memória RAM e sistema operacional de 64 bits.

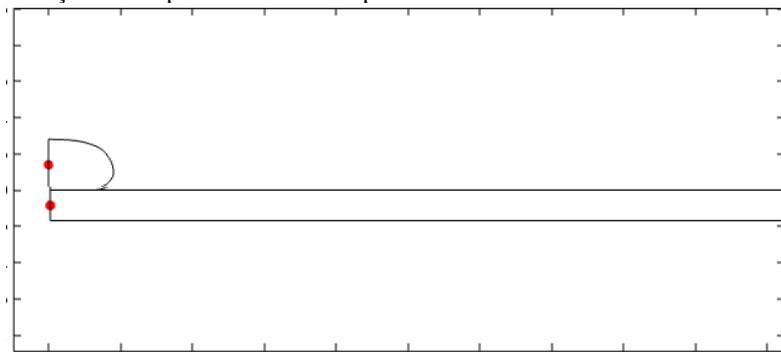
O tempo máximo de simulação foi de 3 minutos para a malha com maior número de elementos e de 1 minuto para a malha com menor número de elementos.

3.2.4 Estudo de malha

O objetivo do estudo da malha é definir a melhor a ser utilizada no problema em estudo, isto é, escolher aquela que apresenta menor erro, maior precisão nos resultados, boa convergência e, não menos importante, aquela que desenvolve um menor custo computacional (menor tempo e menor ocupação da memória física).

Os testes para o estudo de malha basearam-se em escolher uma variável (temperatura) e avaliar seus valores em torno de um ponto fixo no centro do volume, ao longo do tempo, conforme Figura 17.

Figura 17 - Ponto fixo no centro da peça vítrea e do molde para o estudo da variação da temperatura com o tempo.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Tendo em vista que as simulações para cada malha atenderam, sem maior custo computacional, o tempo de simulação de 600 s, com o mesmo conjunto de parâmetros, a escolha da malha foi pautada por dois aspectos principais:

- Qualidade gráfica dos resultados.
- Menor custo computacional.

Em relação a estes critérios, como o estudo em questão trata-se de um problema puramente difusivo, os resultados obtidos pelo modelo escolhido não devem depender da malha. Uma malha com menor número de elementos exigirá menor custo computacional, porém a qualidade gráfica dos resultados, como a representatividade dos fenômenos através das cores, por exemplo, fica comprometida. No entanto, como a maioria dos resultados serão representados através de escalas de cores, este item influenciou na escolha da malha.

O número de elementos é extremamente importante na análise da malha. Em termos de resolução numérica, um maior número oferece resultados mais próximos da solução analítica (menor erro). Em termos de custo computacional, quanto mais elementos, maior é o tempo de simulação e maior é a memória do arquivo, podendo ser muitas vezes inviável. O equilíbrio entre estes requisitos é o ideal para se obter bons resultados.

3.2.5 Validação experimental

A validação experimental tem por objetivo comprovar a adequação do modelo numérico utilizado para representar a física de resfriamento da peça vítrea em uma placa metálica. A fim de se comparar o perfil de temperatura simulado com o experimental, foi montado um aparato experimental com as seguintes características:

I – A placa metálica permaneceu suspensa no ar, onde suas extremidades foram fixadas em garras nos suportes universais, a fim de garantir convecção natural por todas as direções do sistema vidro/placa.

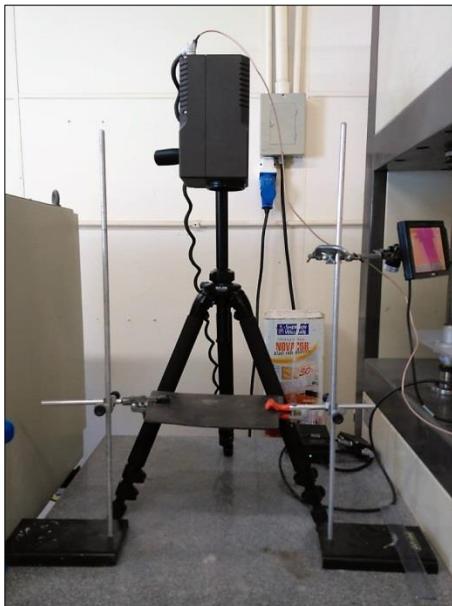
II – Uma câmera térmica foi utilizada para captar a temperatura da peça, por dez minutos, desde o momento em que foi vertida. A câmera foi voltada para o centro da placa, onde a peça vítrea foi vertida.

III – O aparato localizou-se ao lado do forno de fusão, para que o processo de verter fosse rápido o suficiente para que não houvesse grande perda de calor no trajeto.

IV – A peça vítrea utilizada para a validação do modelo foi a de composição 4 (Vidro 4), devido a menor temperatura de fusão em relação as demais peças avaliadas na simulação.

Para a geração do perfil de temperatura experimental, foi adotado um ponto no centro da superfície da peça vítrea, e de maneira análoga foi feito na simulação numérica. A Figura 18 ilustra o aparato experimental utilizado para a validação da simulação numérica.

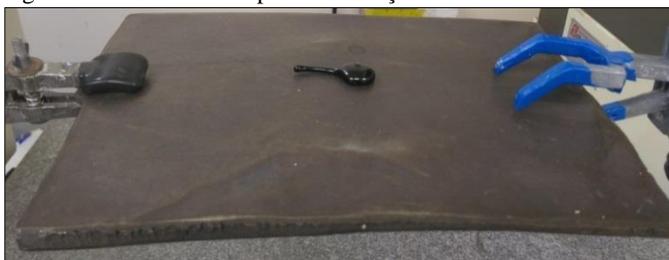
Figura 18 - Aparato experimental utilizado para a validação das simulações numéricas.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

O material vítreo foi retirado do forno, a 1250°C e vertido sobre a placa. O vidro obtido para a realização da validação apresentou as características observadas na Figura 19.

Figura 19 - Vidro obtido para a validação numérica.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

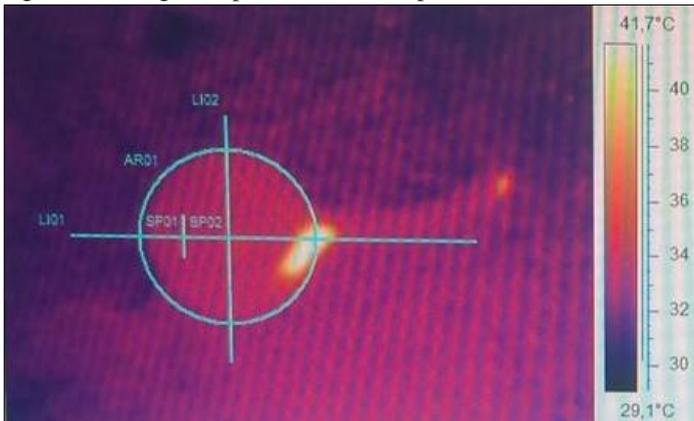
3.2.5.1 Informações sobre a câmera térmica

As informações abaixo foram extraídas e traduzidas do manual de instruções da câmera térmica utilizada na validação.

A câmera infravermelha *ThermaCAM™ SC500* da FLIR Systems é composta por uma câmera IR (invólucro IP65) com uma lente embutida de 24°, um controle remoto, cabos e conectores e acessórios de hardware e software opcionais. Combinada com um pacote de análise de temperatura e gravação digital em tempo real, oferece alto desempenho e diversas possibilidades de análise para aplicações que exigem análise térmica detalhada. A *Thermacam™* armazena imagens de 16 bits de até 60 quadros por segundo e permite ao operador o controle total da câmera. As imagens podem ser exibidas, analisadas e armazenadas. Sua faixa de aplicação compreende temperaturas de -40°C a 2000 °C, apresentando uma precisão de $\pm 2\%$ do seu range. Para a análise e tratamento das imagens, foi utilizado o *software ThermaCam Researcher Pro 2.11*.

A Figura 20 mostra uma imagem obtida pelo *software Thermal Cam Researcher Pro 2.11* que representa a peça vítrea em análise. O ponto experimental em análise situa-se no centro da peça, como indicado pelo cursor da câmera.

Figura 20 - Imagem experimental obtida pela câmera térmica.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados todos os resultados correspondentes aos procedimentos apresentados nas seções 3.1 e 3.2, correspondendo, respectivamente, aos procedimentos experimentais e aos de simulação computacional.

4.1 RESULTADOS DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1.1 Distribuição de tamanho de partículas da cinza

A Tabela 12 apresenta a distribuição de tamanho de partículas da cinza pesada, in natura, apenas seca em estufa por 24 horas e 105°C, para facilitar a passagem do material pelas peneiras.

Tabela 12 - Distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada.

Peneira (mesh)	Abertura (µm)	Massa retida (%)
8	2362	14,3
20	833	13,5
48	295	19,5
100	150	24,5
150	104	8,5
200	75	5,5
270	63	4,8
325	45	1,2
Fundo	<45	8,2
Total		100

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

A cinza pesada apresenta maior quantidade de partículas passantes na malha 48, ou seja, 24,5 % das partículas apresentam um diâmetro de 295 µm. O diâmetro de interesse é de 75 µm, e apenas 4,8% da cinza apresentam este diâmetro (passante em 200 mesh). Tal fato justifica a moagem do produto, a fim de reduzir o tamanho das partículas para garantir melhor homogeneidade na mistura vítrea.

4.1.2 Análise de fluorescência de raios x da cinza pesada

A Tabela 13 mostra todos os elementos químicos presentes na composição da cinza pesada de carvão mineral.

Tabela 13 - Composição em óxidos da cinza pesada em estudo.

Óxidos	Teor (%)
SiO ₂	53,3
Al ₂ O ₃	22,9
Fe ₂ O ₃	15,1
K ₂ O	3,08
CaO	2,05
TiO ₂	1,32
MgO	0,73
Na ₂ O	0,52
MnO	0,06
P ₂ O ₅	0,06
Perda ao fogo	0,49

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

O elevado percentual de sílica justifica a utilização da cinza como um material formador da rede vítrea.

De modo geral, a cinza por si só apresenta os elementos necessários para a formação de vidro, porém sua temperatura de fusão é elevada, por volta de 1700°C. A adição de fundentes faz-se necessária para reduzir esta temperatura e melhorar as propriedades do material, além de reduzir custos energéticos.

4.1.3 Vidros formados

Os materiais obtidos apresentaram as características físicas de um vidro, como alto brilho (não medido). A coloração preta é devida a grande quantidade de óxido de ferro contido na cinza pesada (KNIESS; CABRAL; RIELLA, 2002), e o seu aspecto quebradiço foi consequência do seu vazamento em uma superfície fria, gerando tensões trativas do lado externo e compressivas no interior da gota vítrea. Este problema pode ser contornado com o tratamento térmico de recozimento para alívio de tensão, que consiste em inserir a peça vítrea vazada em um forno a uma temperatura de 5 °C acima da temperatura de transição vítrea (T_g). A Figura 21 apresenta os vidros formados sem sofrer nenhum tratamento térmico, justificando, assim, a presença de trincas.

A maioria dos vidros apresenta características físicas idênticas, dificultando sua diferenciação sem o uso de técnicas de caracterização ou dispositivos adequados. No entanto, algumas amostras diferiram das restantes, como a amostra 9, que apresentou certa opacidade,

característica que torna os vidros esteticamente indesejáveis. A amostra 9 apresentou características físicas diferentes comparadas aos outros vidros. Como verificado na técnica de DRX, este material formou fases cristalinas, não o caracterizando como vidro. Sua composição apresenta 45,8% de carbonato de sódio ou, negligenciando o CO_2 , 26,8% de NaO. A amostra também apresentou alto teor de CaO e MgO (11,0% e 5,5%, respectivamente), óxidos estes construtores de estruturas cristalinas. O sódio reduz a viscosidade do meio vítreo, aumentando a mobilidade dos cristais e a tendência de cristalização. A cristalização pode ser definida como o processo pelo qual uma fase sólida estável se forma a partir de uma fase estruturalmente desordenada, resultando em um ordenamento geométrico da estrutura (HÖLAND; BEALL, 2002). Este processo ocorre porque as substâncias vítreas têm menor estabilidade que a fase cristalina, com um conteúdo energético maior que o equilíbrio termodinâmico. Assim, quando submetido a condições favoráveis, há uma redução da energia livre do sistema, o que leva à formação de estruturas cristalinas (NAVARRO, 2003).

A cinza de fundo tem em sua composição um agente de nucleação, o TiO_2 , que acelera o processo de nucleação mesmo em pequenas quantidades (STRNAD, 1986). Assim, a composição das cinzas e as proporções dos óxidos utilizados na amostra 9 exerceram grande influência na sua cristalização. Pode-se também afirmar que um processo semelhante ocorreu com a amostra 2.

Figura 21 - Vidros obtidos de acordo com as formulações da Tabela 8.



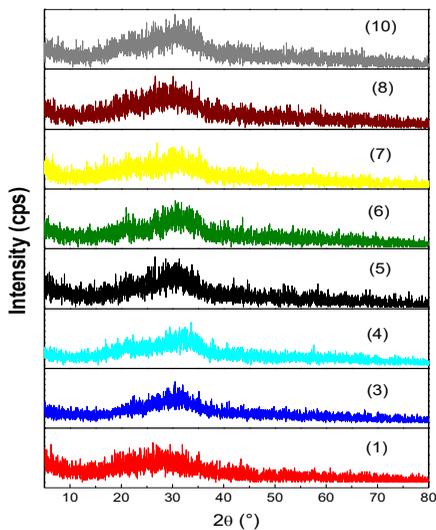
Fonte: Elaborada pela autora (2016).

4.1.4 Análise por DRX

Os difratogramas das amostras 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 10 foram considerados amorfos e estão apresentados na Figura 22. A ausência de picos bem definidos denota a estrutura desordenada das amostras, típica dos vidros. As amostras 2 e 9 exibiram picos típicos das estruturas cristalinas (Fig. 23a e 23b). A identificação do pico foi realizada usando o software High Score PAnalytical, de acordo com o JCPDS.

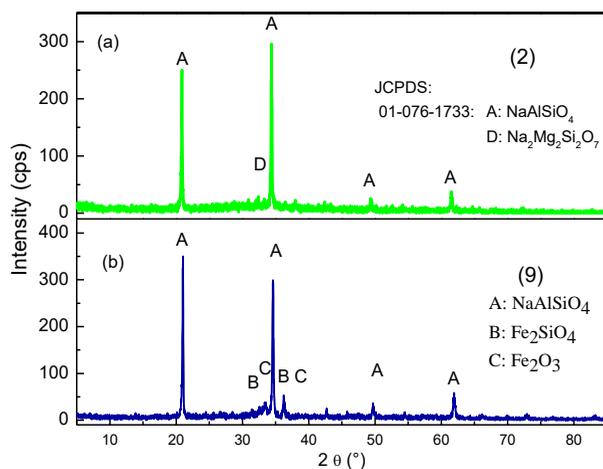
Os difratogramas das amostras 2 e 9 mostram a formação de picos bem definidos na região de $2\theta = 21, 35, 50$ e 62° , identificados como (A): NaAlSiO_4 (JCPDS 01-076-0909), (B): Fe_2SiO_4 (JCPDS 01-083-1654), (C): Fe_2O_3 (JCPDS 01-084-0311), (D): $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00-053-0626).

Figura 22 - Difratomogramas identificados das amostras 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, e 10.



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Figura 23 - Difratomogramas identificados dos vidros 2 e 9.



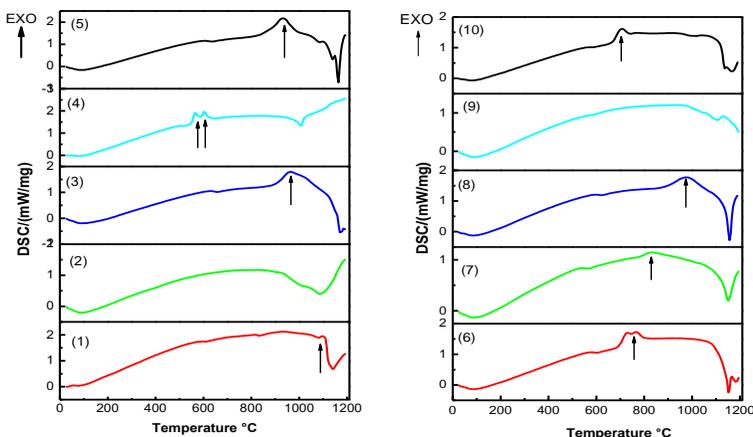
Fonte: Elaborada pela autora (2016).

4.1.5 Análise por DSC/TG

Os picos exotérmicos (Fig. 24) estão associados a desvitrificações, indicando uma tendência de cristalização para os vidros formados.

A formação de fases cristalinas para os vidros 2 e 9, confirmada pela ausência de picos, alterou o comportamento térmico durante a análise de DSC. Os vidros 2 e 9 não mostraram claramente uma transição vítrea, característica típica dos materiais vítreos. No entanto, uma vez que os DSCs mostraram uma transição discreta do comportamento térmico associado a uma região de T_g , é possível que os sistemas vítreos tenham formado estruturas vitrocerâmicas. Esta é uma consequência da rápida cristalização devido ao maior teor de CaO e MgO e da presença de TiO_2 nas composições. Para a cristalização das espécies - SiO_2 , MgO, CaO - é necessário que o sistema apresente mobilidade para a formação do poliedro de coordenação. A baixa viscosidade contribui para o aumento da mobilidade iônica e está relacionada à maior proporção de Na_2O . Para a formação de cristais, os núcleos de cristalização devem inicialmente ser formados, isto é, precisam de uma superfície estável, pois em alta temperatura todo o vidro é um fluido. O TiO_2 atua como um agente de nucleação e é um centro estável para o crescimento de cristais.

Figura 24 - Gráficos da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para amostras de 1 a 10.



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

A Tabela 14 mostra todos os resultados de Tg e Ts obtidos para as 10 formulações de vidro. Vale ressaltar que as temperaturas de transição vítrea (Tg), de amolecimento (Ts) e cristalização (Tc) foram obtidas pelo método da segunda derivada, ou seja, método onde a segunda derivada da inclinação da curva, correspondente a essas temperaturas, é calculada para maior precisão dos resultados.

Tabela 14 - Temperaturas de transição vítrea (Tg), de amolecimento (Ts) e de cristalização (Tc) obtidos pelo método da segunda derivada por DSC.

Amostra	Tg (°C)	Ts (°C)	Tc (°C)
Vidro 1	579	1094	817
Vidro 2	726	1060	-
Vidro 3	631	1046	-
Vidro 4	505	1002	567 e 605
Vidro 5	613	1078	931
Vidro 6	574	1100	766
Vidro 7	537	1104	832
Vidro 8	598	1151	978
Vidro 9	579	1187	1127
Vidro 10	571	1137	712

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Na análise de TG, não foi evidenciada nenhuma perda de massa das amostras.

4.1.6 Análise estatística

Os parâmetros mais importantes e considerados como resposta da análise estatística são as temperaturas de transição vítrea (Tg) e de amolecimento (Ts).

Serão analisados os efeitos que os fatores (cinza, carbonato de sódio e óxido de cálcio/óxido de magnésio) exercem sobre as temperaturas em questão (resposta do sistema).

4.1.6.1 Análise estatística da temperatura de transição vítrea (Tg)

A Tabela 15 mostra a análise de variância (ANOVA) para a escolha do melhor modelo que representa a temperatura de transição vítrea em função dos fatores de controle, ou seja, as frações de cinza, Na₂CO₃ e CaO/MgO.

Tabela 15 - ANOVA para Tg.

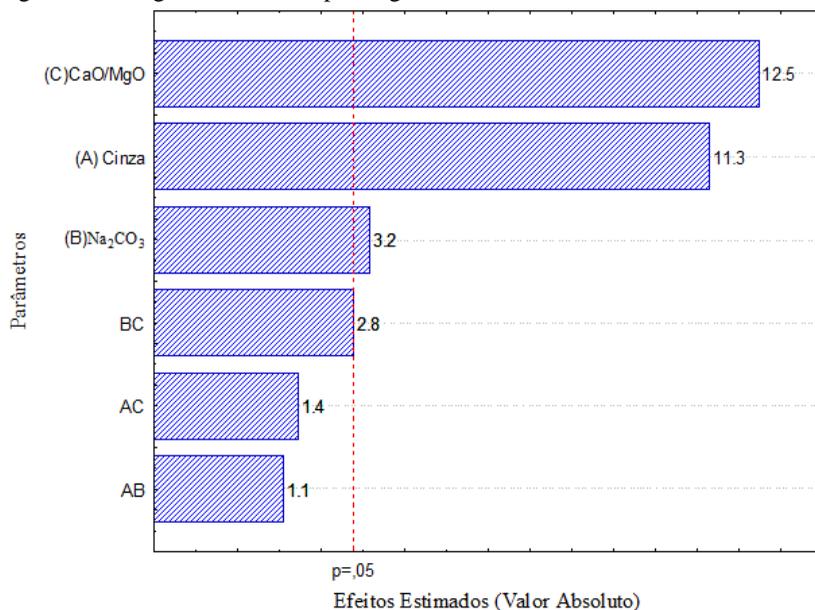
Modelo	SS Efeito	F	P
Linear	16596,71	2,13	0,19
Quadrático	19492,97	3,35	0,13
Especial cúbico	1219,07	1,14	0,23

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

O modelo quadrático foi o mais representativo para os resultados relacionados à Tg, pois apresentou o menor valor de p. Todos os resultados a seguir foram obtidos utilizando o modelo quadrático.

A fim de avaliar a influência dos fatores na Tg, o Diagrama de Pareto, disponível na Figura 25 mostra o efeito de cada componente na temperatura de transição vítrea.

Figura 25 - Diagrama de Pareto para Tg.



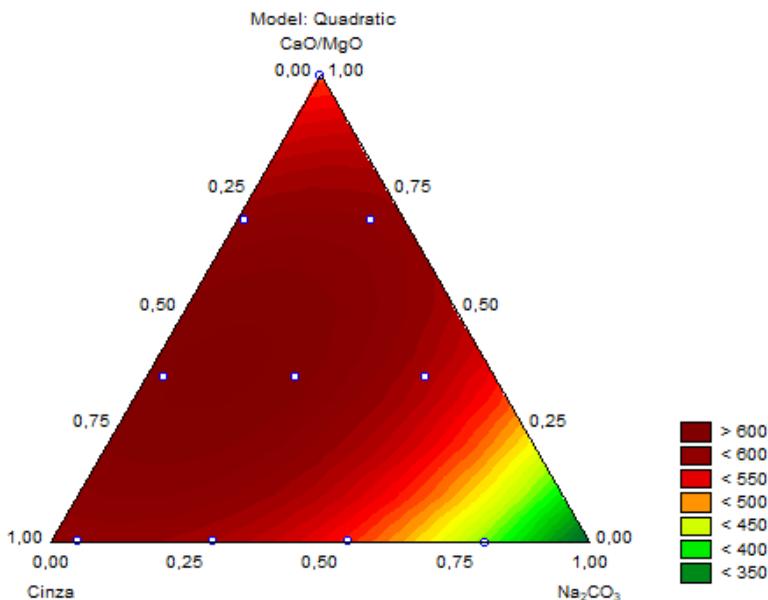
Fonte: Elaborada pela autora (2016).

O diagrama de Pareto para a temperatura de transição vítrea (Tg) mostra que a quantidade de CaO/MgO foi o fator mais importante para aumentar a Tg, seguida do teor de cinzas e de Na₂CO₃. Os resultados são mostrados como a "estimativa de efeitos padronizados" em "valores absolutos", que significa o tamanho do efeito de uma determinada

resposta, independentemente de sua unidade. Ou seja, para a temperatura de transição vítrea, a quantidade de CaO/MgO e cinza pesada são os parâmetros que mostram a maior influência nos resultados de Tg em relação ao tamanho do efeito, e não no valor da temperatura de transição vítrea.

O gráfico de superfície de resposta, Figura 26, também mostra a relação entre os componentes do vidro e a Tg.

Figura 26 - Gráfico de superfície de resposta para Tg.



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

A superfície de resposta para a temperatura de transição vítrea, Figura 26, mostra que as Tgs mais baixas são alcançadas quando a quantidade de Na₂CO₃ é aumentada na formulação de vidro. O Na₂CO₃ traz Na₂O para a estrutura do vidro de sílica, um forte modificador que aumenta o número de oxigênio sem ponte e, portanto, enfraquece a estrutura do vidro. As cinzas pesadas aumentam a Tg devido à sua composição química, principalmente SiO₂, um formador de vidro, e Al₂O₃, também um formador de vidro quando em coordenação tetraédrica. Os óxidos de cálcio e magnésio (CaO e MgO) também

umentam a Tg. Isto é devido a valência de cada íon, Ca^{2+} e Mg^{2+} , que causam uma menor redução na energia de ligação do vidro de sílica (Si^{4+} e Al^{3+}) do que os íons Na^+ . Em relação ao gráfico de Pareto, a quantidade de CaO/MgO causa um efeito mais forte na Tg devido ao efeito de tamanho, mas não na diminuição da temperatura de transição vítrea. Este efeito é provavelmente devido à adição de íons Na^+ às composições de vidro na forma de um carbonato (Na_2CO_3), e não como um óxido puro como a mistura de CaO/MgO.

O gráfico de superfície de resposta fornece também a equação referente aos valores da temperatura analisada, obtida através do modelo quadrático, representada pela Equação 23.

$$Tg = 588,6x + 313,2y + 513,4z - 529,7xy + 378,0yz + 667,9yz \quad (23)$$

Os valores referentes às interações AC (xz) e AB (xy) foram desconsiderados da equação por não serem significativos.

4.1.6.2 Análise estatística da temperatura de amolecimento (Ts)

A Tabela 16 mostra a análise de variância (ANOVA) para a escolha do melhor modelo que representa a temperatura de amolecimento em função dos fatores de controle, ou seja, as frações de cinza, Na_2CO_3 e CaO/MgO.

Tabela 16 - ANOVA para Ts.

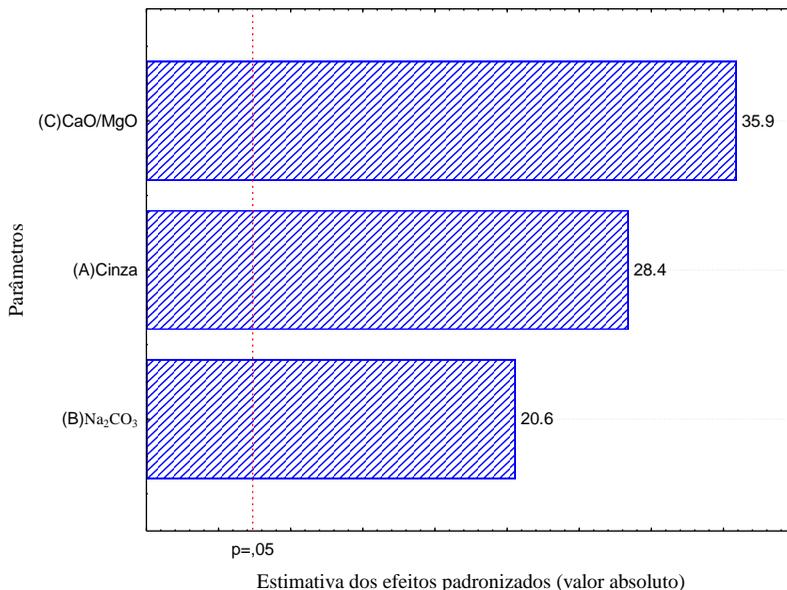
Modelo	SS Efeito	F	p
Linear	40157,59	7,70	0,02
Quadrático	5306,63	0,55	0,77
Especial cúbico	5337,25	2,11	0,87

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

O modelo linear foi o mais representativo para os resultados relacionados a Ts, pois apresentou o maior valor de F e o menor valor de p. Todos os resultados a seguir foram obtidos utilizando o modelo linear.

O Diagrama de Pareto, disponível na Figura 27 mostra o efeito de cada componente na temperatura de amolecimento (Ts).

Figura 27 - Diagrama de Pareto para Ts.



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

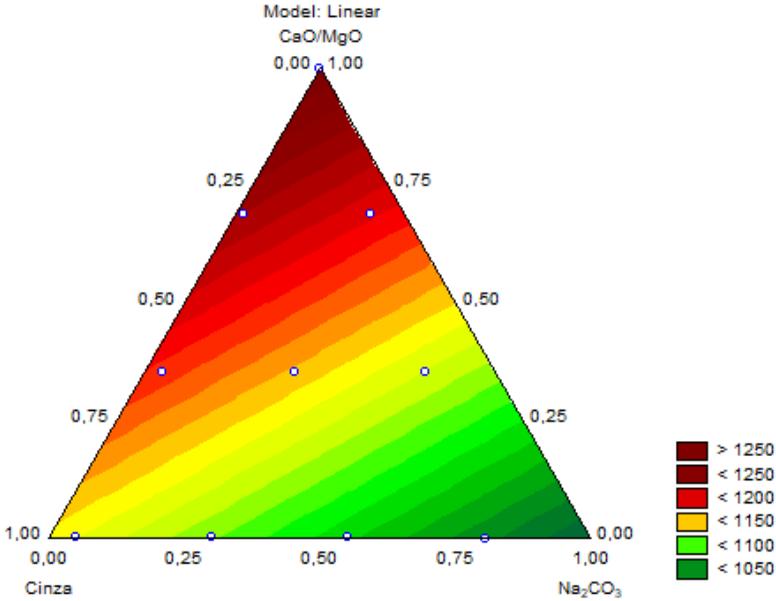
Em relação à temperatura de amolecimento, o Diagrama de Pareto mostra a mesma tendência da temperatura de transição vítrea. A quantidade de CaO/MgO foi o fator mais significativo para aumentar a temperatura de amolecimento, seguida pela quantidade de cinzas e pela quantidade de Na₂CO₃. Para Ts, o gráfico de Pareto mostra que todos os três parâmetros são muito significativos em relação ao intervalo de confiança de 95%.

O gráfico de superfície, Figura 28, também mostra a relação entre os componentes do vidro e a temperatura de amolecimento Ts.

Para a temperatura de amolecimento (Ts), o efeito da quantidade de Na₂O é mais forte que na temperatura de transição vítrea (Tg) e seu efeito de tamanho, dado pelo gráfico de Pareto (Figura 24) é como o efeito de tamanho das outras matérias-primas (cinzas e CaO / MgO). A adição de CaO/MgO aumenta fortemente a temperatura de amolecimento, enquanto a cinza pesada tem um efeito intermediário. A quantidade de cinza usada neste estudo - 78,0 a 53,3% - provavelmente foi suficiente apenas para formar a estrutura de vidro, indicando que a quantidade de CaO/MgO está em excesso, aumentando assim a energia

de ligação. Mas isso é apenas uma suposição, uma vez que os estudos de RMN são necessários para fornecer a especiação dos íons O^{2-} (ponte e não-ponte) e Si^{4+} na estrutura do vidro.

Figura 28 - Gráfico de superfície de resposta para Ts.



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

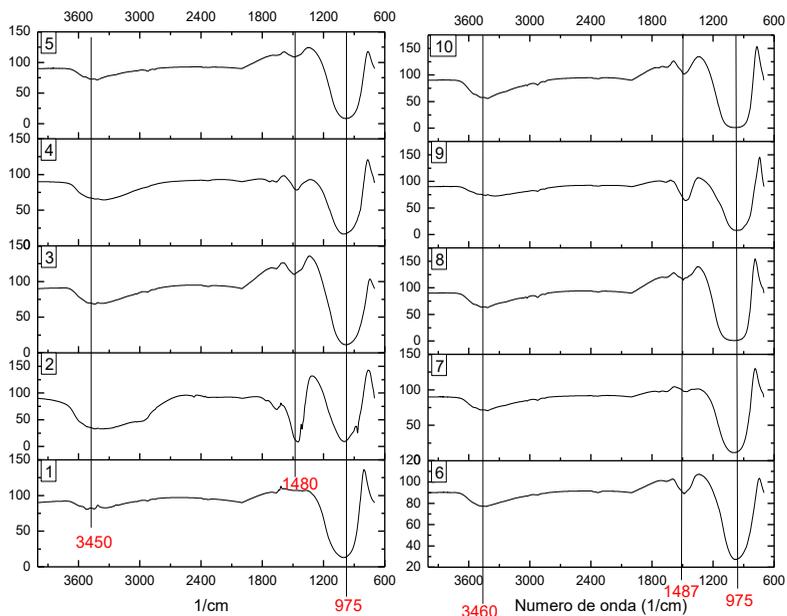
A Equação 24 apresenta o polinômio de geração dos valores dos da temperatura de amolecimento.

$$Ts = 1136,16x + 1020,46y + 513,4z + 1259,38z \quad (24)$$

4.1.7 Análise espectroscópica de infravermelho dos vidros (ftir)

A Figura 29 mostra os resultados da análise de espectroscopia de infravermelho para as dez amostras de vidros.

Figura 29 - FTIR para as dez amostras de vidros.



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Em todos os espectros três regiões podem ser distintas, cada uma caracterizada por máximos de absorção devido a diferentes tipos de vibração:

(a) $950\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, representam vibrações de alongamento de Si-O-Si e Si-O-M (M = Al, Mg, Fe) (KARAKASSIDES, 1999 *apud* FARMER & RUSSELL, 1964).

(b) $1460\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, representam vibrações de alongamento de carbonatação (CO_3), provavelmente devido à contaminação atmosférica, já que o processo de decarbonatação ocorre em torno de 850°C . (ARIOZ; ARIOS; METE KOCKARA, 2012; LANCELLOTTI et al., 2015).

(c) $3450\text{-}3670\text{ cm}^{-1}$, as faixas compreendidas entre 3450 e 3670 cm^{-1} são atribuídas ao modo de alongamento OH (SAIKIA;

PARTHASARATHY, 2010).

4.2 RESULTADOS SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Métodos de simulação numérica foram utilizados para prever o processo de resfriamento de três peças vítreas e a influência da temperatura e composição em suas propriedades físicas. A capacidade calorífica, a densidade e a condutividade térmica são propriedades físicas essenciais para essas simulações. No entanto, estas propriedades têm sido pouco investigadas devido a dificuldades de medição em altas temperaturas (SUGAWARA *et al.*, 2014).

Tendo em vista as dificuldades de medições destas propriedades a altas temperaturas, os resultados deste trabalho são de cunho qualitativo, ou seja, não foram realizadas medidas experimentais, mas buscou-se, através da simulação e equações teóricas, prever o comportamento das propriedades físicas do vidro frente às mudanças de composição e variação de temperatura.

Os resultados que contemplam a simulação computacional estão divididos por propriedade física. Para cada propriedade (densidade, capacidade calorífica, condutividade térmica) serão apresentados todos os resultados dos vidros em estudo. Além destes, será apresentado também o resultado do estudo de malha e validação do modelo.

Para a simulação computacional, foram escolhidos três vidros de diferentes composições, conforme a Tabela 17, que apresenta a composição mássica de cada amostra, destacando os óxidos majoritários da mistura.

Tabela 17 - Composição mássica dos vidros selecionados para simulação.

Óxidos	Vidro 3 (%mássico)	Vidro 4 (%mássico)	Vidro 7 (%mássico)
SiO ₂	28,57	34,88	38,41
Al ₂ O ₃	12,28	14,99	16,50
Fe ₂ O ₃	8,10	9,88	10,88
Na ₂ O	13,68	28,17	21,65
CaO	23,44	6,25	6,39
MgO	11,57	2,95	3,00
K ₂ O	1,65	2,02	2,22
TiO ₂	0,71	0,86	0,95

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

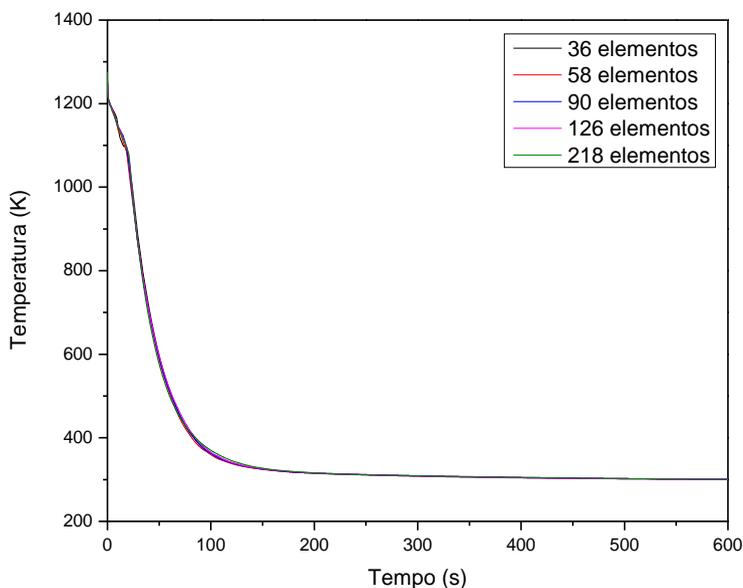
A Tabela 17 mostra a composição em percentual mássico de cada vidro, a fim de facilitar a interpretação dos resultados. Os óxidos considerados para os fins deste estudo foram aqueles presentes em até 1% em massa na composição da cinza, com exceção para os óxidos de magnésio e sódio, que foram adicionados à parte e complementaram a formulação.

4.2.1 Estudo de malha

A malha utilizada para executar as simulações possui 218 elementos triangulares na peça vítrea e 1500 elementos retangulares na placa metálica. No estudo realizado, esta atendeu todos os requisitos principais como a representação gráfica adequada dos resultados (escala de cores) em um baixo custo computacional.

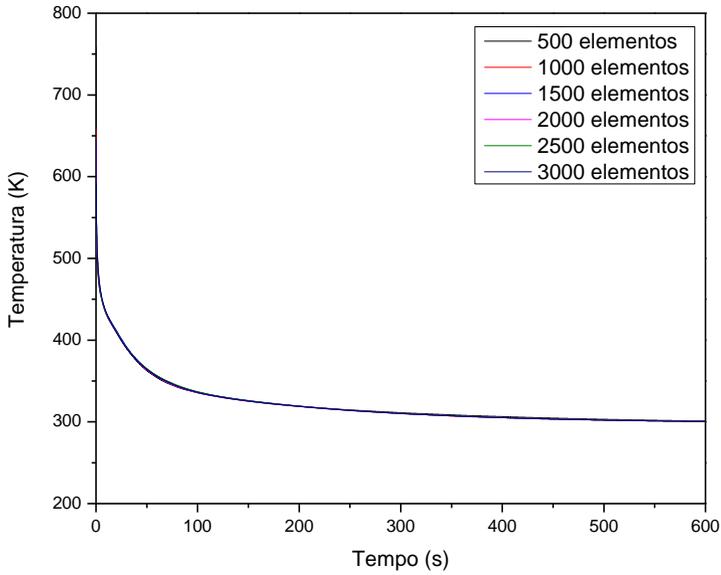
As Figuras 30 e 31 apresentam graficamente o estudo de malha realizado para a peça vítrea e para a placa, respectivamente.

Figura 30 - Estudo de malha: variação da temperatura com o tempo em um ponto fixo no volume para a peça vítrea.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 31 - Estudo de malha: variação da temperatura com o tempo em um ponto fixo no volume para o molde metálico.

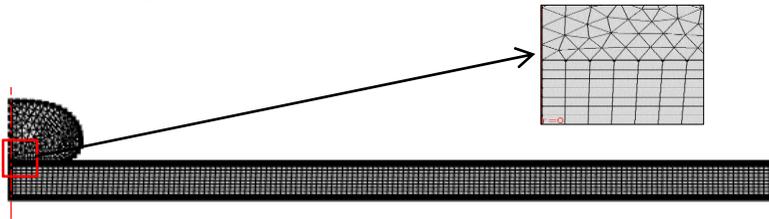


Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Percebe-se que, independente do número de elementos adotado na malha, os resultados não variam. Isto deve-se ao fato de o modelo adotado ser de caráter difusivo, isto é, nos modelos com esta característica, os resultados gerados independem da malha.

A Figura 32 ilustra a distribuição dos 218 elementos triangulares na peça vítrea e dos 1500 elementos retangulares no molde metálico.

Figura 32 - Discretização do domínio: malha 218 elementos triangulares e 1500 elementos retangulares.



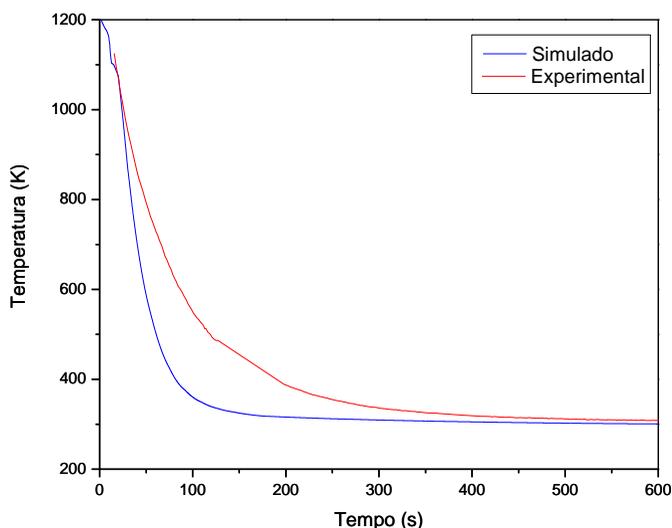
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

O tempo aproximado de simulação para esta malha foi de 2 minutos e 6 segundos. Tendo em vista a geometria 2D axissimétrica e a condição transiente de simulação, esta malha, em termos de custo computacional, foi considerada a melhor para representar a fenomenologia de transferência de calor em sólidos.

4.2.2 Validação do modelo: Perfil de temperatura experimental x simulado

A validação do modelo numérico consiste em uma comparação entre o perfil de temperatura obtido experimentalmente com o perfil de temperatura numérico. Ambos perfis foram avaliados em um ponto central na superfície da peça vítrea. A Figura 33 mostra a comparação entre os perfis.

Figura 33 - Comparação entre o perfil de temperatura experimental e o simulado, para o Vidro 4, para a validação do modelo numérico.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

A Figura 33 mostra que os perfis obtidos apresentaram comportamentos semelhantes, porém um desvio perceptível na região de 0 s a 300 s. O resfriamento da peça ocorre mais rápido na simulação computacional que na experimentação. Sabe-se que ao se adotar um modelo numérico para a representação de algum fenômeno, muitas

vezes se faz necessário adotar simplificações para facilitar a modelagem ou a convergência do modelo. Tais simplificações são utilizadas no intuito de simplificar algum parâmetro difícil de obter experimentalmente ou difícil de encontrar disponível em literatura.

O modelo em questão representa a transferência de calor em sólidos, com mudança de fase e apresenta os três mecanismos de transferência de calor: radiação, convecção e condução. Os parâmetros que regem estes mecanismos, como a emissividade, a condutividade térmica e o coeficiente convectivo de transferência de calor, por exemplo, foram assumidos constantes devido a inviabilidade de se obter experimentalmente. O coeficiente convectivo de transferência de calor (h) varia com a temperatura e posição, logo, sua aproximação a um valor constante, mesmo que estimado a partir de correlações empíricas, contribuiu para o desvio da curva experimental. Quanto menor o valor deste coeficiente, menor é a taxa de resfriamento.

A análise da segunda parcela de tempo (300 s a 600s) mostra uma melhor correlação entre os perfis. A partir de 300 s ambos atingem temperaturas semelhantes e finalizam os 600 s de análise a temperaturas praticamente idênticas, sendo esta de 34°C para os dados experimentais e 27°C para os dados simulados.

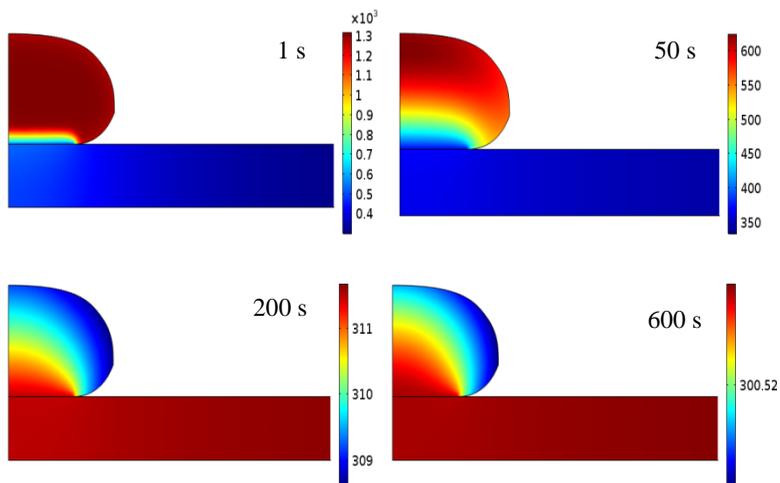
Vale ressaltar que os dados experimentais começaram a ser contabilizados a partir de 14,8 segundos, tempo este decorrido desde o vazamento da massa vítrea na placa até a retirada do cadinho. Este tempo está representado na Figura 33 com a curva experimental um pouco abaixo da simulada.

Portanto, considerando todas as simplificações adotadas, a incerteza da câmara térmica ($\pm 2\%$ do range) e também o percentual de erro presente em resoluções numéricas, a validação é considerada satisfatória e o modelo numérico adotado representa adequadamente o fenômeno de resfriamento da peça vítrea.

4.2.3 Campos de temperatura nas peças simuladas

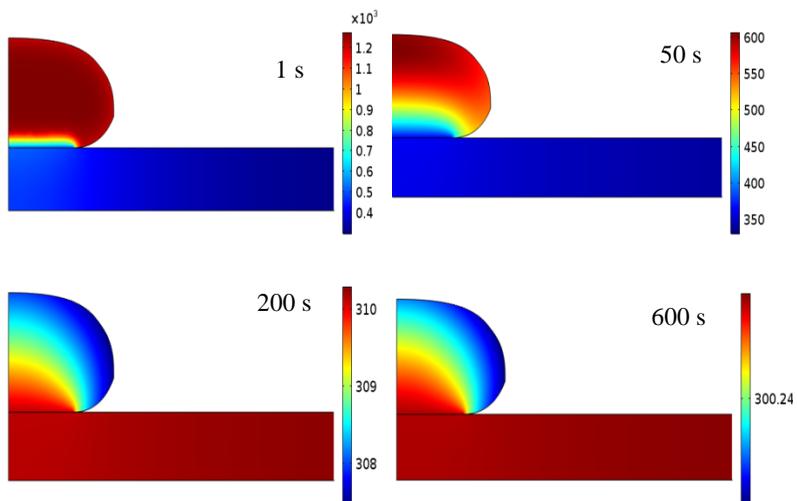
As Figuras 34, 35 e 36 a seguir apresentam a distribuição de temperatura no sistema peça e placa ao longo dos tempos inicial (1,0 s e 50 s) intermediário (200 s) e final (600 s) de simulação para os Vidros 3, 4 e 7, respectivamente.

Figura 34 - Distribuição de temperatura (K) em um corte médio do volume para o Vidro 3 no sistema vidro e placa.



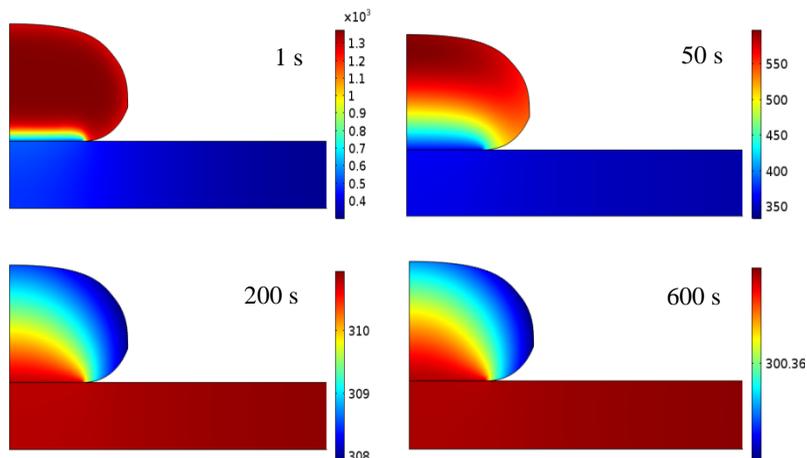
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 35 - Distribuição de temperatura (K) em um corte médio do volume para o Vidro 4 no sistema vidro e placa.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 36 - Distribuição de temperatura (K) em um corte médio do volume para o Vidro 7 no sistema vidro e placa.



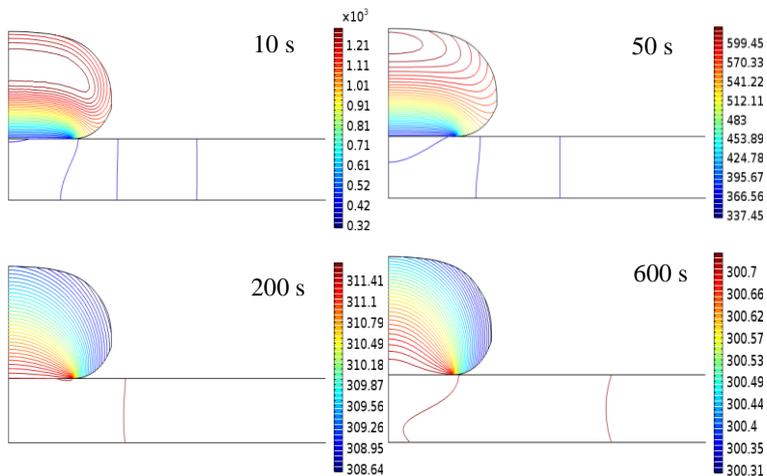
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

As Figuras 34, 35 e 36 representam uma parcela da geometria simulada, sendo o foco de análise apenas a região mais próxima da peça. Como a placa, em termos de proporções, é 11 vezes maior que a peça, as extremidades ficam consideravelmente afastadas e se mantêm à temperatura constante durante todo o processo. A região de interesse é aquela mais próxima da interface vidro/placa.

A distribuição de temperatura nas três peças mostrou que no momento inicial, a transferência de calor por condução causou o resfriamento imediato na interface placa/vidro, causando assim a mudança de fase nas peças nesta região. É perceptível um ligeiro aquecimento da placa metálica na área de contato com a peça. No transcorrer do tempo, as trocas térmicas convectivas e radiativas dominam o processo de resfriamento na peça, onde as extremidades permanecem mais frias que a interface. A base da peça permanece mais aquecida devido ao calor recebido pela placa, visto que aço carbono é um material bom condutor de calor. Entre os tempos 200 s e 600 s a distribuição de temperatura na peça vítrea se manteve praticamente constante, indicando que nos primeiros 3,33 minutos (200 s) a peça apresentou a sua maior taxa de resfriamento.

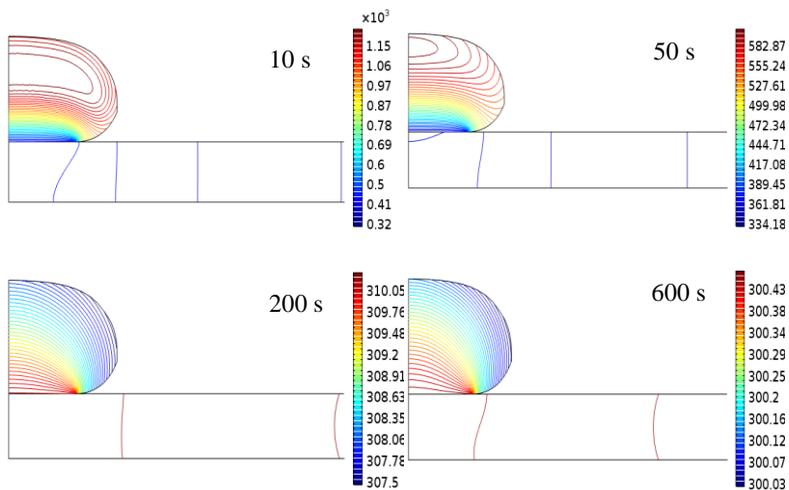
As linhas de isotemperaturas são mostradas nas Figuras 37, 38 e 39 para os tempos de 10 s, 50 s, 200 s e 600 s de simulação.

Figura 37 – Campo de temperatura para o Vidro 3 no sistema vidro e placa durante o processo de resfriamento.



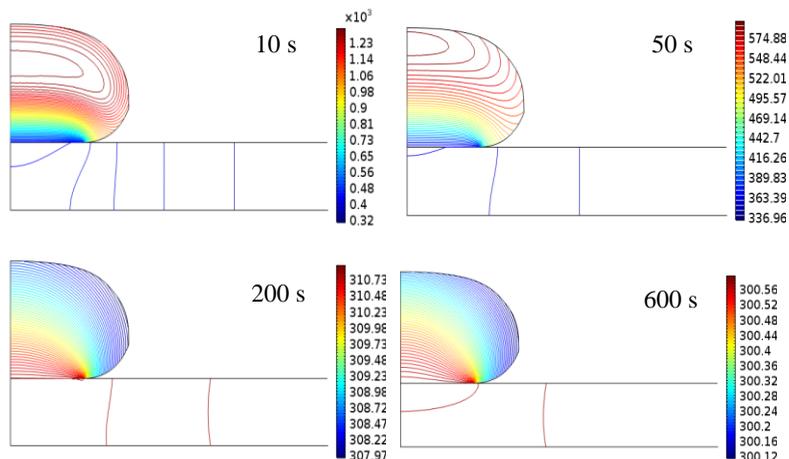
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 38 - Campo de temperatura para o Vidro 4 no sistema vidro e placa durante o processo de resfriamento.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 39 - Campo de temperatura para o Vidro 7 no sistema vidro e placa durante o processo de resfriamento.



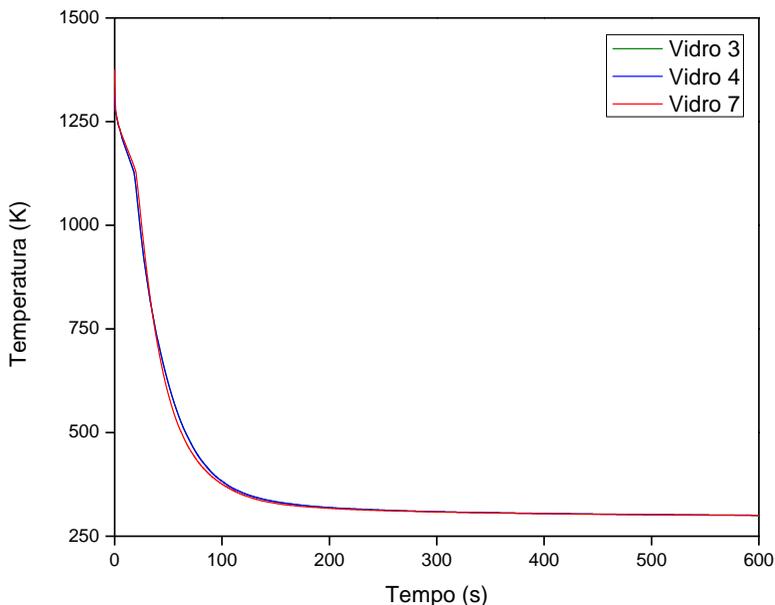
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Os campos de isotemperaturas mostram que a diferença de temperatura entre a peça e o ambiente provocou um resfriamento rápido em condições não isotérmicas, visto que as peças apresentaram temperaturas acima de 1200°C assim que retiradas do cadinho. Quanto maior a diferença de temperatura entre a peça e o ambiente, maior o calor cedido pela peça. Assim, no início do processo, com o vazamento do vidro quente na placa fria, a taxa de transferência de calor atingiu seu máximo.

A Figura 40 mostra o perfil de temperatura ao longo do tempo para as três peças vítreas. Percebe-se que todas as formulações apresentam comportamento idêntico durante o resfriamento e que nos primeiros 200 s a troca térmica com o ambiente se deu de maneira mais expressiva. A partir de 200 s a temperatura se estabiliza e todas as peças coincidem no mesmo valor de temperatura no tempo de 600 s.

As peças para os três vidros possuem as mesmas dimensões e, logo, a velocidade de resfriamento é a mesma em todos os casos, justificando assim a mesma temperatura final para cada uma delas.

Figura 40 - Perfil de temperatura para os Vidros 3, 4 e 7 avaliado em um ponto central na superfície das peças.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

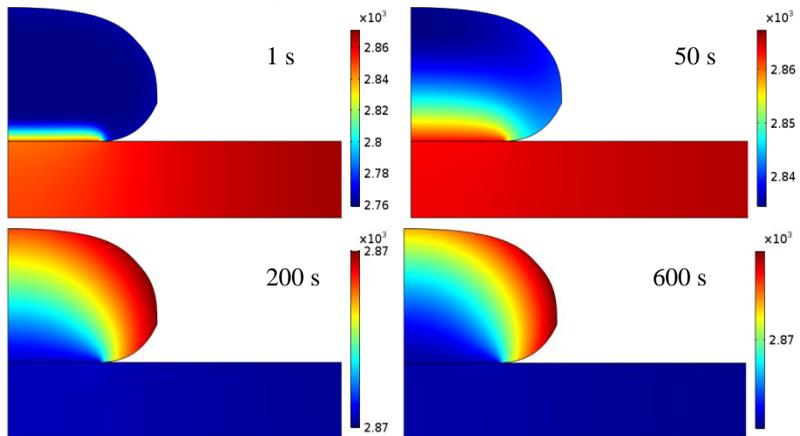
4.2.4 Influência da composição e temperatura na densidade

Serão apresentados para cada vidro os resultados referentes à propriedade física densidade. Em um item à parte, serão discutidos todos os resultados.

A variação da densidade dos vidros, ao longo do resfriamento da peça, está representada de duas maneiras: gráficos de superfície, ou seja, representação de uma fatia da peça e gráfico de linha, onde a ordenada representa a densidade (kg/m^3) e as abscissa a temperatura (K).

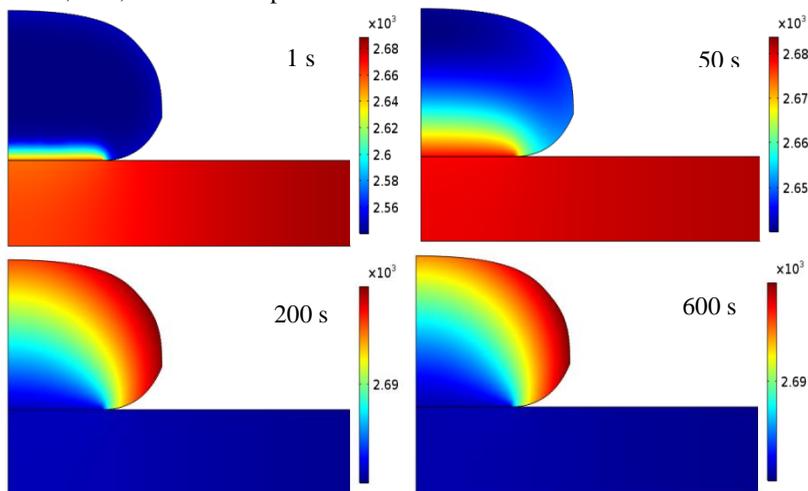
As Figuras 41, 42 e 43 mostram gráficos de superfície para os Vidros 3, 4 e 7, respectivamente, onde é possível visualizar, através de escalas de cores, a densidade da peça em um corte do volume.

Figura 41 - Variação da densidade (kg/m^3) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 3.



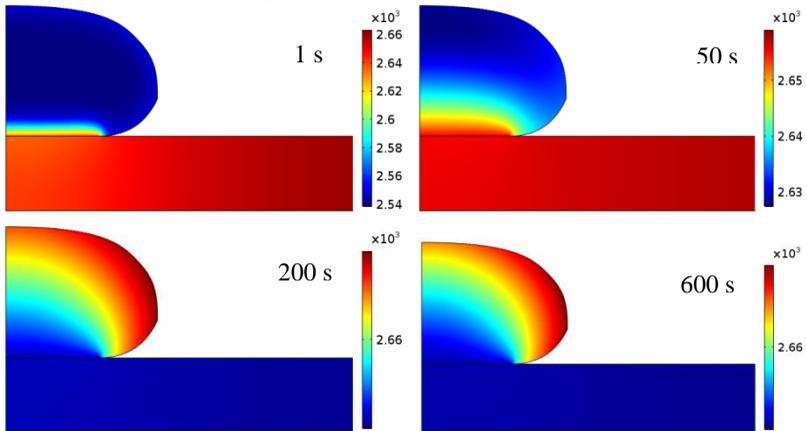
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 42 - Variação da densidade (kg/m^3) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 4.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 43 - Variação da densidade (kg/m^3) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 7.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

As Figuras 41, 42 e 43 mostram que a variação da densidade nas peças ocorre de acordo com o campo temperatura. Inicialmente tem-se vidro fundido, com o menor valor de densidade previsto, pois a densidade é uma grandeza que varia de forma inversa com a temperatura. À medida que o material resfria, esta propriedade aumenta proporcionalmente. Nos tempos de 200 s e 600 s, o valor da densidade manteve-se constante, pois como observado na Figura 40, a temperatura neste intervalo de tempo praticamente não sofreu alteração. Logo, a densidade das peças estabiliza a partir de 200 s de resfriamento. No tempo de 50 s percebe-se que a densidade não apresenta grande diferença em relação ao tempo final, e para todas as três peças, neste instante de tempo, a mudança de fase já ocorreu, contribuindo para uma troca térmica “mais lenta”.

É interessante notar que as extremidades possuem maior densidade em relação ao centro, fato este coerente, visto que o resfriamento ocorre das extremidades para o meio e a região da interface encontra-se mais aquecida devido à influência da placa aquecida.

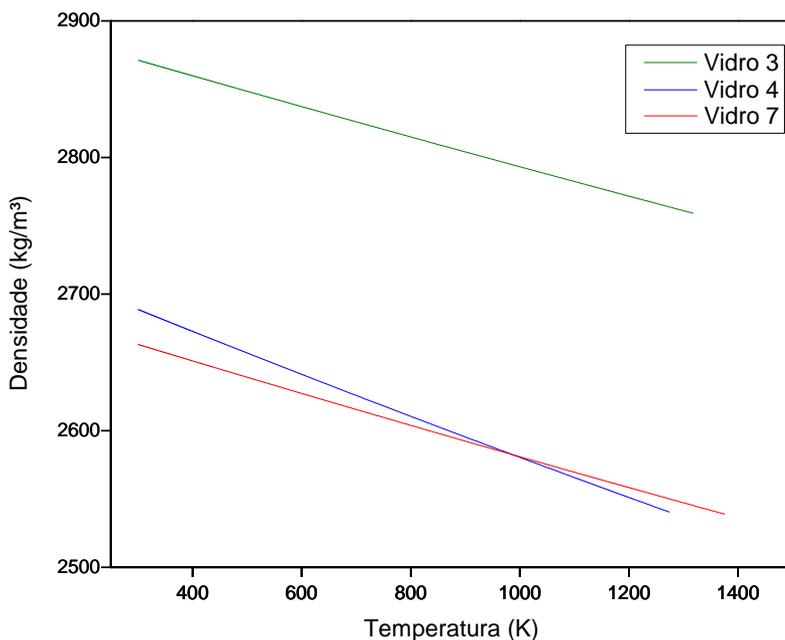
No tempo de 600 s, todas as peças possuem a mesma temperatura, porém densidades diferentes devido às composições.

4.2.4.1 Variação da densidade com a temperatura para os três vidros

A Figura 44 mostra, além do comportamento térmico da densidade, o valor desta propriedade para cada peça na temperatura de aproximadamente 300 K (temperatura final das três peças).

Quanto à influência da temperatura, as peças vítreas em análise apresentaram os mesmos comportamentos, exibindo um decréscimo no valor da densidade conforme aumenta a temperatura da peça. A Equação (2) permite prever este comportamento da densidade com a temperatura de maneira proporcionalmente inversa, porém a relação com a composição não é conclusiva, necessitando uma análise minuciosa em termos dos elementos constituintes para conclusões mais pontuais.

Figura 44 - Variação da densidade com a temperatura para os vidros 3, 4 e 7 .



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

4.2.4.2 Discussão geral para os resultados de densidade

A influência da temperatura na propriedade física densidade ficou clara ao longo dos resultados apresentados. Esta tendência é facilmente prevista pela Equação (2). Mas cabe aqui discutir, em termos estruturais, como a temperatura exerce esta influência.

Teoricamente, de acordo com Varshneya (1994), Navarro (2003), Shelby (2005), o aumento da temperatura causa expansão da rede vítrea, devido ao processo de fusão. A expansão da rede causa um aumento no volume, resultando a redução da densidade. Quando se dá o resfriamento, a rede vítrea sofre contração, reduzindo assim seu volume e conseqüentemente, aumentando a densidade. Para os processos de expansão e contração, a massa se mantém constante. O modelo utilizado não considerou expansão, visto que as peças vítreas se encontram inicialmente em suas temperaturas de fusão (estado fundido). Por ser um material altamente viscoso, a contração da peça é mínima, sendo que o estado sólido é alcançado nos segundos iniciais do resfriamento. A Equação (2) incorporada ao modelo para o cálculo da densidade representa de forma satisfatória o processo de expansão e contração da rede vítrea, descrito acima, mas como o processo é de resfriamento, a expansão da rede não é considerada.

É interessante notar que, a uma variação de aproximadamente 1000 K (diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura final), as densidades aumentaram cerca de 3,90 % para o Vidro 3 e 5,51% e 4,67% para os vidros 4 e 7, respectivamente. Trabalhos como os de Fluegel *et al.*, (2008) e Sugawara *et al.*, (2014) mediram experimentalmente a variação da densidade dos vidros em função da temperatura. Fluegel *et al.*, (2008) determinaram experimentalmente um aumento de 3,3% na densidade, a uma variação de 400 K, para um vidro contendo cerca de 9 componentes. Sugawara *et al.*, (2014) obtiveram um aumento de 5,5% no valor da densidade, a uma variação de 600 K, para um vidro de resíduo nuclear; e a 1200 K, a densidade deste vidro aproximou-se de 2500 kg/m³. Vale atentar que a densidade é fortemente dependente da composição, e em termos comparativos, por também serem vidros derivados de um resíduo, os vidros 4 e 7 aproximaram-se do valor medido por Sugawara *et al.* (2014) a 1200 K. Estas observações e comparações trazem certa confiabilidade aos resultados obtidos por simulação, sendo ainda o ideal a medição experimental desta propriedade.

Em termos composicionais, a densidade depende do número de elementos alojados na rede vítrea e de seus respectivos volumes e massas molares.

Varshneya (1994), Vogel (1994), Navarro (2003) atribuem o aumento da densidade do vidro ao aumento do peso atômico de cada íon constituinte. Já o volume molar de cada elemento pode influenciar no decréscimo desta propriedade, quando for suficientemente grande.

A Tabela 4, disponível na revisão bibliográfica, traz as massas e volumes molares de cada cátion que constitui os óxidos. Uma análise conjunta entre estes dados e as quantidades de cada elemento, disponíveis na Tabela 10, será realizada para conclusões pontuais sobre o efeito da composição nesta propriedade.

Diante dos resultados obtidos, o Vidro 3 apresentou o maior valor de densidade, sendo esta de 2871 kg/m^3 a 300 K. Os Vidros 4 e 7 apresentaram densidade de, respectivamente, 2688 kg/m^3 e 2663 kg/m^3 a 300 K. Cabe agora, identificar padrões ou tendências nas composições que justifiquem estes valores.

O elemento mais pesado da composição é o ferro, com massa molar de $55,840 \text{ g/mol}$. O Vidro 7 apresenta a maior proporção mássica deste elemento (10,88%), enquanto os Vidros 3 e 4 possuem um percentual mássico de, respectivamente, 8,10% e 9,88%. A análise individual deste elemento não convergiu com os resultados obtidos, contudo, sua baixa proporção na composição exerce pouca influência na densidade.

O titânio é o segundo elemento com maior massa molar ($47,870 \text{ g/mol}$) e menor volume molar, porém os três vidros apresentam baixa concentração deste composto, exercendo também pouca influência na densidade.

O terceiro elemento de maior massa molar é o cálcio, com $40,078 \text{ g/mol}$. O Vidro 3 possui quantidade mássica de óxido de cálcio em uma proporção relativamente grande em relação aos demais vidros, sendo esta de 23,44%, enquanto os Vidros 4 e 7 apresentaram uma quantidade aproximadamente 3,7 vezes menor. Segundo Harper (2001), os íons alcalinos (válido também para os alcalino terrosos) mais pesados geralmente são mais eficazes no aumento da densidade, como é o caso do CaO .

Com exceção dos óxidos formadores de rede, o óxido de sódio é um dos elementos mais abundantes nas formulações, juntamente com os óxidos de magnésio e cálcio. Navarro (2003) atribui o aumento da densidade à proporção de óxidos modificadores de rede e, quando presentes em maiores quantidades, maior é a densidade do vidro.

Baseando-se nestas afirmações, o Vidro 3 apresenta a maior concentração de óxidos modificadores de rede, representando cerca de 48,69% de sua composição mássica. Estes óxidos, presentes em maior quantidade, explicam a maior densidade deste vidro frente aos demais. O Vidro 4 apresenta 37,37% de óxidos modificadores de rede, enquanto o Vidro 7 contém 31,04%.

Vale lembrar que a cinza pesada é a matéria-prima principal dos vidros e todos os óxidos da Tabela 10 fazem parte de sua composição. Os modificadores de rede adicionados à matéria-prima (Na_2O , MgO e CaO) influenciaram de maneira direta na densidade. Verificou-se que os vidros com maiores teores destes apresentaram maiores densidades, e aqueles com maior quantidade de cinza, densidades menores.

Apesar da cinza, vista como um pseudo-componente, contribuir para o decréscimo da densidade, seus elementos constituintes exercem também influência positiva nesta propriedade. Os vidros de sílica pura, por exemplo, possuem densidade de 2200 kg/m^3 , enquanto os comerciais comuns são mais densos (2500 kg/m^3), pois são constituídos por um número maior de elementos (geralmente por sílica, óxido de sódio e óxido de cálcio). As presenças de ferro, titânio, alumina e potássio na composição da cinza pesada contribuem significativamente para o aumento da densidade do vidro derivado, pois estes elementos ou não são comuns ou são pouco utilizados nas formulações dos vidros comerciais.

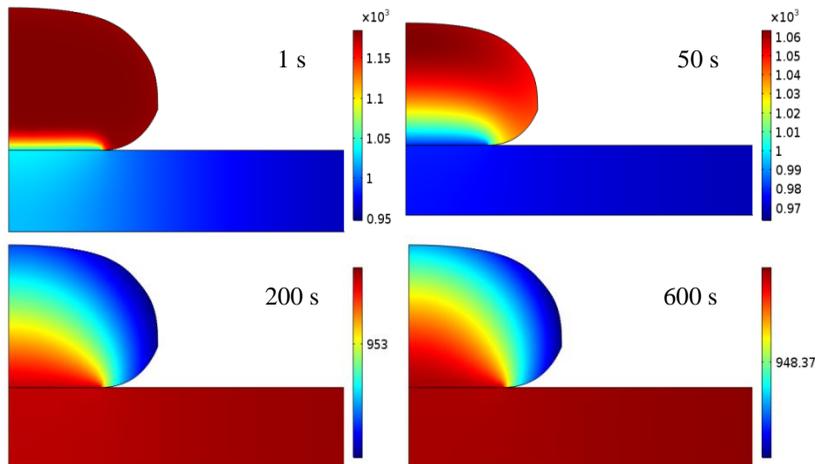
Os materiais vítreos produzidos para este trabalho apresentaram-se mais densos que os vidros de silicatos comumente conhecidos, entretanto, as densidades estimadas por simulação aproximaram-se de valores experimentais disponíveis na literatura.

4.2.5 Influência da composição e temperatura na capacidade calorífica

Serão apresentados para cada vidro todos os resultados referentes à propriedade física capacidade calorífica. Em um item à parte, serão discutidos todos os resultados.

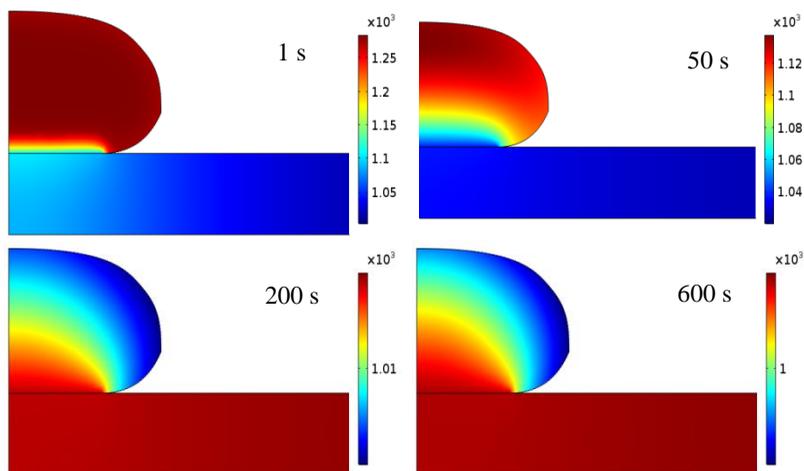
As Figuras 45, 46 e 47 ilustram o processo de variação da capacidade calorífica dos Vidros 3, 4 e 7 durante o processo de resfriamento, na forma de gráfico de superfície. O gráfico de superfície representa um corte do volume da peça.

Figura 45 - Variação da capacidade calorífica (J/kg.K) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 3.



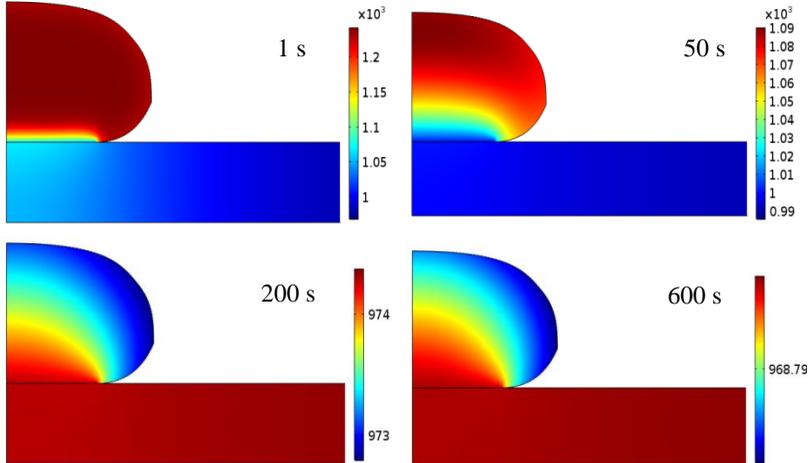
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 46 - Variação da capacidade calorífica (J/kg.K) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 4.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 47 - Variação da capacidade calorífica (J/kg.K) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 7.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Conforme a evolução do tempo de resfriamento das peças, a capacidade calorífica estabiliza-se das extremidades para o centro do vidro, de acordo com a distribuição de temperatura.

Como visto anteriormente, a temperatura da peça no tempo final de simulação foi de aproximadamente 300 K, e os valores de capacidade calorífica obtidos são referentes à esta temperatura. Para o Vidro 3, o valor da capacidade calorífica foi de 948 J/kg·K, já os Vidros 4 e 7 apresentaram capacidades caloríficas de 1003 J/kg·K e 968 J/kg·K, respectivamente. Os resultados serão avaliados de forma qualitativa e comparados, se possível, com dados da literatura.

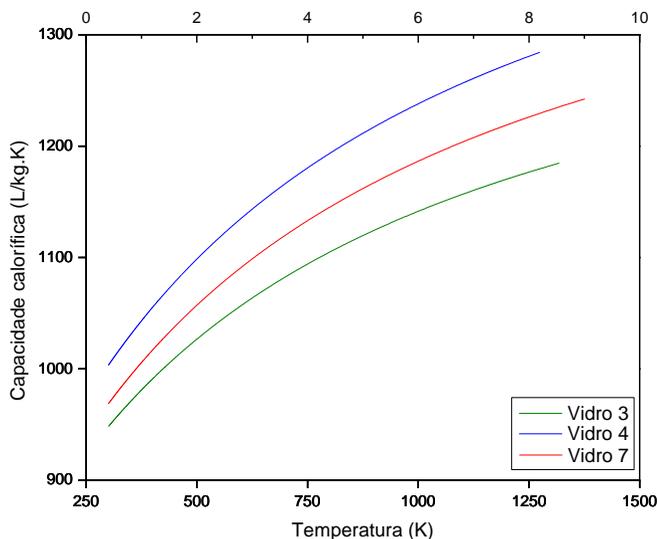
Harper (2001) afirma que, para vidros com mesma composição química, o valor da capacidade calorífica é pouco sensível às mudanças de concentrações destes elementos. É o que se pode observar com o comportamento da capacidade calorífica dos vidros em análise, cujos valores não diferiram significativamente.

4.2.5.1 Capacidade calorífica em função da temperatura para os três vidros.

No decorrer do resfriamento, é possível prever, de certo modo, os valores aproximados desta propriedade térmica. A Figura 48 complementa a análise da capacidade calorífica para os vidros analisados.

A representação gráfica desta propriedade indica claramente seu aumento com a temperatura.

Figura 48 - Variação da capacidade calorífica com a temperatura para os Vidros 3, 4 e 7.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Conforme relatos experimentais na literatura (Bouhifd, Whittington e Richet (2013); Sugawara *et al.* (2008); Genova *et al.* (2014); Bechgaard *et al.* (2017); Navarro, 2003, Harper (2001)) é comum o aumento da C_p com a temperatura, porém a dependência se torna negativa quando a transição vítrea é alcançada. Como visto, as composições praticamente imperam no valor das propriedades e, de acordo com a composição e com a estrutura vítrea formada, o comportamento previsto pelo modelo também pode ser normal. Trabalhos de medida experimental da capacidade calorífica, como os de

Inaba, Oda e Marinaga (2002 e 2003), obtiveram comportamento semelhante previsto pelo modelo. Vale lembrar que a capacidade calorífica foi estimada a partir de correlações empíricas, sendo esta a Equação 4, que foi implementada no modelo.

Todos os vidros apresentaram dependência positiva com a temperatura, porém os valores são ligeiramente diferentes, devido às diferentes concentrações dos elementos na composição.

4.2.5.2 Discussão geral para os resultados de capacidade calorífica

Os valores de capacidade calorífica obtidos para os vidros simulados, a 300 K, foram de 948 J/kg·K; 1003 J/kg·K e 968 J/kg·K para os Vidros 3, 4 e 7, respectivamente. A composição de cada vidro certamente explicará a diferença entre estes valores, e a sua dependência atípica com a temperatura também será comentada e embasada teoricamente.

Alguns trabalhos, como os de Bouhifd, Whittington e Richet (2013); Sugawara *et al.* (2008); Genova *et al.* (2014); Bechgaard *et al.* (2017) investigaram experimentalmente o comportamento da capacidade calorífica de vidros de silicatos hidratados, vidros de resíduos nucleares, magmas hidratados (vidros naturais), e vidros de aluminossilicatos, respectivamente. Em todos estes trabalhos, foi identificado o aumento da C_p com a temperatura até a região de transição vítrea e logo após, apresentaram um leve decréscimo no valor desta propriedade. Harper (2001) e Navarro (2003) afirmam que esta tendência geralmente é natural para os materiais vítreos.

O comportamento revelado pelo modelo pode ser considerado atípico, frente às teorias e aos resultados experimentais verificados nos trabalhos citados acima, porém, alguns trabalhos experimentais apresentaram comportamento semelhante. Inaba, Oda e Marinaga (2002 e 2003) em seus trabalhos investigaram o comportamento da capacidade calorífica a alta temperatura para vidros de silicato, borato e fosfato, e perceberam um aumento gradual da C_p com a temperatura, como previsto pelo modelo, neste trabalho. Os autores notaram também que ao passar da temperatura de transição vítrea para o estado líquido, as capacidades de calor específicas aumentaram por um fator de 1,2-1,8. A explicação para este efeito é baseada no aumento da entropia configuracional que se torna possível no estado líquido. Para estes vidros, fato semelhante pode ter ocorrido, e, apesar dos resultados obtidos serem numéricos, a validação do modelo permite alegar que tal afirmação seja aplicável a este caso.

Como comentado anteriormente, a capacidade calorífica é dividida em capacidade de calor vibracional e configuracional. Os materiais vítreos não apresentam contribuição configuracional, portanto, esta pode ser considerada igual à capacidade de calor vibracional, que é quase constante à alta temperatura (SUGAWARA *et al.*, 2014). A contribuição configuracional é típica em substâncias com estruturas repetidas a longo alcance (sólidos cristalinos), porém pode possivelmente ter contribuído para o aumento da C_p nos materiais vítreos simulados.

Considerando a representatividade do modelo, uma possível explicação para tal comportamento pode estar relacionada às análises de DSC, disponíveis nos resultados da parte experimental. Estas análises mostraram que dos dez vidros sintetizados, dois cristalizaram. Para os demais vidros foram identificados picos exotérmicos associados à devitrificações, indicando uma tendência à cristalização. Logo, esta tendência em cristalizar pode ter conduzido à contribuição configuracional na fase líquida do vidro, justificando assim o aumento gradativo da C_p com a temperatura.

Em termos composicionais, a relação da capacidade calorífica com a composição é considerada para muitos autores um mistério, visto que não apresentam uma dependência específica com esta. Matematicamente, esta relação pode ser estabelecida a partir da Equação (4), que induz a perceber que a capacidade calorífica depende da concentração e das capacidades caloríficas dos elementos constituintes.

Em busca de uma relação entre a composição e a capacidade calorífica, Inaba, Oda e Marinaga (2002) concluíram que os vidros contendo componentes com maior peso atômico apresentaram menor capacidade de calorífica. Os elementos majoritários da composição dos vidros e com maiores pesos molares são SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O e Fe_2O_3 . O Vidro 3, apresentou um percentual mássico de 97,64% destes elementos. Os Vidros 4 e 7 apresentaram um percentual mássico de 97,12% e 96,83%, respectivamente.

A diferença em relação aos componentes majoritários é sensível (menor que 1%) e isto reflete na pequena variação nos valores de C_p para os três vidros. Alguns trabalhos como os de Bouhifd, Whittington e Richet (2013); Sugawara *et al.* (2008) indicaram que os valores da C_p não diferem significativamente entre si quando expostos a alterações nas concentrações.

Em relação às matérias-primas utilizadas para formar estes vidros, percebeu-se que uma proporção maior de modificadores na formulação, especialmente cálcio e magnésio, contribuiu para reduzir o

valor da capacidade calorífica. O Vidro 3 apresenta um percentual mássico de 35,01% destes óxidos, enquanto os Vidros 4 e 7 de 9,20% e 9,39%, respectivamente. A pequena diferença (0,19%) entre os teores de cálcio e magnésio dos Vidros 4 e 7 justifica a proximidade dos valores da C_p para ambos.

Quantitativamente, os valores de capacidade calorífica obtidos por simulação aproximaram-se dos valores de vidros com composição semelhante. Pye, Joseph e Montenero (2005) trazem um amplo banco de dados referente a medidas de C_p em vidros com as mais variadas composições. Como exemplo, um vidro contendo SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , MnO , Na_2O , Al_2O_3 , TiO_2 e K_2O apresentam capacidade calorífica de 1420 J/kg·K a 1000 K. Conforme Varshneya (1994), a capacidade calorífica da maioria dos vidros de silicato e borato geralmente é cerca de 900 J/kg·K e não são muito sensíveis às mudanças de composição.

Os resultados tanto em termos quantitativos quanto qualitativos mostraram-se coerentes frente à literatura existente.

4.2.6 Influência da composição e temperatura na condutividade térmica

As Figuras 49, 50 e 51 mostram a variação da condutividade térmica nos Vidros 3, 4 e 7, respectivamente, através de um gráfico de superfície.

Como toda propriedade térmica, a condutividade apresenta dependência positiva com a temperatura, porém seus valores são baixos, devido à característica de mau condutor dos vidros.

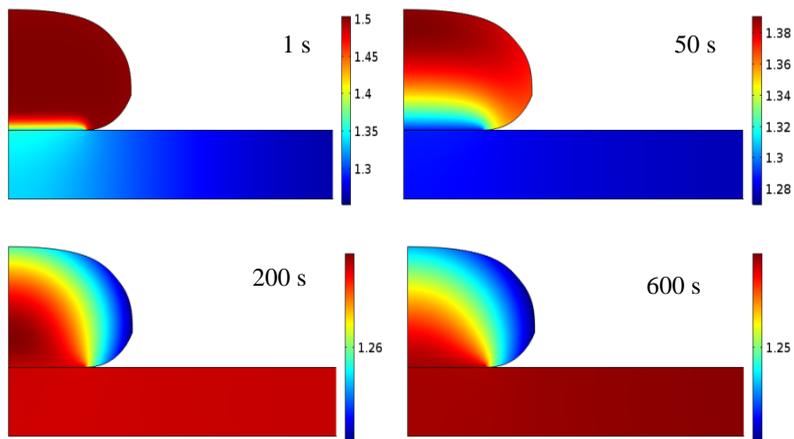
À medida que ocorre o resfriamento, a condutividade reduz e na temperatura de 300 K (600 s) seus valores caem em 16,7% para o Vidro 3, 17,3% para o Vidro 4 e 18,62% para o Vidro 7, em relação ao seu valor na maior temperatura.

Observando as Figuras percebe-se que os valores de condutividade são praticamente iguais nos três vidros quando a temperatura da peça é mínima.

A condutividade térmica depende mais da estrutura do material que da composição. Em geral, estruturas mais simples apresentam maior condutividade térmica de rede. Para estruturas similares, o material com menor peso molecular será geralmente o que possui maiores valores (SALMAN e GHARIB, 1984).

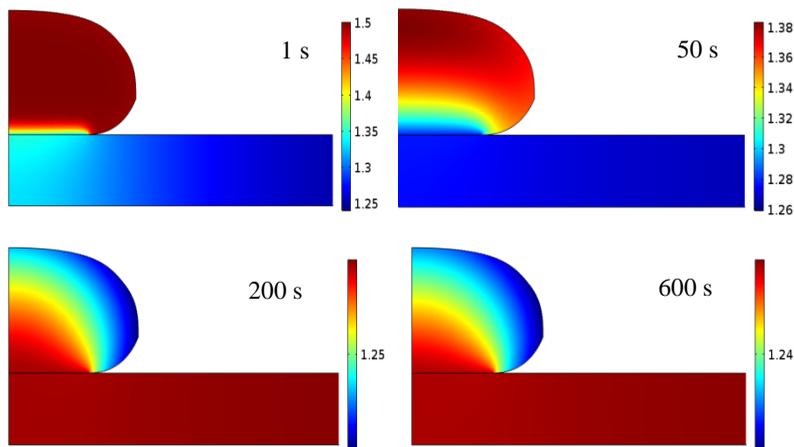
A pequena diferença observada entre os valores se dá por serem materiais com mesma estrutura, e a composição explica os valores desta propriedade.

Figura 49 - Variação da condutividade térmica (W/m.K) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 3.



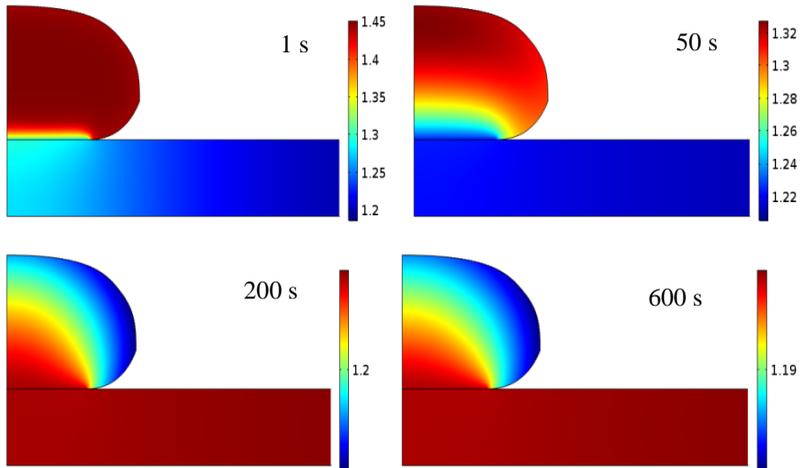
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 50 - Variação da condutividade térmica (W/m.K) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 4.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 51 - Variação da condutividade térmica (W/m.K) em um corte do volume, nos tempos de 1 s, 50 s, 200 s e 600 s para o Vidro 7.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

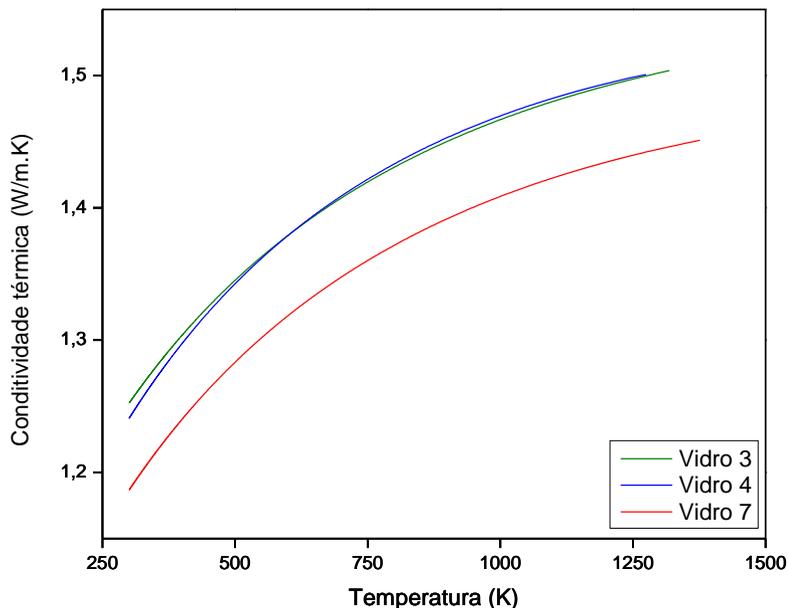
4.2.6.1 Condutividade térmica em função da temperatura para os três vidros.

A Figura 52 representa graficamente o comportamento da condutividade térmica com a temperatura, e na faixa estudada, esta propriedade apresentou um aumento crescente com a fonte térmica. Como a capacidade calorífica, experimentalmente, o ideal também seria um decréscimo na região de transição vítrea, porém o modelo apresentou aumento contínuo desta propriedade com a temperatura.

Nas temperaturas máximas, os valores de condutividade térmica para os Vidros 3, 4 e 7 são, respectivamente, de 1,5 (W/m.K), 1,5 (W/m.K) e 1,45 (W/m.K).

Para uma variação de mais de 1000 K a mudança nos valores de condutividade podem ser consideradas insignificantes, visto que o vidro é um material que apresenta má condutividade térmica.

Figura 52 - Variação da condutividade térmica com a temperatura para os Vidros 3, 4 e 7.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

4.2.6.2 Discussão geral para os resultados de condutividade térmica

A condutividade térmica é uma propriedade fortemente influenciada pela estrutura do material, e esta, por sua vez, está atrelada a seus elementos constituintes. Quanto mais complexa a rede vítrea e quanto mais elementos, menor é o livre caminho médio dos fônons, dificultando assim a condução de calor e reduzindo o valor da condutividade (SALMAN e GHARIB, 1984).

A transferência de calor em sólidos amorfos se dá por meio de fônons, que são quantum de energia em cada modo de vibração, e o livre caminho médio é uma medida da taxa em que a energia é trocada entre os fônons (AMMAR, GHARIB e HALAWA, 1982). A temperatura influi positivamente na condutividade térmica, pois aumenta o modo de vibração entre os fônons.

Os resultados numéricos mostraram que a condutividade aumenta progressivamente com a temperatura, sendo que a tendência experimental é apresentar dependência negativa assim que a temperatura

de transição vítrea é alcançada, conforme os trabalhos de Samal *et al.* (2015) e Kim e Morita (2017). Tomando como partida a coerência da validação do modelo e considerando que o resultado numérico represente resultados experimentais, uma possível explicação para este comportamento pode estar relacionada novamente à análise de DSC, que verificou tendências à formação de cristais. Os DSCs mostraram uma transição discreta do comportamento térmico associado a uma região Tg, e é possível que este fato tenha contribuído para o aumento contínuo da condutividade térmica.

A relação da condutividade térmica com a composição é mais forte, porém ainda não desvendada completamente. Sabe-se que a estrutura e os elementos constituintes contribuem fortemente no valor desta propriedade, porém uma relação íntima entre as combinações destes elementos foi pouco explorada.

Hiroshima *et al.*, (2008) verificaram que para um sistema vítreo de $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, a condutividade térmica diminui conforme aumenta o teor do óxido alcalino. Samal, Lee, Jeong *et al.* (2015) conferiram que a redução da condutividade térmica se dá em função do aumento do teor de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no vidro. Kim e Morita (2017) atribuíram o aumento da condutividade térmica ao aumento do potencial de ionização, para vidros de boratos. Trabalhos mais antigos como os de Ammar, Gharib e Halawa (1982) e Salman e Gharib (1984) atribuíram a redução da condutividade ao aumento de cátions mono e bivalentes, ou seja, cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Varshneya (1994) afirma que quanto maior o peso molecular do cátion, menor será a condutividade.

Algumas afirmações apresentam pontos em comum, outras expõem teorias diferentes. Porém, estas conclusões são baseadas em estudos com vidros de até 4 componentes. Quanto maior o número de elementos, mais complexa é a análise. Cada vidro é um sistema singular e cada elemento pode contribuir em maior ou menor intensidade para o valor de uma propriedade. Tudo depende da estrutura formada e da disposição dos átomos na rede.

Os três vidros analisados apresentam diferentes composições, porém valores de condutividade muito próximos, devido suas estruturas semelhantes. O Vidro 3 em sua menor temperatura, apresentou condutividade térmica de aproximadamente 1,25 W/m·K, enquanto os Vidros 4 e 7 apresentaram valores de 1,24 W/m·K e 1,18 W/m·K, respectivamente.

O Vidro 3 possui a menor proporção mássica de SiO_2 e Al_2O_3 em sua formulação, sendo esta de 40,85%. Já o Vidro 4 apresenta uma proporção mássica de 49,17% destes elementos. A diferença entre as

proporções de sílica e alumina (8,32%) não justifica a pequena diferença entre os valores de condutividades (0,01 W/m.K). Analisando as proporções de modificadores de rede (Na_2O , CaO e MgO), o Vidro 3 apresenta 48,69% destes óxidos enquanto o Vidro 4 apresenta um teor de 37,37%. As diferenças entre as proporções de sílica e alumina (8,32%) e dos modificadores de rede (11,32%) para os Vidros 3 e 4 mostra certo equilíbrio nas composições e justificam a proximidade dos valores de condutividade térmica. O Vidro 7, com 50,91% de SiO_2 e Al_2O_3 e 31,04% de óxidos alcalinos apresentou o menor valor de condutividade dentre os vidros, sendo este de 1,18 W/m.K.

Como comentado anteriormente, a redução da condutividade está ligada ao número de oxigênios não ponte em uma rede vítrea. Uma maior proporção de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta a tendência em gerar um maior número de oxigênios não ponte, e à medida que se adicionam óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos a rede se torna cada vez mais perturbada, criando mais obstáculos no livre caminho médio dos fônons, reduzindo assim a condutividade (SALAMAN e GHARIB, 1984).

O Vidro 3 apresentou a maior proporção de óxidos alcalinos e uma maior condutividade. A razão de sílica e alumina foi a menor dentre os vidros e, portanto, menor também foi o número de oxigênios não ponte gerados, justificando assim seu maior valor de condutividade em relação aos demais vidros.

Diante dos valores apresentados, conclui-se que para estes vidros, a quantidade de sílica e alumina interferiu de maneira mais significativa nos valores de condutividade térmica em relação à quantidade de óxidos alcalinos. Os vidros com maior quantidade de cinza pesada (fonte de sílica e alumina) apresentaram menor condutividade térmica.

Para conclusões mais sólidas em relação à influência da composição, o ideal seria uma análise de RMN a fim de verificar o número de oxigênios ponte e a energia da rede vítrea. Logo, os resultados de condutividade seriam melhor compreendidos.

5. CONCLUSÃO

Diante do estudo proposto e das situações avaliadas, os resultados obtidos, tanto da parte experimental quanto da parte de simulação numérica, mostraram-se adequados frente às constatações teóricas e experimentais existentes. A obtenção de materiais vítreos a partir da cinza pesada mostrou-se totalmente satisfatória e possível, visto que a matéria-prima é considerada um resíduo e até um problema ambiental, devido à falta de lugar adequado para o descarte. Os estudos de simulações atenderam às expectativas ao apresentarem resultados coerentes com a realidade.

Os resultados experimentais foram de suma importância para o estudo das propriedades físicas destes vidros a partir de simulação numérica. As análises de DRX mostraram que, das dez formulações testadas, apenas duas não formaram vidro, mas estruturas cristalinas. Para as amostras cristalinas, uma fase foi identificada para o Vidro 2 (NaAlSiO_4) e três para o Vidro 9 (NaAlSiO_4 , Fe_2O_3 e Fe_2SiO_4). A cristalização ocorreu em vidros com baixo teor de cinzas (58,5 e 56,7%) e fundentes (41,5 e 43,3%), principalmente Na_2O , que diminui a viscosidade do meio e favorece a mobilidade dos íons, aumentando a tendência de formar cristais. A presença de TiO_2 na composição da cinza pesada favoreceu a formação de cristais, uma vez que este óxido é um agente nucleante.

As análises de DSC mostraram que as misturas vítreas fundem a temperaturas abaixo de $1500\text{ }^\circ\text{C}$, devido ao efeito dos fundentes. A cinza pura funde a uma temperatura mais alta, evidenciando assim uma economia de energia. A menor temperatura de amolecimento foi observada no Vidro 4 (65,0% de cinza, 47,3% Na_2CO_3 e 7,3% CaO / MgO), de $1002\text{ }^\circ\text{C}$ e a maior no Vidro 8 (69,3% cinza, 24,2% Na_2CO_3 e 16,5% CaO / MgO), sendo esta de $1151\text{ }^\circ\text{C}$. Na análise de TG, não foi evidenciada perda de massa dos materiais obtidos. A análise de DSC mostrou também que todos os vidros da formulação exibiram picos exotérmicos, indicando uma tendência para cristalizar as amostras. A ausência de picos foi mostrada para amostras já cristalizadas.

De acordo com a análise estatística, as matérias-primas exerceram grande influência sobre as temperaturas de amolecimento e transição vítrea, onde os fluxos de CaO / MgO seguidos pelas cinzas foram os fatores que mais contribuíram para o seu crescimento. A presença de óxido de sódio diminuiu T_g e T_s . Os óxidos CaO/MgO provoca menor redução da energia de ligação vítrea, em comparação com Na_2O , sendo

o fator mais influente nas temperaturas de transição vítrea e de amolecimento.

Análises de FTIR confirmaram a existência dos elementos prováveis presentes nas amostras de vidro, evidenciando as ligações Si-O e Si-O-M (M = Al, Mg, Fe), alongando vibrações de carbonatação (CO_3) e vibrações de OH, as duas últimas sendo considerado contaminação pelo ambiente externo.

O estudo de simulação estruturou-se no modelo de transferência de calor com mudança para três peças vítreas com composições diferentes. A partir desta física, obtiveram-se resultados referentes à densidade, capacidade calorífica, condutividade térmica, perfil de temperatura e validação do modelo.

A validação do modelo numérico através de resultados experimentais mostrou-se satisfatória, ou seja, tanto o perfil de temperatura simulado quanto o experimental apresentaram comportamento semelhante, e o pequeno desvio entre os perfis pôde ser justificado pelas simplificações necessárias ao modelo. Ambos perfis apresentaram maior transferência de calor durante os primeiros 200 s e de 300 s a 600 s as temperaturas da peça coincidiram.

O perfil de temperatura, para as três peças vítreas simuladas, apresentaram as seguintes características: (I) taxa de resfriamento acentuado nos primeiros 200 s de simulação e (II) comportamento idêntico durante o processo de resfriamento.

A densidade apresentou resultados coerentes com a literatura, tanto nos quesitos quantitativos, atendendo a mesma ordem de grandeza dos valores, quanto nos quesitos qualitativos. Em relação à temperatura, todos os vidros simulados apresentaram dependência térmica negativa, sendo este um comportamento considerado no modelo e natural dos materiais vítreos. O vidro com maior valor de densidade foi aquele que apresentou maior teor de modificadores de rede (Na_2O , CaO e MgO) e menor proporção de cinza pesada. Entretanto, a densidade aumentou de acordo com dois fatores: (I) aumento de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos e (II) redução na proporção de cinza pesada.

O comportamento da capacidade calorífica frente ao aumento de temperatura ocorreu de forma contínua, como previsto pelo modelo. Por ser uma propriedade térmica, uma dependência positiva com a temperatura é esperada, porém, experimentalmente, é comum surgir uma dependência negativa assim que a temperatura de transição vítrea é alcançada. Em termos composicionais, a capacidade calorífica diminuiu em virtude da maior proporção molar de cálcio e magnésio nas formulações.

A condutividade térmica apresentou forte dependência com a temperatura e composição dos vidros analisados. Em termos composicionais e térmicos, a condutividade diminui em virtude dos seguintes aspectos: (I) maior a proporção de SiO_2 e Al_2O_3 ; (II) menor a temperatura e (III) maior o número de oxigênios não ponte. O número de oxigênio não ponte está associado à maior quantidade de sílica, que por sua vez, pode gerar maior quantidade destes mediante adição de modificadores de rede. Deste modo, o livre caminho médio dos fônons diminui à proporção que aumenta o número de rupturas de ligação entre a sílica e o oxigênio, reduzindo o valor da condutividade.

Os resultados experimentais e simulados alcançados mostraram-se consistentes com a realidade física tal como se é conhecida e asseguraram certa confiabilidade no modelo proposto, apesar dos resultados de simulação não serem validados experimentalmente.

Vale ressaltar que este trabalho representa apenas o início de um estudo complexo e pouco explorado na literatura em termos de materiais vítreos. Em relação a vidros oriundos de cinza pesada de carvão mineral, dentro de toda pesquisa realizada, este trabalho é o primeiro a estudar suas propriedades físicas em função da composição e temperatura.

REFERÊNCIAS

- AKERMAN, M. **Natureza , Estrutura e Propriedades do Vidro**. p. 1–37, 2000.
- AKERMAN, M. Introdução ao vidro e sua produção. **ABIVIDRO - Escola do Vidro**, p. 53, 2013.
- ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica** 48 (305) Jan/Fev/Mar 2002.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos temáticos-química nova na escola**, 2001.
- ALVES, Rex Nazaré. **Agenda Rumos da Política Brasileira 2011 2012: Panorama Energético Internacional**. Rio de Janeiro: Senado Federal, 2011.
- AMMAR, M.M.; GHARIB, S.; HALAWA, M.M. **Thermal conductivity of some silicate glasses in relation to composition and structure**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 53, p. 165-172, 1982.
- APPEN A. A. **Some anomalies in the properties of glass**. Comput. Rend. IV. Congre. Internat. da Verre, Paris, p. 36 – 40, 1956.
- ARIOZ, E.; ARIOZ, O.; METE KOCKARA, O. **Leaching of F-type fly ash based geopolymers**. Procedia Engineering, v. 42, n. August, p. 1114–1120, 2012.
- BECHGAARD, T. K.; MAURO, J. C.; BAUCHY, M.; YUE, Y.; LAMBERSON, L. A.; JENSEN, L. R.; SMEDSKJAER, M. M. **Fragility and configurational heat capacity of calcium aluminosilicate glass-forming liquids**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 461, p. 24 – 34, 2017.
- BESEN, G. R.; GUNTHER, W. M. R.; RODRIGUEZ, A. C. **Resíduos sólidos: vulnerabilidades e perspectivas**. In: SALDIVA P. et al. Meio ambiente e saúde: o desafio das metrópoles. São Paulo: Ex Libris, 2010.

BOCA SANTA, R. A. A. **Desenvolvimento De Geopolímeros a Partir De Cinzas Pesadas Oriundas Da Queima Do Carvão Mineral E Metacaulim Sintetizado a Partir De Resíduo Da Indústria De Papel.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

BOUHIFD, M.A.; WHITTINGTON, A.G; WITHERS, A.C.; RICHEL, P. **Heat capacities of hydrous silicate glasses and liquids.** *Chemical Geology*, v. 346, p. 125–134, 2013.

CARVALHO IZIDORO, J.; FUNGARO, D. A. **Utilização de resíduos de usinas termelétricas a carvão na síntese de zeólitas e sua aplicação na remoção de Zn^{2+} e Cd^{2+} em água.** *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*, v. 9, n. 3, p. 101–106, 2007.

CHIANG, Y.M.; BIRNIE, P.D.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics: principles for ceramic Science and Engineering**, 1th edition. New York: John Wiley & Sons, 1997.

CHOI, C., KANG, S. Crystallization Behavior at Nucleation Sites on the Surfaces of Vitreous Materials Loaded with Coal Bottom Ash. v. 54, n. 3, p. 1320–1324, 2009.

ÇIÇEK, T.; ÇINÇIN, Y. **Use of fly ash in production of light-weight building bricks.** *Construction and Building Materials*, v. 94, p. 521–527, 2015.

COUCEIRO, J. M.; FRADE, B. C. **Conformação automática de formas complexas em vidro de mesa**, 2010.

DOREMUS, R.H. **Glass Science.** New York: John Wiley & Sons Inc, 1994.

DUAN, X. **A model for calculating the viscosity of natural iron-bearing silicate melts over a wide range of temperatures, pressures, oxygen fugacities, and compositions.** *American Mineralogist*, v. 99, p. 2378–2388, 2014.

ELLIOT, S.R. **Physics of Amorphous Materials.** Essex: Longman, 1989.

EPRI. Coal Ash: Characteristics, Management and Environmental Issues. EPRI Report, 2009.

EROL, M.; KUÇUKBAYRAK, S.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. **Characterization of coal fly ash for possible utilization in glass production.** Fuel, v. 86, n. 5-6, p. 706–714, 2007.

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

FLUEGEL, **Density and thermal expansion calculation of silicate glass melts from 1000°C to 1400°C.** Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, v. 49, p. 245–257, 2008.

GENOVA, D.; ROMANO, C.; GIORDANO, D.; ALLETTI, M. **Heat capacity, configurational heat capacity and fragility of hydrous magmas.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 142, p. 314-333, 2014.

GHIORSO, M. S.; KRESS, V. C. **An equation of state for silicate melts. II. Calibration of volumetric properties at 105 Pa.** American Journal of Science, v. 304, p. 679–751, 2004.

GIACCHINI, B. L. **Uma breve introdução ao Método dos Elementos Finitos.** Departamento de Matemática, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

GIORDANO, D.; RUSSELL, J. K.; DINGWELL, D. B. **Viscosity of magmatic liquids: A model.** Earth and Planetary Science Letters, v. 271, p. 123–134, 2008.

HARPER, C. A. **Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds.** McGraw-Hill, 2001.

HIROSHIMA, Y.; HAMAMOTO, Y.; YOSHIDA, S.; MATSUOKA, J. **Thermal conductivity of mixed alkali silicate glasses at low temperature.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 354, p.341–344, 2008.

HOFMEISTER, A. M, SEHLKE, A., WHITTINGTON, A. G. **Thermal diffusivity of Fe-rich pyroxene glasses and their melts.** Chemical Geology, v. 384, 2014.

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

INCROPERA, F. P., DEWITT, D. P., BERGMAN, T.L., LAVINE, A. S. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 6ª ed, LTC, Rio de Janeiro, 2008.

INABA, S., ODA, S., MARINAGA, K. **Heat capacity of oxide glasses measured by AC calorimetry**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 306, p. 42–49, 2002.

INABA, S., ODA, S., MARINAGA, K. **Heat capacity of oxide glasses at high temperature region**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 325, p. 258–266, 2003.

IONASHIRO, M. Giolito - **Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial**. Giz Editorial, p. 10–45, 2004.

JI, R.; Zuotai, Z.; Chen, Y.; Mengguang, Z.; Zhongmin, L. **Preparation of novel ceramic tiles with high Al₂O₃ content derived from coal fly ash**. Construction and Building Materials, v. 114, p. 888–895, 2016.

KARAKASSIDES, M. A. **An Infrared Reflectance Study of Si-O Vibrations in Thermally Treated Alkali-Saturated Montmorillonites**. Clay Minerals, v. 34, p. 429–438, 1999.

KIM, H. K. **Utilization of sieved and ground coal bottom ash powders as a coarse binder in high-strength mortar to improve workability**. Construction and Building Materials, v. 91, p. 57–64, 2015.

KIM, W.; KANG, S. Processing Research Influence of TiO₂ additions on the crystallization kinetics of a coal bottom ash- Li₂O glass system. v. 11, n. 5, p. 557–560, 2010.

KIM, Y.; MORITA, K. **Temperature dependence and cation effects in the thermal conductivity of glassy and molten alkali borates**. Journal of Non-Crystalline Solids, article in press, 2017.

KNIESS, C. T.; CABRAL, N.; GRACHER, H. **Estudo do efeito da**

quantidade de óxido de ferro em cinzas pesadas de carvão mineral na obtenção de vitrocerâmicos. Química Nova, v. 25, n. 6, p. 926–930, 2002.

LAKATOS, T.; JOHANSSON, L. G.; SIMMINSKÖLD, B. **Viscosity-temperature relations in the glass system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO}$ in the composition range of technical glasses.** Glass Technol., vol. 13, p. 88–95, 1972.

LANCELLOTTI, I. et al. **Geopolymers: An option for the valorization of incinerator bottom ash derived “end of waste”.** Ceramics International, v. 41, n. 2, p. 2116–2123, 2015.

LITTLE, M. R.; ADELL, V.; BOCCACCINI, A. R.; CHEESEMAN, C. R. **Production of novel ceramic materials from coal fly ash and metal finishing wastes.** Resources, Conservation and Recycling, v. 52, n. 11, p. 1329–1335, 2008.

LUBCHENKO, V. **Theory of the structural glass transition: a pedagogical review.** Advances in Physics, v. 64, n. 3, p. 283–443, 2015.

MARI, E.A. **Los vidros.** Buenos Aires: Américalee, S.R.L, 1982.

MARTINS, G. J. M. **Caracterização térmica e mineralógica de materiais vitroceramicos obtidos a partir de cinza pesada de carvão mineral.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

MATSINHE, J. V. **Formulação de materiais vítreos a partir de cinza pesada da queima de carvão mineral: Efeito fundentes.** Dissertação de mestrado (Engenharia Química), Florianópolis, 2012.

MORAIS, L. C. **Estudo sobre o panorama da energia elétrica no Brasil e tendências futuras.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Universidade do Estado de São Paula, Bauru, 2015.

MOORE, J.; SHARP, D. E. **Note on Calculation of Effect of Temperature and Composition on Specific Heat of Glass.** Research Department, Libbey-Owens-Ford Glass Company, Toledo, Ohio, 1958.

MOREY, G. W. **The properties of glass**. New York: Edit. Reinhold Publishing Corporation, 1945.

NACIONAL, T. **Balço energético nacional 2015**, 2015.

NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio**. Madrid, Espanha: Consejo Superior de Invest. Científicas - Fundación Centro Nacional del Vidrio, 1991.

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

NEVES, E. **Obtenção de Materiais Vítreos e Vitrocerâmicos a Partir de Cinzas Volantes de Carvão Mineral**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

NEVES, E.; POFFO, E.; RIELLA, H. G. **Efeito da adição de Na_2O na viscosidade e devitrificação do vidro de cinza volante + Li_2O** . Química Nova, n.4, v.21, 1998.

OJUMU, T. V.; DU PLESSIS, P. W.; PETRIK, L. F. **Synthesis of zeolite A from coal fly ash using ultrasonic treatment – A replacement for fusion step**. Ultrasonics Sonochemistry, v. 31, p. 342–349, 2016.

PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. London: Chapman & Hall, 1982.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W. **Perry's Chemical engineers' handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

PYE, D.; JOSEPH, I.; MONTENERO, A. **Properties of Glass-Forming Melts**. Taylor & Francis Group, 2005.

PORCIÚNCULA, C. B. **Simulação fluidodinâmica computacional de processos de separação por membranas**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

RYZHAKOY, P. B.; GARCÍA, J.; OÑATE, E. **Lagrangian finite element model for the 3D simulation of glass forming processes**. Computers and Structures, v.177, p. 126–140, 2016.

ROBERT, G.; WHITTINGTON A. G.; STECHERN, A.; BEHRENS, H. **Heat capacity of hydrous basaltic glasses and liquids.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 390, p. 19–30, 2014.

ROSA, C. R. A. Desempenho de Classificadores: Dinâmicos de Partículas. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) pela Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.

SABEDOT, S.; SUNDSTRON, M. G.; DE BÖER, S. C.; SAMPAIO, C. H. DIAS, R. G. DE O. RAMOS, C. G. **Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas.** p. 15, 2011.

SAIKIA, B. J.; PARTHASARATHY, G. **Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India.** Journal of Modern Physics, v. 01, n. 04, p. 206–210, 2010.

SALMAN, S.M.; GHARIB, S. **Thermal conductivity of some multicomponent silicate glasses.** Thermochemica acta, v. 71, p. 227-239, 1984.

SAMAL, S.; LEE, J.; JEONG, D. Y.; KIM, H. **Characterization of thermal conductivity of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ glasses.** Thermochemica Acta, v. 604, p. 1–6, 2015.

SHAHEEN, S. M.; HOODA, P. S.; TSADILAS, C. D. **Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements - A review.** Journal of Environmental Management, v. 145, p. 249–267, 2014.

SHAMIM, N.; KOH, Y. P.; SIMON, S. L.; MCKENNA, G. B. **The glass transition of trinitrotoluene (TNT) by flash DSC.** Thermochemica Acta, v. 620, p. 36–39, 2015.

SHARP, D. E.; GINTHER, B. **Effect of Composition and Temperature on the Specific Heat of Glass.** Research Division, libbey-Owens-Ford Glass Company, Toledo, Ohio, 1951.

SHAW, C. T. **Using Computational Fluid Dynamics**, Prentice Hall, 1992

SHENG, J.; Huang, B. X.; Zhang, J.; Zhang, H.; Sheng, J.; Yu, S.; Zhang, M. **Production of glass from coal fly ash**. *Fuel*, v. 82, n. 2, p. 181–185, 2003.

SHELBY, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.

SILVA, N. I. W.; CALARGE, L. M.; CHIES, F.; MALLMANN, J. E.; ZWONOK, O. **Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico**. *Cerâmica*, v. 45, n. 296, p. 184–187, 1999.

SKORONSKI, E.; SOUZA, D. H.; SANTOS, S.; CESINO, J. C.; GHISLANDI, M. G. **Avaliação das propriedades físicas de revestimentos cerâmicos produzidos com resíduo da indústria cerâmica (Cinza pesada de carvão o mineral)**. *Revista Materia*, v. 20, n. 1, p. 239–244, 2015.

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

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2004.

SUGAWARA, T.; KATSUKI, J.; SHIONO, T.; YOSHIDA, S.; MATSUOKA, J.; MINAMI, K.; OCHI, E. **High-temperature heat capacity and density of simulated high-level waste glass**. *Journal of Nuclear Materials*, v. 454, p. 298–307, 2014.

TAMMANN, G. **Der Glauszustand**. Edit. L. Voss. Leipzig, 1933.

ULUSOY, U.; IGATHINATHANE, C. **Particle size distribution modeling of milled coals by dynamic image analysis and mechanical sieving**. *Fuel Processing Technology*, v. 143, p. 100–109, 2016.

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

VOGEL, W. **Glass Chemistry**. 2^a ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994

VU, D. H.; Wang, K. S.; Chen, J. H.; Nam, B. X.; Bac, B. H. **Glass-ceramic from mixtures of bottom ash and fly ash**. Waste Management, v. 32, n. 12, p. 2306–2314, 2012.

WANG, S.; ZHANG, C.; CHEN, J. **Utilization of Coal Fly Ash for the Production of Glass-ceramics With Unique Performances: A Brief Review**. Journal of Materials Science and Technology, v. 30, n. 12, p. 1208–1212, 2014.

WINKELMANN, A. **On the Specific Heat of Glasses of Different Composition**. Ann. d. Phy. u. Chem., v. 49, p. 401, 1983.

YAO, Z. T. et al. **A comprehensive review on the applications of coal fly ash**. Earth-Science Reviews, v. 141, p. 105–121, 2015.

YLMAZ, G. Structural characterization of glass–ceramics made from fly ash containing $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ and analysis by FT-IR–XRD–SEM methods. **Journal of Molecular Structure** 1019 (2012) 37–42.

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

ZHANG, J.; DONG, W.; LI, J.; QUIAO, L.; ZHENG, J.; SHENG, J. **Utilization of coal fly ash in the glass-ceramic production**. Journal of Hazardous Materials, v. 149, n. 2, p. 523–526, 2007.

ZHOU, L.; CHEN, Y. L.; ZHANG, X. H.; TIAN, F. M.; ZU, Z. N. **Zeolites developed from mixed alkali modified coal fly ash for adsorption of volatile organic compounds**. Materials Letters, v. 119, p. 140–142, 2014.

ZHUANG, X. Y.; CHEN, L.; KOMARNENI, S., ZHOU, C. H.; SHEN, D. H.; TONG Y.; MIN Y.; WEI H.; HAO, W.; XY, Z.; KOMARNENI, CHEN L C.; ZHOU D.; TONG H.; YANG W.; YU W. **Fly Ash-based Geopolymer: Clean Production, Properties and Applications**. Journal of Cleaner Production, v. 125, p. 253–267, 2016.