



**Marta Ascensão  
Carmona Ferro**

**Reciclagem de cinzas volantes por vitroceramização**

**DOCUMENTO  
PROVISÓRIO**



**Marta Ascensão  
Carmona Ferro**

## **Reciclagem de cinzas volantes por vitroceramização**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais, realizada sob a orientação científica da Dr<sup>a</sup> Maria Helena Figueira Vaz Fernandes, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

## **o júri**

presidente

Prof. Dr. Vítor Brás de Sequeira Amaral  
Professor Associado da Universidade de Aveiro

vogais

Prof. Dr<sup>a</sup> Maria Cândida Lobo Guerra Vilarinho  
Professora Auxiliar da Universidade do Minho

Prof. Dr<sup>a</sup> Maria Helena Figueira Vaz Fernandes  
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Em primeiro lugar quero e devo agradecer à Dr<sup>a</sup> Helena pelas condições criadas, sem as quais esta dissertação não teria sido possível. Em particular, pelo apoio constante e discussão de ideias, principalmente na fase final que foram imprescindíveis.

Com muito carinho, o agradecimento especial a quem esteve sempre presente, ao meu marido e colega de Mestrado, Nuno Ferreira.

Quero ainda deixar um "Bem Haja" aqueles que colaboraram no desenvolvimento deste trabalho:

- Aos técnicos do Dep. de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Eng<sup>a</sup> Helena Alves, Eng<sup>a</sup> Maria Conceição da Costa, D. Manuela Ferraz, licenciado Jorge Corker, Eng<sup>a</sup> Célia Miranda, Sr. Costa e ao Dr Augusto Luís Lopes pelo apoio durante a fase de realização experimental;

- Ao colega Martinho Oliveira pela troca de ideias na fase inicial do meu trabalho de investigação e à Sandra Cachinho pela sua ajuda neste trabalho. Aos colegas de laboratório Paula Marques, Simeon Agathopoulos, Sandra Pina e Bárbara Ferreira pelos momentos de convívio, bastante motivadores no decorrer deste trabalho;

- À Dr<sup>a</sup> Regina Monteiro e à Susana Alendouro pela troca de ideias e acolhimento para a realização de trabalho experimental, no Dep. de Materiais da Universidade Nova de Lisboa;

- À disponibilidade oferecida para uso de equipamento do Laboratório Não Cristalinos do Dep. de Física da UA, e o apoio prestado pela Mestre Fátima Carrasco.

Não queria deixar de agradecer, o apoio e compreensão dos meus pais.

## resumo

Neste trabalho pretendeu-se desenvolver uma metodologia para a reciclagem de cinzas volantes com o intuito de reduzir o impacto ambiental causado pelos aterros destes subprodutos industriais.

O objectivo final deste trabalho foi a preparação e caracterização de vidros cerâmicos derivados de cinzas volantes para utilização como materiais de revestimento.

Foram utilizadas cinzas volantes de carvão provenientes da central térmica da Tapada do Outeiro, no norte de Portugal, já extinta.

Numa fase introdutória as cinzas volantes, bem como as matérias-primas baratas utilizadas na indústria vidreira (soda *Solvay* e calcite) e adicionadas às cinzas volantes para a sua vitrificação, foram caracterizados sob o ponto de vista químico e físico.

No processo de vitrificação das cinzas, as condições de fusão foram optimizadas de forma a utilizar o maior peso destes resíduos nas cargas e obter materiais amorfos trabalháveis.

Foram definidos vários esquemas de tratamento térmico com o intuito de promover a cristalização controlada dos vidros obtidos e seleccionar os programas de ceramização mais eficazes. Este processo foi monitorizado através de análise térmica diferencial, difracção de raios-X e observações microestruturais.

Os vidros cerâmicos com microestruturas finas e homogéneas e, sem poros e fissuras, foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas, químicas e térmicas.

Os resultados mostraram que os vidros cerâmicos caracterizados apresentam propriedades melhoradas relativamente ao vidro base e podem ser utilizados como materiais estruturais, em revestimento para paredes e pavimento.

## **abstract**

In this work it was aimed to develop a methodology for the recycling of fly-ashes, hoping to contribute for the minimization of the environmental impact caused by the landfill disposal of these industrial sub-product. The final goal of this work was the preparation and characterization of fly-ash-based glass-ceramics for application as cladding materials. Coal fly ashes produced by the extinguished power plant at Tapada do Outeiro, in the north of Portugal, were used in this work. These fly-ashes, as well as cheap raw materials from the glass industry, added to the batches as fluxing sources (soda Solvay and limestone), were firstly submitted to chemical and physical characterization. In the vitrification process, the melting conditions were optimised with the criterion of producing workable amorphous materials by using the maximum amount of fly ashes in the batches. Several thermal treatment schemes were defined to promote the controlled crystallization of the obtained glasses and to select the most effective ceramization programs. Differential thermal analysis, X-ray diffraction and microstrutural observations were used to monitorize this procedure. The obtained glass-ceramics with homogeneous and fine-grained microstructures and without pores and cracks were characterized in terms of mechanical, chemical and thermal properties. The results showed that some of these glass-ceramics exhibit improved properties compared with the respective parent glass and can be used as structural materials, namely as cladding materials for walls and floors.

# *Índice*

CAPÍTULO 1	Introdução .....	1
1.1.	Estado do conhecimento.....	1
1.1.1.	Características genéricas das cinzas volantes.....	4
1.1.2.	Aplicações técnicas das cinzas volantes.....	7
1.2.	Vitrificação .....	10
1.2.1.	Vitroceraização .....	11
1.2.2.	Caracterização de vidros e vidros cerâmicos obtidos a partir de cinzas volantes. ....	16
CAPÍTULO 2	Matérias-primas e sua caracterização .....	23
2.1.	Procedimento experimental.....	23
2.1.1.	Amostragem das cinzas .....	23
2.1.2.	Técnicas de caracterização das matérias-primas .....	25
2.2.	Resultados e discussão .....	29
2.2.1.	Caracterização química .....	29
2.2.2.	Caracterização cristalográfica .....	31
2.2.3.	Caracterização térmica .....	33
2.2.4.	Caracterização física .....	35
2.3.	Conclusões .....	38
CAPÍTULO 3	Preparação e caracterização de vidros .....	39
3.1.	Procedimento experimental.....	39
3.2.	Resultados e discussão .....	43
3.3.	Conclusões .....	49
CAPÍTULO 4	Ceramização por tratamentos térmicos.....	50
4.1.	Procedimento experimental.....	50
4.2.	Resultados e discussão .....	53
4.2.1.	Composições 80C.....	53
4.2.2.	Composições 70C e 60C .....	65
4.2.3.	Efeito do TiO <sub>2</sub> na cristalização do vidro 70C-15Na-15Ca.....	74
4.3.	Conclusões .....	84

CAPÍTULO 5 Caracterização mecânica, química e térmica dos vidros cerâmicos.....	85
5.1. Procedimento experimental .....	85
5.1.1. Caracterização mecânica .....	85
5.1.2. Determinação dos coeficientes de expansão térmica, densidade e propriedades químicas .....	90
5.2. Resultados e discussão.....	93
5.2.1. Caracterização mecânica .....	93
5.2.2. Coeficientes de expansão térmica, densidade e durabilidade química do vidro-base e dos vidros cerâmicos.....	98
5.3. Conclusões .....	102
CAPÍTULO 6 Conclusões gerais e trabalhos futuros .....	103
Bibliografia .....	105



# ***CAPÍTULO 1***

## ***Introdução***

Neste capítulo pretende-se fazer uma análise do estado do conhecimento sobre reciclagem de cinzas volantes. Faz-se a descrição das características e das diversas formas de promover a reciclagem das cinzas volantes e analisa-se a situação em Portugal. No final do capítulo incide-se sobre a técnica de reciclagem explorada neste trabalho - a vitrificação, o porquê desta técnica, a necessidade de recorrer a cristalização e apresenta-se uma revisão bibliográfica dos estudos efectuados em reciclagem por vitrificação/desvitrificação de cinzas volantes.

### **1.1. Estado do conhecimento**

No passado, a reciclagem não era praticada devido a vários factores, como a existência de espaço livre para deposição dos resíduos e o baixo custo de manutenção destes espaços. Por outro lado os preços baixos das matérias-primas comuns contrapunha-se à falta de homogeneidade dos resíduos sólidos e mesmo à imagem negativa que os produtos obtidos por reciclagem detinham. Pelo contrário, hoje em dia, torna-se imperioso o desenvolvimento de novas tecnologias de reciclagem economicamente vantajosas, por razões como a falta de espaço para a acomodação dos resíduos e o seu elevado custo, as legislações cada vez mais severas e também pelo facto da quantidade de subprodutos estar a aumentar acentuadamente.

As cinzas volantes são um subproduto industrial, resultante da combustão do carvão pulverizado nas centrais termoeléctricas. No processo de queima do carvão para produção de energia eléctrica, são libertadas cinzas juntamente com os gases da combustão, sob a forma de partículas residuais em suspensão no ar, e daí o nome de cinzas volantes. Além destas cinzas, no fundo da câmara de combustão acumulam-se as cinzas pesadas (escórias) que consistem em aglomerados pesados e grossos de material.

Para minimizar os efeitos negativos das cinzas volantes na atmosfera, é necessária a sua recolha, que é efectuada por intermédio de colectores mecânicos ou precipitadores electrostáticos (figura 1.1). Posteriormente estes resíduos são acomodados em aterros, evitando que se depositem aleatoriamente nos terrenos circundantes.

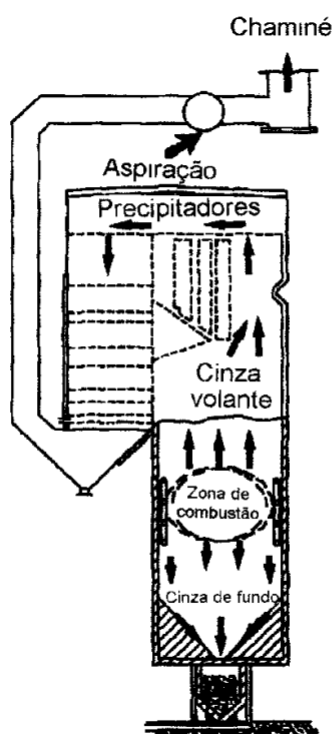


Figura 1.1 – Representação esquemática da formação e precipitação das cinzas volantes, retirado de [Aitcin 98].

Elevadas quantidades de cinzas volantes são produzidas em todo o mundo, mas apenas uma pequena quantidade destes resíduos é reutilizada, principalmente na indústria do cimento e em áreas da construção, pavimento rodoviário e argamassas. O restante material fica depositado nos aterros, o que é uma solução insatisfatória do ponto de vista económico e ambiental [Iyer 01]. De acordo com a Eurostat, gabinete estatístico da comunidade europeia, cerca de 25% da energia consumida na União Europeia (UE) é produzida a partir de carvão, resultando como subproduto 60 milhões de toneladas por ano de cinzas volantes. A reutilização destas cinzas varia, desde os excepcionais 100% na Holanda até valores inferiores a 20% noutros países da União Europeia [Belardi 98].

Em Portugal, existem no momento duas centrais térmicas a carvão em funcionamento: uma em Sines e outra na zona do Pego-Abrantes, sendo ambas do mesmo tipo, com quatro grupos de geradores de vapor de 300 MW. Numa central deste tipo, cada grupo de 300 MW consome cerca de 110 toneladas de carvão por hora. Do carvão utilizado resulta em média 10% de cinzas, o que significa que, por hora e por grupo de 300 MW, são produzidos numa central cerca de 11 toneladas de cinzas volantes [Coelho 92].

Para além destas centrais existe outra na Tapada do Outeiro, localizada próximo da cidade do Porto, neste momento desactivada. Durante a sua laboração, mais de 30 anos, produziu anualmente cerca de 100 mil toneladas de cinzas [Relatório EDP 92]. A figura 1.2 ilustra uma zona de deposição das cinzas volantes da central termoeléctrica a carvão da Tapada do Outeiro.



Figura 1.2 – Vista parcial da zona de deposição de cinzas na Tapada do Outeiro, retirado de [Relatório EDP 92].

O impacto ambiental das cinzas volantes depositadas em aterros inclui a lixiviação de substâncias potencialmente tóxicas para os solos e águas subterrâneas, a modificação da vegetação que cresce na vizinhança das cinzas e possível acumulação de elementos tóxicos na cadeia alimentar [Boccaccini 97]. O estudo da utilização das cinzas volantes em áreas como a síntese e aplicação de materiais, separação de compostos e até na agricultura pode expandir de forma positiva a reutilização destes resíduos e ajudar a reduzir os impactos ambientais e económicos [Iyer 01].

### **1.1.1. Características genéricas das cinzas volantes**

Os principais componentes das cinzas volantes são a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que representam 70 a 90% da sua composição, e quantidades variáveis de outros óxidos como sejam os de cálcio, magnésio, potássio, sódio, titânio e sulfatos. Podem ainda ser detectados outros componentes (mais de 50) a maioria em baixa (0,1-0,01% em peso) ou muito baixa (<0,01% em peso) concentração, em que os mais usuais são o arsénio, cádmio, chumbo, cobre, crómio, manganês, mercúrio, níquel e zinco. Apresentam ainda carvão não queimado [CPPE 95, Vries 95].

As propriedades químicas e físicas das cinzas volantes dependem fortemente do tipo de carvão usado, do tamanho de partícula do carvão e das condições de operação da central.

A norma americana ASTM distingue dois tipos de cinzas volantes, as de classe F e as de classe C, em função das suas propriedades. As cinzas volantes da classe F são produto da queima de antracite ou carvão betuminoso e apresentam baixo teor em óxido de cálcio (< 7%) e contêm percentagens elevadas de sílica, alumina e óxido de ferro. As cinzas volantes da classe C são provenientes da queima da lenhite ou carvão sub-betuminoso e contêm teores superiores de óxido de cálcio (15-30%).

Ambas as classes apresentam propriedades pozolânicas, isto é, na presença de água têm a propriedade de fixar o cálcio com formação de silicatos e aluminatos de cálcio. As cinzas de carvão betuminoso, com menos de 10% de CaO, não contêm componentes cristalinos de cálcio e consistem basicamente em aluminossilicatos amorfos. As cinzas volantes com mais de 15% de CaO, consistem essencialmente num vidro de aluminossilicato de cálcio com uma quantidade substancial de compostos cristalinos de cálcio, por exemplo o silicato tricálcico, bicálcio e o aluminato tricálcico, que são os constituintes básicos do cimento [Iyer 01, Erol 00].

A composição química das cinzas pode representar-se no diagrama ternário do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  da figura 1.3, onde se apresentam também outros materiais ou matérias-primas. A cor das cinzas volantes pode ser castanha ou cinzenta, dependendo da sua composição química.

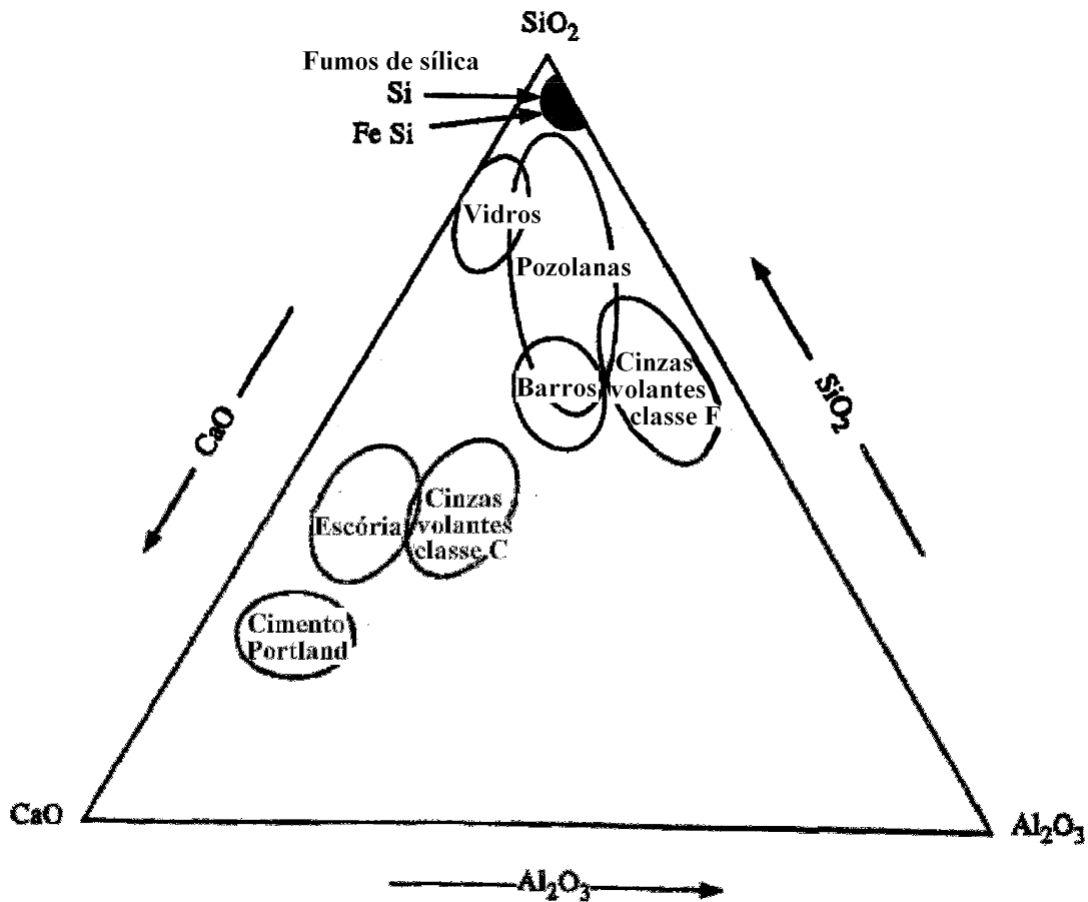


Figura 1.3 – Diagrama da composição química em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  de alguns materiais, retirado de [Aitcin 98].

As cinzas apresentam superfícies hidrofílicas e porosas. O tamanho das partículas é uma das características de maior importância, que determina a reatividade das cinzas. As partículas finas das cinzas têm tendência a reagir mais facilmente por duas razões. Em primeiro lugar, as partículas apresentam área superficial específica elevada, o que permite que uma grande parte da partícula possa ser atacada por hidróxidos e também se misture facilmente com outros compostos. Em segundo lugar, as partículas finas arrefecem mais rapidamente quando saem da câmara de combustão, e daí resulta uma estrutura vítrea desordenada, mais reactiva [Iyer 01, Erol 00].

Algumas das propriedades físicas típicas das cinzas volantes são apresentadas na tabela 1.1 [Vries 95].

Tabela 1.1 – Propriedades físicas das cinzas volantes

Propriedades físicas	Gama de valores
Densidade específica	2 – 2,4 g.cm <sup>-3</sup>
Densidade do pó	0,8 - 1 g.cm <sup>-3</sup>
Tamanho da partícula	0,5 - 200 μm
Distribuição do tamanho de partícula	85 a 90% <75 μm e 65 a 83% <37 μm
Superfície específica	3000 – 4500 cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>

Morfologicamente, a maioria das cinzas volantes é constituída por microesferas vítreas maciças (figura 1.4) [Relatório EDP 92]. Uma fracção de 4 a 5% das cinzas volantes consiste em microesferas ocas, designadas por cenosferas que contêm uma mistura de gases (N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>), menos densas que a água. As microesferas maciças para além da parte amorfa podem apresentar, cristais de mulite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e quartzo (SiO<sub>2</sub>) [Coelho 92,Vries 95].

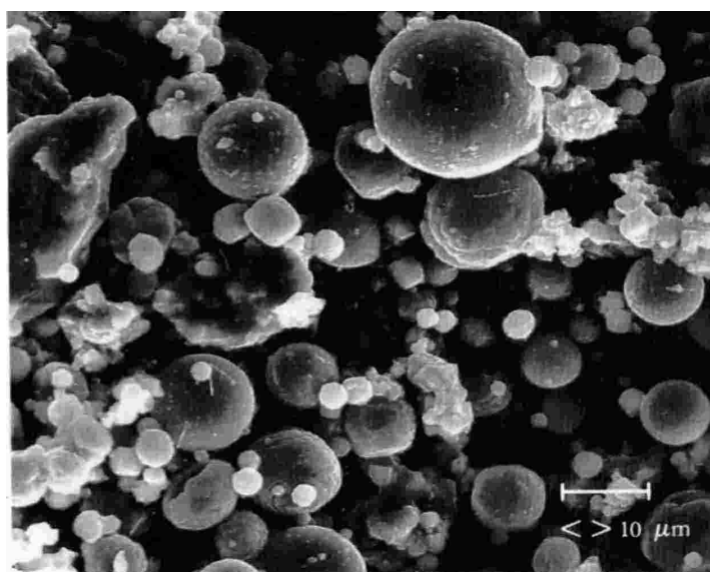


Figura 1.4 – Cinzas volantes vistas ao microscópio electrónico, retirado de [Relatório EDP 92].

### **1.1.2. Aplicações técnicas das cinzas volantes**

O uso mais comum das cinzas volantes é como aditivo em cimentos Portland. Tradicionalmente, as cinzas do tipo betuminoso só podem substituir entre 15 a 25% dos constituintes do cimento. Todavia, as cinzas com elevado teor de cálcio podem ser incorporadas em percentagens de 25-40% no cimento, e em percentagens superiores a 75% nas argamassas para pavimentação rodoviária de parques e estradas [Manz 99].

No nosso país já foram realizados vários trabalhos de incorporação de cinzas em betões e argamassas. Um destes estudos teve como objectivo produzir betões de elevado desempenho a custos reduzidos com incorporação de resíduos industriais poluentes, em que foi investigado o efeito da adição de cinzas volantes da central térmica do Pego. Os resultados deste estudo permitiram concluir a viabilidade da produção de betões de elevado desempenho com boa trabalhabilidade, efectuando a substituição de cimento por cinzas volantes até percentagens de 40%. Comparativamente com betões sem adição, os betões assim produzidos revelaram melhores comportamentos reológicos e idênticos níveis de resistência mecânica. A incorporação de cinzas volantes melhorou ainda a durabilidade química dos betões [Rocha 99].

Um outro estudo laboratorial confirmou a aptidão das cinzas volantes da Tapada do Outeiro para a incorporação, como ligante, em pavimentos, e permitiu fornecer elementos para a execução de um trecho de estrada experimental, junto da barragem de Touvedo, no complexo hidroeléctrico do Alto do Lindoso. No caso estudado, proporções de cinza no ligante da ordem dos 70%, conduziram a bons resultados [Relatório EDP 92].

Também se empregaram cinzas nos blocos de betão no Terminal do Porto de Sines. A utilização das cinzas aumentou a compacidade do betão, resistindo este mais facilmente à agressividade do ambiente. No Troço da Via do Infante usaram-se cinzas no betão da camada de desgaste. O emprego de cinzas nos betões das barragens diminui a sua porosidade e reduz significativamente o calor de hidratação na betonagem de grandes volumes de betão. Foram utilizados materiais deste tipo na reparação da barragem da Bouça e na construção da barragem de Foz-Côa, numa quantidade estimada em 100 mil toneladas.

Outra possibilidade de reciclagem de cinzas volantes é na produção de zeólitos e/ou adsorventes de baixo custo para protecção ambiental, por exemplo.

Os zeólitos naturais resultam geralmente da interacção de cinzas vulcânicas com soluções hidrotérmicas ou mesmo com água subterrânea, mas apresentam um volume e diâmetro de poros limitado, o que torna a sua capacidade de retenção limitada. As cinzas volantes são similares às cinzas vulcânicas, em termos de composição química e de fase vítrea presente.

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos microporosos, com uma estrutura formada por redes tridimensionais constituída por tetraedros  $AlO_4$  e  $SiO_4$  ligados entre si, pelos vértices, os átomos de oxigénio. A presença de elevadas quantidades de  $SiO_2$  amorfa nas cinzas, que em soluções alcalinas aquecidas é bastante reactiva, do quartzo ( $SiO_2$  cristalina) e mulite ( $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ ) permitem reciclar este tipo de resíduos em zeólitos, com melhores propriedades de absorção que outros zeólitos naturais [Belardi 98].

Cinzas volantes provenientes da queima do carvão em Amaga (na Colômbia), foram tratadas em soluções de hidróxido de cálcio de diferentes concentrações, tempos e temperaturas. O material obtido contém 50-90% de faujasite,  $(Na_2, Ca, Mg)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 8(H_2O)$ , típico na composição dos zeólitos, e mostrou ser um produto apropriado para imobilizar gases poluentes [Iyer 01].

A adsorção de arsénio pelas cinzas volantes foi considerada tão eficaz como a desenvolvida pelo carvão activado. O arsénio foi removido com sucesso de amostras de água residual provenientes da indústria. Também o cádmio e o crómio podem ser removidos das águas residuais pela adsorção em cinzas. O estudo realizado contemplou o efeito do tempo de contacto, pH e temperatura. Concluiu-se que a capacidade de adsorção das cinzas diminui com o aumento da temperatura, e que os níveis de remoção a 5 °C para o cádmio e crómio são de respectivamente 93 e 44% [Iyer 01].

A possibilidade de usar as cinzas volantes para remoção de metais pesados como o níquel, cádmio, crómio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco, de águas residuais provenientes da indústria, constitui uma medida alternativa atraente do ponto de vista económico, aos adsorventes convencionais como o carvão activado e as resinas de troca iónica.



As cinzas volantes, em solução ácida, podem também servir para remover corantes e orgânicos de águas residuais municipais e revelaram-se muito eficientes comparativamente com os materiais tradicionalmente utilizados como as turfas (rochas sedimentares carbonizadas) e a bentonite [Iyer 01].

Em Portugal, as cinzas volantes de Sines e da Tapada do Outeiro foram estudadas com vista a determinar a sua capacidade adsorvente de corantes orgânicos utilizados na indústria têxtil. Os resultados indicaram que as cinzas adsorvem, corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis, apresentando as cinzas da Tapada do Outeiro uma capacidade ligeiramente superior à das cinzas de Sines. Verificou-se ainda que a capacidade de adsorção das cinzas aumenta quando a concentração inicial do corante diminui, se o pH da solução é fortemente ácido. As características adsorventes das cinzas estão relacionadas com a presença de partículas de carbono e de partículas que contêm sílica no estado vítreo. Apesar de demonstrada a eficiência no tratamento de efluentes, é preciso ter em conta que a utilização das cinzas para esse fim há formação de lamas, o que acarreta custos adicionais de deposição ou de reutilização das lamas [Coelho 92].

Na agricultura é conhecida a capacidade de retenção de água pelas cinzas volantes e também a redução da libertação de fosfatos dos solos na presença de cinzas [Iyer 01].

Uma outra forma de promover a reciclagem é através da separação dos compostos existentes nas cinzas. Um estudo conduzido pelo departamento de energia dos Estados Unidos da América em 1983-1984 permitiu separar os vários compostos que constituem as cinzas volantes, por um processo de lixiviação ácida directa. Foi estimado que processando 1180 000 t de cinzas volantes pode obter-se 158 000 t de alumina, 102 000 t de óxido de ferro, 46 000 t de gesso, 81 000 t de alcalinos e 886 000 t de compostos indiferenciados [Iyer 01].

Na área da engenharia de materiais, para além dos zeólitos já referidos, é de salientar a possibilidade de síntese de mulite. A partir de uma mistura de cinzas pré-tratadas e alumina aquecida a 1400 °C, na proporção de 1:1, obtém-se um produto com 80% de mulite, comparável à mulite comercial [Iyer 01].

Cinzas volantes da classe F foram sinterizadas num intervalo de temperaturas 800-1000 °C, em fornos de microondas e em fornos convencionais. Para as mesmas condições de temperatura, verificou-se que as amostras obtidas em microondas eram mais densas e resistentes mecanicamente que as sinterizadas convencionalmente. Os produtos sinterizados apresentaram-se como um material vitrocerâmico, sendo a fase cristalina principal a mulite.

A indialite, forma de alta temperatura da cordierite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) foi sintetizada também usando cinzas volantes, como uma das matérias-primas, e as propriedades do material obtido não são inferiores às da cordierite convencional [Iyer 01].

A produção de cerâmicos a partir de cinzas volantes pode ser uma importante aplicação para este tipo de resíduos, tendo em conta o seu elevado conteúdo de sílica.

O comportamento das cinzas durante o aquecimento pode ser previsto sabendo o sistema a que pertencem as cinzas volantes, a partir dos diagramas de fases para cerâmicos. Por exemplo, a composição das cinzas da central térmica de Teruel (Espanha), está localizada no campo da mulite e conseqüentemente esta fase pode ser obtida após o tratamento térmico. As propriedades da mulite (baixo coeficiente de expansão, baixa condutividade térmica entre outras) justificam a utilização destas cinzas na produção de corpos cerâmicos [Queralt 97].

## **1.2. Vitrificação**

A vitrificação de resíduos foi proposta já há vários anos, mas até hoje tem sido aplicada principalmente a resíduos nucleares. Os vidros têm a vantagem de apresentar uma elevada estabilidade química, ao contrário dos cimentos, e de poder incorporar de forma homogênea na sua estrutura "qualquer" elemento da tabela periódica. Podem vitrificar-se vários tipos de resíduos em conjunto como se se tratasse de uma matéria-prima de determinada composição química.

É imprescindível conhecer a composição química dos resíduos para projectar uma mistura vitrificável e consequentemente as características dos materiais a obter. Os resíduos, incluindo as cinzas volantes, podem contribuir para a mistura, com uma dada quantidade de formadores de rede ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...), de fundentes ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ...), de estabilizantes ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ...), conferindo as propriedades físico-químicas do produto final [Scarinci 00].

O processo de vitrificação simula o que ocorre na natureza com algumas rochas. Por exemplo, as rochas basálticas ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ), que são basicamente materiais inertes mesmo quando contêm elementos tóxicos, são extremamente estáveis porque incorporam estes elementos numa matriz vítrea.

O comportamento destas rochas perante os agentes atmosféricos pode ser tomado como exemplo para ter ideia do efeito da corrosão em vidros. A composição das rochas pode mesmo simular uma mistura de diferentes tipos de resíduos e a sua taxa de lixiviação não deve ser superior a 1 mm em 100 000 anos. Espera-se pois que um vidro obtido a partir de resíduos não liberte quantidades significativas de elementos tóxicos contidos no seu interior devido à insignificante interacção com o meio ambiente. Estima-se uma taxa de lixiviação mil vezes inferior à dos mesmos resíduos sem serem vitrificados.

A desvantagem da vitrificação é a de ser um processo energético de elevado custo. O recurso à vitrificação só pode justificar-se se os produtos obtidos tiverem elevada qualidade e as suas propriedades lhe permitirem competir com materiais correntes como sejam os de construção e isolamento. Uma forma de melhorar as propriedades dos materiais vítreos sem introduzir significativas alterações no processo, é induzindo uma cristalização controlada, de forma a obter um vidro cerâmico [Boccaccini 00].

### **1.2.1. Vitroceramização**

Os materiais vitro-cerâmicos, formados por uma ou mais fases cristalinas e uma fase vítrea residual, são sólidos policristalinos obtidos por vitrificação e subsequente cristalização controlada (via convencional). Podem ser usados em diversas aplicações tecnológicas desde as mais tradicionais como sejam os revestimentos até às mais complexas como sejam os implantes biomédicos.

A composição química, em particular a quantidade de nucleantes presentes, e por outro lado as fases cristalinas e microestrutura obtidas são os factores mais importantes a afectar as propriedades técnicas dos vidros cerâmicos. O conceito de cristalização controlada de um vidro implica a separação de uma fase cristalina na forma de pequenos cristais, em que o número de cristais, a sua velocidade de crescimento e o seu tamanho final são controlados pelo tratamento térmico realizado.

Os tratamentos térmicos constam normalmente de dois estágios, sendo o primeiro para promover a nucleação e o segundo para promover o crescimento dos cristais (figura 1.5).

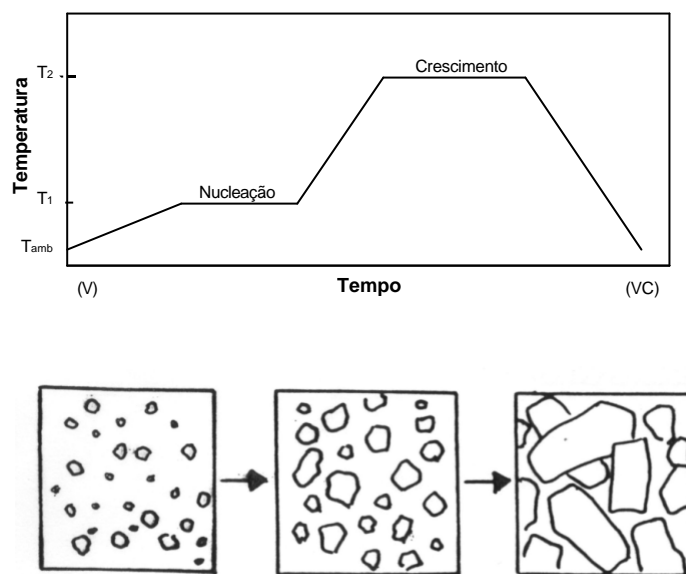


Figura 1.5 – Esquema do tratamento térmico controlado e do processo de obtenção de vidros cerâmicos - por via convencional.

Mais recentemente os vidros cerâmicos são também desenvolvidos pela via da tecnologia de pós, similar à utilizada nos cerâmicos, em que o vidro é reduzido a pó fino, seguindo-se a conformação e cristalização por tratamento térmico. Durante o aquecimento as partículas de vidro densificam por escoamento viscoso e a seguir ocorre a nucleação e cristalização a partir das fronteiras originais das partículas de vidro (figura 1.6). O tamanho de grão nos vidros cerâmicos desempenha um papel importante, sendo diferentes as microestruturas dos vidros cerâmicos obtidos pelas duas vias [McMillian 64, Romero 01].

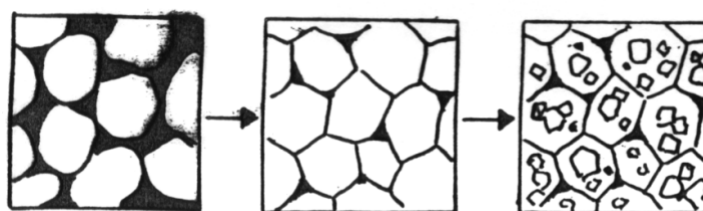


Figura 1.6 – Esquema do processo de obtenção de vidros cerâmicos  
- por sinterização e cristalização.

A produção de vidros cerâmicos por sinterização pode ser usada quando as peças apresentam formas difíceis de obter pelos processos normais, como por exemplo para estruturas do tipo favo de mel, utilizadas nos catalisadores. A tecnologia de pós é também escolhida quando se pretende obter materiais compósitos de vidro cerâmico reforçado com partículas de alumina ou fibras, para aumentar os valores de resistência mecânica e resistência à abrasão [Boccaccini 00].

A cristalização de vidros a partir da superfície ou de um pequeno número de centros de nucleação no seu interior origina materiais com microestruturas de grão grosseiro e com baixa resistência. Em contraste, uma nucleação eficiente de cristais a partir de numerosos centros origina microestruturas finas e conseqüentemente materiais com elevada resistência.

Os vidros que apresentam uma forte tendência para a cristalização superficial devem ser tratados pela via da sinterização e cristalização [Romero 01].

Qualquer dos dois processos anteriores pode ser usado para processar vidros cerâmicos a partir de resíduos. O desenvolvimento de vidros cerâmicos a partir de resíduos industriais, em particular escórias de alto forno, começou há mais de 30 anos na ex-União Soviética por Kitaigorodski e Pavlushkin [Karamanov 94].

Recentemente, a reciclagem por vitrificação/desvitrificação estendeu-se a outro tipo de subprodutos como sejam as cinzas volantes geradas nas centrais termoelétricas, cinzas municipais das incineradoras de resíduos sólidos urbanos e lamas de hidrometalúrgicas de zinco [Barbieri 00a].

Alguns destes vidros cerâmicos já se encontram comercialmente registados, como por exemplo o *Slagsitall*, o *Slagceram*, o *Slagkyston* ou desenvolveram-se até um estágio pré-industrial como o *Silceram* [Barbieri 00a]. As suas principais aplicações são em situações em que são necessários materiais resistentes à abrasão, em revestimento de pisos industriais, fachadas exteriores de edifícios, e como isoladores de alta temperatura entre outras.

Em termos de composição química, a maioria destes vidros cerâmicos, pertence ao sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , incluindo, em alguns casos  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e alguns óxidos de metais. As fases cristalinas presentes são principalmente aluminossilicatos e silicatos, tais como a wolastonite e anortite (*Slagsitall*) ou piroxenas (*Silceram*) [Barbieri 00a].

Dos vidros cerâmicos obtidos a partir de resíduos, os mais conhecidos são os *Slagsitall*, provenientes de escórias de alto forno. São obtidos por laminagem seguida da cristalização das placas de vidro, que contêm cerca de 50% de resíduos. O fundido é bastante corrosivo e por isso é necessário um material refractário resistente para o seu processamento. Apresentam-se em duas cores diferentes, branco e cinzento, dependendo do conteúdo de  $\text{ZnO}$ .

Estes materiais apresentam boas propriedades mecânicas e químicas (boa resistência mecânica, elevada resistência à abrasão e boa resistência química em meio ácido e quando expostos ao meio ambiente) como resultado da elevada percentagem de fases cristalinas que se distribuem uniformemente em todo o seu volume, sendo o tamanho de cristais variável entre 0,1 e 1  $\mu\text{m}$ .

As aplicações dos *Slagsitall* dependem das suas propriedades. São utilizados na construção civil, onde podem ser usados para fins decorativos, ladrilhos de superfície lisa ou rugosa. Podem também ser usados para revestimento de paredes ou pisos, onde é necessária a protecção a atmosferas quimicamente agressivas ou onde possa ocorrer um elevado desgaste. Assim o *Slagsitall* é usado na indústria química e petroquímica na protecção das paredes de equipamentos (bombas, ventiladores, ciclones, depósitos para banhos químicos) e chaminés. É também usado em revestimento de plantas fabris, no fabrico de isoladores, rolamentos e outros.

Os *Slagsitall* podem ser recobertos com vidrados de silicato, o que permite obter cores diferentes (figura 1.7) [Strnad 86].

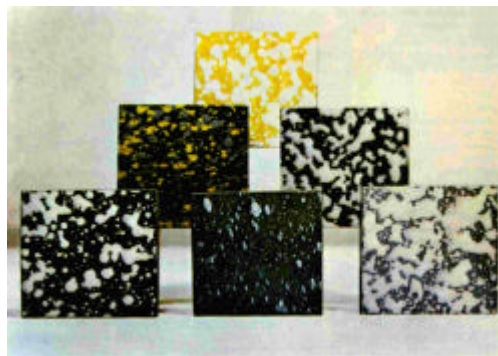


Figura 1.7 – Ladrilhos de *Slagsitall*, retirado de [Strnad 86].

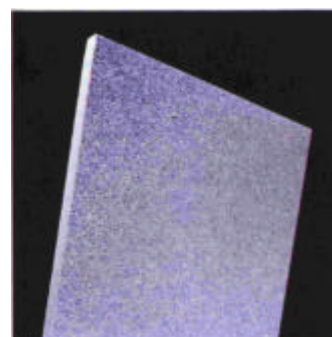
Contudo, os *Slagsitall* e outros materiais similares não são capazes de competir, sob o ponto de vista estético, com materiais naturais, como sejam o granito e o mármore [Strnad 86]. Vidros cerâmicos, como os *Steklokremnesit*, obtidos por sinterização de uma mistura de um material inerte contendo resíduos, têm uma aparência mais atraente em comparação com os *Slagsitall*, mas as suas propriedades mecânicas são inferiores, sobretudo devido à falta de homogeneidade química [Karamanov 94].

Para efeitos de comparação, pode tomar-se o exemplo de um vidro cerâmico que não é produzido a partir de resíduos, comercialmente conhecido por *Neopariés*. Este vidro cerâmico é obtido por sinterização e cristalização de uma frita rica em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ , com uma aspecto similar ao mármore e apresenta uma resistência mecânica e aos efeitos atmosféricos superior à dos granitos e mármore. No vidro cerâmico *Neopariés*, a fase principal é a  $\beta$ -wollastonite ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) [Karamanov 94].

Este vidro cerâmico é produzido, em larga escala, como material de construção para revestimento de paredes interiores e exteriores. O vidro cerâmico *Neopariés* também pode ser obtido sem qualquer efeito de textura, todo branco (figura 1.8) [Strnad 86, Höland 02].



(a)



(b)

Figura 1.8 – Uso do vidro cerâmico branco *Neopariés* em paredes interiores e colunas (a) e um ladrilho do vidro cerâmico *Neopariés* (b), retirado de [Strnad 86].

### **1.2.2. Caracterização de vidros e vidros cerâmicos obtidos a partir de cinzas volantes.**

Os vidros cerâmicos produzidos a partir de resíduos devem ser projectados de forma a maximizar a quantidade de resíduos na mistura (carga), de forma a justificar o esforço económico e contribuir eficazmente para a redução da poluição ambiental [Manz 99].

De seguida, são revistos alguns estudos efectuados com cinzas volantes, as composições de misturas vitrificáveis, e as propriedades mecânicas e químicas dos materiais vitro-cerâmicos obtidos.

Num estudo efectuado em 1994, por A. Karamov et al., os autores demonstraram a possibilidade de se obter vidros cerâmicos para revestimento, por sinterização e cristalização da frita, constituída por uma dada quantidade de resíduos industriais. Foram utilizados três resíduos distintos, escória do alto forno de um processo metalúrgico (A), um resíduo da produção de cobre (B) e também cinzas provenientes da queima do carvão nas centrais termoeléctricas (C). Nas misturas foram utilizadas outras matérias-primas, como a areia, boráx, calcite, dolomite e ainda  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Na tabela 1.2 estão representadas as composições dos vidros resultantes destes resíduos. Para comparação apresentam-se as composições do *Neopariés* (N), dos *Slagsitall* (S) e de um material vitro-cerâmico do tipo mármore, desenvolvido por um grupo investigação búlgaro, e designado por BM.

As composições A1, B1 e C1 têm um total de  $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  inferior a 20% e dão lugar aos vidros cerâmicos do tipo mármore. No grupo que inclui A2, B2 e C2, a quantidade de  $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  excede os 20%, e a sua composição é similar à do *Slagsitall*. Pode referir-se que para as composições A1, B1 e C1 ocorreu cristalização superficial enquanto que para A2, B2 e C2 a cristalização foi sobretudo em volume.

As principais fases cristalinas presentes nas amostras são: ?-wolastonite, diopsido e anortite.



Tabela 1. 2 – Composições (% em peso) dos vidros base.

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	N	BM	S
SiO <sub>2</sub>	59,3	58,9	58,1	57,0	57,5	57,3	59,3	58,7	54,0 - 62,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	7,2	6,7	7,1	7,0	10,5	7,1	6,6	5,0 - 15,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0,4	5,3	5,6	2,8	4,3	-	-	0,2-1,5
CaO	16,7	20,1	7,0	19,9	16,5	19,0	17,1	10,7	21,0-31,0
MgO	0,9	1,1	5,0	3,8	0,5	1,6	-	7,7	1,0-7,0
Na <sub>2</sub> O	4,7	5,7	4,0	4,7	4,6	4,5	3,0	5,1	1,0-8,0
K <sub>2</sub> O	0,3	0,3	1,5	1,5	0,6	1,0	2,0	-	1,0-4,0
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,3	0,4	-	-	-
ZnO	5,0	3,5	5,5	-	6,3	-	6,5	5,3	0,5-5,0
MnO	1,0	1,2	-	-	-	1,4	-	-	0,5-2,5
CuO	-	-	0,4	0,4	-	-	-	-	-
BaO	3,1	1,6	4,5	-	3,9	-	4,0	3,7	-
NiO	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	-	2,0	-	-	-	1,0	2,2	-
% peso de resíduo	37,8	45,6	45,7	45,7	24,8	37,1	-	-	-

As amostras sinterizadas apresentam um valor de resistência à flexão próximo de 30MPa, valor duas vezes superior ao dos mármore e granitos naturais.

A durabilidade dos vidros corresponde à segunda classe hidrolítica e após cristalização à primeira classe, indicadores de uma elevada resistência química.

Os valores de microdureza como da resistência à abrasão são, na maioria das amostras, superiores às dos granitos. As densidades obtidas ( $\rho=2,7-3,0 \text{ g.cm}^{-3}$ ) são da ordem dos materiais naturais para revestimento e a expansão térmica é comparável ou inferior à dos granitos e mármore [Karamanov 94].

Recentemente foram desenvolvidos materiais vitro-cerâmicos a partir de cinzas volantes provenientes de uma central termoelétrica na Turquia, que foram fundidas, sem aditivos nem mesmo agentes nucleantes. A composição química das cinzas consiste (% em peso): 42,82% SiO<sub>2</sub>, 16,38% CaO, 5,85% MgO, 7,01% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13,36% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,06% Na<sub>2</sub>O, 1,83% K<sub>2</sub>O e 6,47% SO<sub>3</sub>. Por nucleação a 680 °C e cristalização a 924 °C do material amorfo baseado nestas cinzas obteve-se diopsido [Ca(Mg, Al)(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] como fase maioritária nos vidros cerâmicos, e o tamanho dos cristais varia entre 0,2 a 0,5 μm.

As amostras nucleadas a 680 °C durante 5h, apresentam um valor da microdureza de 907 Kg/mm<sup>2</sup>, este valor corresponde a 7 na escala de *Mohs*, e uma resistência à abrasão de cerca de 270 mm<sup>3</sup>/m [Erol 00].

São também conhecidos trabalhos realizados por A.R. Boccaccini e os seus colaboradores na área da produção de vidros cerâmicos a partir de resíduos. Estes vidros cerâmicos são geralmente obtidos pela via da sinterização e cristalização e as matérias primas são cinzas volantes e vidros reciclados. Os autores conseguiram obter agregados densos com 50% de cinzas volantes (>95% de densidade teórica) a temperaturas de sinterização na gama de 810-850 °C. Para uma fracção superior de cinzas (70% em peso) os sinterizados apresentam densidades baixas. Os agregados com 50% de cinzas volantes cristalizaram parcialmente. Os valores das suas propriedades mecânicas módulo de Young, resistência à fractura, dureza e tenacidade à fractura foram respectivamente 82 GPa, 90 MPa, 4,1 GPa e 1,2 MPa.m<sup>1/2</sup>. Ao variar a quantidade e o tipo de vidro reciclado, a cor das amostras pode variar, o que é importante para materiais com fins decorativos [Boccaccini 96].

Na continuação deste trabalho, desenvolveram compósitos com matriz vítrea destes resíduos e partículas de alumina comercial como componente de reforço. Estes compósitos foram obtidos para teores em cinzas de 20% em peso e para temperaturas de sinterização relativamente baixas (650 °C). Para teores mais altos de cinzas, a densificação foi retardada. A adição de alumina provocou uma melhoria nos valores das propriedades mecânicas dos compósitos em relação à matriz sem reforço [Boccaccini 97].

A adição de óxido de lítio às cinzas também foi estudada com o objectivo de avaliar o seu efeito no coeficiente de expansão térmica, com base na informação de que os vidros cerâmicos derivados do sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , são materiais com uma elevada resistência ao choque térmico devido aos baixos coeficientes de expansão térmica [Cioffi 93, Cioffi 94, McMillian 64].

Este estudo foi efectuado a partir da desvitrificação de vidros derivados de cinzas volantes, que apresentam a seguinte composição (% em peso): 46,72%  $\text{SiO}_2$ , 35,79%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,72%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 8,1%  $\text{CaO}$ , 1,40%  $\text{MgO}$ , 0,57%  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,16%  $\text{Na}_2\text{O}$  e 1,54%  $\text{TiO}_2$ ; sem e com a adição de óxidos como o  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Li}_2\text{O}$  com o objectivo de comparar os vários vidros quanto ao mecanismo de cristalização [Cioffi 93, Cioffi 94].

Os resultados mostraram também que ocorre nucleação interna dos vidros cerâmicos sem aditivos, mas estes vidros são difíceis de trabalhar. A adição de  $\text{MgO}$  e  $\text{TiO}_2$ , em conjunto, diminuiu a viscosidade do fundido mas não permitiu a nucleação interna. Nos vidros cerâmicos obtidos a partir de vidros sem aditivos precipitaram a mulite e a anortite e a microestrutura é de grão fino, mas a elevada viscosidade do fundido não permitiu a produção de peças vitro-cerâmicas pelos métodos convencionais [Cioffi 94].

Embora tenha sido possível obter também uma das fases cristalinas responsáveis por baixos coeficientes térmicos, a *?-eucryptite* ( $\text{LiAlSiO}_4$ ), a transformação posterior desta fase provocou uma variação de volume que levou à fractura das amostras.

Misturas de cinzas volantes com outros resíduos (lamas de dolomite, vidro reciclado) foram também testadas por L. Barbieri et al. para a preparação de vidros e vidros cerâmicos. As cinzas volantes eram provenientes de três centrais termoeléctricas (duas espanholas e uma italiana) e foram misturadas até 50% com vidro reciclado e lamas de dolomite. A composição química das várias matérias-primas está representada na tabela 1.3, e na tabela 1.4 apresentam-se as composições dos vidros. Da fusão das diferentes cargas (1500 °C, 5h) obtiveram-se vidros com diferentes cores, desde o preto/castanho até ao verde transparente [Barbieri 99].

Tabela 1.3 – Composição química (% peso) dos resíduos.

	Cinzas de Meirama Espanha	Cinzas de Teruel Espanha	Cinzas de Rete 2 Itália	Vidro Reciclado	Dolomite
SiO <sub>2</sub>	58,88	51,56	15,17	70,49	1,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,5	29,13	7,14	2,12	0,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,58	4,78	3,76	0,29	3,48
CaO	5,64	4,21	23,71	11,81	30,20
MgO	1,12	1,62	1,35	2,68	19,53
Na <sub>2</sub> O	0,28	0,26	0,9	11,90	0,04
K <sub>2</sub> O	0,49	0,82	0,44	0,83	-
TiO <sub>2</sub>	1,24	1,66	0,31	0,07	0,02

Tabela 1.4 – Composição química dos vidros formulados contendo cinzas volantes de centrais termoeléctricas de Espanha e Itália,(T-Teruel, M-Meirama, RC-Rete 2).

Composições	Teores dos óxidos (% peso)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO
1T (10% c + 90% v)	68,89	4,84	0,74	11,10	2,59	10,78	0,83	0,23
2T (20% c + 80% v)	67,41	7,60	1,20	10,40	2,49	9,67	0,84	0,39
4T(40%c+30%v+30%d)	50,07	14,71	3,62	17,00	8,70	4,39	0,69	0,82
4M(40%c+30%v+30%d)	52,13	12,64	4,36	17,22	8,24	4,28	0,52	0,61
1RE (10% c + 90% v)	68,05	2,75	0,67	13,62	2,67	11,31	0,83	0,10
2RE (20% c + 80% v)	65,52	3,44	1,09	15,64	2,66	10,69	0,83	0,13
3RE (30% c + 70% v)	62,69	4,22	1,55	17,89	2,65	10,00	0,83	0,17
4RE (40% c + 60% v)	59,54	5,08	2,07	20,40	2,65	9,23	0,83	0,20
5RE (50% c + 50% v)	56,00	6,05	2,65	23,22	2,63	8,37	0,83	0,25
4RC(40%c+30%v+30%d)	40,74	5,29	3,90	32,71	10,67	5,84	0,63	0,22

Notas: c - cinzas volantes, v - vidro reciclado e d - lamas de dolomite.

Recorrendo a um diagrama de Ginsberg (figura 1.9) para representar as composições apresentadas na tabela 1.4, em que  $\text{Sal}=\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cafem}=\text{CaO}+(\text{FeO e Fe}_2\text{O}_3)+\text{MgO}$  e  $\text{Alk}=\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ , os autores concluíram que as composições ternárias 4T e 4M e as composições binárias 4RE e 5RE se localizam na banda 60-70% Sal, e são as mais adequadas à obtenção de produtos desvitrificados de qualidade.

A composição 4RC encontra-se abaixo dos 60%, porque contém uma elevada quantidade de modificadores que destabilizam a rede vítrea. As composições binárias com 10 e 20% de cinzas apresentam elevados teores de sílica (acima de 70%), e por isso a rede é coesa o que torna o processamento destes vidros bastante difícil.

As fases cristalinas precipitadas maioritariamente foram o diopsido, espinelas ricas em ferro, feldspato de cálcio e/ou sódio, wolastonite e akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ).

Neste estudo ficou claro que misturando uma baixa percentagem de cinzas volantes com vidro reciclado é possível obter um material amorfo trabalhável. Contudo, para conseguir transformar o vidro num vidro cerâmico é necessário uma elevada quantidade de cinzas volantes. O processo de cristalização deve ser "ajudado" por elementos alcalino-terrosos e de transição. A razão entre os formadores de rede e os modificadores mostrou-se ser importante na formulação de vidros e vidros cerâmicos.

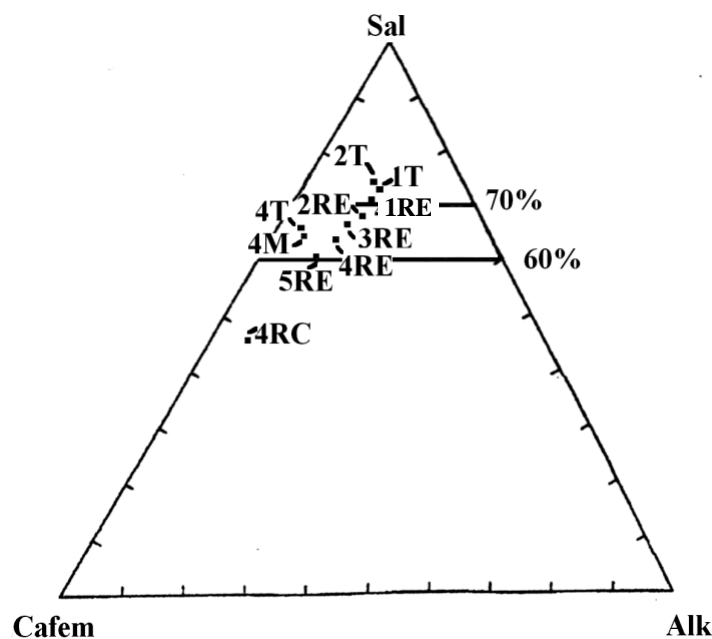


Figura 1.9 – Diagrama de Ginsberg das composições formuladas na tabela 1.4, em que ( $\text{Sal} = \text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cafem} = \text{CaO}+(\text{FeO e Fe}_2\text{O}_3)+\text{MgO}$  e  $\text{Alk}=\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ).

Num trabalho realizado por J. Sheng desenvolveu-se um vidro com o objectivo de reciclar um resíduo de borato, proveniente de uma central nuclear, que contém elevadas quantidades de Na e B. Este resíduo foi adicionado a cinzas volantes, ricas em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Obtiveram-se misturas vitrificáveis até percentagens do resíduo de borato da ordem dos 40%. Cargas com 30% de resíduo de borato e 70% de cinzas volantes deram origem a um vidro com boa durabilidade química [Sheng 01].

## ***CAPÍTULO 2***

### ***Matérias-primas e sua caracterização***

Neste estudo foram utilizadas cinzas volantes de carvão provenientes do aterro da central termoelétrica da Tapada do Outeiro, já extinta, e matérias-primas baratas utilizadas na indústria vidreira (calcite e soda *Solvay*) para adicionar às cinzas com o fim de facilitar a sua vitrificação. Neste capítulo faz-se a caracterização prévia destas matérias-primas e descreve-se a sua importância para o processo de vitrificação.

#### **2.1. Procedimento experimental**

##### **2.1.1. Amostragem das cinzas**

Após apreciação visual do aterro, foi efectuada a recolha de um lote de cinzas volantes que se julgou representativo das suas características.

O material recolhido do aterro foi seco em tabuleiros de 40x25x5 cm<sup>3</sup>, numa estufa à temperatura de 60 °C, durante 24 h. De seguida as cinzas volantes foram peneiradas, as partículas com tamanho superior a 1000 µm (aglomerados retidos no peneiro 18 mesh) foram excluídas por apresentarem tamanho superior ao restante material e por poderem vir a dificultar a fusão das cargas. Estes aglomerados constituem 7 a 10% das cinzas volantes recolhidas. Foram analisadas amostras com e sem os aglomerados e confirmada a sua semelhança mineralógica, por difracção de raios-X.

A fracção inferior a 1000 µm foi sujeita a uma operação de amostragem, com o intuito de garantir a uniformidade das características físicas e químicas das cinzas ao longo de todo o processo de tratamento destes resíduos.

Para a colheita das amostras utilizou-se o método da enquarteração, habitualmente usado na amostragem de materiais a granel. Através desta técnica, o material é previamente homogeneizado, é despejado num monte cónico que é progressivamente achatado até conseguir uma camada razoavelmente compactada. Esta camada divide-se depois em quatro partes através de dois cortes diametrais perpendiculares entre si, e toma-se para amostra dois quartos opostos, como ilustrado na figura 2.1.

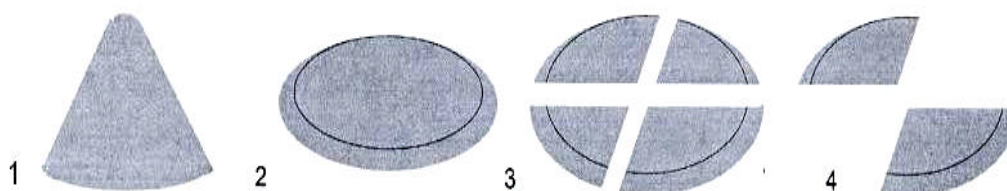


Figura 2.1 – Amostragem por enquarteração.

Repete-se o processo até obter a quantidade de amostra desejada, determinada neste caso pela capacidade da caixa que constitui o amostrador de Jones (figura 2.2), aparelho de selecção usado tipicamente na amostragem laboratorial. A etapa de amostragem, é finalizada neste equipamento, que consiste numa série de divisores paralelos, com saídas alternadas, que separam o material introduzido em duas fracções equivalentes, desde que tenha sido uniformemente despejado em toda a superfície de entrada. Por uma série de etapas sucessivas e uma correcta combinação dos produtos intermédios pode obter-se a fracção desejada do lote inicial, ou seja, a amostra.

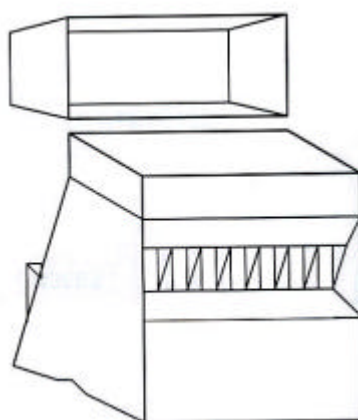


Figura 2.2 – Amostrador de Jones.



No final deste processo consegue-se um conjunto de 60 amostras, pesando cada uma, cerca de 80g, quantidade a utilizar em cada carga. As amostras foram colocadas em sacos separados e numerados, sendo a sua utilização ao longo de todo o processo de tratamento dos resíduos feita de acordo com uma tabela de números aleatórios (anexo A).

## **2.1.2. Técnicas de caracterização das matérias-primas**

As cinzas volantes foram estudadas e caracterizadas de acordo com o esquema apresentado na figura 2.3. A composição cristalográfica e o comportamento térmico da calcite e da soda *Solvay* também foram avaliados. A seguir apresenta-se uma descrição sumária dos testes ou análises que integraram esta caracterização, a maioria dos quais foi realizada na Universidade de Aveiro. Nos casos em que tal não sucedeu será referido no texto o local de realização.

Tratando-se na maior parte dos casos de técnicas suficientemente utilizadas e rotinadas, considerou-se não ser necessário a descrição exaustiva neste texto, dos respectivos fundamentos científicos, indicando-se bibliografia própria para o efeito. Também não são alvo de detalhe os passos de utilização dos equipamentos mais sofisticados, sendo a recolha dessa informação remetida para os respectivos manuais.

### **2.1.2.1. Caracterização química**

A análise química quantitativa das cinzas volantes foi realizada por espectrofotometria de emissão de plasma por acoplamento induzido (sigla inglesa *ICP-OES*) e por espectrometria de fluorescência de raios-X (*FRX*).

A espectrofotometria de emissão de plasma por acoplamento induzido é uma técnica que permite estabelecer a proporção em que os elementos principais, secundários e traços se encontram nas amostras. A técnica de *ICP-OES* requer o uso de soluções, o que implica a dissolução prévia, no caso de serem amostras sólidas.

A análise de *ICP-OES* foi realizada num equipamento *Jobin Yvon – JY 70 Plus*, e a dissolução das amostras sólidas foi obtida por digestão ácida. Esta prática pode ter levado à perda de alguns elementos, em particular do silício. Assim, a análise química quantitativa foi também determinada *FRX*, a técnica mais indicada para a determinação de multielementos em amostras sólidas.

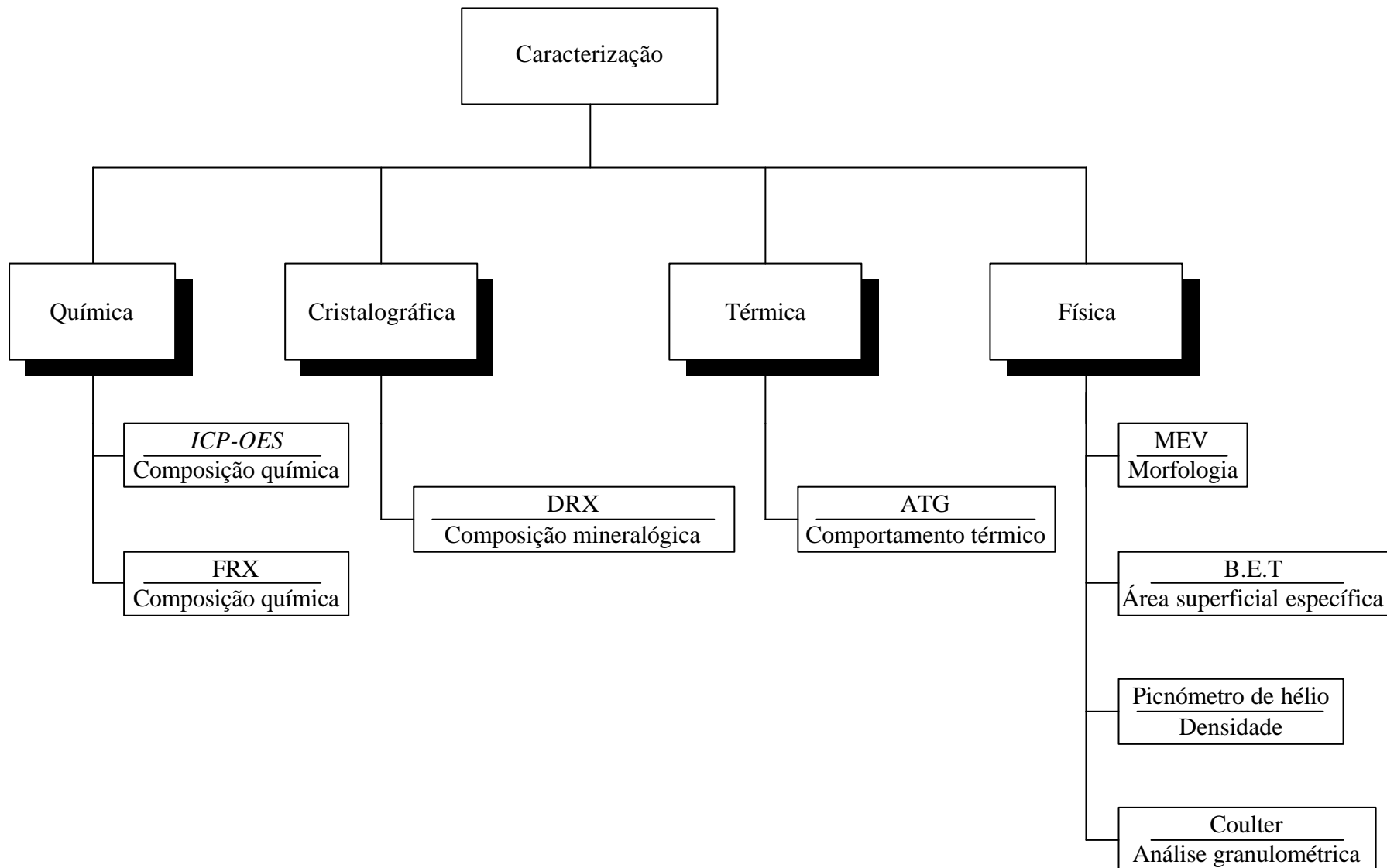


Figura 2.3 – Caracterização das cinzas volantes: técnicas utilizadas e parâmetros avaliados.

A análise de FRX foi realizada no Laboratório de Química de Materiais do Centro Tecnológico de Cerâmica e do Vidro em Coimbra.

Os fundamentos científicos das técnicas e os pormenores da operação podem ser encontrados nas referências bibliográficas [Ramsey 95, Ewing 97, Thompson 83, Bennett 92, Buhrke 98, Boss 97, Dean 97].

### **2.1.2.2. Caracterização cristalográfica**

A caracterização cristalográfica foi realizada por difracção de raios-X (DRX), num difractómetro *Rigaku "Geigerflex" D/max-SérieC*, com radiação K $\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), monocromatizada com filtro de níquel. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de  $0,5^\circ / \text{minuto}$ , entre  $4$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ). As bases teóricas desta técnica podem encontrar-se em qualquer das referências [Smith 90, Cullity 67, Marfunin 95].

### **2.1.2.3. Caracterização térmica**

O comportamento térmico das matérias-primas foi estudado por análise térmica gravimétrica (ATG).

Este método analítico revela as modificações de massa (aumentos ou diminuições) que ocorrem durante o aquecimento de uma amostra. Os aumentos podem ocorrer, por exemplo, por combinação com gases existentes na atmosfera (oxidação). As diminuições de massa podem dever-se, por exemplo, a perdas de humidade, de água estrutural ou ainda à libertação de substâncias voláteis, tais como o  $\text{CO}_2$  resultante da decomposição de carbonatos.

A amostra a analisar, previamente pesada, é colocada numa balança termogravimétrica ou termobalança que está inserida num forno. O forno é aquecido a velocidade constante e a atmosfera controlada, sendo registadas as variações de massa numa curva cumulativa [Jouenne 79, Celso 88].

A análise térmica gravimétrica foi realizada num *L81 Thermobalance- Linseis* e o peso da amostra utilizada foi 100 mg. Os ensaios foram realizados ao ar, à velocidade de aquecimento de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $1100^\circ\text{C}$ .

#### 2.1.2.4. Caracterização física

##### Área superficial específica

A área superficial específica de um material define-se como sendo a área da superfície de uma partícula sólida por unidade de massa, expressa em  $m^2 \cdot g^{-1}$ .

O método utilizado para a sua determinação foi o B.E.T. (Burnaeur-Emmet-Teller), que consiste em fazer passar um fluxo de uma mistura de gases (azoto e hélio) sobre a amostra, a uma temperatura próxima do ponto de ebulição do azoto. As partículas da amostra adsorvem à sua superfície uma camada monomolecular de azoto. A base matemática deste processo é a equação de B.E.T.:

$$\frac{P}{P_0} \frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{C}{1 + C} \frac{1}{1 - \frac{P}{P_0}} + \frac{C-1}{C} \frac{P}{P_0} \quad \text{equação 2.1}$$

em que  $P$  é a pressão a que ocorre o ensaio,  $P_0$  a pressão de vapor de saturação,  $V_{ads}$  o volume de gás adsorvido à pressão  $P$  e  $V_m$  o volume necessário para formar a monocamada.

Pela equação anterior determina-se o volume de azoto adsorvido à superfície de cada partícula. Sabendo o valor de  $V_m$  e a área ocupada por cada molécula, pode calcular-se a área superficial específica [Jouenne 79].

Os ensaios foram realizados num equipamento *Quantasorb* da *QuantaChrome*.

##### Densidade

Para determinar a densidade das cinzas foi utilizado um picnómetro de hélio.

O picnómetro é constituído por duas células de volume conhecido, ligadas entre si, uma para colocar a amostra a analisar ( $V_C$ ) e a outra, designada de expansão ( $V_R$ ), para onde se faz a admissão de hélio por uma válvula. No início do ensaio as duas células estão à pressão atmosférica e ao fechar a válvula a pressão interna ( $P_1$ ) da célula que contém a amostra aumenta, devido à injeção do hélio. Quando a válvula é aberta diminui a pressão ( $P_2$ ). O volume ocupado pela amostra ( $V_A$ ) é determinado pela expressão:

$$V_A = V_C + V_R \frac{P_1 - P_2}{P_2} \quad \text{equação 2.2}$$

Como a massa de amostra colocada na célula foi previamente pesada é, então, possível calcular a massa específica.

O ensaio foi realizado num picnómetro da *Micromeritics* modelo *Accupyc 1330*, em que os volumes de calibração das células foram:  $V_C=13,048 \text{ cm}^3$  e  $V_R=5,104 \text{ cm}^3$ .

### **Análise granulométrica**

A avaliação da distribuição do tamanho de partícula das cinzas volantes foi feita mediante o princípio da difracção *laser*.

O equipamento utilizado, o *Coulter LS 230*, permite medir partículas de 0,4 a 2000  $\mu\text{m}$  [Coulter 94, Coulter 00, Reed 95].

### **Morfologia**

A forma e o aspecto das partículas das cinzas volantes foram observados num microscópio electrónico de varrimento (MEV) [Goldstein 81].

O microscópio da marca *Hitachi* modelo *S4100*, tem um sistema de emissão de campo com um filamento de tungsténio com potencial de aceleração de 25 kV e a resolução máxima de 15 Å. Associado ao microscópio encontra-se um detector de raios-X para análise química qualitativa e semi-quantitativa de elementos, Rontec EDS System. O recobrimento para tornar as amostras condutoras foi de carbono.

## **2.2. Resultados e discussão**

### **2.2.1. Caracterização química**

Apresenta-se na tabela 2.1, a composição química das cinzas volantes, em óxidos, determinada através dos dois métodos analíticos, FRX e ICP. Foram ainda detectados outros elementos metálicos como o Zn, Co, Pb, Ni, Cr e Cu, mas em valores percentuais inferiores a 0,02% (tabela 2.2). Alguns dos elementos da tabela 2.2 podem ser potencialmente nocivos para o ambiente, apesar da baixa percentagem, serão posteriormente encapsulados no vidro.

Como indicado na tabela 2.1, os óxidos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são os principais constituintes destas cinzas volantes, somando 71% em peso de amostra. Isto poderá vir a explicar a elevada viscosidade dos fundidos que contenham elevadas percentagens de cinzas, e indica que a adição de óxidos modificadores às cargas (por exemplo  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ ) é fundamental para a obtenção de materiais vítreos trabalháveis.

Tabela 2. 1 – Composição química das cinzas volantes utilizadas.

Óxidos	Método analítico (valor obtido, % peso)	
	FRX	ICP
$\text{SiO}_2$	50	60,67*
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21	24,18
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,5	8,47
$\text{CaO}$	< 0,5**	0,26
$\text{MgO}$	1,8	0,98
$\text{Na}_2\text{O}$	< 0,5**	0,39
$\text{K}_2\text{O}$	2,7	4,05
$\text{TiO}_2$	0,9	0,93
$\text{MnO}$	< 0,3**	0,01
$\text{P}_2\text{O}_5$	< 0,5**	0,06
Total	82,9+x (x<1,8)	100,00
Perda ao Rubro (Gravimetria a 1000 °C)	16	-

\* - Este valor foi determinado por diferença para 100 da soma das percentagens de todos os óxidos.

\*\* - Quantidade presente menor que a detectável pelo equipamento.

É de salientar que as cinzas volantes apresentam uma percentagem significativa de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), habitualmente responsável pela cor e também promotor de cristalização. As pequenas quantidades dos óxidos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_3$  também podem actuar como agentes nucleantes.

Tabela 2.2 – Elementos metálicos presentes nas cinzas volantes (determinado por ICP).

Elementos metálicos	Valor obtido (% peso)
As	< 0,005*
Zn	0,0128
Pb	0,0041
Co	0,0035
Cd	< 0,0003*
Ni	0,0116
Cr	0,0184
Cu	0,0064

\* - Quantidade presente menor que a detectável pelo equipamento.

### 2.2.2. Caracterização cristalográfica

As cinzas volantes apresentam uma composição mineralógica constituída maioritariamente por quartzo-? ( $\text{SiO}_2$ ) e mulite ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) (figura 2.4), o que é típico nas cinzas deste tipo.

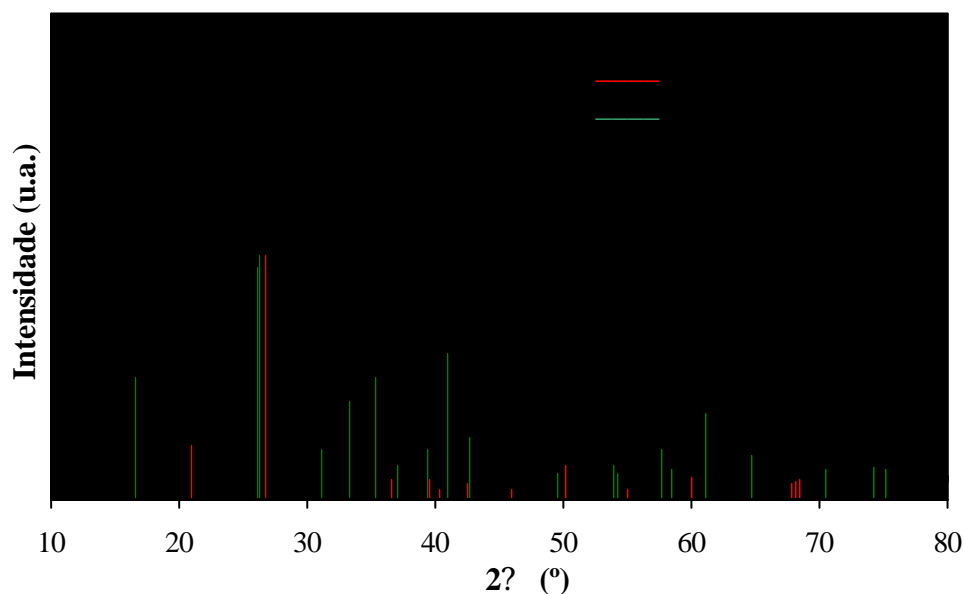


Figura 2.4 – Diffractograma de raios-X das cinzas volantes utilizadas.

Os difractogramas das matérias-primas que se pretende adicionar às cinzas para facilitar a vitrificação, a calcite e a soda *Solvay*, são apresentados nas figuras 2.5 e 2.6. A calcite (figura 2.5) é a única fase cristalina presente, sem quaisquer impurezas.

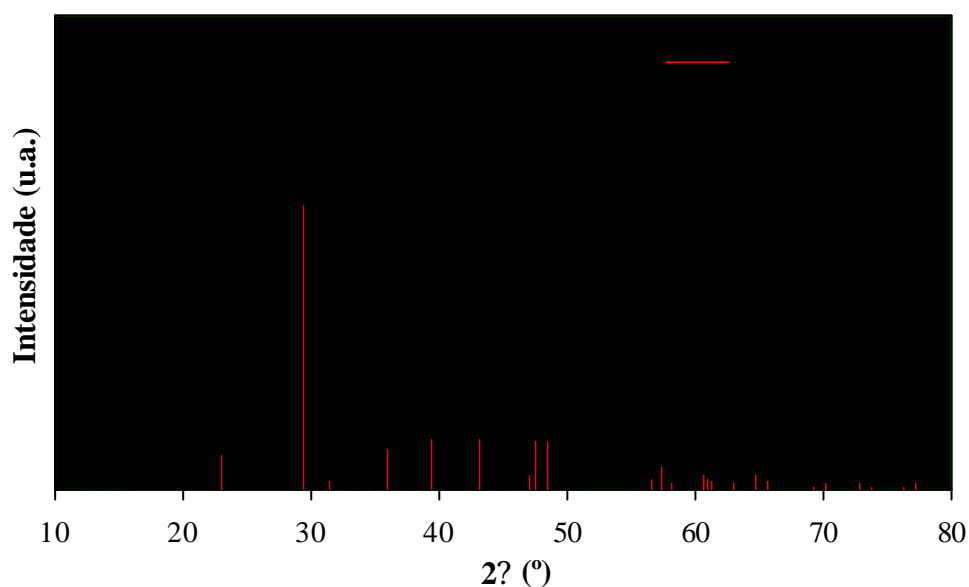


Figura 2.5 – Difractograma de raios-X da calcite.

A soda *Solvay* apresenta duas fases cristalinas, o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e a *thermonatrite* ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), figura 2.6.

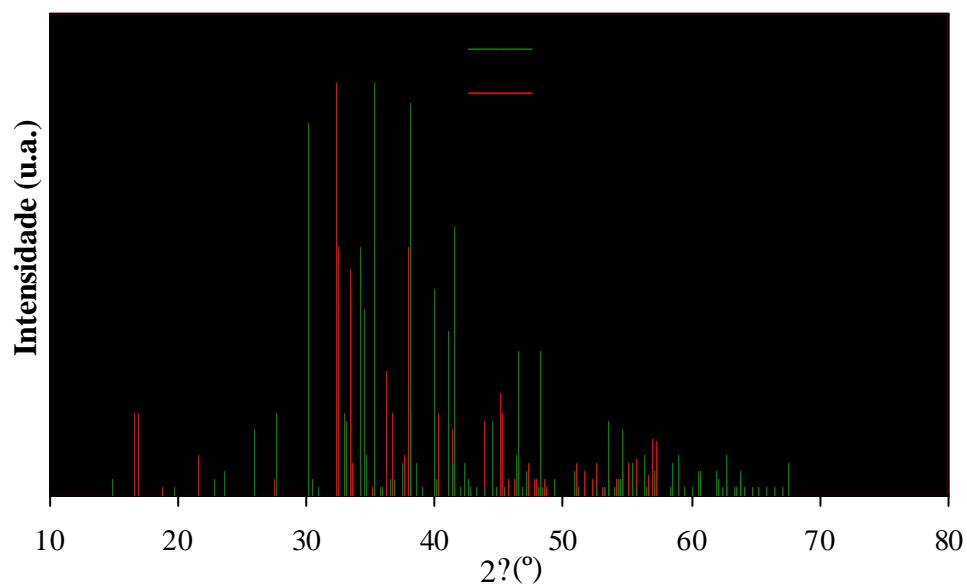
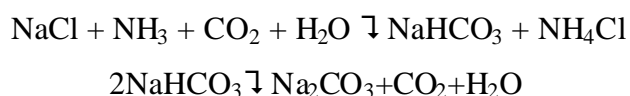


Figura 2.6 – Difractograma de raios-X da soda *Solvay*.



A presença da fase cristalina *thermonatrite* pode dever-se ao método utilizado na preparação do carbonato de sódio (método *Solvay*) que consiste no tratamento de cloreto de sódio com bicarbonato de amónio, e posteriormente o CO<sub>2</sub> é retirado.

O processo pode resumir-se nas reacções:



### 2.2.3. Caracterização térmica

As informações da ATG são consideradas essenciais para a preparação das cinzas para a vitrificação, pois permite conhecer a temperatura a que devem ser calcinadas as cinzas, de forma a assegurar a ausência de carbono. Quando o carbono está presente nas cinzas, não é possível obter fundidos homogêneos e ocorre geralmente a formação de pó preto à superfície do fundido devido à separação do carbono.

A curva de ATG (figura 2.7) indica que a perda de massa cessa cerca de 1000 °C, sugerindo assim que o processo de calcinação destas deve ser efectuado a esta temperatura. A perda de massa relativa registada pela ATG é de aproximadamente 16%, coincidente com o valor da perda ao rubro obtido (tabela 2.1).

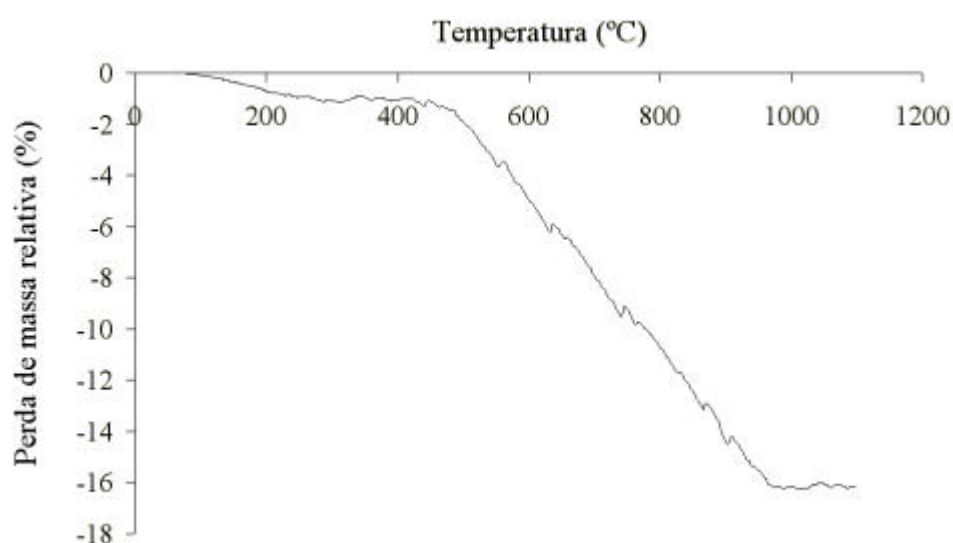


Figura 2.7 – Curva da análise térmica gravimétrica das cinzas volantes.

A duração adequada do processo de calcinação foi determinada a partir de um ensaio em que se manteve a temperatura constante igual a 1000 °C por um período de tempo de 6 horas (figura 2.8), do qual se deduziu que um patamar de 2 horas deveria ser suficiente para assegurar a eliminação do carbono das amostras.

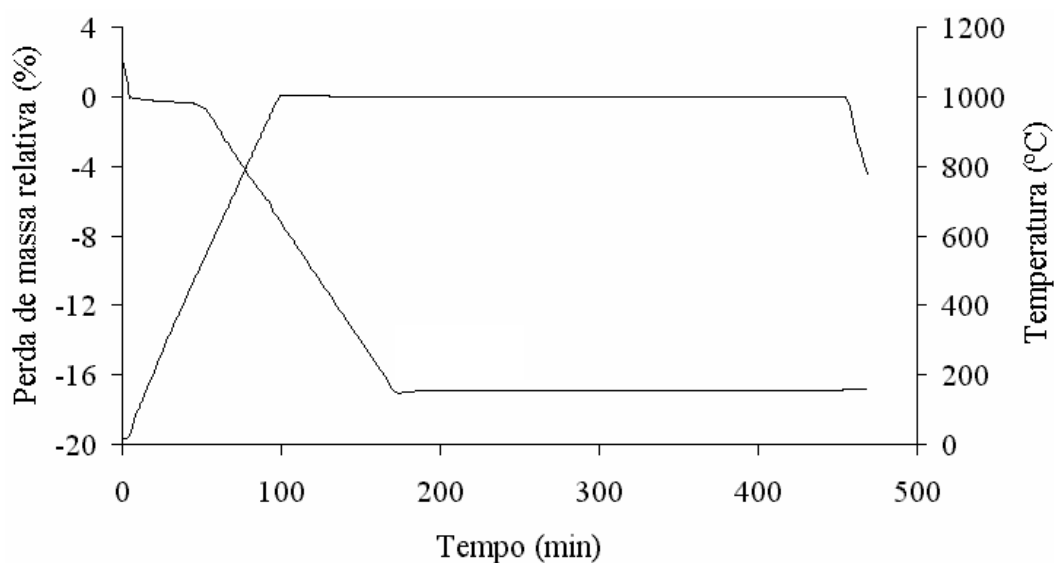


Figura 2.8 – Variação com a temperatura e tempo, da perda de massa relativa das cinzas volantes.

A ATG à soda *Solvay* (figura 2.9) indica que até à temperatura de 120 °C, a soda perde aproximadamente 11% da sua massa devido à perda de água. A libertação de CO<sub>2</sub> até 800 °C (4,4%) é aproximadamente dez vezes menor do que o total libertado pela soda com base na decomposição completa, o que é devido ao constrangimento do equipamento utilizado (espaço envolvente ao cadinho que contém a amostra é diminuto). O mesmo sucedeu na ATG à calcite, em que não se detectou perda de massa no intervalo entre os 20-900 °C.

A temperatura de decomposição referenciada para o carbonato de sódio é de 850 °C e para a calcite o intervalo de temperaturas 830-940 °C [Blažek 74].

O tratamento adicional à calcite e à soda *Solvay* na preparação das cargas foi a secagem a 120 °C, antes de pesadas e adicionadas às cinzas calcinadas.

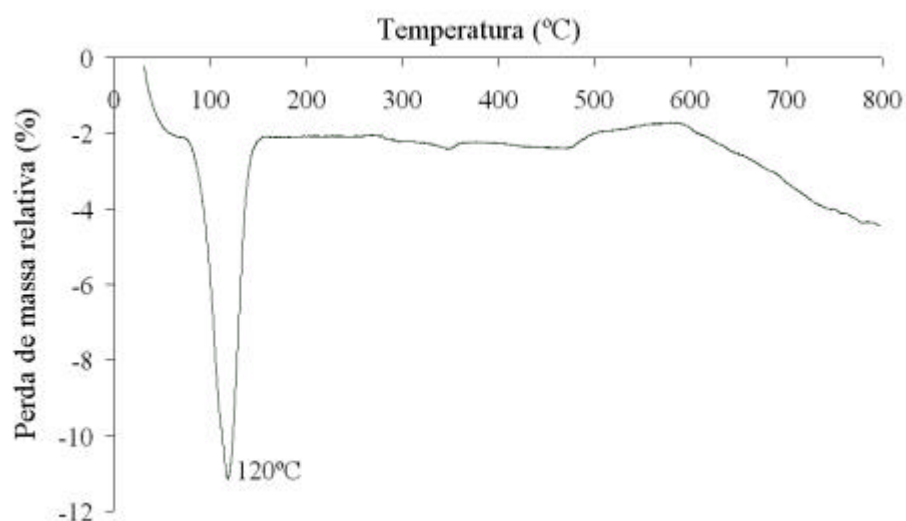


Figura 2.9 – Curva da análise térmica gravimétrica da soda *Solvay*.

#### 2.2.4. Caracterização física

A tabela 2.3 apresenta algumas das características físicas das cinzas, nomeadamente a densidade, o valor do tamanho médio das partículas e a sua área superficial específica. O reduzido tamanho de partícula e a sua elevada superfície específica indicam que as cinzas volantes em estudo são uma matéria-prima reactiva, com potencialidades para conduzir a resultados satisfatórios quando tratadas termicamente.

Tabela 2.3 – Propriedades físicas das cinzas volantes.

Propriedades físicas	Valor obtido
Densidade do pó	2,02 g.cm <sup>3</sup>
Tamanho médio de partícula	42,89 μm
Área superficial específica	1,5545 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>

Macroscopicamente, as cinzas volantes apresentam-se sob a forma de um pó fino de cor cinzenta, macio ao tacto e semelhante ao cimento.

Na figura 2.10 representa-se a morfologia das cinzas volantes. Estas são constituídas predominantemente por partículas esféricas com estrutura vítrea.

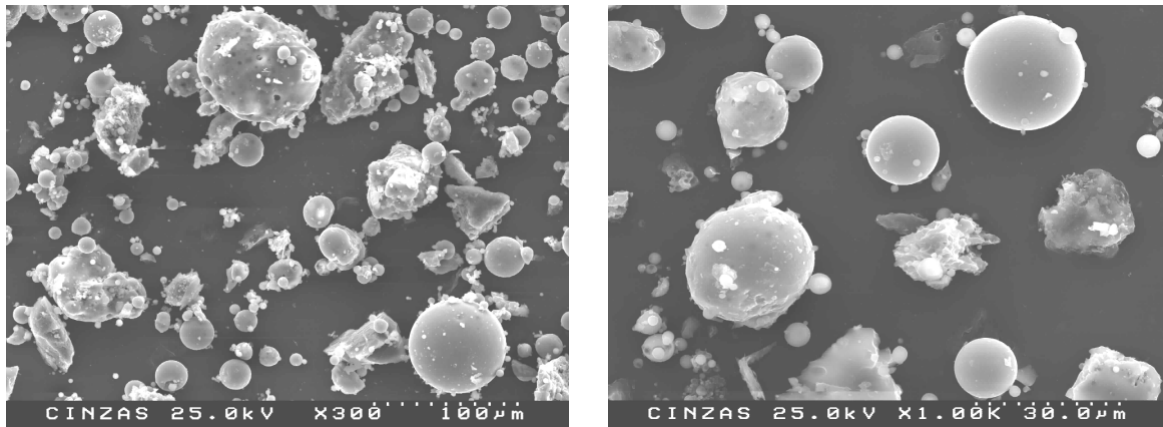
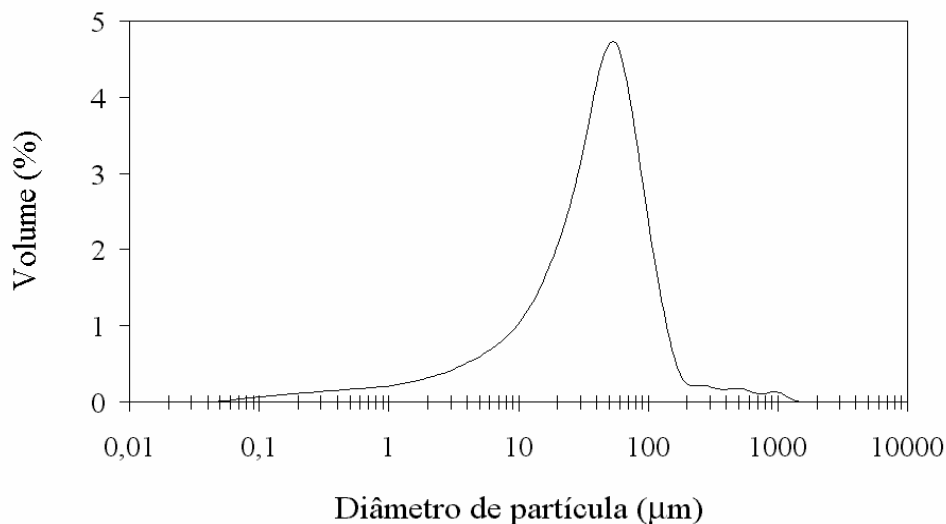


Figura 2.10 – Micrografias das cinzas volantes.

A curva de distribuição de tamanho de partícula das cinzas volantes representado na figura 2.11 mostra uma distribuição ampla, isto é, com partículas variando entre 0,1 a 1000 µm o que está de acordo com o que se observa nas micrografias. Observa-se também a existência de partículas de forma angulosa, com tamanho médio inferior ao das partículas esféricas.



% <	10	25	50	75	90
Tamanho de partícula (µm)	5,38	19,44	42,89	71,53	109,60

Figura 2.11 – Distribuição do tamanho de partícula das cinzas volantes.

A análise granulométrica da calcite e da soda *Solvay* foi realizada por peneiramento, com cortes a 1000, 500 e 300  $\mu$ m (tabela 2.4). Observou-se que a maior percentagem das partículas da calcite tem tamanho médio inferior a 300  $\mu$ m e que a distribuição do tamanho de partícula da soda é mais diferenciado estando cerca de 50% entre 300 a 500  $\mu$ m e os restantes 50% repartidos por tamanhos < 300  $\mu$ m e na gama 500 e 1000  $\mu$ m.

Tabela 2.4 – Distribuição do tamanho de partícula da calcite e soda *Solvay*.

Classes de distribuição do tamanho de partícula	Percentagem em peso do material	
	Calcite	Soda <i>Solvay</i>
< 300 $\mu$ m	64,69	22,20
300 a 500 $\mu$ m	16,09	49,76
500 a 1000 $\mu$ m	13,61	27,48
> 1000 $\mu$ m	5,61	0,56

A granulometria das matérias-primas tem uma importância fundamental na eficiência do processo de fusão das cargas. De um modo geral, materiais finos e bem misturados permitem reacções mais rápidas e eficazes durante a fusão. No entanto partículas muito finas podem causar alguns inconvenientes. Por exemplo, durante os estágios iniciais da fusão de cargas que incluam carbonatos, a libertação dos gases ( $\text{CO}_2$ ) ocorre pelos espaços intergranulares da carga. Se os grãos forem muito finos a sua fusão pode ser tão rápida que esses espaços fechem prematuramente, ficando impedida a libertação dos gases.

Para obviar a ocorrência deste fenómeno achou-se conveniente manter os tamanhos de partícula da calcite e da soda *Solvay* superiores ao das cinzas. Para adicionalmente evitar problemas de segregação foi escolhido um tempo de fusão relativamente longo, de 120 min, uma vez que as matérias-primas utilizadas apresentam granulometrias muito diferentes.

## **2.3. Conclusões**

A composição química dos resíduos caracteriza-se por um teor elevado de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , o que indicia a necessidade de utilizar matérias-primas adicionais para favorecer a vitrificação. É de salientar um conteúdo relativamente elevado de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas cinzas em comparação com os outros constituintes menores. O significativo conteúdo de óxidos de metais de transição, que podem actuar como agentes nucleantes, pode ser importante na nucleação e cristalização.

As cinzas volantes da Tapada do Outeiro pertencem à classe F, com menos aptidão para a reutilização em cimentos ( $\text{CaO} < 0,5\%$ ). As fases cristalinas maioritárias são o quartzo e a mulite e não apresentam fases cristalinas ricas em cálcio.

O carbono ainda presente nas cinzas precisa de ser queimado para que a vitrificação se processe convenientemente, o que obriga a que as cinzas sejam calcinadas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2h.

A existência das microesferas garante a reactividade destas cinzas, e como se apresentam na forma de um pó muito fino estão prontas para serem misturadas com outras matérias-primas.

As matérias primas escolhidas para adicionar às cinzas, a soda *Solvay* e a calcite, só foram secas, não se efectuando nenhum outro tratamento prévio.

Para tentar garantir uma fusão eficiente das misturas das cargas constituídas pelas cinzas, calcite e soda *Solvay* usaram-se tempos de fusão de 120 minutos.

## ***CAPÍTULO 3***

### ***Preparação e caracterização de vidros***

O processo de vitrificação das cinzas volantes foi projectado de forma a maximizar a quantidade de resíduos nas cargas, sem e com adição de outras matérias-primas, com o intuito de justificar o esforço económico e contribuir eficazmente para a redução da poluição ambiental e do impacto ecológico provocado pelos aterros de cinzas.

#### **3.1. Procedimento experimental**

Foram preparadas cargas de 60g, misturando diferentes percentagens de cinzas calcinadas, soda e calcite. A soda *Solvay* é uma fonte de  $\text{Na}_2\text{O}$ , que produz a diminuição da temperatura de fusão das cinzas e a calcite é uma fonte de  $\text{CaO}$ , que permite a estabilização dos vidros.

As misturas foram introduzidas em cadinhos de silimanite e o seu aquecimento foi realizado num forno eléctrico da marca *Termolab*, cuja temperatura máxima tecnicamente possível é de 1550 °C, associado a um controlador *Shimaden SR 25*.

Cada carga para fusão teve de ser tratada individualmente num contentor que a seguir foi inutilizado. Estes contentores são cadinhos de silimanite com cerca de 100 ml de capacidade, produzidos por enchimento à lambugem. Por conter os mesmos constituintes químicos que as cargas, mesmo que ocorra ataque ou corrosão dos cadinhos durante a fusão não serão provocadas alterações significativas na composição das misturas, ainda que utilizados a temperaturas de fusão da ordem dos 1550 °C.

Tratando-se de um projecto de reciclagem poderia parecer incoerente a necessidade de utilização de um cadinho por carga. De facto esta metodologia é imprescindível em fase de desenvolvimento laboratorial. No entanto, os cadinhos contendo os restos das cargas fundidas poderão ser reutilizados por incorporação, após trituração, em pastas para fabricação de produtos cerâmicos.

A metodologia seguida na preparação dos vidros a partir de cinzas está representada no esquema da figura 3.1.

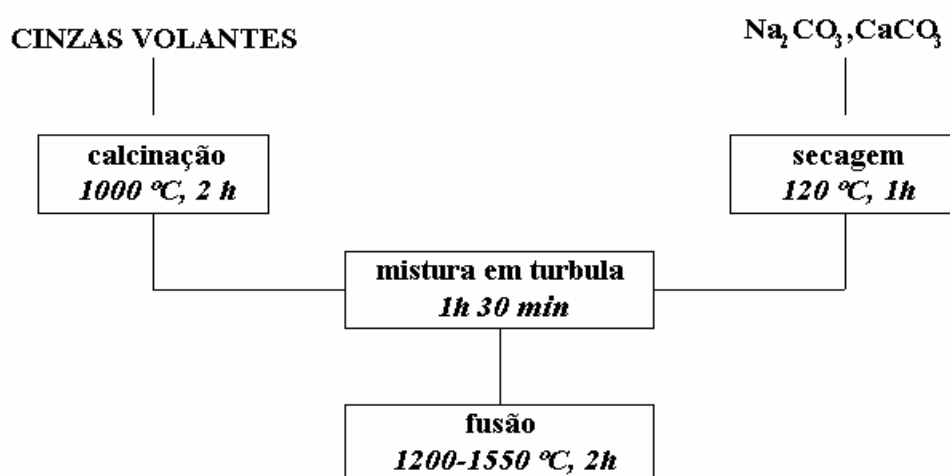


Figura 3.1 – Esquema do procedimento experimental para a fusão das cinzas.

Foram preparadas 13 cargas diferentes identificadas pelas designações referidas na tabela 3.1. Na designação das cargas foi usada a seguinte nomenclatura: o valor da percentagem ponderal das cinzas calcinadas seguido de C – o valor da percentagem ponderal de Na<sub>2</sub>O seguido de Na – o valor da percentagem ponderal de CaO seguido de Ca.

Em cada uma das cargas das séries com 90, 80, 70 e 60 de cinzas calcinadas, a adição dos óxidos Na<sub>2</sub>O e CaO às quantidades base das cinzas foi feita mantendo as relações ponderais Na<sub>2</sub>O/CaO em 1/3, 1/1 e 3/1.

As composições em estudo foram fundidas sob ciclos térmicos com um patamar de 2 horas, a temperaturas de fusão, iguais ou inferiores a 1550° C, determinadas pela viscosidade dos fundidos e pela sua trabalhabilidade.

A tabela 3.1 apresenta as composições químicas em óxidos das treze misturas, calculadas com base na composição química das cinzas volantes que foi determinada por FRX (tabela 2.1).



Quando a viscosidade o permitiu, as misturas tratadas foram vazadas para água para obter fritas. Não foi visível a corrosão ou ataque químico dos cadinhos de silimanite durante a fusão das cargas. As fritas foram recolhidas e secas e posteriormente moídas para análise por difracção de raios-X, a fim de averiguar o estado amorfo dos materiais.

Tabela 3.1 – Formulação das composições das misturas para vitrificação.

Composição Nominal (% peso)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
100C	60,31	25,33	7,84	-	2,17	-	3,26	1,09
90C-5Na-5Ca	54,28	22,80	7,06	5	1,95	5	2,93	0,98
90C-7,5Na-2,5Ca	54,28	22,80	7,06	2,5	1,95	7,5	2,93	0,98
90C-2,5Na-7,5Ca	54,28	22,80	7,06	7,5	1,95	2,5	2,93	0,98
80C-10Na-10Ca	48,25	20,26	6,27	10	1,74	10	2,61	0,87
80C-15Na-5Ca	48,25	20,26	6,27	5	1,74	15	2,61	0,87
80C-5Na-15Ca	48,25	20,26	6,27	15	1,74	5	2,61	0,87
70C-15Na-15Ca	42,22	17,73	5,49	15	1,52	15	2,28	0,76
70C-22,5Na-7,5Ca	42,22	17,73	5,49	7,5	1,52	22,5	2,28	0,76
70C-7,5Na-22,5Ca	42,22	17,73	5,49	22,5	1,52	7,5	2,28	0,76
60C-20Na-20Ca	36,19	15,20	4,70	20	1,3	20	1,96	0,65
60C-30Na-10Ca	36,19	15,20	4,70	10	1,3	30	1,96	0,65
60C-10Na-30Ca	36,19	15,20	4,70	30	1,3	10	1,96	0,65

A necessidade do conhecimento da temperatura de transição vítrea e das temperaturas de precipitação das fases cristalinas do conjunto de materiais amorfos trabalháveis obtidos conduziu à aplicação de técnicas de análise térmica: como a análise térmica diferencial (ATD) e a análise dilatométrica (AD).

Os ensaios de ATD foram realizados numa montagem laboratorial (figura 3.2) constituída por um forno tubular, acoplado a um controlador de variação linear de temperatura *Shimaden SR-53* e a um registador *Kipp & Zonen*. As curvas de ATD foram traçadas com o auxílio de um registador, em que a diferença de temperatura corresponde às ordenadas e a temperatura da amostra de referência às abcissas. Os registos foram digitalizados.

Foram utilizados porta amostras de alumina e termopares de *crómel-alumel*. Os ensaios de ATD foram efectuados a amostras em pó, com tamanho de partícula inferior a 45  $\mu\text{m}$ , sendo o material de referência a alumina calcinada a 1200  $^{\circ}\text{C}$ . Na montagem laboratorial utilizada, as junções dos termopares estão em contacto directo com a amostra em estudo e a com amostra de referência. Os ensaios decorreram a uma velocidade de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até à temperatura de 1050  $^{\circ}\text{C}$ .

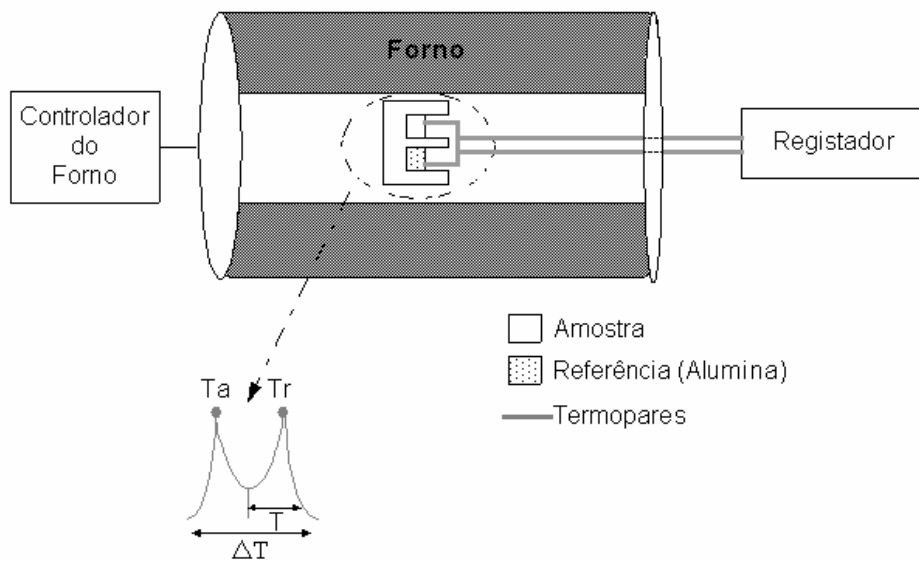


Figura 3.2 – Esquema de montagem utilizado nos ensaios de ATD.

O estudo do comportamento térmico foi efectuado através da análise dilatométrica das amostras, ensaio que permite avaliar as variações de dimensões com a temperatura.

Na maioria dos materiais ocorre a dilatação por acção do calor consequência do incremento da sua energia interna, que determina uma maior amplitude das vibrações moleculares térmicas e, assim, um maior distanciamento entre os constituintes estruturais. Este aumento dimensional é dado para cada material por um factor característico dependente da temperatura, denominado coeficiente de dilatação. Deve indicar-se em subíndices as temperaturas que limitam o intervalo em que se determinou, por exemplo,  $\alpha_{20-400}$ .

O provete é colocado sobre um suporte refractário, de modo a que um das extremidades contacte com um sensor. O sensor movimenta-se de acordo com a variação de tamanho do provete, acoplado a este sensor existe um sistema que permite interpretar o movimento e registá-lo.

Os ensaios de AD de alguns dos materiais amorfos foram realizados num dilatómetro *Linseis L75*. Utilizaram-se provetes prismáticos com  $10 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$  que foram aquecidos a  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde a temperatura ambiente até ao amolecimento.

As composições que permitiram a obtenção de materiais amorfos trabalháveis foram fundidas novamente, em quantidades suficientes para estudos posteriores. Estas amostras foram obtidas por vazamento dos fundidos em moldes metálicos e transferidas para uma mufla de recozimento, onde permaneceram durante 30 min à temperatura de recozimento, para serem depois arrefecidas lentamente até à temperatura ambiente. A temperatura de recozimento utilizada foi próxima da temperatura de transição vítrea, obtida nos registos de ATD.

## **3.2. Resultados e discussão**

No diagrama ternário cinzas calcinadas -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{CaO}$  da figura 3.3 estão representadas as composições das misturas estudadas e indica-se a viabilidade experimental da fusão das diferentes cargas.

As misturas das formulações 100C e 90C apresentaram elevada viscosidade após 2h de aquecimento a  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ , pelo que não foi possível o seu vazamento. Este comportamento poderá atribuir-se ao elevado conteúdo de óxidos refractários,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , proveniente das cinzas.

Estes resultados confirmam a necessidade de adicionar os fundentes  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  às misturas, em quantidades superiores às testadas tendo em vista a obtenção de materiais trabalháveis e estáveis.

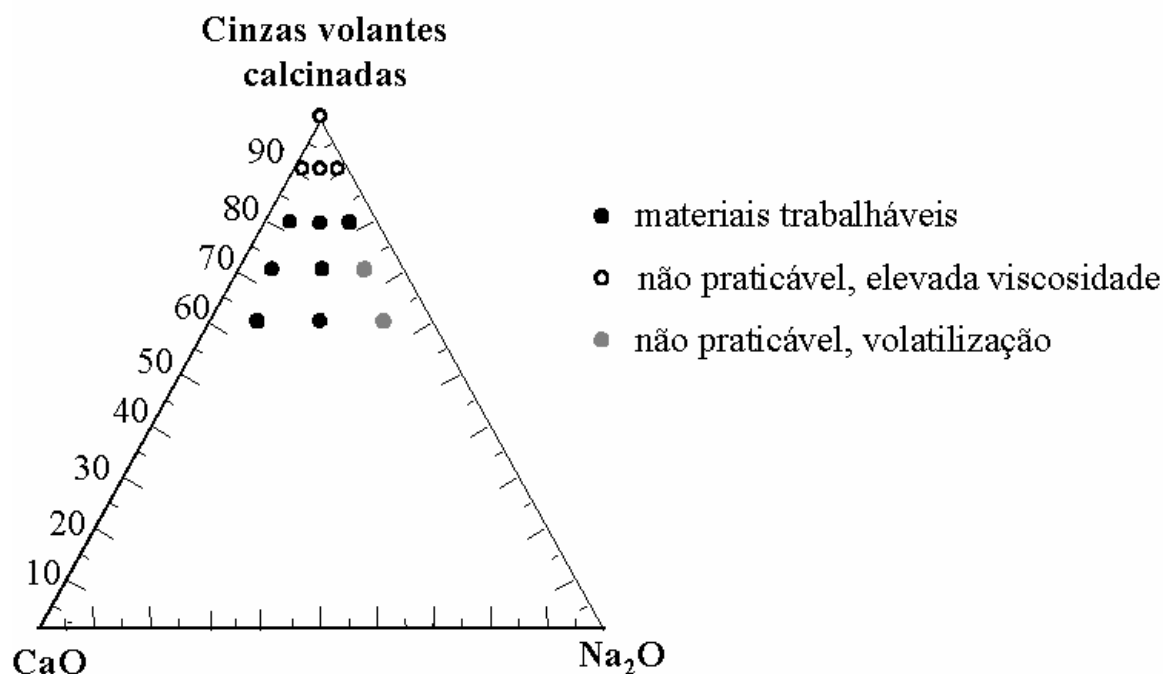


Figura 3.3 – Diagrama ternário das composições investigadas.

Não foi possível tratar eficazmente as cargas com conteúdo de Na<sub>2</sub>O superior a 20% (70C–22,5Na–7,5Ca e 60C–30Na–10Ca) pois, nestes casos, a libertação intensa do CO<sub>2</sub>, proveniente da respectiva matéria-prima, levou ao aparecimento de espuma à superfície da massa a fundir ("foaming") ou ao transbordamento do fundido, mesmo quando se diminuiu a temperatura de fusão até 1200 °C.

Todos os materiais trabalháveis foram analisados por difracção de raios-X, para avaliar a ausência ou presença de fases cristalinas. Revelaram-se vítreas todas as composições assinaladas com círculos a cheio no diagrama da figura 3.3.

Apresenta-se na figura 3.4, o difractograma de raios-X típico dos fundidos obtidos, neste caso a obtida por fusão da carga de composição 80C–10Na–10Ca. Como em todos os vidros é notório o aparecimento de bandas difusas características da ausência de ordenação reticular.

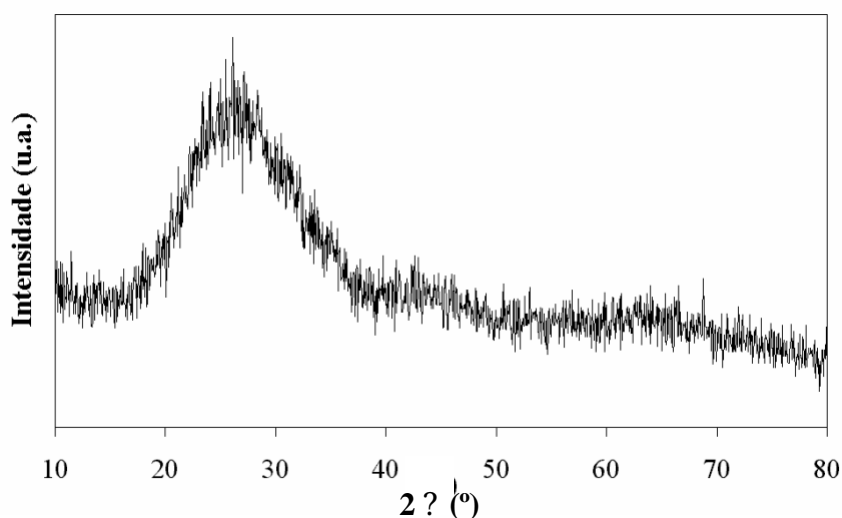


Figura 3.4 – Diffractograma de raios-X do vidro de composição 80C-10Na-10Ca.

Todos os vidros obtidos apresentam, quando em peças monolíticas, uma cor negra brilhante, típica dos vidros com elevado conteúdo de ferro (figura 3.5).

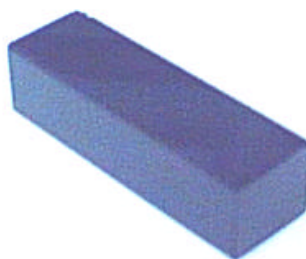


Figura 3.5 – Fotografia de uma peça com  $38 \times 12 \times 10 \text{ mm}^3$  do vidro de composição 80C-10Na-10Ca.

O valor da temperatura de transição vítrea  $T_g$  foi determinado a partir das curvas de expansão térmica (figura 3.6), embora também possa ser obtido a partir do traçado de outro tipo de análises térmicas. Neste caso foi determinado pela intersecção do prolongamento das tangentes aos traços rectilíneos das curvas, na figura 3.6. Quando o declive da curva começa a diminuir atinge-se o ponto máximo do seu percurso, e a temperatura de amolecimento dilatométrico,  $T_a$ .

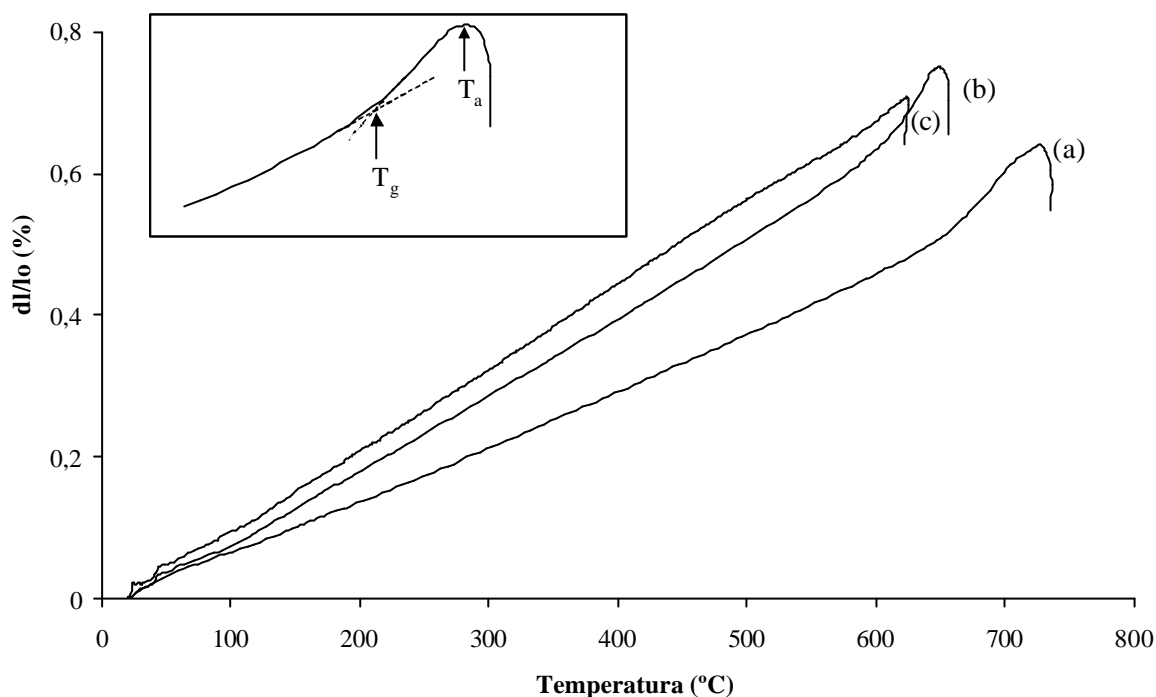


Figura 3.6 – Curvas dilatométricas de (a) vidro 80C-10Na-10Ca, (b) vidro 70C-15Na-15Ca e (c) 60C-20Na-20Ca.

Na tabela 3.2 apresenta-se as temperaturas de transição vítrea e amolecimento para o conjunto de materiais amorfos trabalháveis em estudo. As temperaturas de transição vítrea obtidas por ATD não coincidem com as obtidas por AD. Este facto pode dever-se aos diferentes parâmetros experimentais utilizados nas duas técnicas. Por exemplo, as amostras nas ATDs são pós de vidros empacotados e nas ADs são provetes prismáticos desses vidros obtidos a partir de peças monolíticas vazadas e recozidas.

Por esta razão os valores obtidos devem ser considerados apenas para comparação e não em termos absolutos para caracterizar os vidros.

O aumento de  $\text{Na}_2\text{O}$  nas misturas provoca uma diminuição na temperatura de transição ( $T_g$ ). Sendo o  $\text{Na}_2\text{O}$  um óxido modificador, provoca o aumento de pontos de descontinuidade na rede vítrea, isto é, provoca a ruptura das ligações  $\text{Si-O-Si}$  e por isso a criação de oxigénios não ligantes. Em relação à temperatura de amolecimento regista-se a mesma variação, como pode observar-se na figura 3.6.

Apesar de o óxido de sódio e o óxido de cálcio poderem ser considerados modificadores de rede, os cátions bivalentes apresentam uma intensidade de campo superior aos monovalentes, o que implica que o aumento do teor dos iões de  $\text{Ca}^{2+}$  torne a rede mais rígida. Isto pode explicar por que razão os valores das  $T_g$  são superiores nas composições em que a relação ponderal  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  é 1/3 em comparação com as composições da mesma série em que a relação é de 1/1.

Tabela 3.2–Temperaturas de transição vítrea e amolecimento determinadas por ATD e AD.

Composição	$T_{g(ATD)} (^\circ\text{C})$	$T_{g(AD)} (^\circ\text{C})$	$T_{a(AD)} (^\circ\text{C})$	$\alpha_{20-400} \times 10^6 (^\circ\text{C}^{-1})$
80C-10Na-10Ca	703	705	728	7,7
80C-15Na-5Ca	661	-	-	-
80C-5Na-15Ca	737	-	-	-
70C-15Na-15Ca	661	632	650	10,4
70C-7,5Na-22,5Ca	685	-	-	-
60C-20Na-20Ca	616	-	625	11,4
60C-10Na-30Ca	673	-	-	-

As curvas dilatométricas permitem também o cálculo do coeficiente de expansão térmica dos vidros. O coeficiente de expansão térmica,  $\alpha$ , determinado no intervalo 20 a 400  $^\circ\text{C}$ , aumenta com o aumento da quantidade de alcalinos na mistura, o que demonstra uma importante dependência com a composição deste parâmetro (tabela 3.2). O aumento do conteúdo de modificadores de rede provoca a diminuição da coesão estrutural o que implica o aumento do coeficiente de expansão térmica.

A maior ou menor rigidez da rede vítrea tem influência no processo de desvitrificação dos vidros base e conseqüentemente nas propriedades dos vidros cerâmicos obtidos.

Para estabelecer a capacidade dos vidros produzirem vidros cerâmicos foi utilizado o método Ginsberg [Barbieri 01]. Este método consiste em representar as composições dos vidros num diagrama ternário Sal ( $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Cafem ( $\text{CaO}+(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)+\text{MgO}$ ) e Alk ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ). Basicamente, apenas os vidros localizados entre 60-70% Sal são considerados apropriados para produzir vidros cerâmicos. As composições abaixo desta zona apresentam um excesso de modificadores que desestabilizam a rede vítrea. Com um conteúdo superior de  $\text{SiO}_2$  apresentam uma estrutura muito rígida, tornando o processo bastante difícil.

Na figura 3.7 estão representadas as misturas projectadas neste estudo a partir das quais se obtiveram materiais amorfos trabalháveis.

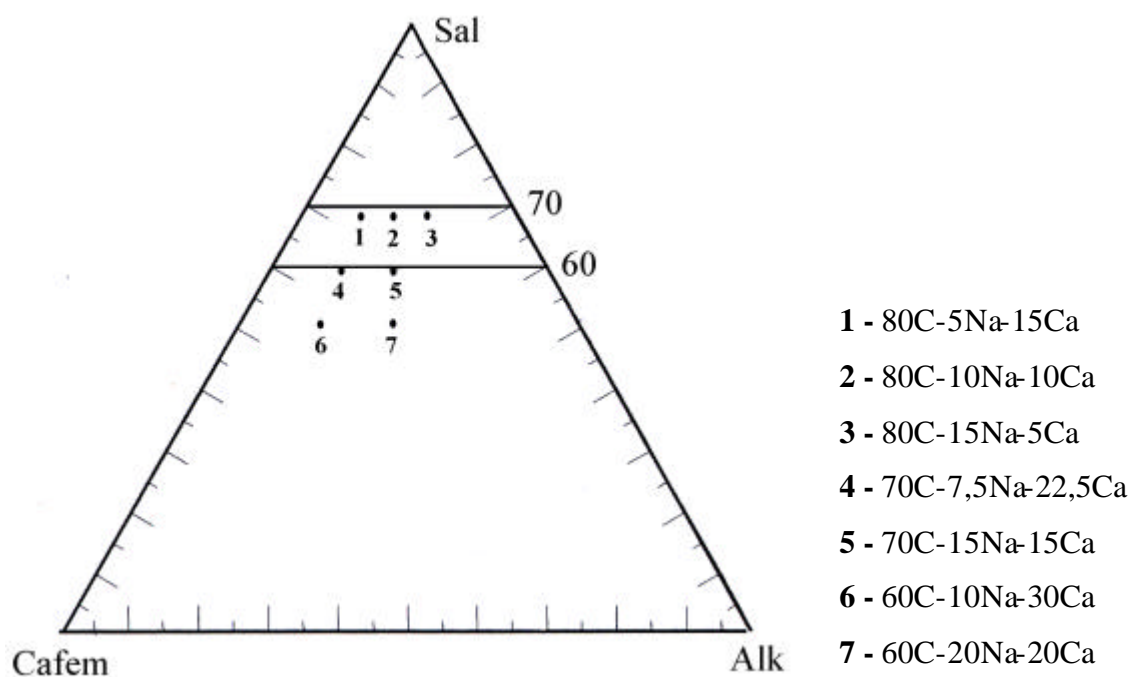


Figura 3.7 – Diagrama de Ginsberg para as composições estudadas.

Teoricamente, só as composições 80C seriam mais adequadas para produzir uma boa desvitrificação. Apesar da indicação de que as composições 70C e 60C poderão produzir desvitrificações menos controláveis, foram investigados todos os materiais referenciadas com o objectivo de melhor compreender o processo de cristalização envolvido.



### **3.3. Conclusões**

A fusão de cargas com quantidades de cinzas volantes calcinadas até 80% em peso, a que se juntaram os aditivos (calcite e soda *Solvay*) deu origem a materiais amorfos trabalháveis. As misturas projectadas com mais de 80% de cinzas e com elevados conteúdos de carbonato de sódio não são trabalháveis. Os fundidos de 100% e 90% de cinzas volantes calcinadas apresentam uma elevada viscosidade em consequência da quantidade elevada de óxidos refractários. Nas cargas com teor superior a 20% de Na<sub>2</sub>O ocorre o transbordamento do fundido ou *foaming* devido à libertação intensa de CO<sub>2</sub>.

Genericamente, para os materiais amorfos trabalháveis estudados o aumento do conteúdo de modificadores provoca a diminuição da coesão da rede vítrea o que se reflecte na diminuição da temperatura de transição vítrea e no aumento do coeficiente de expansão.

## ***CAPÍTULO 4***

### ***Ceramização por tratamentos térmicos***

A vitrificação é um processo que envolve elevados custos energéticos, e por isso o seu uso só pode ser justificado se os produtos obtidos apresentarem qualidade elevada com propriedades optimizadas de forma a poder competir com materiais correntes, como sejam os da construção. Um modo efectivo de melhorar as propriedades dos vidros, sem introduzir grandes alterações ao processo, é promover a sua cristalização controlada, isto é, produzir vidros cerâmicos.

A parte do trabalho experimental descrita neste capítulo centrar-se-à no estudo das condições do tratamento térmico que levam à obtenção de vidros cerâmicos com microestruturas finas e homogéneas a partir dos materiais amorfos trabalháveis.

Para estabelecer as condições experimentais de tratamento térmico (com um único patamar de temperatura) foram testados diferentes ciclos para cada material amorfo e foi avaliada a cristalização dos materiais tratados termicamente. Os resultados obtidos foram importantes para a selecção dos vidros cerâmicos para posterior caracterização.

Para promover a cristalização em volume numa das composições foi investigada a adição de um agente nucleante, o  $\text{TiO}_2$ .

#### **4.1. Procedimento experimental**

Para os tratamentos térmicos de cristalização foi necessário preparar amostras de vidro prismáticas, devidamente recozidas, isto é, libertas de tensões internas residuais. Os blocos obtidos para cada uma das composições de materiais amorfos trabalháveis foram cortadas com auxílio de um disco de corte diamantado numa máquina rectificadora *Jones & Shipman 540 Series*, em amostras com aproximadamente  $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ , em número suficiente para efectuar vários ciclos de tratamento térmico que permitissem realizar um conjunto representativo de tratamentos térmicos para cada material amorfo trabalhável.

Os tratamentos térmicos foram realizados num forno tubular acoplado a um controlador de temperatura *Shimaden SR-53* e equipado com termopares de Pt/Pt Rh 13%. Os vidros foram aquecidos a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde a temperatura ambiente até à temperatura do patamar, temperatura dos picos exotérmicos observados nos registos de ATD ou até diferentes temperaturas da gama 760-1050  $^{\circ}\text{C}$ , com intervalos de aproximadamente 40 a 50  $^{\circ}\text{C}$ . Os espécimes permaneceram a esta temperatura durante 120 min e após este tempo, o forno foi desligado e as amostras arrefeceram no seu interior até à temperatura ambiente. O resumo das temperaturas de patamar dos tratamentos térmicos efectuados apresenta-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Tratamentos térmicos experimentados.

Vidros	Tratamentos térmicos							
	T patamar ( $^{\circ}\text{C}$ )							
80C-10Na-10Ca	760	800	840	880 ( $T_c$ )	925 ( $T_c$ )	960	1000	1040
80C-15Na-5Ca	760	800	840	880 ( $T_c$ )	920	960	1000	1040
80C-5Na-15Ca	800	840	880	940	960	990 ( $T_c$ )	1040	
70C-15Na-15Ca	800	850 ( $T_c$ )	875	900	920 ( $T_c$ )	950	1000	1050
70C-7,5Na-22,5Ca	850	875 ( $T_c$ )	920	950	980 ( $T_c$ )	1050		
60C-20Na-20Ca	780 ( $T_c$ )	810 ( $T_c$ )	850	880	920	950	1050	
60C-10Na-30Ca	850 ( $T_c$ )	920	950 ( $T_c$ )	1050				

Nota:  $T_c$  – temperatura próxima do pico de cristalização dos vidros.

Os ceramizados obtidos foram analisados por difracção de raios-X (DRX), para avaliar o grau de cristalinidade e identificar as fases cristalinas precipitadas.

A morfologia e o tamanho dos cristais precipitados, bem como a homogeneidade da microestrutura das amostras, foram observadas por microscopia electrónica de varrimento (MEV). Um detector de EDS foi utilizado em conjunto com o microscópio para determinar a composição química elementar dos cristais presentes.

Para revelar o aspecto microestrutural foi necessário que as amostras fossem atacadas quimicamente. As amostras foram ensaiadas segundo várias condições: polidas e fracturadas, sem ataque químico ou atacadas com diferentes reagentes químicos, concentrações e tempos. Na tabela 4.2 resumem-se os vários reagentes testados e os resultados obtidos em termos da clareza microestrutural conseguida.

Tabela 4.2 – Eficácia de vários reagentes na revelação do aspecto microestrutural dos ceramizados.

Amostras ceramizadas	Reagente	Concentração	Eficácia (na visualização)
Todas	HF (ácido hidrófluorídrico)	2% vol	(+ + +)
		5% vol	(+)
	HNO <sub>3</sub> (ácido nítrico)	5% vol	(+)
		20% vol	(+ +)
Presença de fases cristalinas solúveis em ácido	NaOH (hidróxido de sódio)	5M	(+)
	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH (ácido láctico)	10% vol	(++)
		30% vol	(+)

O ataque que se mostrou mais vantajoso para a maioria das amostras foi o ataque com ácido hidrófluorídrico (2%vol) durante 5 segundos da superfície de fractura das amostras (classificado com +++ na tabela 4.2), seguido de imersão em água sob agitação em ultra-sons, em etanol e em acetona, durante alguns segundos em cada solução. É fundamental uma observação criteriosa das imagens obtidas porque podem ser criados artefactos em virtude de ataques inadequados. Antes de serem analisadas por microscopia electrónica de varrimento todas as amostras foram recobertas com carbono.

Para estudar o efeito do agente nucleante TiO<sub>2</sub> na cristalização destes vidros, foi escolhida a composição 70C-15Na-15Ca (V70) à qual se adicionaram diferentes percentagens de TiO<sub>2</sub>. Foram fundidas as cargas apresentadas na tabela 4.3 e todas as misturas deram origem a materiais amorfos trabalháveis.

A ATD foi utilizada para identificar o intervalo de temperaturas a que ocorre a desvitrificação dos vidros obtidos a partir das misturas com adição de TiO<sub>2</sub> e os materiais foram estudados seguindo o procedimento anteriormente descrito.

Tabela 4.3 - Formulação das misturas para estudo do efeito do TiO<sub>2</sub> na composição V70.

Cargas	Composição			
	Cinzas Calcinadas	Na <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>
V70	70	15	15	-
V70-1Ti	69,67	14,67	14,67	1
V70-3Ti	69	14	14	3
V70-6Ti	68	13	13	6
V70-10Ti	66,67	11,67	11,67	10

Neste conjunto de amostras foi ainda avaliado o comportamento térmico de alguns ceramizados e respectivos vidros – base por AD, e foram medidas densidades.

Os ensaios dilatométricos foram realizados num dilatómetro *Linseis L75*, e utilizaram-se provetes prismáticos com 10 x 5 x 3 mm<sup>3</sup>, que foram aquecidos a 5 °C.min<sup>-1</sup> desde a temperatura ambiente até 1000 °C. O coeficiente de dilatação foi calculado para o intervalo 20 - 400 °C.

O procedimento utilizado para a determinação da densidade, foi o que se baseia na determinação do impulso hidrostático que ocorre quando a amostra é submergida num líquido de densidade conhecida, pelo princípio de Arquimedes.

O líquido de imersão escolhido foi o dietilftalato, em que  $\rho_{\text{liq}} = 1,118\text{gcm}^{-3}$ . Na determinação da densidade foram medidas 5 amostras de pequenas dimensões de cada material e calculada a média e o desvio correspondente.

## 4.2. Resultados e discussão

### 4.2.1. Composições 80C

#### *Fases Cristalinas*

No traço da ATD (figura 4.1), o vidro 80C-5Na-15Ca apresenta um pico de cristalização a 992 °C, bastante pronunciado. Quanto ao vidro 80C-15Na-5Ca apresenta o máximo do pico a 882 °C.

No vidro 80C-10Na-10Ca observam-se três efeitos exotérmicos de cristalização. O primeiro efeito é aproximadamente a 880 °C, o segundo atinge o máximo a 925 °C e o terceiro é aproximadamente a 1010 °C.

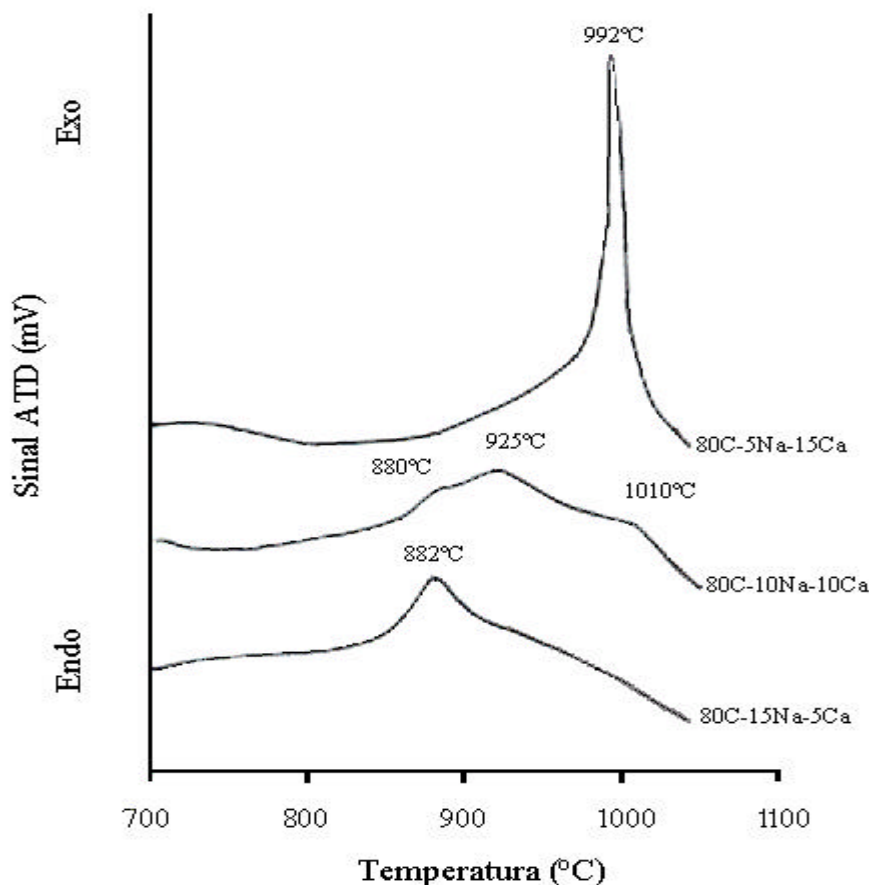


Figura 4.1 – Traços de ATD para as diferentes composições 80C.

De um modo geral, o aumento da razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  leva a um marcado desvio dos picos de cristalização exotérmicos para temperaturas inferiores. Para as composições com as relações ponderais de 1/3 e 3/1 observa-se um único pico exotérmico e melhor definido que os da relação 1/1.

Na figura 4.2 apresentam-se os difractogramas das amostras tratadas termicamente a partir do vidro-base 80C-10Na-10Ca. Observa-se que a primeira fase cristalina começa a precipitar a 800 °C, 80 °C abaixo da temperatura do primeiro pico exotérmico e foi identificada como sendo a esseneite -  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1.4}\text{Al}_{0.6})\text{SiO}_6$  (JCPDS n° 25-143).

Uma segunda fase cristalina na composição 80C-10Na-10Ca começa a desenvolver-se aos 925 °C, identificada como nefelina –  $\text{Na}_{6,65}\text{Al}_{6,24}\text{Si}_{9,76}\text{O}_{32}$  (JCPDS nº 83-2372), e a 1000 °C precipita uma terceira fase a labradorite –  $\text{Ca}_{0,66}\text{Na}_{0,34}\text{Al}_{1,66}\text{Si}_{2,34}\text{O}_8$  (JCPDS nº 86-1650). A esseneite é a fase cristalina dominante até a 1000 °C, enquanto que acima desta temperatura a labradorite torna-se a fase principal, com base na comparação da altura relativa dos picos principais das três fases.

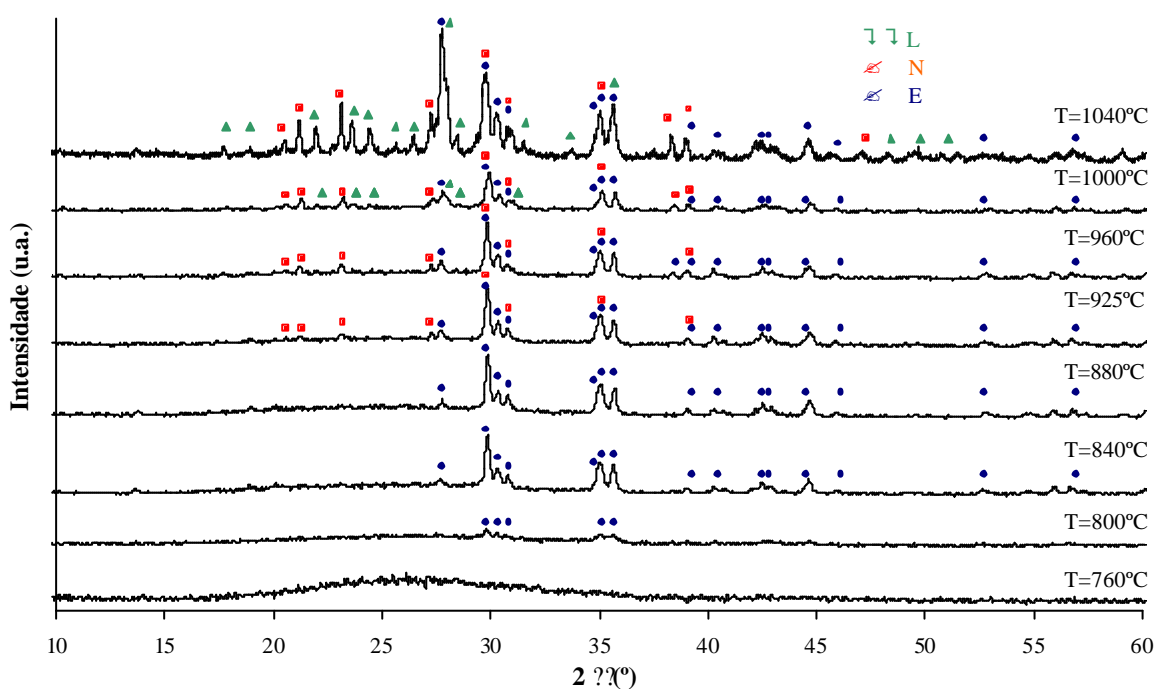


Figura 4.2 – Difractogramas com indicação das fases cristalinas desenvolvidas no vidro 80C-10Na-10Ca, aquecido a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até a temperatura indicada em cada traço e com um patamar de 120 minutos a essa temperatura. E – esseneite, N – nefelina e L – labradorite.

Para a composição com maior quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  (80C-15Na-5Ca), os resultados de DRX mostram a formação de duas fases cristalinas (figura 4.3), identificadas como augite –  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$  (JCPDS nº 24-203) e nefelina (JCPDS nº 83-2372). A precipitação da fase cristalina augite ocorre à mesma temperatura da fase esseneite da composição 80C-10Na-10Ca.

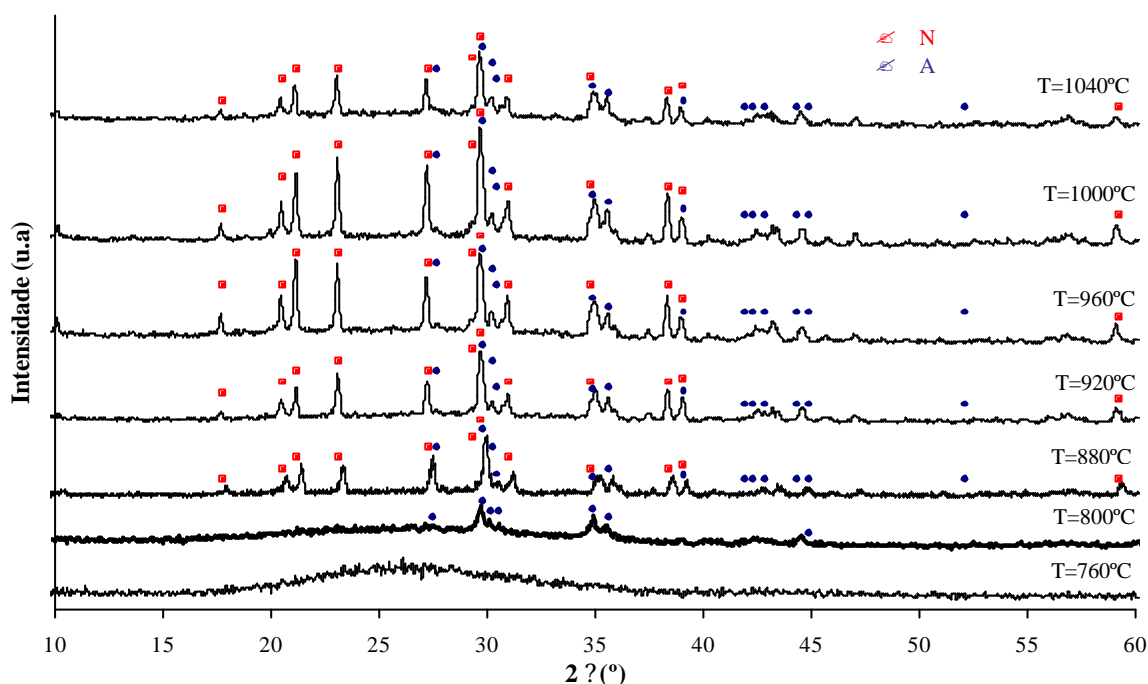


Figura 4.3 – Difractogramas com indicação das fases cristalinas desenvolvidas no vidro 80C-15Na-5Ca, aquecido a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até a temperatura indicada em cada traço e com um patamar de 120 minutos a esta temperatura. A – augite e N – nefelina.

A identificação da esseneite e da augite nas respectivas amostras não está completamente confirmada, uma vez que a relação de intensidades dos picos nos difractogramas das amostras não corresponde à indicada para essas fases nas respectivas fichas JCPDS.

As fases esseneite e augite pertencem ao grupo das piroxenas. A composição química das piroxenas pode ser expressa pela fórmula geral  $\text{XYZ}_2\text{O}_6$ , em que X pode representar  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Li}^+$ ; Y representa  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , e  $\text{Ti}^{4+}$ ; Z representa  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  [Klein 77].

Tendo em atenção a vasta variedade de substituições iónicas que podem ocorrer nos membros do grupo das piroxenas, em conjunto com a diversidade de elementos presentes nas amostras e a quantidade de ferro relativamente elevada, pode proporcionar-se a formação de qualquer solução sólida entre diopsido ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), esseneite ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ) e augite  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$  [Karamov 99, Romero01].



Na tabela 4.4 apresentam-se as características do sistema cristalino das fases referidas anteriormente, onde se mostra a similaridade entre as diferentes fases.

Tabela 4.4 – Parâmetros de rede de três fases do grupo das piroxenas (diopsido, esseneite e augite respectivamente JCPDS nº11– 654, 40 – 496 ,24 – 203).

Fase Cristalina	Sistema Cristalino	Dimensões dos parâmetros de rede (Å)		
		a	b	c
Diopsido	Monoclínico	9,761	8,926	5,256
Esseneite	Monoclínico	9,790	8,822	5,370
Augite	Monoclínico	9,755	8,928	5,204

A identificação das três fases tornou-se ainda mais difícil pelo facto de as riscas principais corresponderem aos mesmos  $2\theta$  (esquematicamente na figura 4.4).

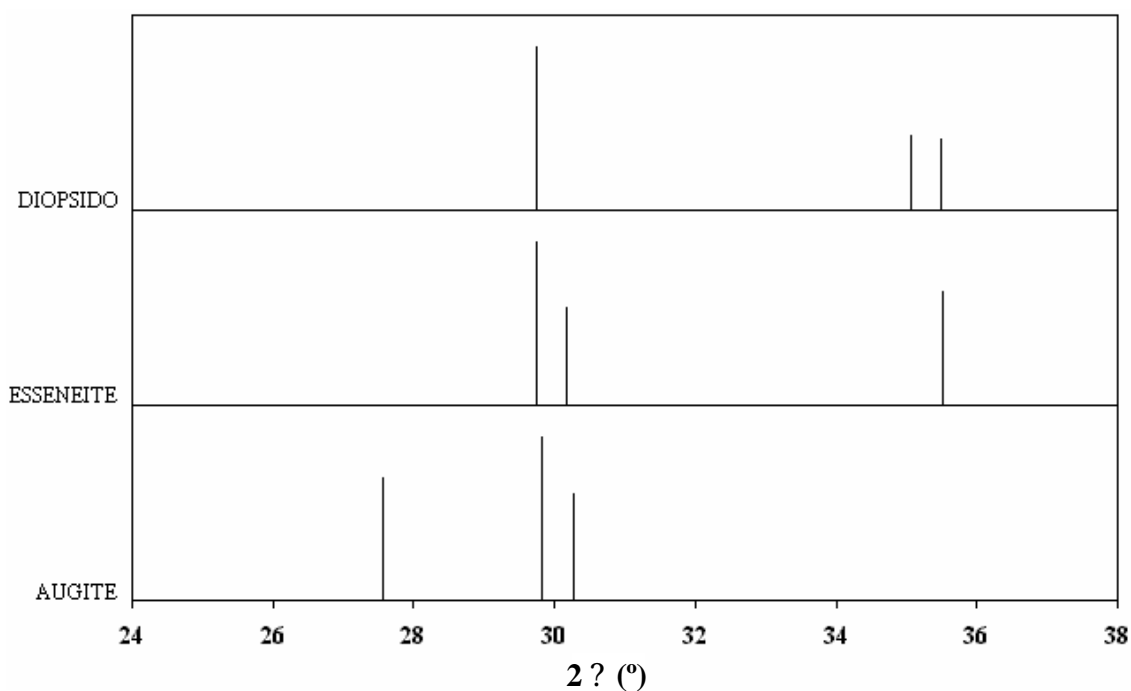


Figura 4.4 – Representação esquemática das três principais riscas das fases cristalinas: diopsido, esseneite e augite.

Os resultados de DRX às amostras de composição com maior quantidade de CaO (80C-5Na-15Ca) mostram a formação de duas fases cristalinas (figura 4.5), identificadas como aluminosilicato de cálcio –  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (JCPDS nº 5-528) e labradorite (JCPDS nº 86-1650), ambas fases cristalinas ricas em Ca. Esta última também foi encontrada às temperaturas mais elevadas (1000 e 1040 °C) nas amostras ceramizadas a partir da composição 80C-10Na-10Ca.

A análise dos resultados de DRX revela que as fases do grupo das piroxenas presentes nas amostras ceramizadas a partir das composições 80C-15Na-5Ca e 80C-10Na-10Ca precipitam a baixas temperaturas (800 °C). As soluções sólidas das piroxenas formadas são estáveis, e persistem até aos tratamentos térmicos de mais alta temperatura. Quanto à cristalização das fases ricas em cálcio formam-se a mais altas temperaturas, e pertencem ao grupo das plagioclases.

A cristalização das piroxenas com alumínio está associada a uma energia de activação baixa (cerca 6 Kcal/mol) quando comparada com a da cristalização das plagioclases (cerca 8-13 kcal/mol) o que pode explicar o favorecimento da formação das piroxenas a temperaturas mais baixas que as plagioclases (Klater 02).

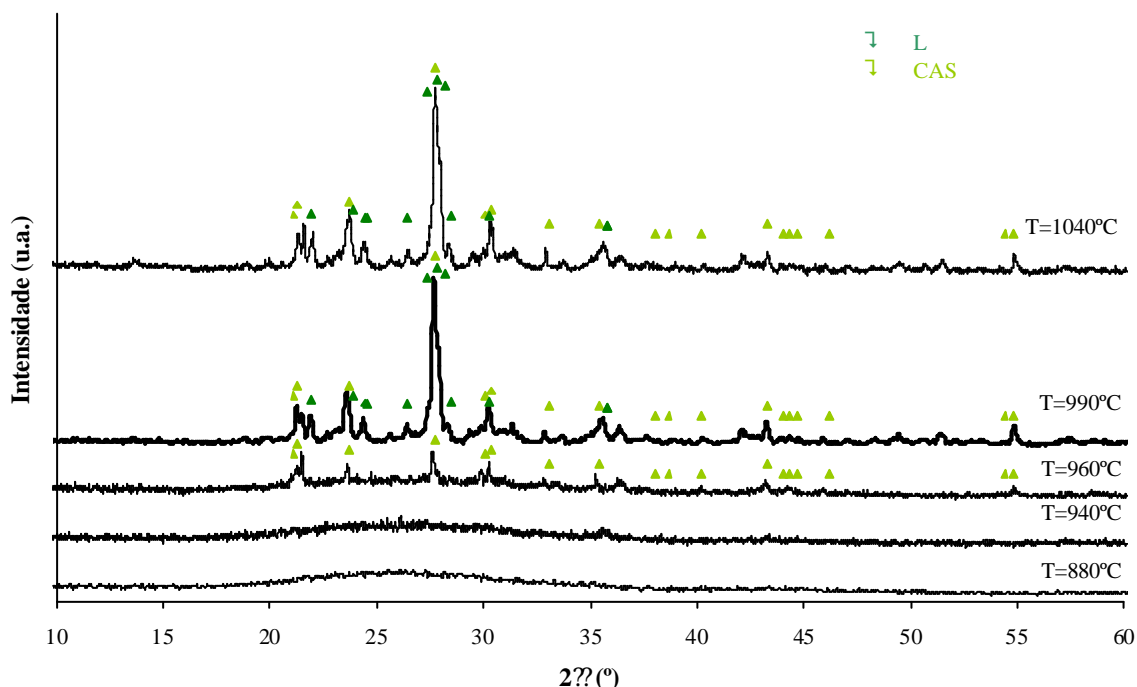


Figura 4.5 – Diffractogramas com indicação das fases cristalinas desenvolvidas no vidro 80C-5Na-15Ca aquecido a  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até a temperatura indicada em cada traço e com um patamar de 120 minutos a esta temperatura. L – labradorite e CAS – aluminosilicato de cálcio.

**Microestrutura**

O vidro 80C-10Na-10Ca quando tratado termicamente na gama 800-1000 °C durante 2h apresenta uma microestrutura fina e homogénea (figura 4. 6 (a) e (b)).

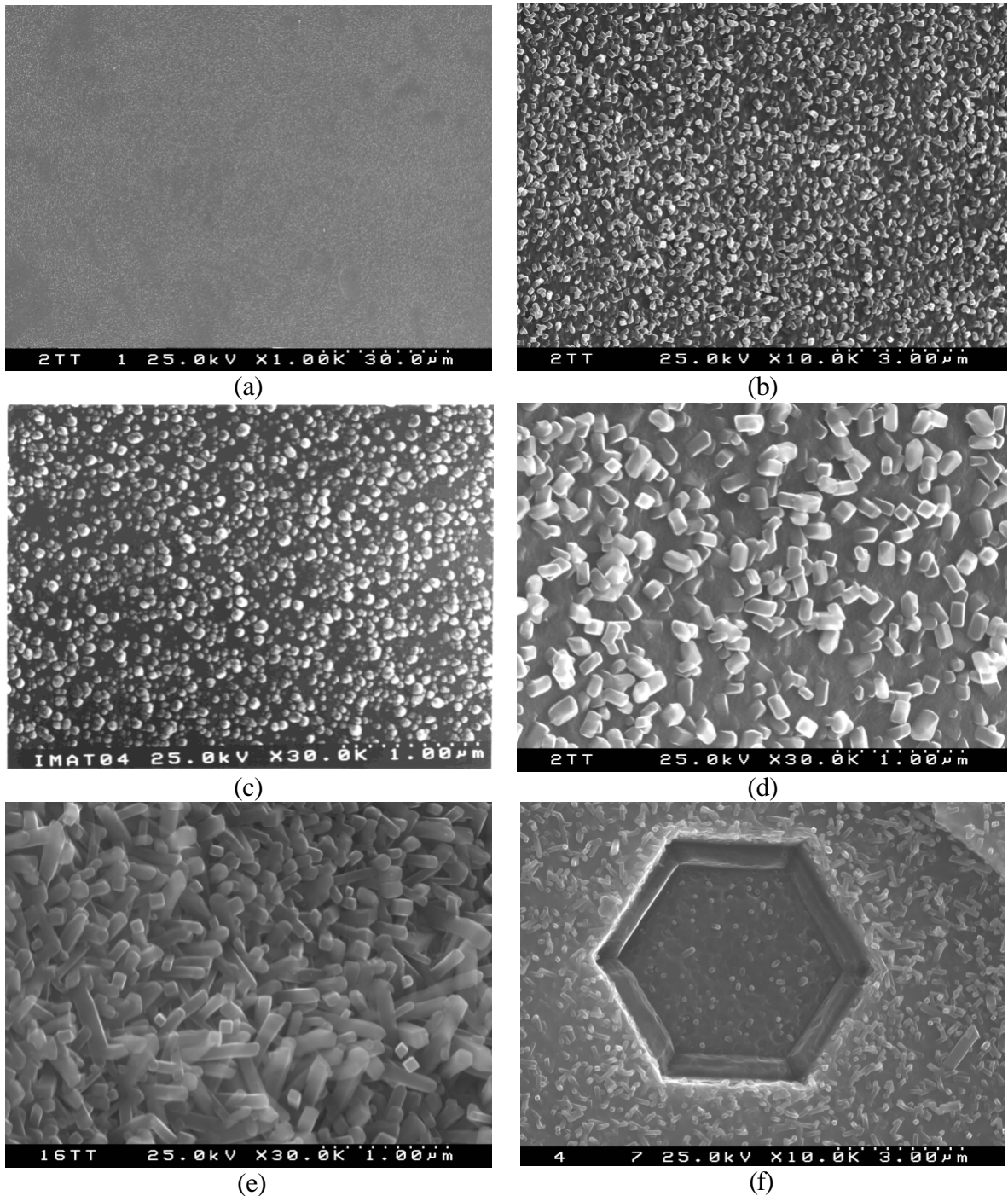


Figura 4.6 – Micrografias das amostras tratadas termicamente a partir do vidro-base 80C-10Na-10Ca durante 120 minutos às seguintes temperaturas: (a) e (b) 925 °C, (c) 800 °C, (d) 925 °C, (e) 1000 °C, (f) 1040 °C.

Apesar da fase nefelina ser identificada por DRX à temperatura de 925 °C, a presença dos cristais hexagonais de nefelina só foi detectada a 1040 °C, chegando a apresentar tamanhos de 6  $\mu$ m.

No caso dos cristais da solução sólida do grupo das piroxenas foi possível seguir a evolução do tamanho dos cristais com a temperatura (figura 4.6 (c)-(f)), começando por apresentar um tamanho da ordem, de 50nm a 800 °C e atingindo os 400nm a 1040 °C. Os cristais arredondados tornam-se cúbicos e acabam por alongar podendo mesmo considerar-se paralelepípedos.

Por MEV-EDS não foi possível detectar variações de composição ao longo desta evolução na forma (tamanho) dos cristais, admitindo-se assim que se trata da mesma fase cristalina. Deve ter-se em conta que as pequenas dimensões e a densidade elevada de cristais não permite uma análise química semi-quantitativa precisa, pois o volume de interação do feixe electrónico é de aproximadamente 1  $\mu$ m.

O vidro 80C-15Na-5Ca, tratado entre 800 e 1000 °C, apresenta também uma microestrutura fina mas não uniforme, uma vez que nas amostras a fase do grupo das piroxenas precipita na forma de cristais cúbicos de tamanho fino e como cristais grandes parecidos com penas ou agulhas entrelaçadas (*skeletons*) (figura 4.7 (e)), mencionados como hábito característico das piroxenas [Morsi 01].

Estas diferenças de tamanhos podem levar a tensões que justifiquem o aparecimento de microporos e fissuras (figura 4.7 (f)).

O tipo de microestrutura desenvolvida num vidro cerâmico depende da homogeneidade do vidro base. A obtenção de dois tipos de hábitos para os cristais da fase do grupo das piroxenas pode dever-se a heterogeneidades químicas no vidro original, a diferenças de densidade ou a diferente tamanho dos centros de nucleação [Shelestak 78, Drummond 99].

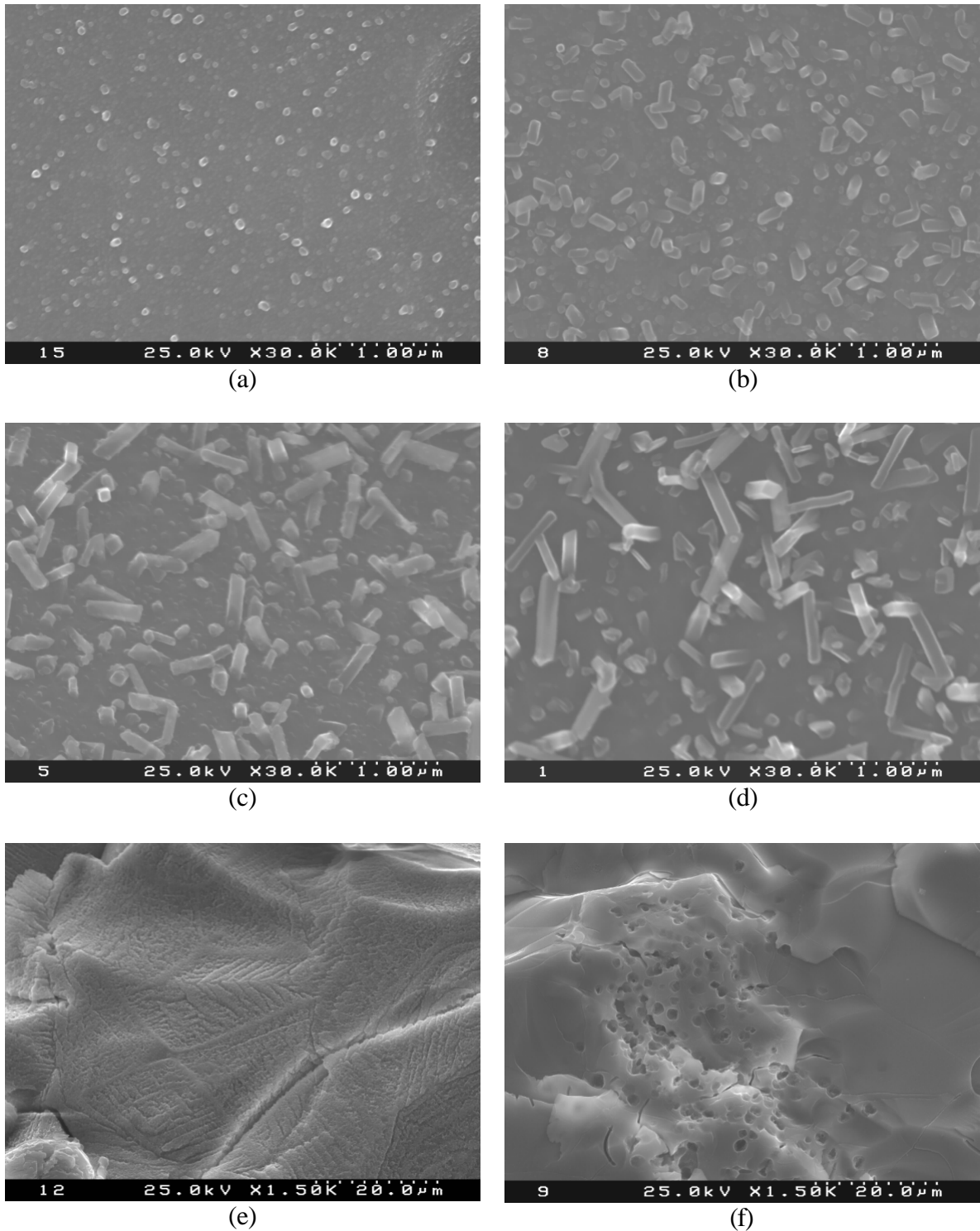


Figura 4.7 – Micrografias das amostras tratadas termicamente a partir do vidro-base 80C-15Na-5Ca durante 120 minutos às seguintes temperaturas: (a) 800 °C, (b) 880 °C, (c) 960 °C, (d) 1000 °C, (e) 840 °C e (f) 880 °C.

As amostras ceramizadas a partir do vidro 80C-5Na-15Ca são heterogêneas. Ao lado de zonas com uma microestrutura fina onde podem observar-se alguns cristais hexagonais de aluminosilicato de cálcio e os "paralelepípedos" (em forma de prancha) de labradorite (figura 4.8 (a)-(d)) dispersos na matriz vítrea, aparecem outras zonas de textura bastante grosseira (figura 4.8 (e)).

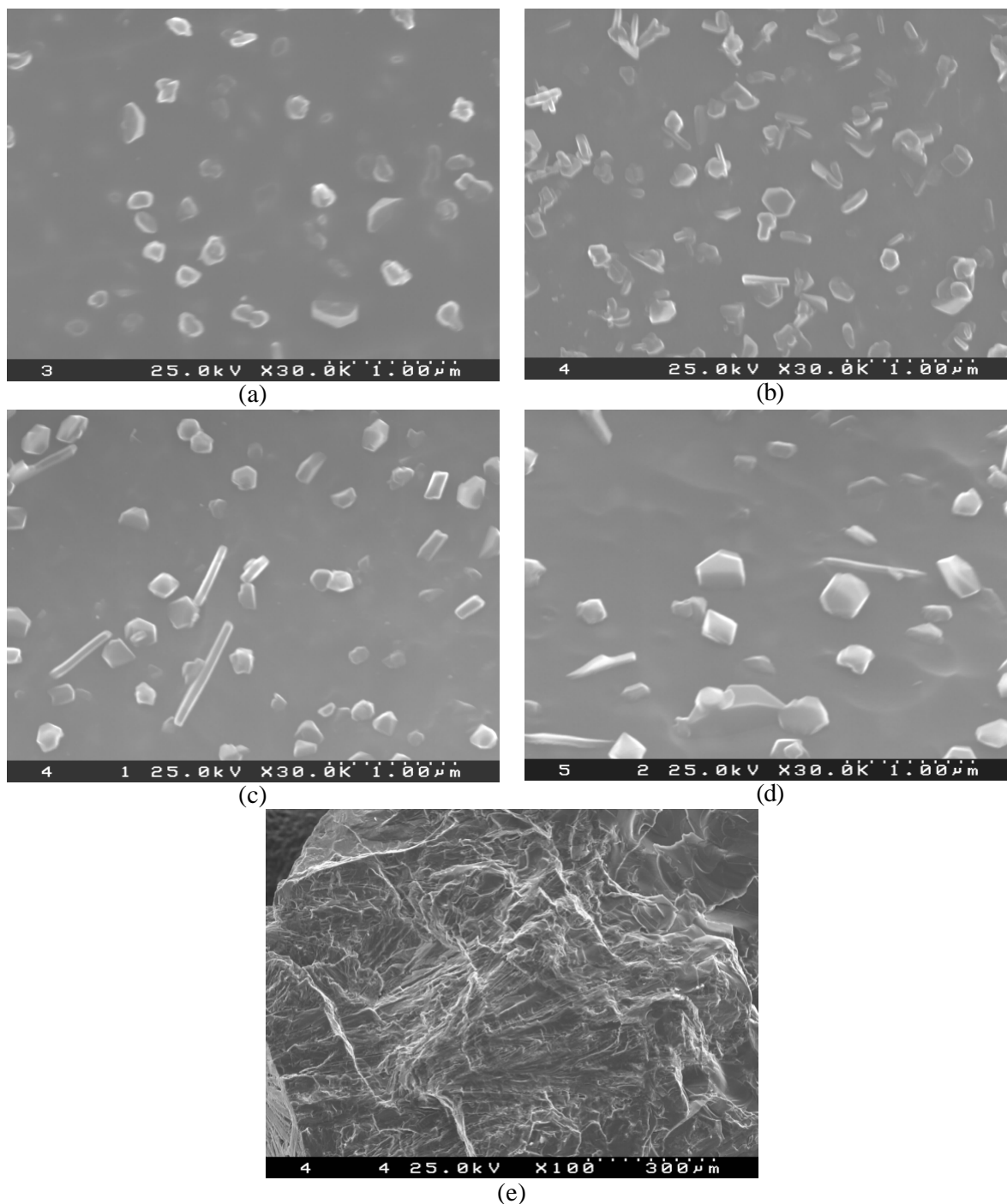


Figura 4.8 – Micrografias das amostras tratadas termicamente a partir do vidro-base 80C-5Na-15Ca durante 120 minutos às seguintes temperaturas: (a) 940 °C, (b) 960 °C, (c) 990 °C, (d) 1040 °C e (e) 990 °C.

A observação visual e microscópica das amostras ceramizadas a partir da série 80C mostrou que a sua cristalização é em volume. A presença de diferentes óxidos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , nestes vidros (tabela 3.1) devem actuar como agentes nucleantes como já foi referido para outros vidros obtidos a partir de resíduos inorgânicos [Gorokhovskiy 02]. Em particular, a percentagem de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente na série 80C, deve afectar a cristalização destes vidros, facto também já constatado para um estudo com o mesmo tipo de resíduos [Barbieri 01].

O papel do óxido de ferro na nucleação é atribuído à formação de agregados de cations de  $\text{Fe}^{3+}$  que podem enriquecer uma das fases líquidas que surgem por imiscibilidade líquida no fundido ou à formação de uma fase nucleante (magnetite -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bem dispersa no vidro após aquecimento. No caso de precipitar a magnetite esta pode persistir ou ser reabsorvida por outras espécies capazes de ocasionar, por exemplo, uma solução sólida do grupo das piroxenas, dependendo da composição [Höland 02, El-Shennawi 99]. Nesta série de vidros, em particular 80C-10Na-10Ca e 80C-15Na-5Ca em que se formam soluções sólidas do grupo das piroxenas, não se verificou a formação de nenhuma fase cristalina nucleante a baixa temperatura (760 °C), pelas técnicas utilizadas.

Na tabela 4.5 estão sinteticamente apresentados os resultados mais relevantes de DRX e MEV dos ceramizados dos vidros base da série 80C com as observações consideradas pertinentes.

Todas as amostras ceramizadas a partir dos vidros 80C-15Na-5Ca e 80C-5Na-15Ca apresentaram microestruturas heterogéneas o que pode provocar uma anisotropia nas suas propriedades físicas e químicas. Pelo contrário, as amostras ceramizadas a partir do vidro 80C-10Na-10Ca apresentaram um microestrutura muito homogénea e bastante fina.

Após a fusão todas as composições com 80% em peso de cinzas calcinadas apresentaram cor preta brilhante. Após ceramização exibem um aspecto raiado idêntico ao de materiais naturais, como o mármore, nas cores verde, amarelo e preto acinzentado dependendo da composição e do tratamento térmico.

Tabela 4.5 – Resumo dos resultados de DRX e MEV para os ceramizados dos vidros base da série 80C.

Tratamento Térmico		Resultados			
Vidro base	Tp(°C), 120 min	Cristalização	Fases Cristalinas	Microestrutura	
80C10Na10Ca	760	-	amorfo	-	-
80C10Na10Ca	800	volume	(D/Au/Ess)	crístais de forma arredondada	homogénea e fina
80C10Na10Ca	840	volume	(D/Au/Ess)	crístais cúbicos	homogénea e fina
80C10Na10Ca	880 (T <sub>c</sub> )	volume	(D/Au/Ess)	crístais cúbicos	homogénea e fina
80C10Na10Ca	925 (T <sub>c</sub> )	volume	N+ (*)	crístais cúbicos	homogénea e fina
80C10Na10Ca	960	volume	N+ (*)	crístais cúbicos e/ou paralelepípedos	homogénea e fina
80C10Na10Ca	1000	volume	N+ (*)+L	crístais cúbicos e/ou paralelepípedos	homogénea e fina
80C10Na10Ca	1040	volume	N+ (*)+L	crístais cúbicos e/ou paralelepípedos+ hexagonais	homogénea e grosseira
80C10Na10Ca	760	-	amorfo	-	-
80C15Na5Ca	800	volume	(*)	crístais de forma arredondada	heterogénea
80C15Na5Ca	840	volume	N+ (*)	crístais "cúbicos" + <i>skeletons</i>	heterogénea
80C15Na5Ca	880(T <sub>c</sub> )	volume	N+ (*)	crístais "cúbicos" + <i>skeletons</i>	heterogénea
80C15Na5Ca	920	volume	N+ (*)	crístais "cúbicos" + <i>skeletons</i>	heterogénea
80C15Na5Ca	960	volume	N+ (*)	crístais "cúbicos" e/ou "paralelepípedos" + <i>skeletons</i>	heterogénea
80C15Na5Ca	1000	volume	N+ (*)	crístais "cúbicos" e/ou "paralelepípedos" + <i>skeletons</i>	heterogénea
80C15Na5Ca	1040	volume	N+ (*)	crístais "cúbicos" e/ou "paralelepípedos" + <i>skeletons</i>	heterogénea
80C5Na15Ca	800	-	amorfo	núcleos de forma arredondada	-
80C5Na15Ca	840	-	amorfo	núcleos de forma arredondada	-
80C5Na15Ca	880	-	amorfo	núcleos "hexagonais"	-
80C5Na15Ca	940	-	amorfo	núcleos "hexagonais"	-
80C5Na15Ca	960	volume	CAS+L	crístais "hexagonais"	heterogénea
80C5Na15Ca	990 (T <sub>c</sub> )	volume	CAS+L	crístais "hexagonais"+ "paralelepípedos"	heterogénea
80C5Na15Ca	1040	volume	CAS+L	crístais "hexagonais"+ "paralelepípedos"	heterogénea

Notas: Nas fases cristalinas (D/Au/Ess) e \* significam que uma das fases diopsido, augite ou esseneite pode estar presente ou seja uma solução sólida do grupo das piroxenas, N – nefelina, CAS – aluminossilicato de cálcio e L – labradorite. A indicação " " na forma dos crístais quer dizer que a mesma não é perfeita.



## 4.2.2. Composições 70C e 60C

### Fases Cristalinas

Os traços de ATD das composições 60C e 70C na figura 4.9 apresentam os efeitos exotérmicos definidos de uma forma expandida, sugerindo que o processo de cristalização deve ser estudado num intervalo de temperaturas vasto.

Com a diminuição do conteúdo relativo de Na<sub>2</sub>O na composição dos vidros, a posição dos picos exotérmicos é desviada para temperaturas superiores, tal como observado nos vidros com 80% de cinzas calcinadas.

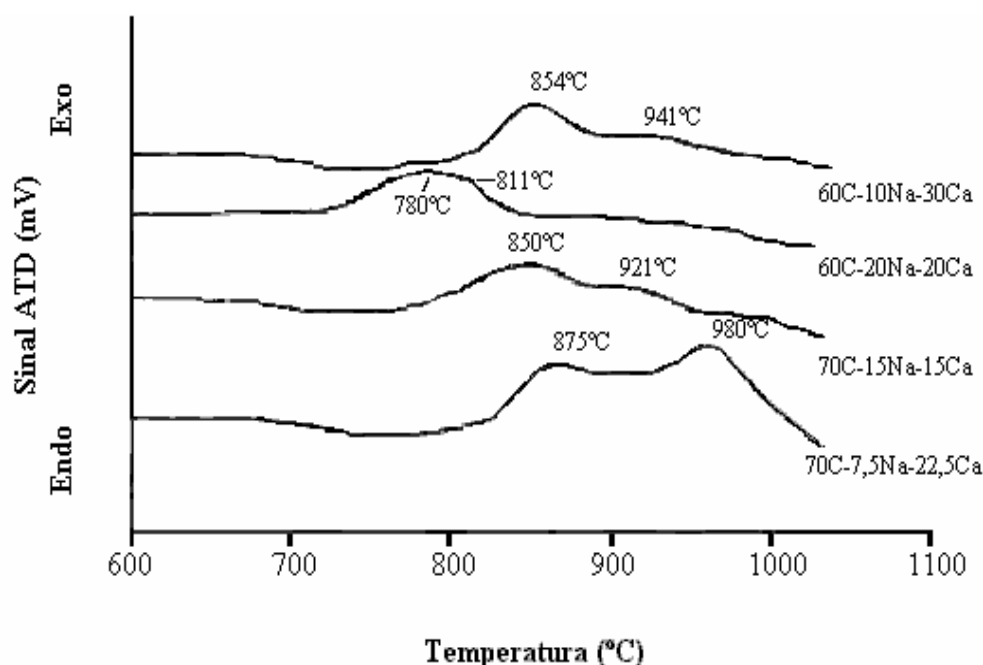


Figura 4.9 – Traços de ATD para as diferentes composições 60 C e 70C.

Pode observar-se na figura 4.9 que os traços de ATD dos vidros 70C-15Na-15Ca e 60C-10Na-30Ca são similares, quanto à forma e posição dos picos exotérmicos, o que sugere a formação de fases idênticas. Os difractogramas de raios-X das amostras obtidas a partir desses vidros tratados termicamente a 950 °C durante 120 minutos, mostram a formação das mesmas duas fases, a nefelina – Na<sub>6,65</sub>Al<sub>6,24</sub>Si<sub>9,76</sub>O<sub>32</sub> (JCPDS nº 83-2372) e a *gehlenite* – Ca<sub>2</sub>(Al(AlSi)O<sub>7</sub>) (JCPDS nº 73-2041) (figura 4.10).

Estas duas fases são identificadas em todas as amostras das composições 60C e 70C, tratadas no intervalo de temperaturas 800-1050 °C.

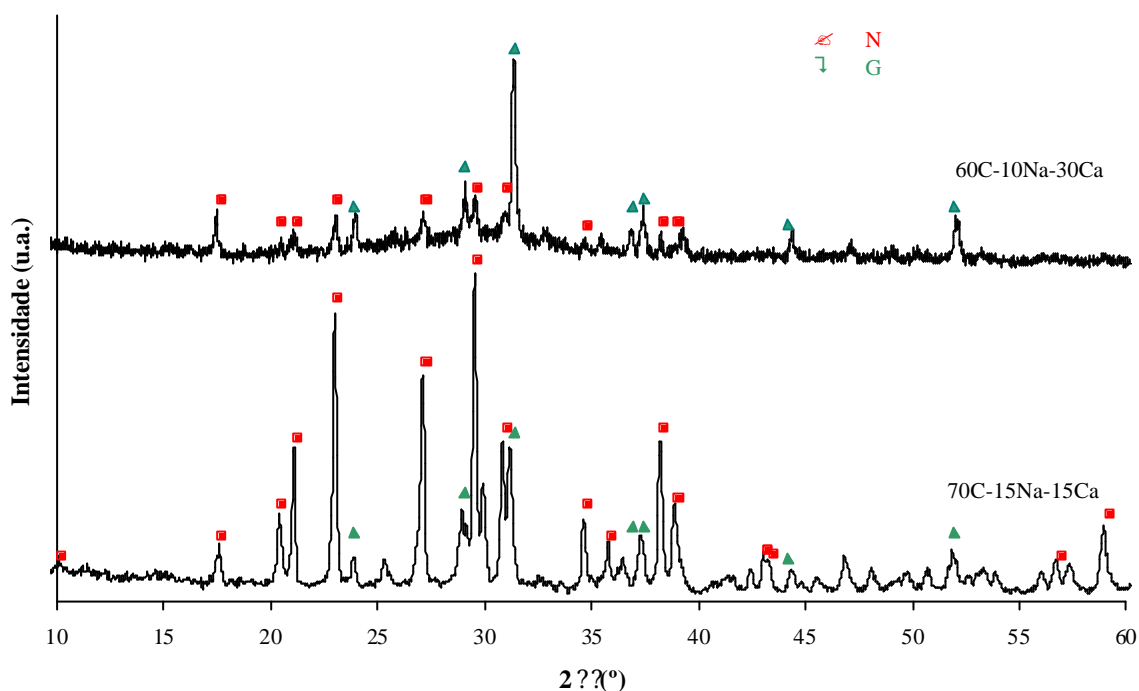


Figura 4.10- Difractogramas de raios-X das amostras dos vidros 70C-15Na-15Ca e 60C-10Na-30Ca tratados a 950 °C durante 120 minutos. N- nefelina e G-*gehlenite*.

Na tabela 4.6 apresenta-se um sumário das fases cristalinas desenvolvidas após vários tratamentos térmicos a vidros de composição 60C e 70C, identificadas por DRX. O conteúdo relativo das fases cristalinas nas amostras é simbolicamente indicado na tabela por (+++) quando a fase referida é maioritária ou por (+) quando é minoritária; quando não há referência significa que as fases estão presentes aproximadamente na mesma proporção. Esta relação de grandeza foi avaliada por comparação da altura do pico principal de cada uma das fases no difractograma.

Nas amostras obtidas por tratamento térmico do vidro base 70C-15Na-15Ca precipita outra fase cristalina, em conjunto com a nefelina, uma solução sólida do grupo das piroxenas que apareceu a 800 °C e é minoritária a todas as temperaturas estudadas (figura 4.11).

Na tabela 4.6 indica-se ainda que no caso das amostras resultantes do vidro base 60C-20Na-20Ca precipita um silicato sódico-cálcico em conjunto com a nefelina. A precipitação das duas fases cristalinas ocorre abaixo de 800 °C, o que pode justificar o desvio, no traço de ATD deste vidro, da banda exotérmica para temperaturas inferiores.

Tabela 4.6 – Fases cristalinas identificadas por DRX, desenvolvidas em alguns tratamentos térmicos dos vidros de composição 60C e 70C no intervalo 800-1050 °C.

Vidro base	Tratamentos Térmicos					
	800°C/2h	850°C/2h	900°C/2h	950°C/2h	1000°C/2h	1050°C/2h
60C-10Na-30Ca	-	-	-	G (+++) N (+)	-	G (+++) N (+)
60C-20Na-20Ca	-	N (+++) SiCaNa (+)	-	N (+++) G (+) SiCaNa (+)	-	N G SiCaNa (+)
70C-15Na-15Ca	N P <sub>ss</sub> (+)	N (+++) P <sub>ss</sub> (+)	N (+++) G (+) P <sub>ss</sub> (+)	N (+++) G (+) P <sub>ss</sub> (+)	N G P <sub>ss</sub> (+)	N G P <sub>ss</sub> (+)
70C-7,5Na-22,5Ca	-	N	N (+++) G (+)	N (+++) G (+) An (+)	-	N G An (+)

Notas: G – *gehlenite*, N – nefelina, SiCaNa – silicato sódico-cálcico, P – piroxena, ss – solução sólida, An – anortite; (+++) – maioritária, (+) – minoritária.

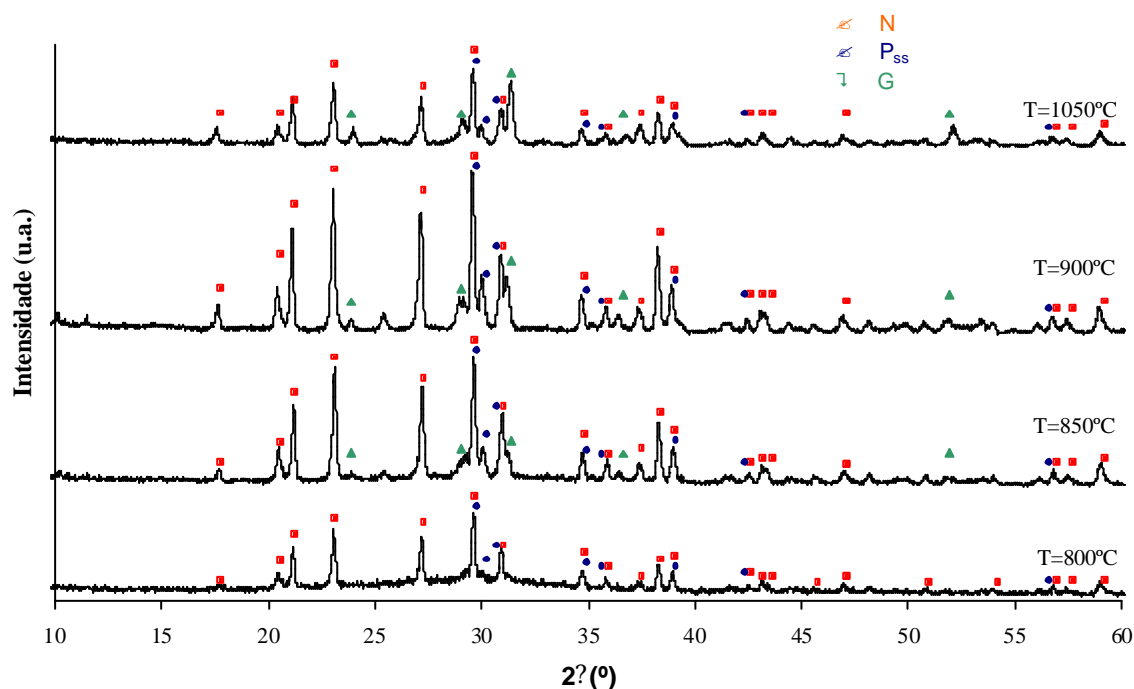


Figura 4.11 – Difractogramas com indicação das fases cristalinas desenvolvidas no vidro 70C-15Na-15Ca: aquecido a 5 °C.min<sup>-1</sup> até a temperatura indicada em cada traço e com um patamar de 120 minutos a esta temperatura. N – nefelina, P<sub>ss</sub> – piroxena solução sólida, G – *gehlenite*.

Com o aumento da temperatura a fase de silicato não acompanha a desenvolvimento da nefelina, e pode considerar-se minoritária em todas as temperaturas estudadas. A 900 °C, precipita a *gehlenite* que se vai tornando mais abundante com o aumento da temperatura. A 1050 °C a nefelina e a *gehlenite* estão presentes em igual proporção na amostra, por comparação da altura dos picos principais de cada uma das fases.

Nas amostras tratadas termicamente a partir do vidro 70C-7,5Na-22,5Ca precipita também a 950 °C a anortite, que se mantém como fase minoritária à temperatura mais elevada. O aparecimento desta fase deve corresponder ao desvio para temperaturas mais elevadas do segundo efeito exotérmico no respectivo registo de ATD.

### ***Microestrutura***

Quando observadas visualmente e ao microscópico as amostras obtidas por tratamento térmico dos vidros base 60-10Na-30Na, 70C-7,5Na-22,5Ca e 70C-15Na-15Ca, no intervalo 800–1050 °C, revelaram que a sua cristalização começa à superfície com algum crescimento para o interior (figura 4.12 (a) e (b)). Nas amostras ceramizadas a partir do vidro-base 70C-15Na-15Ca, a temperaturas superiores a 950 °C, os cristais acabam por se desenvolver em todo o seu volume.

Às temperaturas estudadas, a cristalização estende-se a todo o volume nas amostras tratadas a partir do vidro-base 60C-20Na-20Ca.

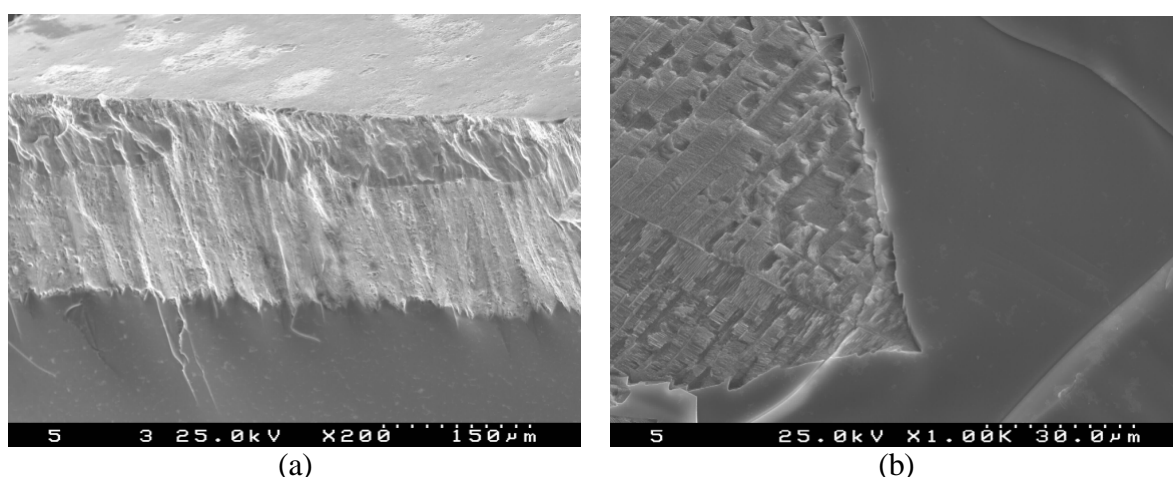


Figura 4.12 – Micrografias das amostras tratadas termicamente a partir do vidro-base 70C-15Na-15Ca durante 120 minutos às seguintes temperaturas: (a) 850 °C, (b) 900 °C.

No geral, a microestrutura apresenta uma morfologia fibrosa e não uniforme acompanhada de uma textura grosseira (figura 4.13 (a) e (b)). O tamanho dos cristais formados, mesmo a temperaturas baixas, não é fino (figura 4.13(c)).

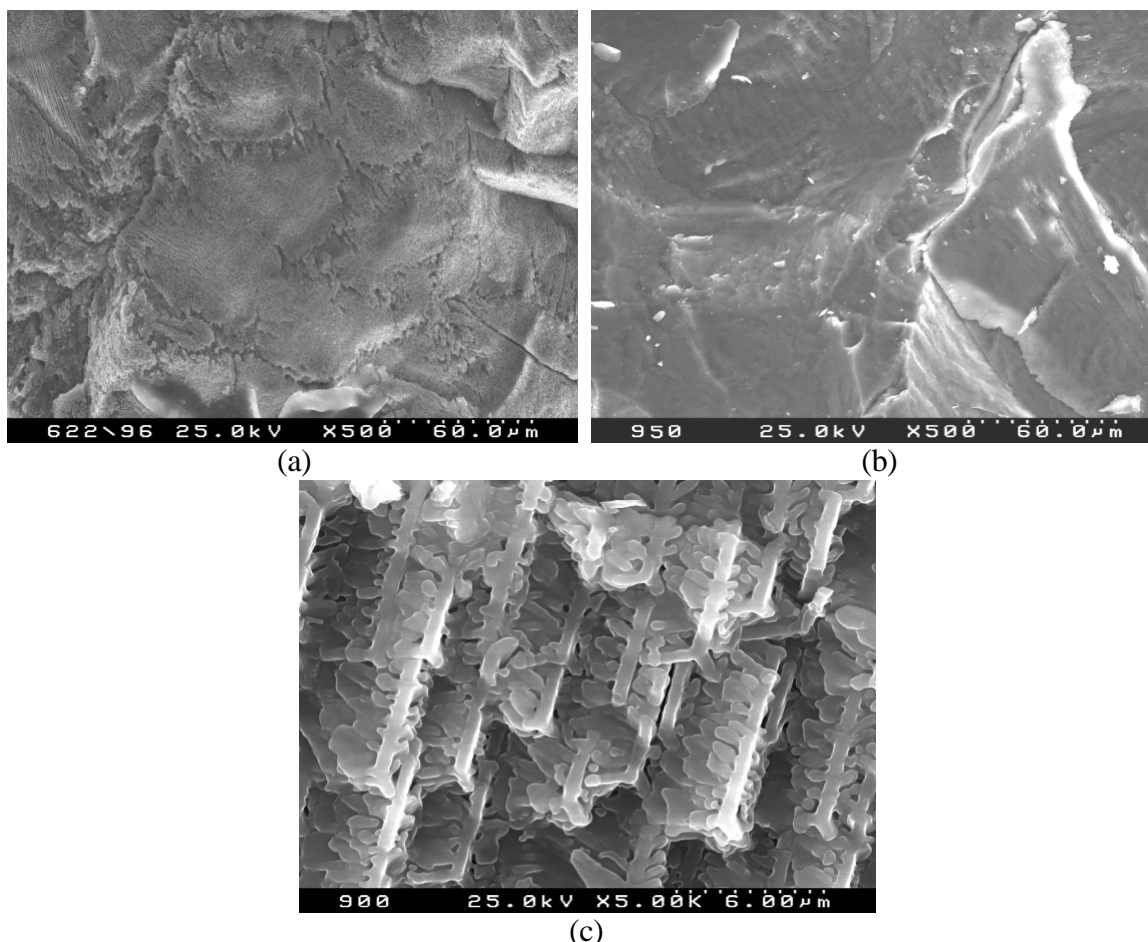


Figura 4.13 – Micrografias das amostras tratadas termicamente a partir do vidro-base 60C-20Na-20Ca durante 120 minutos a 950 °C (a); amostras tratadas termicamente a partir do vidro-base 70C-15Na-15Ca durante 120 minutos a 950 °C (b) e 900 °C (c).

Na tabela 4.7 estão sinteticamente apresentados os resultados mais relevantes de DRX e MEV dos ceramizados dos vidros base das séries 70C e 60C com as observações consideradas pertinentes.

No caso do vidro-base 70C-15Na-15Ca foram efectuados tratamentos com dois patamares, de nucleação e crescimento, em que a temperatura de nucleação utilizada foi a de transição vítrea e a temperatura de crescimento dos cristais a do primeiro pico exotérmico.

Tabela 4.7 - Resumo dos resultados de DRX e MEV para os ceramizados dos vidros base da série 70C e 60C.

Tratamento Térmico		Resultados		
Vidro base	Tp(°C), 120 min	Cristalização	Fases Cristalinas	Microestrutura
70C15Na15Ca	800	superficial	N+ P <sub>ss</sub>	fibrosa (radial)
70C15Na15Ca	850 (T <sub>c</sub> )	superficial	N+ P <sub>ss</sub>	fibrosa (entrelaçada)
70C15Na15Ca	660 (120min)+ 850	superficial	N+ P <sub>ss</sub>	fibrosa (entrelaçada)
70C15Na15Ca	660 (240min)+ 850	superficial	N+ P <sub>ss</sub>	fibrosa (entrelaçada)
70C15Na15Ca	875	superficial	N+ P <sub>ss</sub>	fibrosa (entrelaçada)
70C15Na15Ca	900	superficial	N+ P <sub>ss</sub> +G	fibrosa (entrelaçada)
70C15Na15Ca	920(T <sub>c</sub> )	superficial	N+ P <sub>ss</sub> +G	fibrosa (entrelaçada) com poros e fissuras
70C15Na15Ca	950	volume	N+ P <sub>ss</sub> +G	fibrosa (entrelaçada), grosseira com poros e fissuras
70C15Na15Ca	1000	volume	N+ P <sub>ss</sub> +G	fibrosa (entrelaçada), grosseira com poros e fissuras
70C15Na15Ca	1050	volume	N+ P <sub>ss</sub> +G	fibrosa (entrelaçada), grosseira com poros e fissuras
70C7,5Na22,5Ca	850	superficial	N	-
70C7,5Na22,5Ca	875(T <sub>c</sub> )	superficial	N+ G	-
70C7,5Na22,5Ca	920	superficial	N+ G	-
70C7,5Na22,5Ca	950	superficial	N+ G+An	-
70C7,5Na22,5Ca	980(T <sub>c</sub> )	superficial	N+ G+An	-
70C7,5Na22,5Ca	1050	superficial	N+ G+An	-
60C20Na20Ca	780 (T <sub>c</sub> )	volume	N+SiCaNa	fibrosa (entrelaçada), grosseira com poros e fissuras
60C20Na20Ca	810 (T <sub>c</sub> )	volume	N+SiCaNa	fibrosa (entrelaçada), grosseira com poros e fissuras
60C20Na20Ca	850	volume	N+SiCaNa	fibrosa (entrelaçada), grosseira com poros e fissuras
60C20Na20Ca	880	volume	N+SiCaNa+G	fibrosa (entrelaçada), grosseira com poros e fissuras
60C20Na20Ca	920	volume	N+SiCaNa+G	fibrosa (entrelaçada), grosseira com poros e fissuras
60C20Na20Ca	950	volume	N+SiCaNa+G	fibrosa (entrelaçada), grosseira com poros e fissuras
60C20Na20Ca	1050	volume	N+SiCaNa+G	fibrosa (entrelaçada), grosseira com poros e fissuras
60C10Na30Ca	850 (T <sub>c</sub> )	superficial	N+ G	-
60C10Na30Ca	920	superficial	N+ G	-
60C10Na30Ca	950(~T <sub>c</sub> )	superficial	N+ G	-
60C10Na30Ca	1050	superficial	N+ G	-

Notas: Nas fases cristalinas N-nefelina, P<sub>ss</sub>- solução sólida da grupo das piroxenas, G- *gehlenite*, An – anortite e SiCaNa- silicato de cálcio e sódio.

Os resultados indicaram que não foi possível desenvolver microestruturas finas e homogêneas através do processo convencional de tratamento térmico desta composição, sem adição de nucleantes. Para além da morfologia fibrosa e não uniforme as amostras ceramizadas a partir deste vidro apresentam macro e microporos e fissuras (figura 4.14 (a) e (b)).

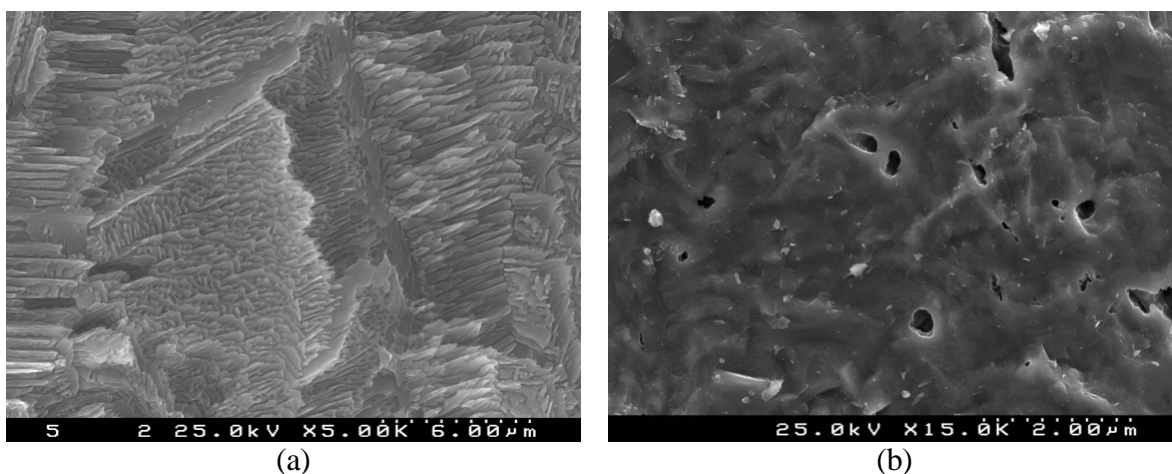


Figura 4.14 – Micrografias das amostras tratadas termicamente a partir do vidro-base 70C-15Na-15Ca (a) 660 °C/4h + 850 °C/2h (b) 920 °C sem ataque com 2% HF.

O principal problema associado à produção de vidros cerâmicos a partir deste sistema de óxidos reside na dificuldade de inicializar uma cristalização em volume [Cable 93].

Na ceramização de vidros a cristalização superficial é uma ocorrência indesejável mas, na maior parte dos vidros, inevitável. Para além dos factores de ordem termodinâmica que determinam o processo de cristalização, há ainda outros factores que podem condicionar o desenvolvimento dos materiais vitro-cerâmicos. Entre eles encontra-se por exemplo a natureza e as propriedades físicas das fases cristalinas em formação e a variação das características da matriz vítrea no seio da qual decorre a edificação dos cristais.

Na discussão que se segue é feito o exercício de previsão da viscosidade da matriz vítrea nas amostras das composições 60C e 70C, tendo em vista uma melhor compreensão da cristalização nessas amostras.

A viscosidade foi estimada segundo a equação de Vogel-Fulcher-Tamman (anexo B) na gama de temperaturas 800-1050 °C, e foram traçadas as curvas viscosidade-temperatura teóricas dos vidros das composições 60C e 70C, excluindo a contribuição dos óxidos de ferro e titânio (tabela 3.1). Verificou-se que a viscosidade diminui genericamente com o aumento da quantidade de alcalino (óxido sódio) nos vidros, figura 4.15.

Ao confrontar o comportamento das curvas com a análise precedente acerca da cristalização das amostras tratadas termicamente a partir destes vidros-base constata-se que os ceramizados que apresentam cristalização superficial correspondem aos vidros com viscosidades superiores na gama de temperaturas estudadas.

O aumento da viscosidade dificulta a mobilidade e difusão das espécies iónicas no vidro, o que pode tornar a cristalização nos vidros mais difícil. De facto os resultados experimentais indicaram que no vidro com viscosidade mais baixa, 60C-20Na-20Ca, a cristalização estendeu-se a todo o volume da amostra. No vidro 70C-15Na-15Ca, com viscosidade intermédia, a cristalização é superficial até 950 °C, mas acima desta temperatura ocorre para todo o volume de amostra. Finalmente nos vidros mais viscosos, 70C-7,5Na-22,5Ca e 60C-10Na-30Ca, a cristalização foi sempre superficial.

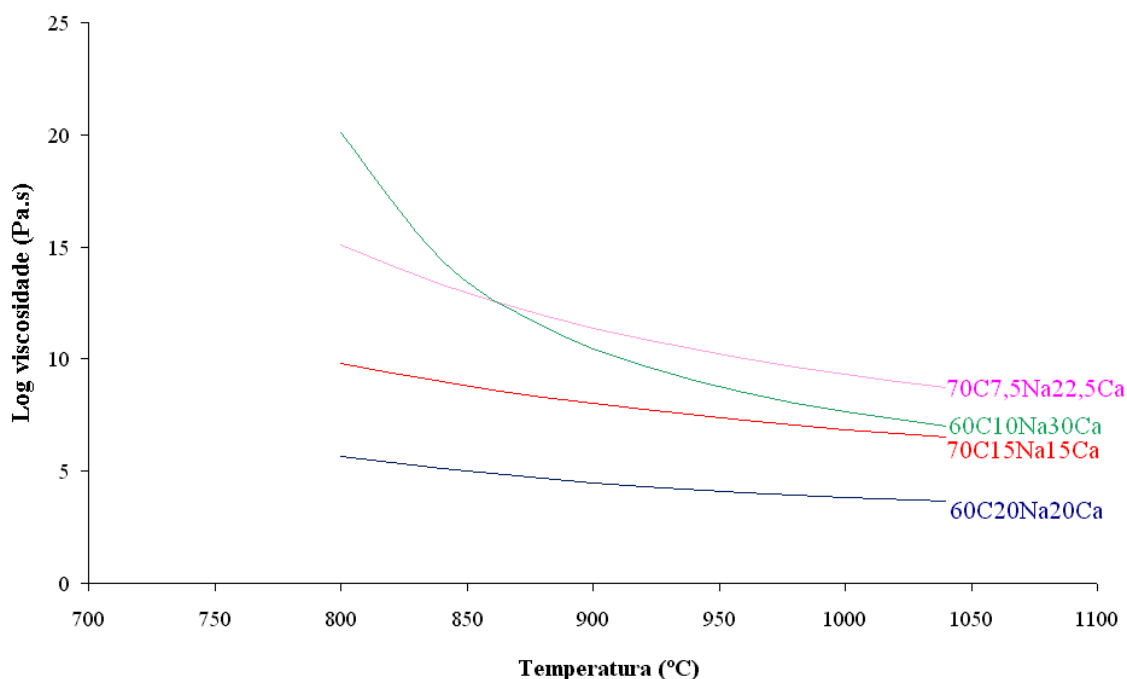


Figura 4.15 – Curvas de viscosidade – temperatura dos vidros com as razões ponderais Na<sub>2</sub>O/CaO 1/3 e 1/1 das séries de composição 60C e 70C.



Na discussão anterior não se teve em conta a presença do óxido de ferro, mas já foi referida a sua importância na cristalização na série de vidros 80C. Nos vidros que contêm ferro, este pode estar presente na forma  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ . O FeO é modificador típico enquanto que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é intermédio, e assim a razão  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  vai influenciar a curva de viscosidade [Karamanov 01].

O estado de oxidação destes vidros é um dos factores que afectam a nucleação e consequentemente o tamanho dos cristais. O estado de oxidação (razão  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ) depende da composição química, das condições de fusão (temperatura, atmosfera) e da presença de agentes oxidantes ou redutores na mistura. A razão  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  deve ser o mais baixa possível para que se possa obter uma microestrutura homogénea e fina [El-Shennawi 99, Beall 76, Karamanov 01].

Em alguns trabalhos obtiveram-se resultados que sustentam que a razão  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  em vidros de silicatos aumenta quando a quantidade total de óxido ferro no vidro aumenta [Romero 99]. Os resultados obtidos para a cristalização das diferentes séries de vidros (80C, 70C e 60C) justificam-se de certa forma, pela ideia anterior, embora não deva esquecer-se que o estado de oxidação é influenciado por vários parâmetros, e a determinação efectiva da razão  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  não deve ser desprezada [Romero 99].

Para obter uma cristalização em volume controlada a adição de agentes nucleantes aos vidros por exemplo,  $\text{TiO}_2$ , pareceu uma hipótese razoável. Apesar de presente nas cinzas, este agente nucleante não se revelou suficientemente eficaz para promover uma cristalização em volume, capaz de dar lugar a microestruturas finas e homogéneas nas composições 70C e 60C.

A titania ( $\text{TiO}_2$ ) pode não ser fundamental na nucleação de vidros oxidados, mas parece ser responsável pela formação de microestruturas finas em vidros reduzidos [Beall 76].

### **4.2.3. Efeito do TiO<sub>2</sub> na cristalização do vidro 70C-15Na-15Ca**

Para a maioria dos vidros cerâmicos comerciais, a nucleação heterogénea do vidro base é conseguida a partir do desenvolvimento de microimiscibilidade.

A TiO<sub>2</sub> quando usada em quantidades de 2-10% em peso é considerada um excelente agente nucleante na cristalização de vidros dos sistemas aluminossilicatos [McMillan 64]. A TiO<sub>2</sub> também tem sido um dos principais nucleantes utilizados nos vidros cerâmicos obtidos a partir de resíduos [Öveçoglu 98]

Este tipo de agente de nucleação heterogénea permite a formação das principais fases cristalinas, no seio da matriz vítrea por um processo de separação de fases, em que a fase dispersa, provavelmente mais rica em agente nucleante, é geralmente a base para o crescimento da fase cristalina maioritária do respectivo vidro cerâmico [Höland 02].

O processo de catálise da cristalização através da titania nos vidros é bastante complexo. A ideia de que o passo inicial consiste na precipitação de cristais de titania e que actuam como núcleos heterogéneos das outras fases, não é sempre válida.

O mais provável é que no início do processo ocorra a separação de uma fase líquida rica em titania, que se apresenta sob a forma de gotas submicrométricas e que se separa durante o arrefecimento do fundido. Estas gotas, apesar de não cristalizarem durante o arrefecimento do vidro, apresentam-se sob uma forma mais "ordenada" que a do vidro circundante. Esta fase é instável e cristaliza, provavelmente por nucleação homogénea, durante o tratamento térmico do vidro. As partículas cristalinas formadas, que são de dimensões coloidais e bastante dispersas, dão origem às principais fases cristalinas do vidro [McMillan 64].

Neste estudo os materiais fundidos com a adição de TiO<sub>2</sub>, continuam a ser amorfos (figura 4.16), tanto quanto a DRX pode detectar. Nestes vidros ocorre uma separação de fases, ilustrada na figura 4.17 (b), tendo gotas dispersas de dimensões menores que 50 nm. Pelo contrário o vidro sem adição de nucleante 70C-15Na-15Ca (V70) é homogéneo e não apresenta qualquer sinal de separação de fases (figura 4.17 (a)).

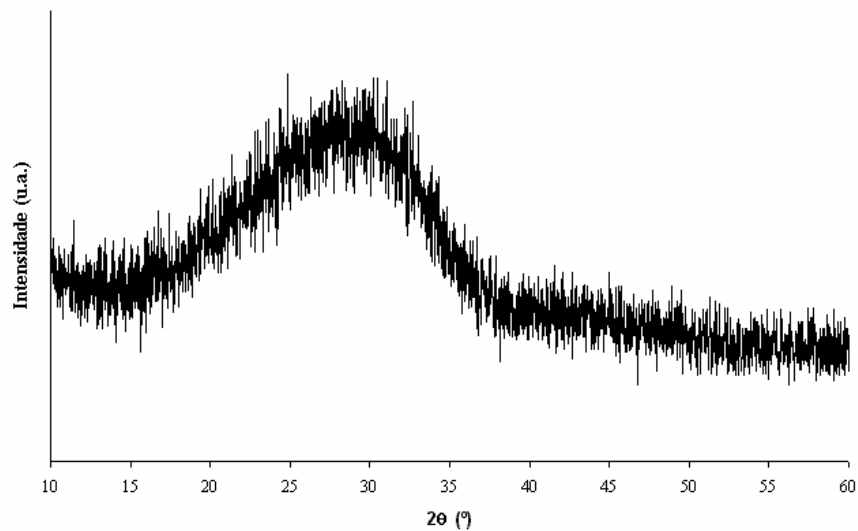


Figura 4.16 – Difractograma do vidro V70 –10Ti.

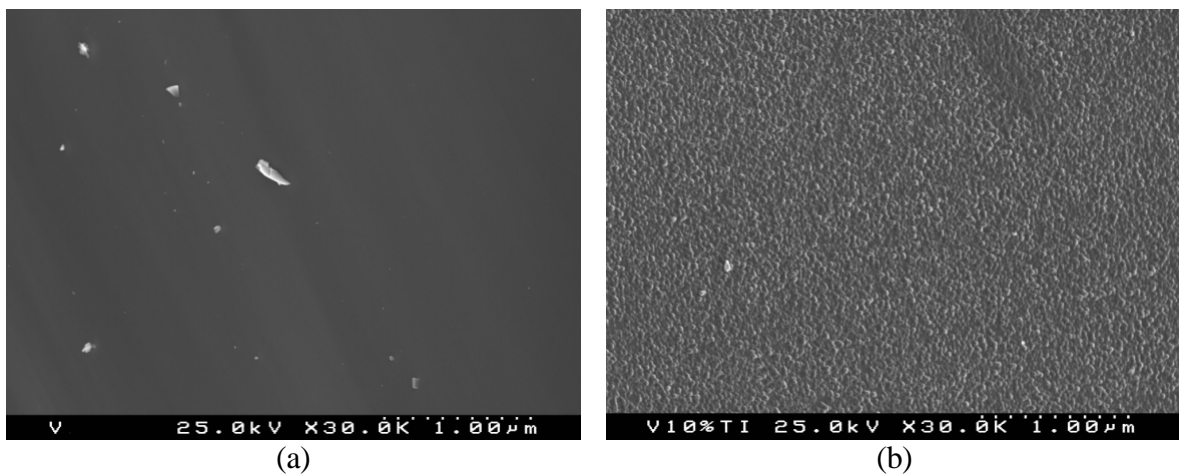


Figura 4.17 – Micrografias do vidro V70 (a) e V70-10Ti (b).

Os traços de ATD dos vidros aos quais se adicionou o nucleante  $\text{TiO}_2$  apresentam-se na figura 4.18. Observa-se que os efeitos exotérmicos largos se tornam mais apertados com o aumento da quantidade de  $\text{TiO}_2$  no vidro-base V70, sugerindo que pode estar a ser promovida uma cristalização em volume heterogénea.

Na ATD do vidro-base o primeiro efeito exotérmico está associado à formação de duas fases, a nefelina (maioritária) e uma solução sólida do grupo das piroxenas (minoritária) (tabela 4.6).

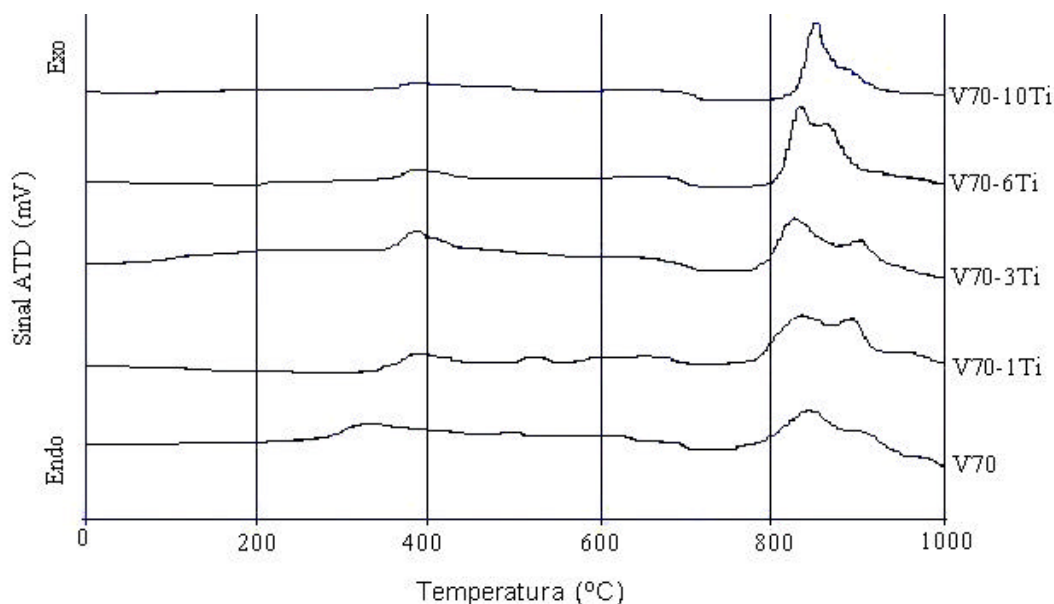


Figura 4.18 – Traços de ATD para os vidros V70 : sem adição e com adição em peso de 1,3,6 e 10% de  $\text{TiO}_2$ .

Com o aumento da quantidade de  $\text{TiO}_2$  diminui a largura desta banda e regista-se um desvio para temperaturas mais altas, o que pode indicar a formação de apenas uma das fases, provavelmente a nefelina, por ser a fase maioritária nesta composição. O desaparecimento do segundo efeito exotérmico, na composição com 10% de  $\text{TiO}_2$  pode sugerir que não está a precipitar a fase de mais alta temperatura a *gehlenite*.

Analisaram-se os difractogramas obtidos para as amostras contendo  $\text{TiO}_2$  quando tratadas termicamente a 1000 °C e obtiveram-se os resultados apresentados na figura 4.19.

Por comparação dos diferentes difractogramas verificou-se que o aumento da quantidade de nucleante  $\text{TiO}_2$  no vidro-base V70 favorece a formação da fase principal, a nefelina. Para as quantidades menores de  $\text{TiO}_2$ , 1 e 3%, precipitam do vidro-base após o tratamento térmico, as mesmas três fases cristalinas (nefelina, *gehlenite* e piroxena ss), enquanto que a solução sólida do grupo das piroxenas deixa de precipitar para a adição de 6% $\text{TiO}_2$  e para 10% a única fase a formar-se é a nefelina (figura 4.19). Estes resultados concordam com a interpretação efectuada para os traços de ATD dos vidros estudados.

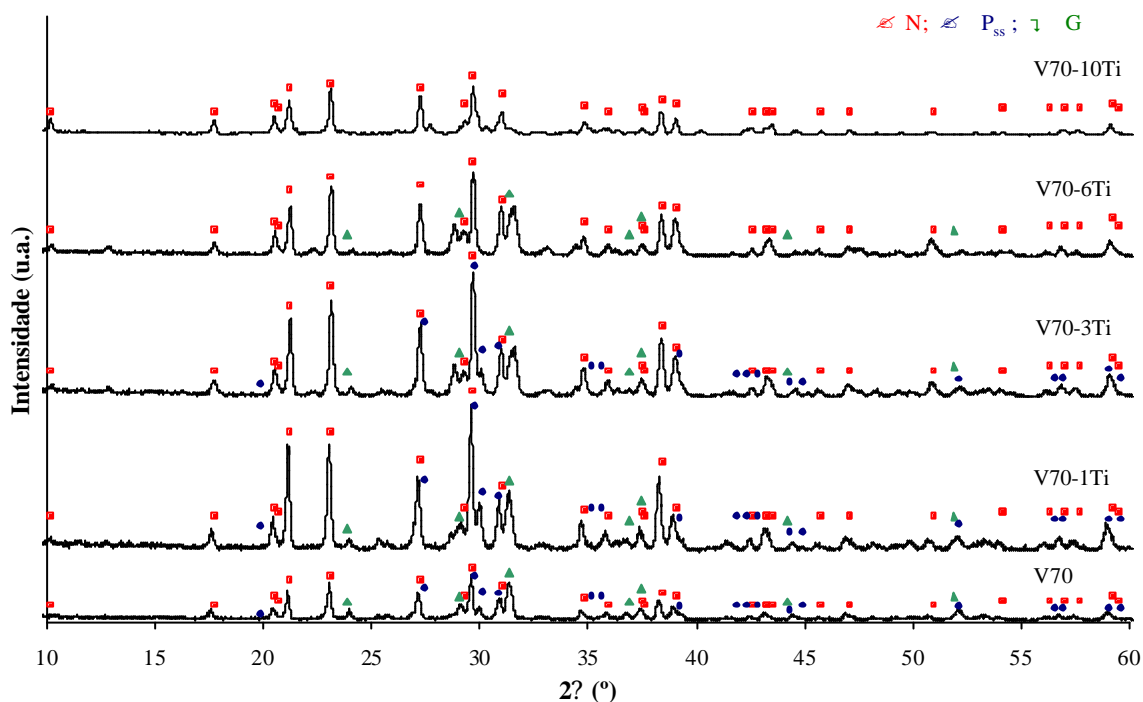


Figura 4.19 – Difractogramas representativos das amostras desvitrificadas a 1000 °C/120 minutos a partir dos seguintes vidros: V70, V70-1Ti, V70-3Ti, V70-6Ti, V70-10Ti. N – nefelina, P – piroxena, ss – solução sólida e G – *gehlenite*.

A observação microscópica das amostras tratadas termicamente a partir do vidro-base V70-10Ti revelou uma cristalização em volume. Estas amostras apresentam uma microestrutura de fundo bastante fina, que parece desenvolver-se a partir da dispersão de gotas micrométricas observada no vidro-base V70-10Ti. A análise das amostras por *EDS* não distingue as gotas da matriz vítrea, quanto à composição química, uma vez que o volume de interação do feixe electrónico é superior ao volume de uma gota.

Os resultados de DRX das amostras ceramizadas a partir do vidro base V70-10Ti estão representados na figura 4.20. A amostra tratada termicamente a 800 °C indica que esta é amorfa, o que sugere que as gotas não são formações cristalinas, nem da fase de nefelina, única detectada, nem de uma fase rica em titânio, tanto quanto é possível detectar por DRX. A formação de uma fase cristalina rica em titânio é observada em alguns vidros cerâmicos em que se usa  $\text{TiO}_2$  como agente nucleante [Öveçoglu 97, Drummond 99], mas nas amostras em estudo não se registou a sua formação mesmo para a percentagem mais elevada de 10%.

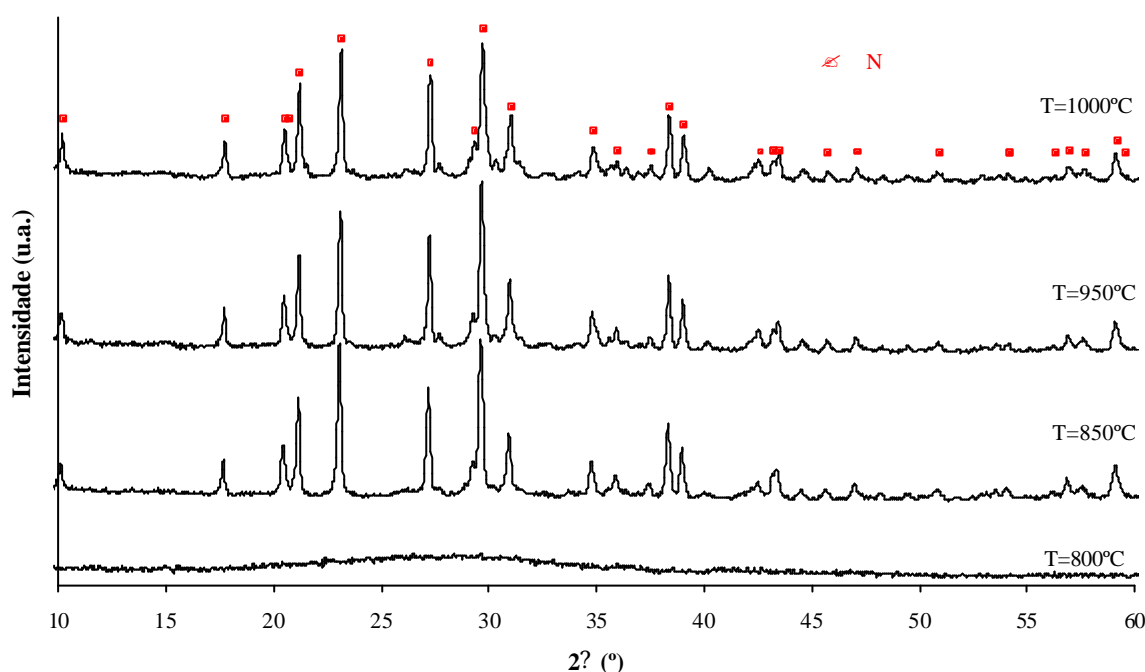


Figura 4.20 – Difractogramas com indicação das fases cristalinas desenvolvidas no vidro V70-10Ti: aquecido a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até a temperatura indicada em cada traço e com um patamar de 120 minutos a esta temperatura. N – nefelina.

Na seqüência de micrografias obtidas por MEV apresentada nas figuras 4.21 e 4.22 pode observar-se o rearranjo desenvolvido na microestrutura por efeito da temperatura, até obter os cristais hexagonais característicos da fase de nefelina, a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nas micrografias até  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  são notórias as gotículas, mas a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  já se evidenciam aglomerados.

As micrografias apresentadas foram obtidas a partir de amostras em fractura não atacadas ou atacadas com ácido láctico 10% durante 60s, que mostrou ser o ácido que oferecia uma imagem mais límpida, de entre os vários experimentados.

Na figura 4.22 apresentam-se quatro micrografias, que se referem à amostra com 10%  $\text{TiO}_2$  tratada a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde se pretende mostrar a diferença de imagens microestruturais entre a amostra não atacada (figura 4.22 (a) e (b)) e a amostra atacada (figura 4.22 (c) e (d)), sendo evidente a presença de cristais hexagonais (partes mais claras - figura 4.22 (a) e (b)).

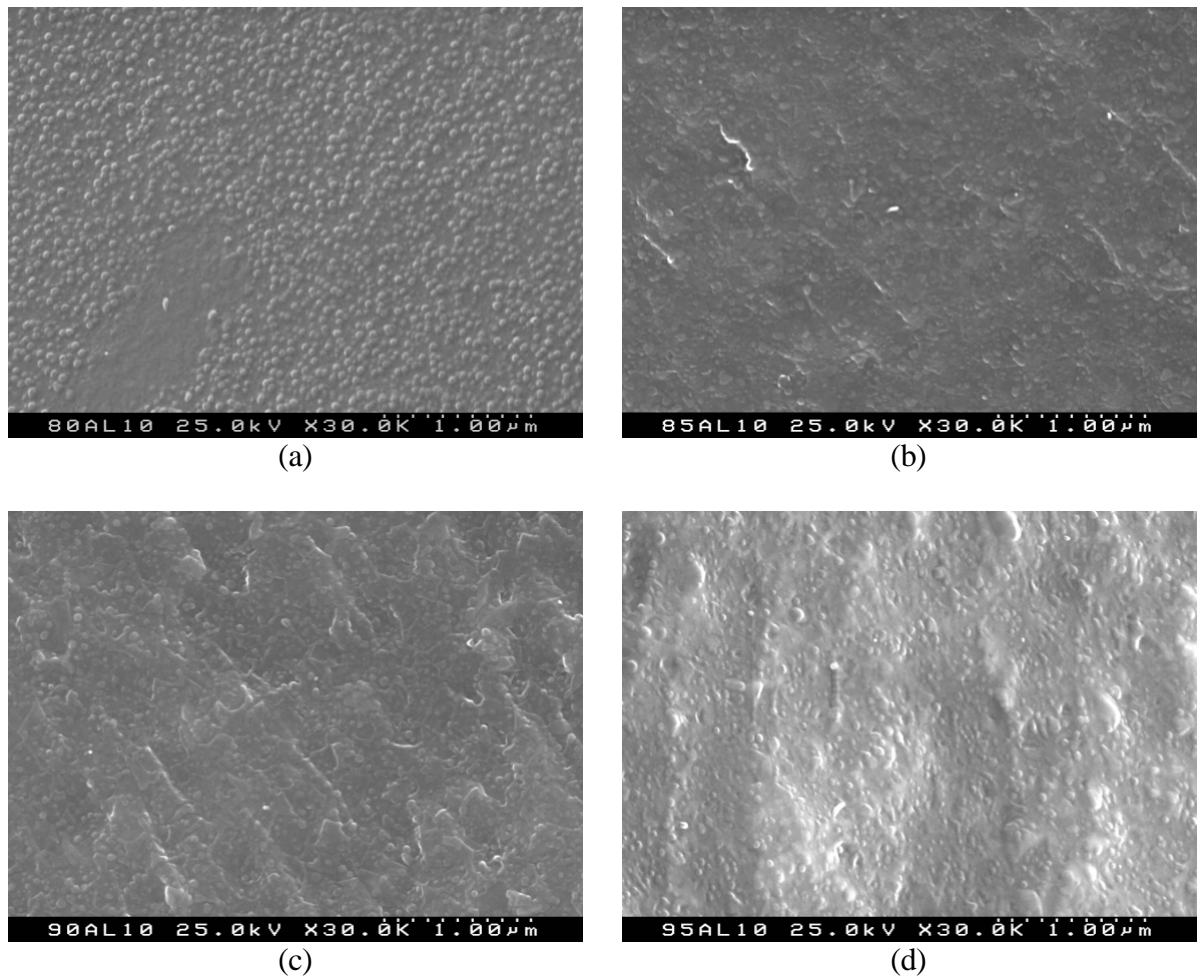


Figura 4.21 – Micrografias das amostras tratadas termicamente a partir vidro-base V70–10 Ti durante 120 minutos às seguintes temperaturas: (a) 800 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C e (d) 950 °C.

No ataque químico das amostras geralmente remove-se a matriz vítrea de modo a revelar os cristais. Neste caso ocorre o contrário, isto é, dissolve-se a fase cristalina. Assim, obtém-se uma imagem que mostra qual o espaço ocupado pelos cristais de nefelina. Estes espaços têm um dimensão compreendida entre 200–500 nm (figura 4.22 (c) e (d)).

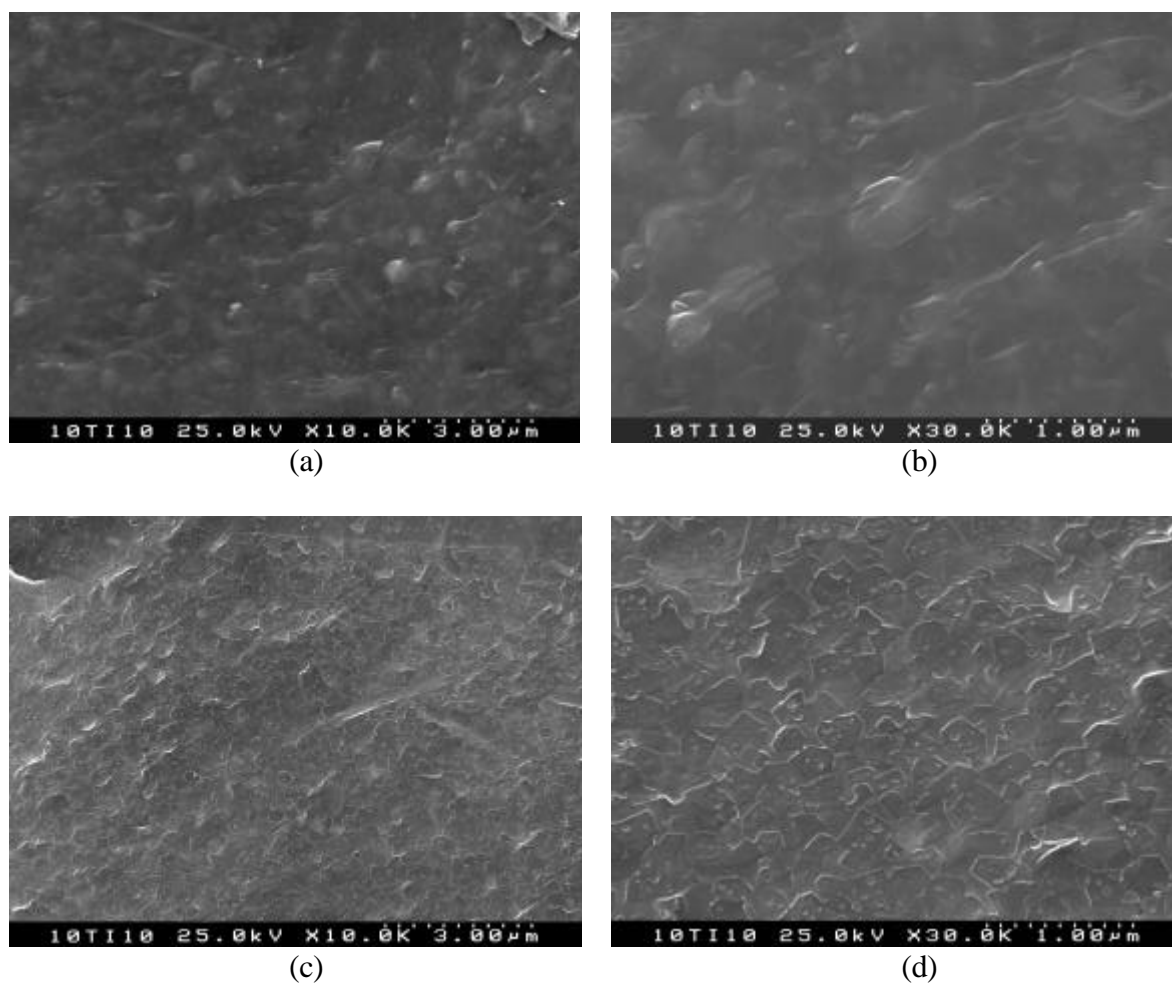


Figura 4.22 – Micrografias das amostras tratadas termicamente a partir vidro-base V70–10 Ti durante 120 minutos à temperatura de 1000 °C: (a) e (b) sem ataque; (c) e (d) com ataque.

As adições do óxido de titânio, mesmo para as menores percentagens de 1% e 3%  $\text{TiO}_2$ , não conduz ao desenvolvimento da textura fibrosa, apresentada pelas amostras ceramizadas a partir do vidro-base V70. No entanto, os poros microscópicos e as fissuras continuam a ocorrer nos ceramizados dos vidros V70-1Ti e V70-3Ti (figura 4.23).

O aparecimento de poros e fissuras nas estruturas ceramizadas pode estar relacionado com diferenças entre os coeficientes de dilatação das fases cristalinas e da matriz vítrea, mas pode também ser originado pelo empacotamento das espécies químicas característico de cada fase precipitada, sobretudo quando a densidade destas fases é muito diferente da da matriz vítrea envolvente. A importância destes parâmetros nos vidros em estudo foi avaliada neste trabalho.



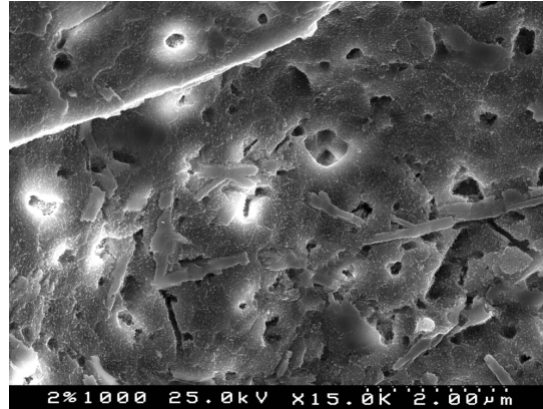


Figura 4.23 – Micrografias das amostras tratadas termicamente a partir do vidro-base V70–3 Ti durante 120 minutos a 1000 °C.

Os comportamentos dilatométricos dos vidros-base V70 e V70-10Ti e dos respectivos materiais desvitrificados a 900 °C, estão representados na figura 4.24, pode observar-se que os testes de dilatação em arrefecimento e aquecimento são coincidentes. Os valores dos coeficientes de dilatação destes materiais e o da nefelina, fase cristalina maioritária nos ceramizados, são apresentados na tabela 4.8.

Os valores dos coeficientes de expansão linear dos ceramizados são mais elevados, que os dos vidros-base uma vez que é elevado o coeficiente de expansão da nefelina  $11,5 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ , a fase cristalina maioritária [Höland 02].

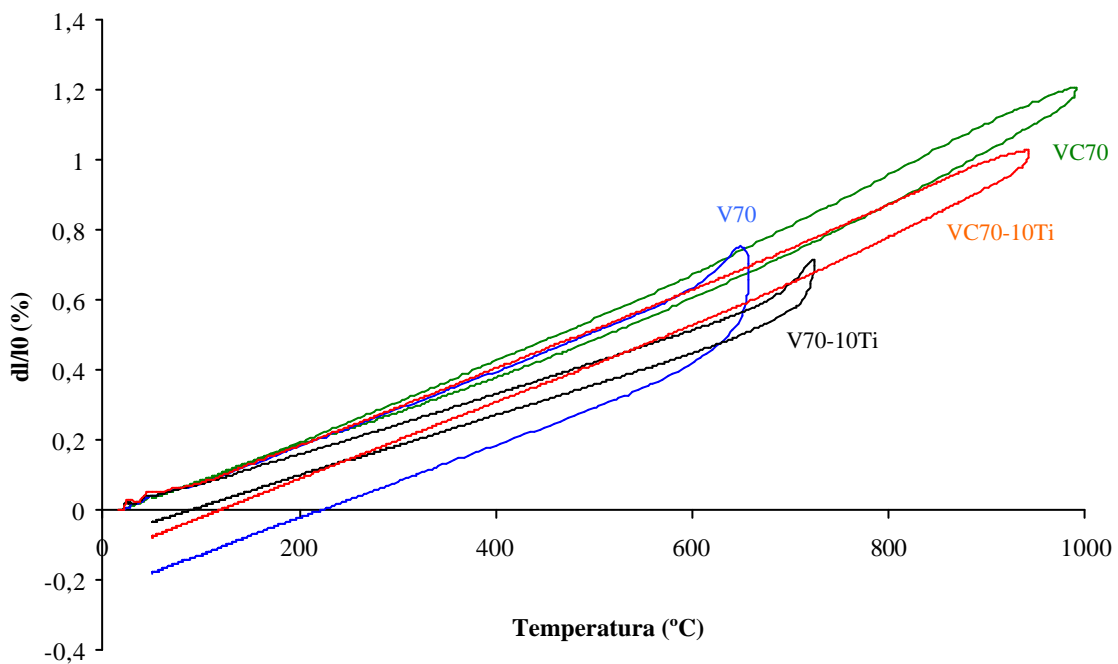


Figura 4.24 – Curvas dilatométricas dos vidros V70 e V70-10Ti e dos respectivos vidros cerâmicos obtidos a 900 °C.

No vidro cerâmico VC70 observou-se a formação de poros e fissuras, ao contrário do que se verificou no vidro cerâmico VC70-10Ti. Comparando os valores dos coeficientes de dilatação para V70 e VC70 e para V70-10Ti e VC70-10Ti o efeito das diferenças dos coeficientes de dilatação não deve ser fundamental no processo de formação das fissuras e poros.

Tabela 4.8 – Coeficientes de expansão linear para os materiais em estudo.

	$\alpha \times 10^6 \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$
V70	10,4
VC70	11,2
V70-10Ti	8,6
VC70-10Ti	10,6
Nefelina	11,5

A densidade, sendo uma propriedade bastante sensível às variações de composição, pode fornecer indicações importantes quanto à homogeneidade do vidro, e é uma medida do grau de compactação estrutural [Navarro 91].

Na figura 4.25 apresentam-se os valores da densidade dos materiais desvitrificados, e dos respectivos vidros-base, sem nucleante e com a adição de 10% de  $\text{TiO}_2$ . Todos os materiais com  $\text{TiO}_2$  apresentam densidades superiores aos sem aditivos, quer o vidro quer os respectivos ceramizados.

Os valores experimentais das densidades das amostras desvitrificadas a partir do vidro-base V70 mostram desvios consideráveis, provavelmente devido à distribuição heterogénea das fases cristalinas na matriz vítrea.

As densidades das fases cristalinas maioritárias presentes nestas amostras, nefelina e *gehlenite*, são respectivamente, 2,59 e 3,05 [JCPDS 97]. Quanto à solução sólida do grupo das piroxenas, presente em menores quantidades, pode apresentar valores de densidade superiores aos da *gehlenite*, entre 3,2 a 3,6 [Karamanov 99].

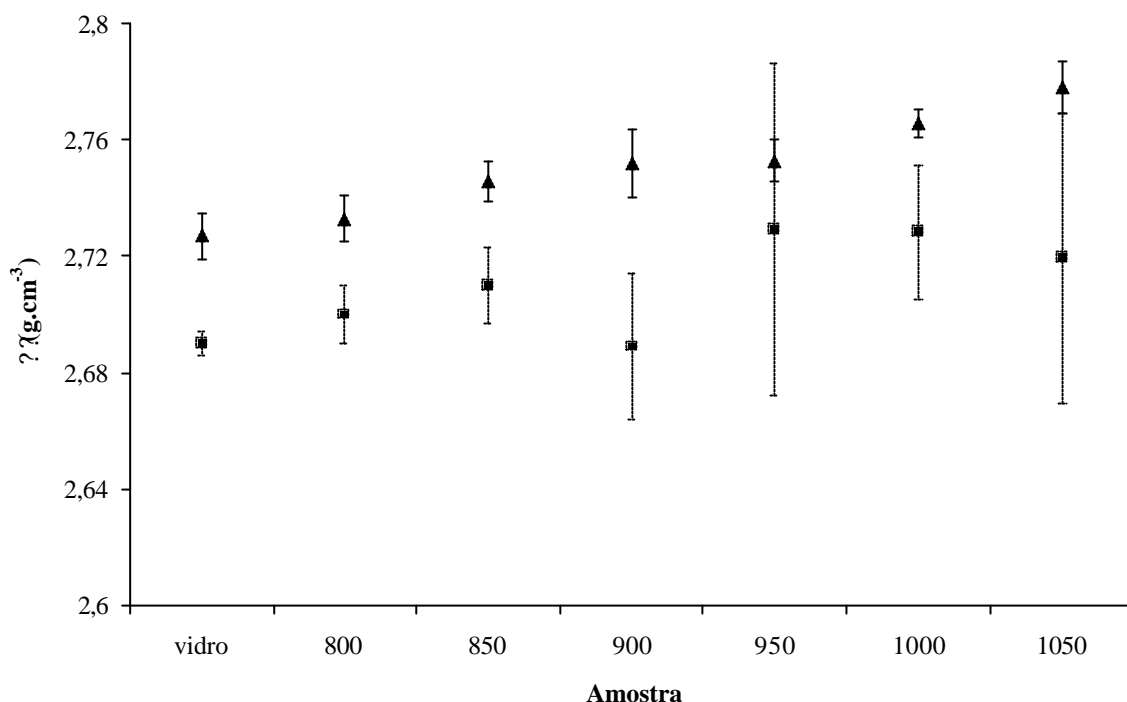


Figura 4.25 – Variação da densidade das amostras antes e depois do processo de ceramização: (○) sem nucleante (△) com adição de 10% de TiO<sub>2</sub>.

A análise dos valores de densidade para explicar o processo de ceramização, que ocorre na gama 800-1000 °C, deve ser feito com alguma prudência, sobretudo tendo em atenção que esses valores foram obtidos à temperatura ambiente. Apesar de tudo, admite-se que o empacotamento à temperatura ambiente deve ser o reflexo de uma certa ordem estrutural que existe a temperaturas próximas do recozimento.

Nos vidros sem nucleante, a formação de nefelina ( $d=2,59$ ) deve ocorrer para temperaturas da ordem dos 800 °C, em que a matriz vítrea, muito fluída, é muito abundante. No entanto, a quando da formação da *gehlenite* ( $d=3,05$ ), a cerca dos 950 °C, a quantidade de fase vítrea residual deve ser bastante mais reduzida que a 800 °C e assim é provável que a formação de uma fase cristalina com empacotamento mais denso que a matriz vítrea remanescente provoque a formação de "bolhas de vazio", que aparecem como poros no material final.

No caso das amostras com a adição de 10% de TiO<sub>2</sub>, uma vez que a nefelina é a única fase a precipitar a partir da matriz vítrea com 2,73, a ocorrência deste tipo de poros é menos provável.

### **4.3. Conclusões**

A microestrutura dos vidros cristalizados depende fortemente da composição e do tratamento térmico. Tratamentos térmicos similares para diferentes composições dão origem a microestruturas muito distintas, mesmo quando está presente a mesma fase cristalina. A extrapolação sobre microestruturas entre composições próximas não é plausível.

Foi confirmada a previsão genérica efectuada para as composições vitrificáveis a estudar, quanto à viabilidade da produção de vidros cerâmicos a partir dessas composições. Os vidros das séries 60C e 70C cristalizaram preferencialmente a partir da superfície e quando a cristalização ocorreu em volume, os ceramizados apresentaram uma microestrutura grosseira e heterogénea.

A cristalização nos vidros da série 80C, foi sempre em volume com uma microestrutura maioritariamente fina, mas homogénea para apenas uma das composições. No presente estudo a microestrutura mais interessante obteve-se para a ceramização da composição 80C-10Na-10Ca.

A introdução do agente nucleante  $\text{TiO}_2$  influencia a cristalização e a microestrutura da composição testada (70C-15Na-15Ca), obtendo-se uma cristalização em volume e uma microestrutura fina e homogénea sem poros para quantidades de  $\text{TiO}_2$  em peso superiores a 6%.

## ***CAPÍTULO 5***

# ***Caracterização mecânica, química e térmica dos vidros cerâmicos***

O vidro-base 80C-10Na-10Ca e os correspondentes vidros cerâmicos obtidos a partir dos tratamentos térmicos a 880, 925 e 1000 °C durante 2h, designados respectivamente por VC880, VC925 e VC1000 foram caracterizados em termos de propriedades mecânicas, térmicas, químicas e densidade. Os diferentes testes de caracterização são descritos a seguir.

Estas propriedades foram comparadas com as de materiais obtidos a partir de resíduos inorgânicos, e materiais para revestimento, incluindo materiais naturais como o mármore e o granito.

### **5.1. Procedimento experimental**

#### **5.1.1. Caracterização mecânica**

Para a caracterização mecânica (ensaios de dureza, resistência mecânica em flexão e determinação do módulo de *Young*) foram utilizadas amostras polidas do vidro e dos vidros cerâmicos com as dimensões apropriadas. As amostras foram cortadas numa máquina de corte fino, seguindo-se um desbaste com mó de diamante. As amostras foram lixadas gradualmente numa sequência de lixas de granulometria mais fina: #220, #500, #800, #1000, #1200. Por fim, foi efectuado um polimento mais fino e cuidadoso, com pós de alumina- $\alpha$  (0,5  $\mu$ m). As amostras foram submetidas a um banho de ultra-sons em acetona durante 5 min entre as fases do polimento. As amostras para os ensaios de dureza foram embutidas previamente em resina (araldite), e sujeitas ao mesmo polimento.

### Resistência mecânica à flexão

Nos ensaios da resistência mecânica pretendeu-se determinar a carga a partir da qual ocorre a ruptura dos espécimes. Foi empregue um sistema chamado de quatro apoios, dois de apoio dos espécimes e os outros dois para aplicação da carga (figura 5.1).

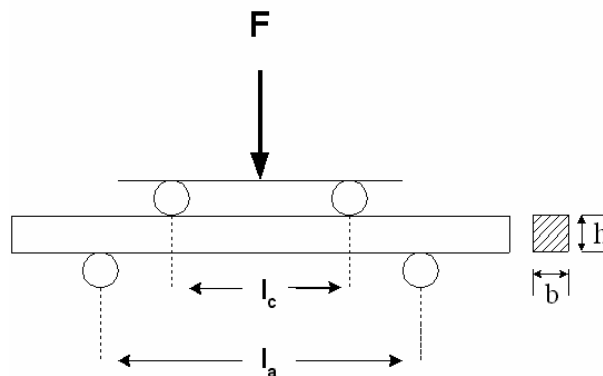


Figura 5.1 – Representação esquemática do método de determinação do módulo de ruptura por aplicação de esforços em flexão, de quatro apoios.

Os ensaios foram realizados numa máquina que apresenta um dispositivo de regulação, que permite que o incremento da carga seja efectuado a velocidade uniforme, e pára para a carga que produz a ruptura.

Tratando-se de espécimes prismáticos, de secção rectangular, o valor do módulo de ruptura  $\sigma^F$  obtém-se mediante a expressão:

$$\sigma^F = \frac{3 \cdot (l_a \cdot l_c) \cdot P}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad \text{equação 5.1}$$

em que P é a carga máxima realizada,  $l_a$  distância entre os pontos onde se efectua o apoio dos espécimes,  $l_c$  distância entre os pontos onde se efectua a carga nos espécimes, b espessura do espécime, h altura do espécime.

Os ensaios foram realizados numa máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu, modelo Autograph - série AG-A: AG-25 TA, com a capacidade máxima de 250 kN e a célula para ensaios de flexão em quatro pontos com a distância inter-apoios exterior ( $l_a$ ) 25 mm e a interior ( $l_c$ ) 11 mm. Foi utilizada uma célula de 1kN.

As dimensões aproximadas dos provetes prismáticos foram 40 x 3,5 x 3,5 mm. Foram ensaiados 10 a 12 provetes de cada material. Além do polimento já referido, as arestas foram boleadas, uma vez que estas regiões apresentam uma elevada probabilidade de concentração de defeitos, o que pode levar à ocorrência e propagação de fissuras, e por sua vez conduzir à fractura.

### Dureza

A dureza de um material significa a resistência à penetração ou à deformação permanente da sua superfície.

O ensaio de dureza de *Vickers* é um ensaio de penetração, em que o penetrador de diamante, com a forma de pirâmide quadrangular e com um ângulo entre as faces de 136°(?), é comprimido contra a amostra a ensaiar por uma carga bem determinada. A figura 5.2 ilustra a geometria da impressão no ensaio *Vickers*.

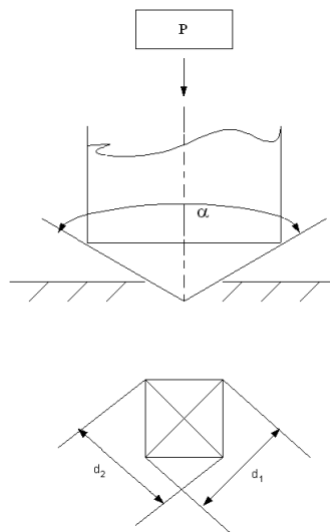


Figura 5.2 – Penetrador de diamante (pirâmide recta de base quadrada). Comprimento médio  $d=(d_1+d_2)/2$  das diagonais.

Após remoção da carga medem-se as diagonais da impressão e a dureza é calculada dividindo o valor da carga de ensaio pela área superficial de penetração:

$$H_v = \frac{P}{A} = \frac{2 P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad \text{equação 5.2}$$

Os ensaios de dureza *Vickers* foram realizados num micro-durómetro *Shimadzu*, modelo *M* tendo sido exclusivamente utilizada a carga de 5 N para um tempo de aplicação de 15s. Para cada amostra foram realizadas pelo menos 10 indentações.

A tenacidade à fractura dos diferentes materiais foi estimada através das equações C.1, C.2, C.3 (ver anexo C) a partir do conhecimento do comprimento das fendas resultantes das indentações.

Para esse efeito procedeu-se à observação em microscópio óptico *Zeiss*, modelo *Jenaphot 2000* com a ampliação 50x (Lente 4) das indentações e respectivas fendas. Os comprimentos das diagonais e das fendas foram medidos com auxílio do programa *Quantimed 500*.

### **Módulo de Young**

Os vidros e vidros cerâmicos apresentam uma frequência de ressonância mecânica específica definida pelo módulo de elasticidade, densidade e geometria dos espécimes a testar. Segundo as normas A.S.T.M, o módulo de *Young* pode ser determinado a partir da frequência de ressonância em modo de flexão.

Este método não é satisfatório quando as amostras apresentam fissuras ou poros, e para o caso das amostras não serem preparadas com as dimensões convenientes [ASTM C623-71].

O equipamento utilizado foi um *GrindoSonic* que se baseia na técnica de excitação por impulso, que consiste na excitação da amostra através de um leve impulso mecânico exterior e da análise da vibração resultante, durante a subsequente relaxação. A excitação é produzida de forma a favorecer o modo de vibração desejado. A captação da vibração resultante e a conversão em sinal eléctrico é efectuada por um detector piezoeléctrico.

O equipamento regista todos as frequências possíveis e armazena os resultados. Quando o sinal sofre amortecimento, selecciona a medida correspondente à onda sem interferências e exhibe o resultado no painel frontal.



Em termos de montagem experimental, em modo de vibração em flexão (figura 5.3), a barra é colocada sobre duas tiras estreitas de plástico, com o intuito de ficar livre de um contacto rígido. As tiras devem suportar a barra nas zonas nodais da vibração em flexão, e os nodos estão situados a  $0,224 L$  do final da barra em ambos os sentidos. Após verificar se o detector está a efectuar uma leitura correcta, com um martelo dá-se uma pancada leve e elástica na região central da barra [Manual *GrindoSonic*].

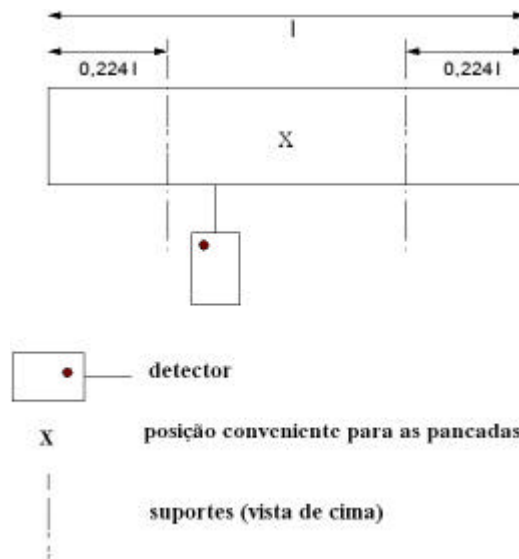


Figura 5.3 – Esquema da montagem para medir a frequência de ressonância no modo vibração em flexão.

Para o cálculo do módulo de *Young* foi utilizado o programa *EMOD version 9.15*, com base na seguinte equação:

$$E = 96,517 \cdot \frac{l^3}{b \cdot t^3} \cdot T_1 \cdot m \cdot f^2 \quad \text{equação 5.3}$$

em que as dimensões da barra são  $l$  comprimento,  $b$  largura e  $t$  espessura,  $m$  é a massa do espécime,  $f$  é a frequência de ressonância da barra e  $T_1$  o factor de correcção para o modo em flexão, que é função das dimensões da barra e da razão de *Poisson* (para os materiais em análise é 0,3) [ASTM C623-71].

Existem algumas limitações impostas pelas dimensões das barras nestes ensaios. A determinação é mais precisa para amostras compridas mas finas, e o erro aumenta com o aumento da razão entre a espessura e o comprimento. O comprimento deve ser pelo menos quatro vezes a espessura das amostras [Manual *GrindoSonic*].

As barras utilizadas nos ensaios apresentavam as seguintes dimensões aproximadamente  $45 \times 15 \times 10 \text{ mm}^3$ .

### 5.1.2. Determinação dos coeficientes de expansão térmica, densidade e propriedades químicas

Os coeficientes de expansão térmica dos vidros cerâmicos foram determinados a partir de ensaios realizados num dilatômetro *Linseis L75*. Utilizaram-se provetes prismáticos com  $10 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$  que foram aquecidos a  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde a temperatura ambiente até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As densidades dos vidros cerâmicos e do respectivo vidro-base foram medidas pelo método de *Arquimedes* em dietilftalato.

Os ensaios de durabilidade química efectuados variaram quanto à natureza do meio agressivo utilizado e o ataque foi efectuado na superfície original do material (amostras monolíticas) ou a amostras sob a forma de pó.

O método utilizado para a determinação da resistência hidrolítica foi o mais frequente, e estabelecido pela norma DIN 12111 [Navarro 91]. O ensaio consiste em expor 2 g de material moído, com uma granulometria entre 300 e  $500 \mu\text{m}$  (isento de partículas finas), ao ataque de água destilada a  $98 \text{ }^\circ\text{C}$  durante uma hora. Em seguida titula-se, com ácido clorídrico (0,01mol/l), a solução resultante do ataque, à qual se adicionou previamente 2 gotas do indicador, vermelho de metilo. A titulação termina no ponto de viragem coincidente à cor da solução-tampão com  $\text{pH}=5,2$ , contendo igualmente 2 gotas do mesmo indicador. O teor de alcalinos em solução é determinado por titulação com ácido clorídrico e indicador. O resultado do ensaio expressa-se em ml de ácido gastos por grama de material, ou o valor equivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$  expresso em g por grama de vidro. Na tabela 5.1 são apresentadas as diversas classes hidrolíticas que a norma estabelece.

Tabela 5.1 – Classificação dos vidros segundo a sua classe hidrolítica

Classe hidrolítica	Consumo de HCl 0,01N por grama de vidro moído (ml/g)	Equivalente de $\text{Na}_2\text{O}$ por grama de vidro moído (g/g)
1	$\leq 0,1$	$\leq 31$
2	0,1 a 0,2	31 a 62
3	0,2 a 0,85	62 a 264
4	0,85 a 2,0	264 a 620
5	2,0 a 3,5	620 a 1085

Para a avaliação da resistência ao ataque químico, ácido e alcalino, a amostras sob a forma de material moído foi utilizado um procedimento referenciado na literatura [Karamanov 94]. Segundo este procedimento, 2g de amostra moída, com granulometria entre 300 e 500  $\mu$ m, foram atacadas em 60 cm<sup>3</sup> das seguintes soluções: HCl (0,01 mol/l) e NaOH (0,01 mol/l) à temperatura de 95 °C durante 1h. A seguir a quantidade de amostra resultante do ataque foi lavada em água e acetona, seca numa estufa a 110 °C durante 1h e pesada. O resultado é dado em percentagem de peso perdido por peso de amostra.

Os ensaios utilizados para testar a durabilidade química, no caso de amostras monolíticas, basearam-se nos métodos normalizados, para a resistência ácida - DIN 12116 e alcalina - ISO 695 [Navarro 91].

No ataque ácido, a amostra de material foi exposta a uma solução de HCl (6N) a 100 °C e o resultado do teste é expresso como a metade da perda de peso de vidro por unidade de superfície. A norma estabelece quatro classes para avaliar a qualidade do material (tabela 5.2):

Tabela 5.2 – Classes do material em função da sua resistência ao ataque por HCl (6 N).

Classe da resistência ao ácido	Designação	Semi - perda de peso depois de 6 horas (mg/dm <sup>2</sup> )
1	resistente ao ácido	< 0,7
2	solubilidade ligeira no ácido	> 0,7 e < 1,5
3	solubilidade média no ácido	> 1,5 e < 15
4	solubilidade forte no ácido	< 15

Quanto à resistência alcalina, o método utiliza peças com 10 a 15 cm<sup>2</sup> que se expuseram a uma mistura com volumes iguais de NaOH (1 mol/l) e de NaCO<sub>2</sub> (1 mol/l) em ebulição durante 3 horas. Os resultados são avaliados em função da perda de peso de amostra expressa em mg por dm<sup>2</sup>. De acordo com os valores obtidos os materiais classificam-se em três classes diferentes (tabela 5.3).

Tabela 5.3 – Classificação dos materiais segundo a sua resistência alcalina

Classe de resistência aos alcalinos	Designação	Perda de peso depois de 3h de ataque (mg/dm <sup>2</sup> )
1	solubilidade ligeira em alcalinos	< 75
2	solubilidade média em alcalinos	> 75 e < 150
3	solubilidade forte em alcalinos	> 150

Os testes descritos anteriormente são utilizados para determinar a durabilidade química dos vidros. Foram ainda efectuados outros testes, baseados nas normas europeias, para a determinação da resistência ao ataque químico de mosaicos cerâmicos [Norma EN 122].

Foi ensaiado a resistência à mancha, em que se deixam cair 3 a 4 gotas de cada uma das soluções de prova, o azul de metilo (10g/l) e o permanganato de potássio (10g/l), sobre a superfície vidrada. De seguida deixa-se secar durante 24 horas e limpa-se a superfície com água corrente e com um pano húmido. Se a mancha permanecer, limpa-se cuidadosamente com detergente. Examina-se visualmente a variação de aspecto. De acordo com este ensaio os materiais podem dividir-se em 3 classes, como está indicado na tabela a seguir. O resultado foi anotado para cada solução manchante.

Tabela 5.4 – Classificação dos materiais para a prova da mancha.

Solução de prova	Classe	Observação
Azul de metilo Permanganato de potássio	1	Mancha sai com água
	2	Mancha sai com detergente
	3	Mancha não sai

Para ensaiar a resistência ao ataque de ácidos e bases segundo as normas para mosaicos cerâmicos, utilizaram-se soluções de ácido clorídrico (3% em volume) e hidróxido de potássio (30 g/l), que se mantiveram em contacto com a superfície do material a estudar durante 7 dias. Agitou-se ligeiramente as soluções ao fim do primeiro dia. Substituí-se as soluções ao fim de quatro dias, e passados os restantes três dias as superfícies dos materiais foram limpas com um solvente oleoso.

A classificação é feita também por exame visual e dividida nas seguintes classes:

AA	Nenhum efeito visível
A	Ligeira variação de aspecto
B	Variação nítida de aspecto
C	Desaparecimento parcial da superfície original
D	Desaparecimento total da superfície original

## 5.2. Resultados e discussão

### 5.2.1. Caracterização mecânica

Na figura 5.4 apresentam-se as medidas de microdureza *Vickers* do vidro-base 80C-10Na-10Ca e dos vidros cerâmicos VC880, VC925 e VC1000. A temperatura de tratamento térmico do vidro-base corresponde à temperatura de recozimento.

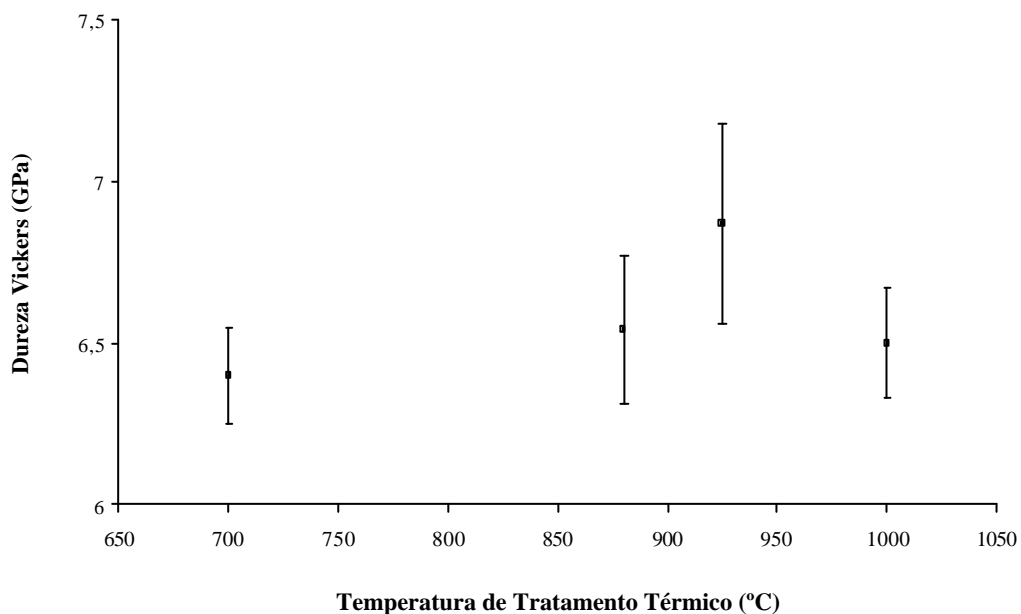


Figura 5.4 – Efeito da temperatura de tratamento térmico na dureza.

Os valores de dureza indicam que esta aumenta até à altura em que a matriz vítrea deve estar quase toda consumida devido à formação dos cristais de esseneite (ou solução sólida do grupo das piroxenas). Os cristais de maiores dimensões, que se formam à temperatura mais elevada, tendem a deteriorar a dureza deste vidro cerâmico (VC1000).

Os resultados dos ensaios em flexão apresentam-se na tabela 5.5. Analisando os valores médios da resistência à flexão regista-se um aumento de aproximadamente 43% entre o vidro base e o vidro cerâmico VC880, e ocorre uma diminuição da resistência mecânica do VC880 para os vidros cerâmicos VC925 e VC1000.

A tendência para a diminuição da resistência dos vidros cerâmicos estudados com o aumento da temperatura deve estar associada ao aumento do tamanho dos cristais, tal como observado nas microestruturas dos vidros cerâmicos (figura 4.6).

Tabela 5.5 – Resultados dos ensaios de resistência em flexão.

Material	$\sigma^F$										$\overline{\sigma^F}$	$d\sigma^F$
	(MPa)										(MPa)	(MPa)
V	62,90	48,39	40,33	36,50	50,83	58,05	42,48	41,83	51,19	41,51	47,40	8,00
VC880	67,62	97,27	62,93	56,01	65,11	57,40	80,18	66,37	61,17	62,85	67,69	12,34
VC925	46,21	35,17	34,74	41,23	54,96	49,53	66,64	58,71	88,70	89,77	56,57	19,58
VC1000	45,70	64,44	47,11	58,40	43,51	46,21	48,50	52,96	-	-	50,85	7,20

Neste estudo a utilidade principal da medição dos módulos de *Young* do vidro-base e dos vidros cerâmicos correspondentes (tabela 5.6) é a determinação da tenacidade à fractura destes materiais. Observou-se que ocorre um aumento do módulo de *Young* com o aumento da fracção cristalina, o que era expectável.

No anexo C são expostas algumas considerações e os cálculos da tenacidade à fractura dos materiais estudados. Genericamente, a tenacidade dos materiais aumenta com o aumento da dureza, e independentemente da equação utilizada, os resultados obtidos apresentam a mesma evolução.

Os valores apresentados para a tenacidade à fratura na tabela 5.6, onde são também compilados os outros resultados das propriedades mecânicas dos materiais estudados, foram determinados através da equação de Niihara [C.2 anexo C], uma vez que as fendas produzidas nestes materiais (figura 5.5) se assemelham mais com as fendas superficiais ou de *Palmqvist* . A observação das indentações em secção transversal seria importante para assegurar que se tratam de fendas de superficiais.

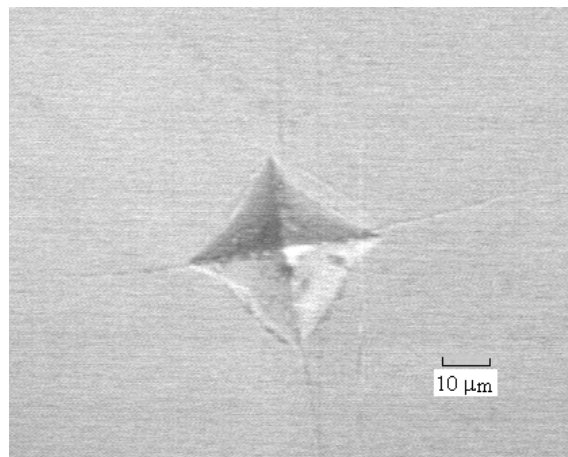


Figura 5.5 – Indentação *Vickers* do vidro 80C10Na10Ca

O vidro cerâmico VC925 apresenta a melhor combinação dos parâmetros  $H_v$ ,  $E$  e  $K_{IC}$ , enquanto que o vidro cerâmico com valor médio superior de resistência mecânica é o VC880.

A eleição do melhor material ao nível das propriedades mecânicas com base nos resultados obtidos, fica repartida entre o VC880 e VC925.

Tabela 5.6 – Tabela resumo das propriedades mecânicas dos materiais investigados.

Material	$\sigma^F$ (MPa)	$H_v$ (GPa)	$E$ (GPa)	$K_{IC}$ (MPam <sup>1/2</sup> )
V	47,40? 8,00	6,41? 0,15	63,9	1,01? 0,09
VC880	67,69? 12,34	6,54? 0,23	85	1,12? 0,10
VC925	56,57? 19,58	6,87? 0,31	89,7	1,41? 0,13
VC1000	50,85? 7,20	6,50? 0,17	93	1,13? 0,06

A tabela 5.7 apresenta um sumário das propriedades mecânicas de materiais obtidos a partir de resíduos inorgânicos, vidros cerâmicos comerciais (*Neoparies* e o *Slagsitall* cinzento) e materiais naturais como o mármore e o granito [Strnad 86, Romero 00].

Tabela 5.7 - Propriedades mecânicas de materiais obtidos a partir de resíduos e materiais para revestimento.

Materiais		$\sigma^F$ (MPa)	$H_v$ (GPa)	E (GPa)	$K_{IC}$ (MPam <sup>1/2</sup> )
Cinzas volantes de incineradoras municipais	V	-	5,5	121	1,1
	VC		5,9	134	1,5
Cinzas volantes de centrais termoeléctricas	V	-	5,4 – 6,3	32 – 83	0,7 – 1,1
	VC		5,0 – 6,9	59 – 101	1,7 – 1,9
<i>Neoparies?</i>		50	5-8	70-180	1,5-3,0
<i>Slagsitall</i> cinzento		78,5-117,5	6,38-7,36	88,4-108	-
Granito		14,7	5 ( <i>Mohs</i> )	43 – 61	1,1
Mármore		16,7	3 ( <i>Mohs</i> )	28 – 84	0,5

Os vidros cerâmicos obtidos neste trabalho são similares a outros materiais produzidos a partir de cinzas volantes e a alguns materiais utilizados para revestimento.

Quando comparados com produtos convencionais, o vidro-base e os respectivos produtos desvitrificados, apresentam valores de resistência mecânica superiores aos dos tijolos (4,8-27,6 MPa) e aos dos mosaicos cerâmicos (24-44 MPa) [Leroy 01]. Em relação à dureza, os valores obtidos para todos os materiais estudados são equivalentes a 5, na escala de *Mohs* [Granta 03], sendo assim equivalente à dureza apresentada pelos mosaicos cerâmicos (valores compreendidos no intervalo 5 a 7 *Mohs*) [Öveçoglu 98]. Comparativamente com os materiais naturais apresentam dureza superior à do mármore, e idêntica à do granito.

Tendo em conta à aplicação prevista para os materiais desenvolvidos neste trabalho, revestimento e pavimento, o parâmetro dureza é um dos mais importante a considerar, uma vez que se pode relacionar directamente com a resistência à abrasão dos materiais.

A determinação da resistência à abrasão da superfície dos mosaicos cerâmicos é efectuada mediante a rotação de uma carga abrasiva sobre a superfície e a sua avaliação é feita com base no confronto visual do campo de prova com um mosaico não sujeito ao desgaste abrasivo.



O método mais divulgado é o PEI (desenvolvido pelo Porcelain Enamel Institute), e as classes de materiais são estabelecidas pelo nº de voltas da carga abrasiva a que o mosaico resiste, sem que ocorra variação visível do estado da superfície [Norma EN 154].

As dificuldades na realização do teste normalizado anteriormente descrito aos materiais caracterizados neste trabalho estão relacionadas com a obtenção de amostras com as dimensões requeridas (10x10 cm<sup>2</sup>). Por este motivo, os "testes de abrasão" foram realizados em amostras de 2x2 cm<sup>2</sup> usando um procedimento adaptado para essa finalidade, utilizando uma *Precision Polishing Maching PM2 Logitech Scotlant*. Todas as amostras foram testadas segundo condições equivalentes, rodando-as sobre uma lixa de # 120 aplicando uma força perpendicular de aproximadamente 5N, à velocidade de rotação de 42 r.p.m durante 5 min. Foi determinada a perda de peso ocorrida nas amostras.

O comentário possível aos resultados obtidos é apenas qualitativo uma vez que não se observou diferenças de perda de peso entre os produtos desvitrificados. A perda de peso do vidro-base foi aproximadamente o dobro da dos produtos desvitrificados, e assim pode referir-se que a cristalização proporcionou um aumento da resistência à abrasão.

Apresenta-se na figura 5.6, o aspecto estético dos materiais vitro-cerâmicos caracterizados, considerado um factor importante nas possíveis aplicações destes materiais em arquitectura ou para fins decorativos. É de salientar ainda, que não ocorre mudança de forma ou amolecimento das amostras durante os tratamentos térmicos, e as amostras mantêm a forma paralelepípedica do vidro-base, o que indica é possível um controlo apropriado na moldagem destes produtos.



Figura 5.6 – Fotografia dos materiais vitro-cerâmicos caracterizados.

## 5.2.2. Coeficientes de expansão térmica, densidade e durabilidade química do vidro-base e dos vidros cerâmicos

A tabela 5.8 apresenta os resultados dos testes dilatométricos e das medidas de densidade. Pode observar-se, que o coeficiente de expansão térmica dos vidros cerâmicos diminui com o aumento da temperatura de cristalização, o que sugere que a resistência ao choque térmico melhora com aumento da temperatura de cristalização.

Tabela 5.8 – Resultados dos coeficientes de expansão térmica ( $\alpha$ ) e da densidade dos materiais estudados e para comparação valores de materiais para revestimento [Strnad 86].

Propriedades	V	VC880	VC925	VC1000	Neo	Mármore	Granito	Slag
$\alpha_{(20-400)} \times 10^6 \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$	7,7	8,8	8,4	8,3	6,2	8-26	5-15	7,2-7,6 (30-500 °C)
$\rho \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	2,66	2,73	2,67	2,65	2,7	2,7	2,7	2,6-2,75

O menor coeficiente de expansão térmica dos produtos desvitrificados estudados é superior ao do material Neo (*Neopáries*), e ligeiramente superior ao do Slag (*Slagsitall*). Em relação aos materiais naturais, os coeficientes de expansão dos vidros cerâmicos estudados estão compreendidos nos intervalos de valores apresentados para estes materiais.

Para os valores de densidade, os resultados indicam um máximo para o VC880, o que pode dever-se ao facto de a única fase a precipitar a partir da matriz vítrea, a esta temperatura, a solução sólida do grupo das piroxenas, apresentar um valor densidade elevado ( $\rho = 3,2\text{-}3,6 \text{ g cm}^{-3}$ ), enquanto que para o VC925 e VC1000 precipita em conjunto com esta fase a nefelina, com  $\rho = 2,52 \text{ g cm}^{-3}$ . No geral, pode considerar-se que a densidade dos vidros cerâmicos estudados é praticamente equivalente à dos outros materiais apresentados.

A classe hidrolítica pela norma standard DIN 12111 foi determinada para o vidro-base e para os respectivos vidros cerâmicos. A durabilidade do vidro corresponde a segunda classe hidrolítica e após a cristalização passa a ser da primeira, donde se conclui que a resistência química é função da cristalinidade do material e melhora com a cristalização.

Na tabela 5.9 estão sumarizados os resultados dos testes de durabilidade química do vidro 80C-10Na-10Ca (V) e dos vidros cerâmicos VC880, VC925 e VC1000 após imersão nas soluções ácidas e alcalinas em ebulição.

Tabela 5.9 – Durabilidade química do vidro-base 80C-10Na-10Ca (V) e dos seus vidros cerâmicos tratados a 880 °C (VC 880), a 925 °C (VC 925) e a 1000 °C (VC 1000) segundo procedimentos normalizados utilizados no controlo industrial de vidros.

Material	Condições do Teste			
	Amostras moídas		Amostras monolíticas	
	HCl (0,01M,1h)	NaOH (0,01M,1h)	HCl (6M,6h)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0,5M)+NaOH(1M) (3h)
	Perda de peso (%)		Perda de peso (mg/cm <sup>2</sup> )	
V	3,16	0,01	8,72	1,44
VC880	0,10	0,01	0,12	0,71
VC925	0,12	0,02	0,29	1,05
VC1000	0,09	0,02	0,24	0,87

Os testes de durabilidade química em amostras moídas dos materiais investigados foram efectuados de forma a reproduzir as condições realizadas no estudo de A. Karamov et al. [Karamov 93]. Nesse estudo os vidros e vidros cerâmicos utilizados foram obtidos a partir de elevadas percentagens de resíduos industriais e considerados materiais com boa resistência química. As perdas de peso obtidas para os materiais investigados são menores que as apresentadas no estudo.

Analisando os resultados das perdas de peso das amostras monolíticas, verifica-se que os vidros cerâmicos apresentam uma durabilidade bastante superior à do vidro-base, provavelmente devido à facilidade com que ocorre a dissolução da matriz, enquanto que nos vidros cerâmicos a solução sólida do grupo das piroxenas que se forma é uma fase cristalina estável, cuja estrutura é constituída por cadeias de sílica em que os catiões Fe<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> estão posicionadas entre essas cadeias [Pisciella 01].

Comparando os vidros cerâmicos entre si podemos observar que ocorre uma diminuição da resistência química com o aumento da temperatura do tratamento térmico, o que pode ser explicado pelo aparecimento da segunda fase cristalina, a nefelina, que é solúvel em meio ácido [Dudà 94].

Em meio alcalino, a diferença de comportamento do vidro-base e dos vidros cerâmicos não é tão significativa, e as perdas de peso para as amostras moídas até podem ser consideradas desprezáveis.

Os resultados dos testes das amostras monolíticas (tabela 5.10) permitem ainda dividir os materiais em categorias, sendo uma categoria de número baixo correspondente a uma durabilidade boa.

Tabela 5.10 – Materiais estudados classificados segundo classes.

Material	Resistência aos ácidos	Resistência aos alcalinos
V	4	2
VC880	3	1
VC925	4	2
VC1000	4	2

Quando o ataque se efectua directamente na superfície do material, o vidro 80C-10Na-10Ca (V) e os vidros cerâmicos VC925 e VC1000 comportam-se de forma idêntica e pertencem a mesma classe de resistência aos ácido 4, o que significa que apresentam uma solubilidade forte em ácido. O VC880 pertence à classe 3, o que corresponde a uma solubilidade média em ácido.

Quanto à resistência aos alcalinos, o vidro 80C-10Na-10Ca (V) e os vidros cerâmicos VC925 e VC1000 pertencem à classe 2, corresponde a uma solubilidade média em alcalinos. O VC880 apresenta solubilidade ligeira em alcalinos (classe 1).

Em todos os materiais preparados, pode observar-se que a durabilidade ácida não é muito boa, mas o ensaio realizado é bastante drástico (solução de HCl 6M em ebulição durante 6h), à semelhança do que foi verificado em alguns trabalhos [Barbieri 00, Barbieri 02]. No entanto apresentam boa durabilidade química em relação aos alcalinos, e podem considerar-se materiais bastante estáveis (com lixiviação desprezável).

Uma vez que é diferente o mecanismo que rege o ataque dos vidros para os ácidos e para os alcalinos, é essencial que se defina um agente agressivo adequado e a sua concentração, tanto para fins comparativos entre os distintos materiais, como em relação ao tipo de vidro que se esteja a estudar e à aplicação a que se destina.

Em termos de durabilidade, e também devido a natureza das matérias-primas (resíduos) deveriam ser efectuados para este tipo de materiais, testes de lixiviação em ácido acético e em água destilada, com o intuito de simular o comportamento dos materiais quando expostos à acção da chuva, por exemplo.

A comparação em termos de durabilidade química entre os materiais estudados neste trabalho com outros materiais de revestimento, como o vidro cerâmico *Neopariés*, o mármore e o granito (valores apresentados na tabela 5.11) não pode ser quantitativa, pois as perdas de peso apresentadas foram obtidas em condições de ensaio distintas. Ao efectuar um sumário das diferenças entre as condições de ensaio, verifica-se que no caso das soluções ácidas o  $\text{pH} < 1$  e para as soluções básicas o  $\text{pH} > 13$ ; as temperaturas utilizadas para acelerar o ataque são próximas da temperatura de ebulição em todas as soluções. As maiores diferenças registam-se no tempo de imersão e na área superficial do material em contacto com a solução.

Tendo em conta todos estes factores, de forma qualitativa, pode admitir-se que os vidros cerâmicos obtidos neste trabalho apresentam durabilidade química superior à dos materiais naturais (granito e mármore) e podem considerar-se equivalentes à do vidro cerâmico *Neopariés*.

Tabela 5.11 – Valores da durabilidade química dos materiais: *Neopariés*, mármore e granito [Nippon 03].

	unidades	<i>Neopariés</i>	Mármore	Granito
Resistência aos ácidos <sup>*1</sup>	[mg.cm <sup>-2</sup> ]	0,2	267	26,2
Resistência aos alcalinos <sup>*2</sup>	[mg.cm <sup>-2</sup> ]	0,7	7,8	2,6

<sup>\*1</sup>- perda de peso de amostras de 25x25x5 mm após 24 horas de imersão numa solução de 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 90 °C.

<sup>\*2</sup>- perda de peso de amostras de 25x25x5 mm após 24 horas de imersão numa solução de 1% NaOH a 90 °C.

Quando se aplicaram aos materiais investigados os testes da mancha utilizados para a determinação da resistência dos mosaicos cerâmicos não foi observada nenhuma variação visível. Quando o vidro 80C-10Na-10Ca e os respectivos vidros cerâmicos foram sujeitos às soluções manchantes, as manchas saíram facilmente com água (classe 1).

Os resultados obtidos para os testes de durabilidade química utilizados para mosaicos cerâmicos estão sumarizados na tabela 5.12, onde os materiais são divididas em classes com base na variação do seu aspecto à superfície.

Como referido anteriormente as classes estão organizadas por ordem alfabética, em que AA inclui os materiais em que não ocorre variação de aspecto e à classe D corresponde as situações em que desaparece totalmente a superfície original dos materiais.

Tabela 5.12 – Resultados dos testes de durabilidade química utilizados para mosaicos cerâmicos.

	V	VC880	VC925	VC1000
Resistência aos ácidos	C	AA	A	B
Resistência aos alcalinos	A	AA	AA	AA

Ao comparar os testes de resistência ao ataque de ácidos e bases utilizados para mosaicos cerâmicos com os testes normalizados para determinar a durabilidade de vidros verifica-se que as soluções utilizadas são idênticas em termos de pH; quanto ao tempo de ataque dos ensaios, nos mosaicos é superior ao dos ensaios a vidros e a temperatura a que decorre os ensaios nos mosaicos cerâmicos é a ambiente e no caso dos vidros as soluções de ataque estão em ebulição.

Em termos genéricos de durabilidade química dos materiais investigados, tendo em conta os resultados dos diferentes testes, o vidro cerâmico VC880 pode considerar-se o melhor entre os vidros cerâmicos estudados. Comparativamente aos materiais de revestimento referidos apresentam durabilidade superior ou equivalente.

### **5.3. Conclusões**

Os vidros cerâmicos VC880, VC925 e VC1000 apresentam melhores propriedades mecânicas e químicas que o respectivo vidro-base 80C-10Na-10Ca.

Quando comparados com vidros cerâmicos obtidos a partir de resíduos inorgânicos ou com materiais de revestimento (por exemplo o *Neopáries*) apresentam propriedades similares.

Atendendo à sua semelhança em aspecto estético com os materiais naturais (mármore e granito), é inevitável a comparação com estes, pode concluir-se que os materiais desvitrificados obtidos são de superior qualidade, principalmente no que se refere às propriedades mecânicas.

## CAPÍTULO 6

### *Conclusões gerais e trabalhos futuros*

Neste trabalho demonstrou-se a possibilidade de produzir materiais vitro-cerâmicos a partir de cinzas volantes provenientes de uma central termoelétrica, com aspecto estético e propriedades adequadas à sua utilização como materiais de revestimento e pavimento.

A composição química destes resíduos caracteriza-se por um teor elevado de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , baixos conteúdos de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  e apresenta um conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  relativamente elevado, em comparação com os outros constituintes menores. Em consequência foi necessário utilizar aditivos (soda *Solvay* e calcite) para favorecer a formação de materiais amorfos trabalháveis. A partir deste subproduto industrial obtiveram-se materiais amorfos trabalháveis com 80, 70 e 60% em peso de cinzas volantes calcinadas.

Os materiais vitro-cerâmicos foram preparados pelo método convencional a partir de amostras monolíticas. As fases cristalinas identificadas nos materiais vitro-cerâmicos foram maioritariamente do grupo das piroxenas (augite e esseneite), plagioclasses (anortite e labradorite), feldspatos de sódio e cálcio, nefelina e *gehlenite* dependendo da composição do vidro. Estes resultados indicaram que a composição dos vidros é o principal factor a afectar o processo de cristalização.

Atendendo à importância da presença do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na cristalização dos vidros que contêm este óxido ficará para trabalho futuro a determinação da razão  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  em todas as misturas vitrificáveis. Pretende-se também estudar o efeito na cristalização e microestrutura da introdução de agentes oxidantes ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) em algumas das composições.

Nos vidros das séries 60C e 70C, que cristalizam preferencialmente à superfície, o recurso à tecnologia de pós, pela utilização do método de sinterização-cristalização seria uma alternativa viável ao método convencional de produção de vidros cerâmicos.

Para uma das composições, a 70C-15Na-15Ca, verificou-se que a introdução do agente nucleante  $\text{TiO}_2$  proporcionou uma cristalização em volume com uma microestrutura fina e homogênea e sem poros.

Do conjunto de materiais vitro-cerâmicos obtidos, três deles (VC880, VC925 e VC1000) apresentaram microestruturas finas e homogêneas, e as suas propriedades em média são superiores às dos materiais cerâmicos tradicionais de construção e mesmo às dos materiais naturais.



## *Bibliografia*

[Adler 75] – Y.P. Adler "The design of experiments to find optimal conditions" Mir, Moscu, 1975.

[Aïtcin 98] – P.-C. Aïtcin "High-performance concrete (Modern concrete technology; 5)" E & Spon, London, 1998.

[Anstis 81] – G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements" Journal American Ceramic Society 64 (1981) pp. 533 -538.

[ASTM C623-71] – Standard Test Method "Young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio for glass and glass-ceramics by resonance" American National Standard.

[Barbieri 00] – L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti "Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes" Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) pp.2477-2483.

[Barbieri 00a] – L. Barbieri, A. Ferrari, I. Lancellotti, C. Leonelli "Crystallization of (Na<sub>2</sub>O- MgO)-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glassy systems formulated from waste products" Journal of American Ceramic Society 83 (10) (2000) pp.2515-20.

[Barbieri 01] – L.Barbieri, I.Lancellotti, T. Manfredini, G. C. Pellacani "Nucleation and crystallization of new glasses from fly ash originating from thermal power plants" Journal American Ceramic Society 84 (8) (2001) pp.1851-1858.

[Barbieri 02] – L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti "Thermal and chemical behaviour of different glasses containing steel fly ash and their transformation into glass-ceramics" Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) pp.1759-1765.

[Barbieri 99] – L. Barbieri, I. Lancellotti, T. Manfredini, I. Queralt, J. Ma. Rincon, M. Romero "Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash" *Fuel* 78 (1999) pp. 271-276.

[Beall 76] – G.H. Beall, H. L. Rittler "Basalt Glass Ceramics" *Ceramic Bulletin* 55 (6) (1976) pp.579-582.

[Belardi 98] – G. Belardi, S. Massimilla, L. Piga "Crystallization of K-L and K-W zeolites from fly-ash" *Resources, Conservation and Recycling* 24 (1998) pp.167-181.

[Bennett 92] – H. Bennett, G. J. Oliver "XRF Analysis of Ceramics, Materials and Allied Materials" John Willey & Sons, 1992.

[Blažek 74] – A. Blažek "Thermal analysis" Editor Julian F. Tyson, London, 1994.

[Boccaccini 00] – A.R. Boccaccini, J. Schawphl, H. Kern, B. Schunck, J.M. Rincon, M. Romero "Sintered glass ceramics from municipal incinerator fly ash" *Glass Technology* 41 (3) (2000) pp. 99-105.

[Boccaccini 96] – A.R. Boccaccini, M. Bucker, J. Bossert "Glass and glass-ceramics from coal fly ash and waste glass" *Tile & Brick Intersidade* 12 (6) (1996) pp. 515-18.

[Boccaccini 97] – A.R. Boccaccini, M. Bucker, J. Bossert and K. Marszalek "Glass matrix composites from coal fly ash and waste glass" *Waste Management* 17 (1) (1997) pp. 39-45.

[Boss 97] – C.B. Boss, K. J. Fredeen "Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry" Perkin Elmer, 1997.

[Buhrke 98] – V. E. Buhrke, R. Jenkins, D. K. Smith "A practical guide for the preparation of specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis" Wiley-VCH, 1998.

[Cable 93] – M.Cable, Y.X. Yang "Crystallisation in glasses of the system  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ " *Physics and Chemistry of Glasses* 34 (1) (1993) pp.18-23.

[Celso 88] – G. F. Celso "Argilas – O que são e para que servem", Fundação Calouste Gulbenkian, 1998.

[Cioffi 93] – R. Cioffi, P. Pernice, A. Aronne, A. Marotta and G. Quattroni "Nucleation and crystal growth in a fly ash derived glass" *Journal of Materials Science* 28 (1993) pp.6591-94.

[Cioffi 94] – R. Cioffi, P. Pernice, A. Aronne, A. Marotta and G. Quattroni "Glass-Ceramics from Fly Ash with Added  $L_2O$ " *Journal the European Ceramic Society* 13 (1994) pp.143-48.

[Coelho 92] – A.M.F.E.S. Coelho "Utilização de cinzas volantes na descoloração de efluentes de tingimento da indústria têxtil" Tese apresentada para Investigador Auxiliar do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1992.

[Coulter 00] – Coulter LS Series "Coulter LS Series laser diffraction particle size analysers" 2000 (<http://chiwu.chem.cuhk.edu.hk/facility/coulter/default.htm>).

[Coulter 94] – Coulter Corporation "Coulter® LS Series" Product Manual, Miami Florida, 1994.

[CPPE 95] – Companhia Portuguesa de Produção de Energia "Cinzas volantes, aplicações em Cimentos e betões" *Boletim da sociedade portuguesa de Química* 56 Jan.-Mar. 1995.

[Cullity 67] – A.D. Cullity "Elements of X-ray diffraction" 3<sup>a</sup> ed, Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 1967.

[Dean 97] – J. R. Dean "Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy" 2<sup>o</sup> edition John Wiley & Sons, 1997.

[Drummond 99] – Z. Gao, C. H. Drummond III "Thermal analysis of nucleation and growth of crystalline phases in vitrified industrial wastes" *Journal American Ceramic Society* 82 (3) (1999) pp.561-565.

[Dudà 94] – R. Dudà, L.Rejl "A grande enciclopédia dos minerais" Editorial Inquérito, Portugal, 1994.

[El-Shennawi 99] – A.Wadgi, A. El-Shennami, M.A. Mandour, M.M. Morsi, S.A.M. Abdel-Hameed "Monopyroxenic basalt-based glass-ceramic" Journal American Ceramic Society 82 (5) (1999) pp.1181-1186.

[Erol 00] – M. Erol, A. Genç, M.L. Oveçoglu, E. Yucelen, S. Kuçukbayrak, Y. Taptik, "Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes" Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) pp. 2209-14.

[Ewing 97] – G. W. Ewing, M. Dekker "Analytical Instrumentation Handbook" 2 Edition 1997.

[Fernandes 99] – M.H.F.V. Fernandes "Introdução à ciência e tecnologia do vidro" Minerva do Comércio, Universidade Aberta, Lisboa,1999.

[Goldstein 81] – J. I. Goldstein, D.E. Newbury et al "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis", New York, Plenum Press, 1981.

[Gong 01] – J. Gong, W. Si, Z. Guan "Effect of load-dependence of hardness on indentation toughness determination for soda-lime glass" Journal Non-Crystalline Solids 282 (2001) pp. 325-328.

[Gorokhovsky 02] – A. Gorokhovsky, J.I. Escalante-Garcia, V. Gorokhovsky, D. Mescheryakov "Inorganic wastes in the manufacture of glass and glass-ceramics: quartz-feldspar waste of ore refining, metallurgical slag, limestone dust, and phosphorus slurry" Journal American Ceramic Society 85 (1) (2002) pp.285-287.

[Granta 03] – "Mohs-Vickers Hardness Conversion" 2003 (<http://www.grantadesign/resources/materials/hardnesscharts.htm>).

[Höland 02] – W.Holand, G.Beall "Glass-Ceramic Technology" American Ceramic Society, USA, 2002.

[Iyer 01] – R.S. Iyer, J.A. Scott "Power station fly-ash - a review of value-added utilization outside of the construction industry" *Resources, Conservation and Recycling* 31 (2001) pp. 217-22.

[JCPDS 97] – Powder diffraction file card no: 83-2372,73-2041, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swathmore, USA, 1997.

[Jones 87] – S.L. Jones, C.J. Norman, R. Shahani "Crack-profile shapes formed under a Vickers indent pyramid" *Journal of Materials Science Letters* 6 (1987) pp. 721-723.

[Jouenne 79] – C.A. Joune "Traité de céramiques et matériaux minéraux" Paris, Septima, 1979.

[Karamanov 01] – A. Karamanov e M. Pelino "Crystallization phenomena in iron-rich glasses" *Journal of Non-Crystalline Solids* 281 (2001) pp.139-151.

[Karamanov 94] – A. Karamanov, I. Gutzow, I. Chomatov, J. Christov, L. Kostov "Synthesis of wall-covering glass-ceramics from waste raw materials" *Glastech. Ber. Glass Sci Technol.* 67 (8)(1994) pp.227-230.

[Karamanov 99] – A. Karamanov e M. Pelino "Evaluation of the degree of crystallisation in glass-ceramics by density measurements" *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) pp. 649 -654.

[Khater 02] – G.A. Khater "The use of Saudi slag for the production of glass-ceramic materials" *Ceramics International* 28 (2002) pp. 59-67.

[Klein 77] – C. Klein and C.S. Hurlbut, Jr, " Manual of mineralogy (after J.D. Dana)", 20ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1977.

[Leroy 01] – C.Leroy, M.C. Ferro, R.C.C. Monteiro, M.H.V. Fernandes "Production of glass-ceramics from coal ashes" *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) pp. 195-202.

[Manual *GrindoSonic*] – Operating instructions for the *GrindoSonic* MK5, Company J.W. Lemmens.

[Manz 99] – O.E. Manz "Coal fly ash: a retrospective and future look" *Fuel* 78 (1999) pp. 133-136.

[Marfunin 95] – A. S. Marfunin "Advanced Mineralogy - Volume 2 Methods and Instrumentations: Results and Recent Developments" Springer-Verlag, 1995.

[McMillian 64] – P. W. McMillian, "Glass-Ceramics" Academic Press, New York, 1964.

[Milekhine 02] – V. Milekhine, M. I. Onshien, J.K. Solberg, T. Skaland "Mechanical properties of FeSi ( $\alpha$ ), FeSi<sub>2</sub> ( $\beta$ ) and Mg<sub>2</sub>Si" *Intermetallics* 10 (2002) pp.743-750.

[Morsi 01] – M.M. Morsi, G.A. Khater, K.J. Range "Glass ceramics in the system diopside-anorthite-orthoclase prepared by using some industrial waste materials" *Glass Technol.*, 42 (6) (2001) pp. 160-164.

[Navarro 91] – J.M. F. Navarro "El Vidrio" C.S.I.C, Madrid, 1991.

[Niihara 83] – K. Niihara "A fracture mechanics analysis of indentation-induced *Palmqvist* crack in ceramics" *Journal of Materials Science Letters* 2 (1983) pp. 221-223.

[Nippon 03] – "Nippon Electric Glass Co., Ltd – Crystallized glass panel for interior e exterior walls" 2003 ([http://www.neg.co.jp/arch/np\\_nc.htm](http://www.neg.co.jp/arch/np_nc.htm)).

[Norma EN 122] – Norma Portuguesa EN 122 "Ladrilhos e Azulezos Cerâmicos – Determinação da resistência ao ataque químico", Direcção-geral da qualidade.

[Norma EN 154] – Norma Portuguesa EN 154 "Ladrilhos e Azulezos Cerâmicos – Determinação da resistência à abrasão dos ladrilhos e azulezos vidrados", Direcção-geral da qualidade.

[Öveçoglu 97] – M.L. Öveçoglu , B. Kuban , H. Özer "Characterization and crystallization kinetics of a diopside-based glass-ceramic developed from glass industry raw materials" *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997) pp. 957-962.

[Öveçoglu 98] – M.L. Öveçoglu "Microstructural characterization and physical properties of a slag-based glass-ceramic crystallized at 950 and 1100 °C" *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) pp. 161-168.

[Pisciella 01] – P.Pisciella, S.Crisucci, A.Karamanov, M.Pelino "Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes" *Waste Management* 21 (2001) pp.1-9.

[Queralt 97] – I. Queralt, X. Querol, A. López-Soler, F. Plana "Use of coal fly-ash for ceramics: A case study for a large Spanish power station" *Fuel* 76 (8) (1997) pp. 787-791.

[Quinn 98] – G.D. Quinn "Hardness Testing of Ceramics" *Advanced Materials and Processes*, 154 (2) (1998 ) (<http://www.metallography.com/ceramics/ceramics.htm>).

[Ramsey 95] – M. H. Ramsey, P. J. Potts, P. C. Webb, P. Watkins, J. S. Watson, B. J. Coles "An objective assessment of analytical method precision: comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks" *Chemical Geology* 124 (1995) pp.1-19.

[Reed 95] – J.S. Reed "Principles of ceramics processing" second edition, A Wiley-Interscience Publication, 1995.

[Relatório EDP 92] – Relatório Técnico "Cinzas volantes em pavimentos rodoviários - aplicações com cinzas da Tapada do Outeiro" EDP-Electricidade de Portugal, S.A, DOPR-Produção Térmica, 1992.

[Rocha 99] – P.A. Rocha "Betões de elevado desempenho" Dissertação para a obtenção do grau de mestre em Estruturas, Geotecnia e Fundações em Engenharia Civil, Universidade do Minho, 1999.

[Romero 00] – M. Romero, J.Ma. Rincon "El proceso de vitrification /cristalización controlada aplicado al reciclado de residuos industriales inorgánicos" *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidro*, 39 (1) (2000) pp.155-163.

[Romero 01] – M. Romero, J.Ma. Rincon, R.D. Rawlings, A.R. Boccaccini "Use of vitrified urban incinerator wastes as raw material for production of sintered glass-ceramics" *Materials Research Bulletin* 36 (2001) pp.383-395.

[Romero 99] – M. Romero, J.Ma. Rincon, S. Musik, V. Kozhukharov "Mössbauer effect and x-ray distribution function analysis in complex  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ " *Materials Research Bulletin* 34 (1999) pp.1107-1115.

[Scarinci 00] – G.Scarinci, G. Brusatin, L.Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, P. Colombo, S. Hreglich, R. Dall'igna "Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibres", *Journal the European Ceramic Society* 20 (2000) pp.2485-90.

[Shelestak 78] – L.J. Shelestak, R.A. Chavez, J.D. Mackenzie, B.Dunn "Glasses and glass-ceramics from naturally occurring  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  materials (II) crystallization behavior " *Journal of Non-Crystalline Solids* 27 (1978) pp.83-97.

[Sheng 01] – J. Sheng, "Vitrification of borate waste from nuclear power plant using coal fly ash (I) Glass formulation development", *Fuel* 80 (2001) pp. 1365-69.

[Smith 90] – W. F. Smith "Principles of Materials Science and Engineering" second edition, McGraw-Hill Publishing Company, 1990.

[Strnad 86] – Z. Strnad "Glass-ceramics materials" Amsterdam (et al.), Elsevier, 1986.

[Sullivan 86] – J.D. Sullivan, P.H. Lauzon "Shape profiles of cracks formed under a Vickers pyramid indenter" *Journal of Materials Science Letters* 5 (1986) pp.247-248.

[Thompson 83] – M. Thompson, J. N. Walsh "A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry" Blackie, 1983.

[Vries 95] – A.H. de Vries "Utilisation of fly-ash into building materials" TNO-TPD Materials Research & Technology, Eindhoven, The Netherlands, 1995 (<http://www.tpd.tno.nl>).



# Anexos

## Anexo A – Tabela de n<sup>os</sup> aleatórios para a amostragem

Fragmento de uma tabela de n<sup>os</sup> aleatórios [Adler 75].

56	66	25	32	38	64	70	26	27	67	77	40	04	34	63	98	99	89	31	16	12	90	50	28	96
88	40	52	02	29	82	69	34	50	21	74	00	91	27	52	98	72	03	45	65	30	89	71	45	91
87	63	88	23	62	51	07	69	59	02	89	49	14	98	53	41	92	36	07	76	85	37	84	37	47
32	25	21	15	08	82	34	57	57	35	22	03	33	48	84	37	37	29	38	37	89	76	25	09	69
44	61	88	23	13	01	59	47	64	04	99	59	96	20	30	87	31	33	69	45	58	48	00	83	48
94	44	08	67	79	41	61	41	15	60	11	88	83	24	82	24	07	78	61	89	42	58	88	22	16
13	24	40	09	00	65	46	38	61	12	90	62	41	11	59	85	18	42	61	29	88	76	04	21	80
78	27	84	05	99	85	75	67	80	05	57	05	71	70	21	31	99	99	06	96	53	99	25	13	63
42	39	30	02	34	99	46	68	45	15	19	74	15	50	17	44	80	13	86	38	40	45	82	13	44
04	52	43	96	38	13	83	80	72	34	20	84	56	19	49	59	14	85	42	99	71	16	34	33	79
82	85	77	30	16	69	32	46	46	30	84	20	68	72	98	94	62	63	59	44	00	89	06	15	87
38	48	84	88	24	55	46	48	60	06	90	08	83	83	98	40	90	88	25	26	85	74	55	80	85
91	19	05	68	22	58	04	63	21	16	23	38	25	43	32	98	94	65	35	35	16	91	07	12	43
54	81	87	21	31	40	46	17	62	63	99	71	14	12	64	51	68	50	60	78	22	69	51	98	37
65	43	75	12	91	20	36	25	57	92	33	65	95	48	75	00	06	65	25	90	16	29	34	14	43
49	98	71	31	80	59	57	32	43	07	85	06	64	75	27	29	17	06	11	30	68	70	97	87	21
03	98	68	89	39	71	87	32	14	99	42	10	25	37	30	08	27	75	43	97	54	20	69	93	50
56	04	21	34	92	89	81	52	15	12	84	11	12	66	87	47	21	06	86	08	35	39	52	28	09
48	09	36	95	36	20	82	53	32	89	92	68	50	88	17	37	92	02	23	43	63	24	69	80	91
23	97	19	96	57	74	07	95	26	44	93	08	43	30	41	86	45	74	33	78	84	33	38	76	73
43	97	55	45	98	35	69	45	96	80	46	26	39	96	33	60	20	73	30	79	17	19	03	47	28
40	05	06	50	79	89	58	19	86	48	27	98	99	24	08	94	19	15	81	29	82	14	35	88	03
66	97	19	69	02	25	36	43	71	76	00	67	56	12	69	07	89	55	63	31	50	72	20	33	36
15	62	38	72	92	03	76	09	30	75	77	80	04	24	54	67	60	10	79	26	21	60	03	48	14
77	81	15	14	67	55	24	22	20	55	36	93	67	69	37	72	22	43	46	32	56	15	75	25	12
18	87	05	09	96	45	14	72	41	46	12	67	46	72	02	59	06	17	49	12	73	28	23	52	48
98	58	53	63	66	13	07	04	48	71	39	07	46	96	40	20	86	79	11	81	74	11	15	23	17
16	07	79	57	61	42	19	68	15	12	60	21	59	12	07	04	99	88	22	39	75	16	69	13	84

## Anexo B – Viscosidade

A viscosidade de um fluido é a medida da resistência ao deslizamento entre as suas moléculas.

Para além de variar com a temperatura, a viscosidade depende também da composição, e nos vidros depende das percentagens dos vários óxidos presentes. As alterações estruturais provocadas pela introdução de alcalinos numa rede de sílica são basicamente idênticas, independentemente da natureza do alcalino. Cada molécula de óxido alcalino origina dois oxigénios não ligantes na rede de sílica, isto é uma “interrupção” na estrutura. Os valores da viscosidade são principalmente determinados pelo número de interrupções na rede, e assim o efeito da composição na viscosidade deve entender-se como um efeito na estrutura.

No cálculo aproximado da viscosidade através de relações empíricas, que traduzem basicamente a influência da temperatura e da composição nessa propriedade, deve atender-se sempre às condições em que aquelas expressões foram obtidas. De todas as fórmulas propostas, a relação de Lakatos e colaboradores, deduzida para os vidros sódico-cálcicos, é a que se ajusta à maioria dos resultados experimentais. Esta relação baseia-se na equação de Vogel-Fulcher-Tamman:

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

onde as constantes A, B e  $T_0$  são independentes da temperatura, mas dependem da concentração dos óxidos no vidro. Os valores dessas constantes calculam-se através das fórmulas seguintes:

$$A = 1,4550 + 1,4778a_{\text{Na}_2\text{O}} + 0,8350a_{\text{K}_2\text{O}} + 1,6030a_{\text{CaO}} + 5,4936a_{\text{MgO}} + 1,5183a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$B = 5736,4 + 6039,7a_{\text{Na}_2\text{O}} + 1439,6a_{\text{K}_2\text{O}} + 3919,3a_{\text{CaO}} + 6285,3a_{\text{MgO}} + 2253,4a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$T_0 = 198,1 + 25,07a_{\text{Na}_2\text{O}} + 321,0a_{\text{K}_2\text{O}} + 544,3a_{\text{CaO}} + 384,0a_{\text{MgO}} + 294,4a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Os valores de  $a$  vêm aqui expressos em moles de componente por mole de  $\text{SiO}_2$  [Fernandes 99].

## Anexo C – Tenacidade

Um método simples e bastante utilizado para estimar a tenacidade à fractura de um material,  $K_{IC}$ , advém dos ensaios de indentação, em particular da microdureza Vickers, relacionando  $K_{IC}$  por equações semi-empíricas com a carga (P), o comprimento da diagonal de indentação (2a), o comprimento da fenda provocada pela indentação (2c), o módulo de Young (E) e a dureza ( $H_v$ ).

Existem vários modelos alternativos para calcular a tenacidade, verificam-se por vezes algumas discrepâncias de valores. A avaliação do perfil das fendas formadas sob acção do indentador de Vickers é um factor importante para estabelecer o modelo a utilizar [Quinn 98].

A maioria dos modelos assume, como base para a análise do desenvolvimento das fendas nos materiais cerâmicos, que as fendas apresentam uma geometria em meia-lua, (*half-penny*), e em particular os vidros sódico-cálcicos. Por essa razão a tenacidade à fractura  $K_{IC}$  dos vidros sódico-cálcicos pode ser determinada a partir da equação básica deduzida directamente do modelo de LEM [Gong 01, Anstis 81].

$$K_{IC} = \frac{E^{1/2} P^{1/2}}{H_v a^{3/2}} \left( \frac{K_{IC}}{H_v} \right)^{1/2} \left( \frac{H_v}{E} \right)^{1/2} \left( \frac{c}{a} \right)^{3/2} \quad \text{equação C.1}$$

em que  $\beta$  é uma constante dependente da geometria do indentador. Para o indentador piramidal de diamante de Vickers standard, Anstis estabeleceu o valor  $\beta = 0,016$  [Anstis 81].

Em materiais frágeis, como os cerâmicos, o aparecimento de fendas pequenas ou superficiais (ou *Palmqvist*) é bastante comum. Por este facto, alguns autores realçam a necessidade de verificar se os materiais testados produzem realmente as fendas radiais/medianas (*half-penny*) bem definidas. Esta verificação envolve a observação da superfície e das secções transversais das indentações [Jones 87].

Alguns resultados experimentais estabelecem que a diferentes valores de  $c/a$  correspondem diferentes tipos de fendas [Jones 87]. Niihara realizou modificações na equação C.1. de forma a ser aplicável aos diferentes tipos de fendas e estabeleceu ainda para a transição de fendas de *Palmqvist* para as *half-penny* o valor de 2,5 para a razão  $c/a$  (ver figura c.1). Para as fendas *Palmqvist*, a equação C.1. foi modificada para:

$$\frac{K_{IC}}{H a^{\frac{1}{2}}} \frac{H^{\frac{2}{5}}}{E} \approx 0,035 \frac{1}{a^{\frac{1}{2}}} \quad \text{equação C.2}$$

e para as fendas *half-penny*,

$$\frac{K_{IC}}{H a^{\frac{1}{2}}} \frac{H^{\frac{2}{5}}}{E} \approx 0,129 \frac{c}{a^{\frac{3}{2}}} \quad \text{equação C.3}$$

onde  $\lambda$  é o factor de "constrangimento" ( $\lambda = \frac{H}{\sigma_y} \approx 3$ , onde  $\sigma_y$  é a tensão de cedência) e  $l$  é

o comprimento da fenda de *Palmqvist* [Niihara 83].

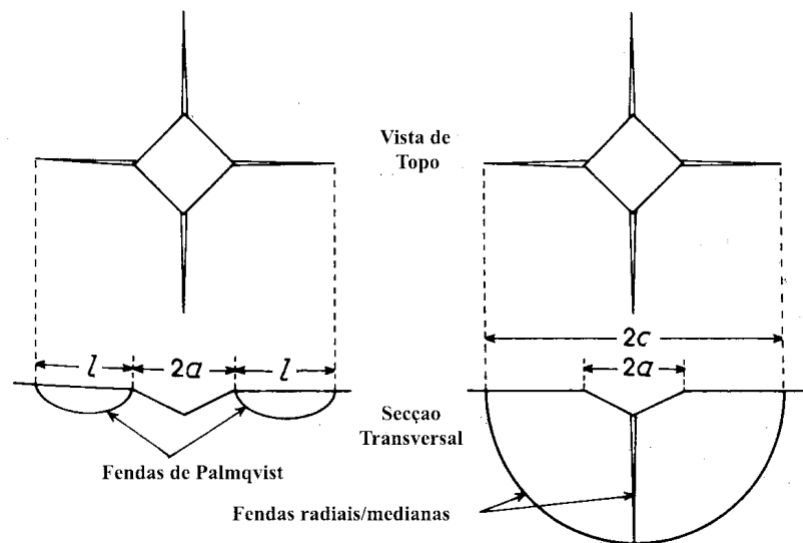


Figura c.1. – Comparação das geometrias das fendas de *Palmqvist* e radiais/medianas em torno da indentação de Vickers.

No entanto, Jones et al. questionam o valor de transição entre as fendas de *Palmqvist* e *half-penny*, e sugerem o valor 3 [Jones 87].

As tabelas seguintes apresentam os cálculos para os materiais estudados utilizando as várias equações mencionadas.

Tabela c.1 – Cálculo da tenacidade do vidro 80C-10Na-10Ca através de várias equações.

	d	Hv	2c	c/a	E	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )		
	(? m)	(GPa)	(? m)		(GPa)	eq. C.1.	eq. C.2.	eq. C.3.
V	37,97	6,43	120,40	3,17	63,90	0,44	0,86	1,16
	38,38	6,29	-	-		-	-	-
	37,34	6,65	91,40	2,45		0,65	1,07	1,73
	38,31	6,32	87,55	2,29		0,71	1,11	1,89
	38,04	6,41	95,58	2,51		0,62	1,03	1,65
	38,02	6,41	107,42	2,83		0,52	0,94	1,38
	37,31	6,66	98,87	2,65		0,58	1,00	1,53
	38,15	6,37	88,02	2,31		0,70	1,10	1,87
	38,57	6,23	106,79	2,77		0,53	0,95	1,41
	38,54	6,24	92,38	2,40		0,66	1,06	1,76
Valor médio		6,41		2,60		0,60	1,01	1,59

Tabela c.2 – Cálculo da tenacidade do VC880 através de várias equações.

	d	Hv	2c	c/a	E	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )		
	(? m)	(GPa)	(? m)		(GPa)	eq. C.1.	eq. C.2.	eq. C.3.
VC880	38,19	6,36	98,53	2,58	85,00	0,69	1,13	1,83
	38,15	6,37	82,41	2,16		0,89	1,32	2,38
	38,23	6,34	88,26	2,31		0,81	1,24	2,16
	38,45	6,27	97,87	2,55		0,69	1,14	1,86
	37,45	6,61	109,01	2,91		0,58	1,04	1,54
	37,55	6,58	108,55	2,89		0,58	1,04	1,55
	36,38	7,01	96,73	2,66		0,67	1,14	1,79
	37,60	6,56	110,30	2,93		0,57	1,03	1,52
	36,93	6,79	112,22	3,04		0,55	1,02	1,45
	37,84	6,47	98,54	2,60		0,68	1,13	1,81
Valor médio		6,54		2,66		0,67	1,12	1,79

Tabela c.3 – Cálculo da tenacidade do VC925 através de várias equações.

	d	Hv	2c	c/a	E	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )		
	(? m)	(GPa)	(? m)		(GPa)	eq. C.1.	eq. C.2.	eq. C.3.
VC925	36,64	6,91	84,87	2,32	89,70	0,85	1,3	2,25
	37,98	6,43	76,23	2,01		1,03	1,45	2,74
	35,89	7,19	65,68	1,83		1,22	1,66	3,24
	37,09	6,74	71,93	1,94		1,09	1,53	2,92
	37,78	6,49	74,18	1,96		1,07	1,49	2,84
	36,98	6,78	87,82	2,38		0,81	1,26	2,16
	36,63	6,91	-	-		-	-	-
	35,68	7,28	81,16	2,27		0,88	1,35	2,34
	35,64	7,29	84,40	2,37		0,83	1,3	2,21
	37,27	6,67	84,29	2,26		0,87	1,31	2,31
Valor médio		6,87		2,15		0,96	1,41	2,56

Tabela c.4 – Cálculo da tenacidade do VC1000 através de várias equações.

	d	Hv	2c	c/a	E	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )		
	(? m)	(GPa)	(? m)		(GPa)	eq. C.1.	eq. C.2.	eq. C.3.
VC1000	37,71	6,52	120,75	3,20	93,00	0,49	1,00	1,33
	37,16	6,71	99,09	2,67		0,66	1,16	1,76
	37,79	6,49	106,22	2,81		0,60	1,10	1,61
	38,48	6,26	110,96	2,88		0,58	1,06	1,54
	38,03	6,41	102,32	2,69		0,65	1,13	1,72
	37,68	6,53	98,13	2,60		0,68	1,17	1,81
	38,51	6,25	99,66	2,59		0,68	1,16	1,81
	37,75	6,51	99,01	2,62		0,67	1,16	1,79
	37,79	6,49	95,45	2,53		0,71	1,19	1,89
	37,00	6,77	106,31	2,87		0,59	1,09	1,58
Valor Médio		6,50		2,75		0,63	1,13	1,68