

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIA- UNACET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS- PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

JAIME DE OLIVEIRA FILHO

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS
VÍTREOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE MINERAÇÃO DE
CARVÃO E DE GALVANIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais Da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Co-orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

**CRICIÚMA
2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

O48e Oliveira Filho, Jaime de.

Estudo da viabilidade de obtenção de materiais vítreos a partir de resíduos de mineração de carvão e de galvanização / Jaime de Oliveira Filho ; orientador: Adriano Michael Bernardin ; coorientador: Oscar Rubem Klegues Montedo. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2015.
79 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2015.

1. Vitrocerâmicos. 2. Resíduos da mineração de carvão - Reaproveitamento. 3. Resíduos da galvanização - Reaproveitamento. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.144

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Jaime de Oliveira Filho

Estudo da viabilidade de obtenção de materiais vítreos a partir de resíduos de mineração de carvão e de galvanização.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 30 de junho de 2015.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Elídio Angioletto
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Michael Peterson
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Yasmine Micheletto
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por sempre estar presente neste projeto.

Aos orientadores e amigos Adriano Michael Bernardin e Oscar Rubem Klegues Montedo, pela atenção dedicada e os esclarecimentos fornecidos durante todo o período de desenvolvimento desse trabalho.

À minha família, Jaime de Oliveira, Sônia Garcia de Oliveira, e minha tia Albertina Teixeira, pela formação ética e moral que me propiciaram.

Ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM da UNESC e ao Grupo de Materiais Cerâmicos, pelo apoio necessário à realização deste trabalho, proporcionando o alcance dos objetivos traçados no início da pesquisa.

Ao SENAIsc/Criciúma, em especial Aurea Stela Wessling Werncke os colegas e amigos do Laboratório de Desenvolvimento de Materiais (LDCM), por terem fornecido suporte para realização dos ensaios de caracterização dos materiais.

Em especial aos colegas que ajudaram na execução dos trabalhos, Ana Paula Rodrigues, Camila Fontanella, Débora Cristina Niero Fabris, Eduani Mendes, Joselane Silva, Patrícia Feltrin Furlan e Priscila Benedet Peruchi de Faveri.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade de obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir de resíduo de mineração de carvão, resíduo de galvanização contendo zinco e argilito (taguá), utilizando planejamento de misturas para formulação das composições. Os materiais obtidos pelo processo de fusão a 1600 °C foram moídos e caracterizados quanto a sua composição química por FRX (análise química). A cinética de cristalização foi analisada usando ATD (análise térmica diferencial) e dilatométrica (óptica e de contato) foi utilizada para verificar a tendência à vitrificação das formulações. A partir dos resultados obtidos, foi possível determinar o perfil de viscosidade das amostras que formaram vidros. A tendência à cristalização e sua cinética utilizando análise térmica diferencial mostraram que a energia de ativação pelos métodos de Kissinger e Matussita é de 1014,5 kJ/mol e a energia de ativação pelo método sugerido por Ozawa foi de 1034,1 kJ/mol. A fase gahnita foi detectada no material vitrocerâmico depois do tratamento térmico realizado em 900 °C.

Palavras chaves: Ganga de carvão. Resíduos de galvanização. Inertização. Cristalização.

ABSTRACT

This study aimed to assess the feasibility of obtaining glass and glass-ceramic materials from coal mining waste, electroplating waste containing zinc and mudstone, using mixture design (DoE) as formulation methodology. The compositions were melted at 1600 °C, ground and characterized by XRF (chemical analysis). The crystallization kinetics were investigated using DTA (differential thermal analysis) and dilatometry (optical and contact) in order to verify their vitrification tendency. From the results, it was possible to determine the viscosity profile of the compositions that formed glasses. The tendency to crystallization and its kinetic showed a crystallization activation energy of 1014.5 kJ/mol using the Kissinger and Matussita methods and of 1034.1 KJ/mol using the Ozawa method. The gahnite phase was detected in the glass-ceramics after heat treatment at 900 °C.

Key words: Coal gangue. Electroplating waste. Inertization. Crystallization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Variação do volume específico de um vidro e de um material cristalino em função da temperatura.	25
Figura 2 - Representação esquemática de: (a) estrutura cristalina ordenada, e (b) uma rede vítrea aleatória da mesma composição.	27
Figura 3 - Representação esquemática da sinterização: (a) com presença de fase líquida viscosa e (b) no estado sólido.....	29
Figura 4 - Mecanismos atômicos básicos que podem levar: (a) à redução do tamanho do poro e à mudança de sua forma e (b) à densificação. (c) Ilustração mostrando como o transporte de matéria da superfície convexa para o neck leva à retração e à densificação.....	30
Figura 5 - Transformação do vidro em vitrocerâmico, (a) formação do núcleo (b) crescimento do cristal (c) microestrutura do vitrocerâmico.	34
Figura 6 - Fluxograma de recuperação de resíduos industriais.	36
Figura 7 - Fluxograma de extração de carvão.	42
Figura 8 - Fluxograma das atividades.	46
Figura 9 - Planejamento experimental do tipo simplex.	49
Figura 10 - Termograma por dilatométrica óptica dos resíduos.	57
Figura 11 - Difratoograma dos vidros obtido.	59
Figura 12 - Análise da distribuição de tamanho de partículas obtida por difração laser para a formulação 1	60
Figura 13 - Análise térmica diferencial das formulações.	62
Figura 14 - Dilatometria das amostras que formaram vidros.	64
Figura 15 - Curvas de dilatométrica óptica para as formulações 3, 5, 7 e 8.....	65
Figura 16 - Perfil de Viscosidade para as amostras 3, 5, 7 e 8.....	66
Figura 17 - Retração linear para as amostras 5 e 7.....	67
Figura 18 - Gráfico $T_p^2/a \times 1/T_p$ para a formulação 7.....	68
Figura 19 - Gráfico $\ln a \times 1/T_p$ para a formulação 7.....	69
Figura 20 - Gráfico $\ln (a/T_p^2) \times 1/T_p$ para a formulação 7.	70
Figura 21 - Difratoograma após cristalização amostra 7.....	71
Figura 22 - Micrografia obtida por MEV da amostra 7 após tratamento térmico.....	72
Figura 23 - Composição Química gerada por EDS.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas vitrocerâmicos de maior interesse comercial	35
Tabela 2 - Elementos da cinza de zinco (%) -	40
Tabela 3 - Matriz do planejamento experimental por misturas	49
Tabela 4 - Análise química das matérias-primas utilizadas no projeto .	55
Tabela 5 - Matriz do planejamento experimental por misturas	58
Tabela 6 - Análise química das formulações após a fusão	61
Tabela 7 - Temperaturas características das formulações 3, 5, 7 e 8 obtidas por dilatométrica óptica	65

LISTA DE ABREVIATURA

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATD - Análise Térmica Diferencial

DAM- Drenagem Ácida de Mina

DRX – Difração de Raios X

DSC- Calorimetria Exploratória Diferencial

FRX – Fluorescência de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

P. F. – Perda ao Fogo

PPGCEM - Programa de Pós - Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Nacional

UNESC - Universidade do Extremo Sul Catarinense

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
3.1 CONTEXTO AMBIENTAL REGIONAL.....	23
3.2 VIDROS.....	24
3.3 ESTRUTURA DOS VIDROS.....	26
3.4 SINTERIZAÇÃO.....	28
3.5 DESVITRIFICAÇÃO	31
3.6 VIDROCERÂMICOS	33
3.7 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS	36
3.8 RESÍDUOS DE GALVANIZAÇÃO	39
3.9 RESÍDUO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO	41
3.10 TAGUÁ.....	44
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS	47
4.1.1 Análise Química dos Resíduos.....	47
4.1.2 Análise térmica	47
4.2 PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS	47
4.3 OBTENÇÃO DOS VIDROS	48
4.3.1 Formulações das composições	48
4.3.2 Preparação das formulações e obtenção dos vidros	50
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS OBTIDOS	50
4.4.1 Análise de Difração de Raio-X	50
4.4.2 Determinação do tamanho de partículas.....	50
4.4.3 Análise térmica diferencial (ATD).....	51
4.4.4 Análise dilatométrica	51
4.4.5 Estudo de sinterização	51
4.4.6 Comportamento da viscosidade	52
4.4.7 Difração de Raio-x das amostras cristalizadas	53
4.4.8 Estudo da cinética de cristalização	53
4.4.9 Análise microestrutural	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS	55
5.1.1 Análise química dos resíduos.....	55
5.1.2 Dilatometria	56
5.2 CARACTERIZAÇÕES DAS FORMULAÇÕES FUNDIDAS	57
5.2.1 Difração de raio-x das amostras fundidas.....	58

5.2.2	Análise de distribuição de tamanhos de partículas para as formulações após a moagem.....	59
5.2.3	Análise química das formulações fundidas.....	60
5.2.4	Análise térmica diferencial das formulações	62
5.2.5	Dilatometria.....	63
5.2.6	Perfil de viscosidade.....	64
5.2.7	Parâmetros de sinterização	66
5.2.8	Energia de ativação e mecanismos de cristalização	67
5.2.9	Difração de raio-x das amostras cristalizadas	70
5.2.10	Microscopia Eletrônica.....	71
6	CONCLUSÃO.....	73
	REFERÊNCIAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

A região de Criciúma e o sul catarinense começaram a se desenvolver principalmente depois da descoberta do carvão mineral, no final do século XIX, sendo que atualmente o carvão catarinense é parte fundamental do desenvolvimento da região sul do Estado de Santa Catarina. A extração do carvão, apesar do desenvolvimento econômico, apresenta desvantagens como o impacto ambiental causado pela extração incorreta.

Por sua vez, o zinco atualmente é muito usado na engenharia, pois muitos produtos fabricados com metais não resistentes à corrosão dependem de sua proteção. Essa proteção é possibilitada devido a boa reatividade entre o ferro e o zinco.

Há um crescimento considerável da indústria do carvão nas últimas décadas, assim como há crescimento na indústria de galvanização. No entanto, ao mesmo tempo em que a exploração do carvão mineral e o desenvolvimento da indústria metalúrgica trouxeram desenvolvimento econômico à região, o impacto sobre o meio ambiente também foi determinante para a degradação dos recursos naturais, principalmente do solo, águas superficiais e subterrâneas.

Os danos ambientais causados pela grande quantidade de poluentes descartados no meio ambiente de maneira constante e gradativa ou pelos resíduos gerados pelas indústrias de metais são muito significativos. Essas indústrias são responsáveis pela maior produção de resíduos perigosos. Os resíduos industriais constituem um problema ambiental e o seu gerenciamento deve ser conduzido de forma adequada, seja pela sua disposição final ou pela reciclagem. Os órgãos governamentais fiscalizam a disposição desses resíduos no meio ambiente. O Brasil possui legislação e normas para proteção ambiental e a aplicação destas normas aos processos industriais ajuda o desenvolvimento de tecnologias limpas.

Mais especificamente, os resíduos sólidos provenientes do processo de galvanoplastia são os lodos gerados no sistema de tratamento dos resíduos líquidos na etapa de decantação. Por apresentarem alta concentração de água seguem para secagem até a água ser evaporada (TOIGO, 2009). Por sua vez, o carvão contém elevados teores de sílica e alumina além de enxofre e minérios de ferro e, em baixas concentrações, praticamente todos os elementos da tabela periódica. Alguns dos elementos presentes nos resíduos de mineração causam grande dano à vida humana. Entre os problemas do uso do

carvão podem ser citados o comprometimento da disponibilidade e da qualidade dos recursos hídricos, a destruição do potencial turístico das regiões, conflitos com comunidades locais, redução da biodiversidade e degradação de ecossistemas frágeis.

Vários trabalhos na área de valorização de resíduos têm como objetivo a inertização desses tipos de rejeitos, principalmente na obtenção de vitrocerâmicos a partir de resíduos de mineração e de galvanização, primeiro fundindo esses materiais, obtendo vidros e depois cristalizando-os por processo de tratamento térmico controlado.

Os vitrocerâmicos encontram grande aplicação, desde seu uso específico em engenharia até o uso doméstico, apresentando assim grande importância tecnológica. São mais homogêneos que as cerâmicas de uso convencional, não apresentam poros e pode ser obtida grande variedade de composição devido serem obtidos a partir do estado vítreo (KNISS, 2002).

Para produzir uma matriz vítrea adequada para a cristalização, adições aos resíduos são muitas vezes necessárias. Deve-se salientar, entretanto, que há sempre um trade-off entre a quantidade de resíduos reciclados e a otimização das propriedades dos novos produtos. Em geral, uma vez que o objetivo principal é o de reutilizar os resíduos como matéria-prima, a quantidade de materiais puros ou adições não residuais introduzidas para melhorar o desempenho deve ser mantida tão baixa quanto possível.

Desta forma, o objetivo principal deste estudo foi a utilização de dois resíduos muito abundantes na região de Criciúma, a ganga obtida da mineração de carvão e resíduo de galvanoplastia contendo zinco como materiais de partida para obtenção de uma matriz vítrea que pudesse, por tratamento térmico adequado, ser processada como vitrocerâmica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos, utilizando resíduos da mineração de carvão e de galvanização com zinco, usando taguá como matéria prima fundente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar físico-quimicamente os resíduos de mineração de carvão e de galvanização;
- Obter, a partir dos resíduos caracterizados, sistemas vítreos por fritagem utilizando delineamento de misturas como técnica de formulação;
- Caracterizar os sistemas vítreos obtidos com relação a suas propriedades tecnológicas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CONTEXTO AMBIENTAL REGIONAL

O desenvolvimento da região sul catarinense deu-se inicialmente pela agricultura devido à chegada dos colonizadores italianos à região. A partir da década de 1920 destaca-se a extração do carvão e desde então a indústria regional diversifica-se com produtos das indústrias de minerais não metálicos (cerâmicos), extração e tratamento de minerais, indústria de matérias plásticas, produtos alimentares, química, vestuário, mecânica e metalurgia.

Durante décadas, Criciúma manteve o título de capital brasileira do carvão. A mineração instalada no início do século XX foi sua principal alavanca para o desenvolvimento. Tornou-se uma cidade polo, com uma economia capaz de trazer para o seu território milhares de pessoas que se instalariam em busca de trabalho.

A cerâmica, o vestuário, os setores metal mecânico e de plástico e a extração de carvão são os principais segmentos. A cerâmica fabricada na região de Criciúma tem dimensão internacional, competindo com os principais produtores no mercado mundial. A indústria de descartáveis plásticos é a mais importante do país, respondendo por cerca de 90% da produção nacional de copos, pratos e bandejas plásticas. O vestuário representa o terceiro polo de jeans do Brasil. A indústria metal mecânica e de acabamento superficial é a única regional, porém, devido à preocupação com os programas de qualidade, apresenta grande potencial para maior reconhecimento nacional (Criciúma, 2014).

Contudo, o crescimento da região também apresenta aspectos negativos, pois as indústrias são consideradas as maiores poluidoras ambientais devido aos processos de fabricação e de extração mineral. Os resíduos gerados pelas empresas cerâmicas são gases de combustão e materiais particulados em grande parte compostos por óxidos. Os resíduos mais críticos são os relacionados à extração de carvão e tratamento superficial de metais.

As atividades de tratamentos superficiais de metais, além da poluição do ar devida aos vapores, geram metais pesados que contaminam os sedimentos dos corpos de água, produzindo um aumento progressivo de concentração com o tempo e posterior bio acumulação no organismo dos seres vivos. Os metais pesados não são biodegradáveis e seu ciclo natural envolve os recursos hídricos. Seus efeitos negativos são críticos, pois estes metais são assimilados no fito plâncton e também são incorporados na cadeia alimentar, levando a graves alterações

ecológicas e biológicas. A solubilidade dos metais pesados nos corpos hídricos é função do pH ocorrente. Na região carbonífera de Santa Catarina existem numerosas drenagens ácidas de mina, DAM, com pH verificado entre 1,5 até 3,0, o que por si só explica a grande quantidade de metais dissolvidos nestas águas (KREBS et al, 2010)

Os rejeitos gerados pela extração de carvão são prejudiciais ao ambiente devido à quantidade gerada, pois 15% de todo carvão bruto extraído é rejeito. Estes rejeitos também são ricos em sulfetos de ferro que se oxidam em presença do ar e da água, desencadeando a acidificação de drenagens e a dissolução de metais, originando, a drenagem ácida de mina (DAM). As atividades de lavra e processamento mineral podem contribuir para a poluição das águas superficiais e subterrâneas, caso não haja controle rigoroso das operações envolvidas, ocorrendo a contaminação do solo e das bacias hidrográficas, também pela presença de metais pesados.

3.2 VIDROS

O vidro é um sólido não cristalino, ou seja, não há regularidade no arranjo das moléculas constituintes desse material. A definição da American Society for Testing and Materials (ASTM), diz que o vidro é um produto inorgânico fundido, que foi resfriado até um estado rígido sem experimentar cristalização. Outra definição usada para os vidros tradicionais considera que eles são obtidos a partir da fusão de produtos sólidos inorgânicos e são resfriados em condições que impediram sua cristalização (NAVARRO, 2003). São constituídos por materiais inorgânicos, geralmente silicatos não cristalinos e também outros óxidos como, CaO, Na₂O, K₂O, e Al₂O₃.

Geralmente são classificados de acordo com sua composição química, aplicação e processo de fabricação. Entre os mais usados podem ser citados os vidros de silicatos, utilizados em janelas, embalagens e placas. Diversos elementos químicos são utilizados na estrutura dos vidros para a melhoria de suas propriedades, por exemplo, diminuindo as temperaturas de processamento e melhorando a viscosidade e a resistência química (NAVARRO, 2003).

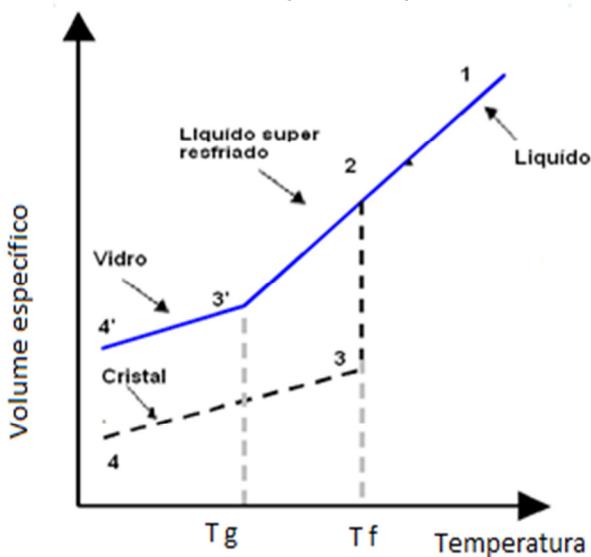
Os vidros diferem dos materiais cristalinos, pois não se solidificam do mesmo modo. No entanto, devido às suas propriedades de rigidez, se assemelham aos sólidos. Não apresentam ordem a longas distâncias e, desta forma, não fraturam em direções preferenciais. Entretanto, podem fluir sob a ação de uma elevada tensão de

cisalhamento, como ocorre nos metais, que são materiais cristalinos (NAVARRO, 2003).

Quando resfriados eles se tornam mais viscosos, não existindo uma temperatura definida para que o líquido fundido torne-se um sólido. Eles também diferem dos sólidos cristalinos pela inexistência de um ponto de fusão definido (ou temperatura líquidas).

O ponto de fusão, característico de sólidos cristalinos, representa a temperatura em que as fases sólidas e fundidas coexistem em equilíbrio. Na verdade, os materiais vítreos possuem um intervalo de fusão, entre uma temperatura em que o material é sólido e uma temperatura em que ele está em um estado fundido. Talvez por este motivo os vidros sejam mais bem caracterizados pelo conceito de temperatura de transição vítrea. Para ilustrar este conceito, considere-se a variação do volume específico em função da temperatura mostrado na figura 1 (MONTEDO, 2005).

Figura 1-Varição do volume específico de um vidro e de um material cristalino em função da temperatura.



Fonte: Navarro (2003)

Quando o material fundido é resfriado observa-se uma redução do volume específico (trecho 1-2) até que se atinja um estado de equilíbrio em que o sólido e o líquido passam a coexistir ao mesmo tempo. Nesta temperatura, conhecida como temperatura de fusão, há uma forte redução no volume específico e a temperatura permanece constante enquanto ocorre a transformação líquido-sólido (trecho 2-3). Após esta transformação, ocorre redução na temperatura, que ocasiona uma contínua redução do volume específico (trecho 3-4).

Contudo, se o resfriamento for suficientemente rápido não haverá tempo para ocorrer a cristalização e um material não ordenado será obtido, em um estado metaestável denominado líquido super-resfriado (trecho 2-3'). A temperatura onde ocorre uma mudança na inclinação da curva volume específico \times temperatura é chamada temperatura de transição vítrea (T_g). A partir desta temperatura um sólido não cristalino ou material vítreo passa a existir e sua contração é similar àquela do sólido cristalino observado no trecho 3'-4'. A temperatura de transição vítrea representa, então, o limite entre o estado visco plástico e o estado sólido (rígido) de um corpo vítreo, independente de sua composição química (BERTAN, 2006).

3.3 ESTRUTURA DOS VIDROS

Os vidros diferem dos materiais sólidos, pois apresentam uma estrutura mais aberta. A formação do vidro é um fenômeno cinético. Em princípio, qualquer líquido poderá formar um vidro se certas condições forem satisfeitas, como resfriá-lo suficientemente rápido a uma temperatura abaixo de seu intervalo de transformação. Um bom material formador de vidro é aquele em que a taxa de cristalização é muito baixa em relação à taxa de resfriamento. Vários modelos tentando descrever a estrutura de um vidro já foram propostos (MONTEDO, 2005).

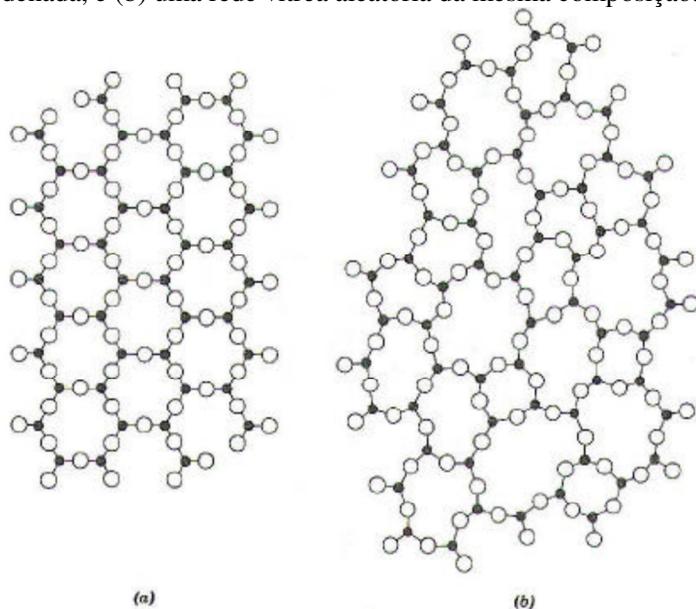
O modelo de Goldschmidt baseia-se em considerações estruturais, ou seja, referentes às propriedades constituintes dos vidros como força de ligação, entre outras, e o modelo de Zachariasen se refere a considerações gerais de cinética, que em primeiro plano renegam a estrutura.

Goldschmidt afirma que há relação entre a habilidade do óxido em formar um vidro e a razão entre os tamanhos relativos dos elementos presentes. Óxidos formadores de vidros são aqueles em que a razão entre raios iônicos R_A/R_O para um vidro de fórmula geral A_mO_n varia entre 0,2 e 0,4. Calculando o número máximo de ânions que poderiam circundar um cátion, Goldschmidt concluiu que o pré-requisito para a

formação do vidro é que o óxido possua a configuração tetraédrica. Entretanto, o óxido de berílio (BeO) com R_{Be}/R_O aproximadamente 0,221 não forma vidro.

Zachariasen propôs um modelo em que os vidros são vistos como arranjos tridimensionais, mas com ausência de simetria e periodicidade, em que não há ordem de longo alcance. A Figura 2a é uma ilustração que representa, esquematicamente, a estrutura bidimensional de um cristal e a Figura 2b a de um vidro (NAVARRO, 2003).

Figura 2 - Representação esquemática de: (a) estrutura cristalina ordenada, e (b) uma rede vítrea aleatória da mesma composição.



Fonte: Kingery, Bowen, Uhlmann (1976)

Admitindo-se que um vidro necessita ter o mesmo nível de energia de um cristal, Zachariasen sugeriu as seguintes etapas para a formação de um vidro:

- Nenhum átomo de oxigênio pode ser ligado com mais de dois cátions;
- O número de coordenação do cátion da cadeia do oxigênio é pequeno;

- Os poliedros de oxigênio devem ser ligados pelos vértices, não por suas extremidades ou faces;
- Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Navarro (2003) classificou os cátions de acordo com sua atuação nos vidros:

- Formadores de vidro: são os responsáveis pela formação do retículo, onde os cátions e os oxigênios encontram-se ligados entre si, originando ilhas estáveis, dentro de uma estrutura de alta viscosidade. Os cátions formadores são os de alto valor de intensidade de campo, como o Si.
- Modificadores: os cátions de baixo valor de intensidade de campo são conhecidos como modificadores e entre eles encontram-se os alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição. Estes cátions rompem a estrutura vítrea, diminuindo a sua viscosidade.
- Intermediários: entre os cátions formadores e os modificadores, encontram-se os cátions intermediários, como o Al. Os cátions intermediários podem agir como formadores de retículo, como o exemplo do Al_2O_3 no retículo de SiO_2 (coordenação tetraédrica), que forma AlO_4 graças a uma ligação química mais estável com o oxigênio, podendo agir também, como modificadores quando o meio for favorável. No exemplo, o Al_2O_3 pode formar AlO_6 (coordenação octaédrica) quando o meio for rico em álcalis e íons oxigênios do tipo não-ponte.

3.4 SINTERIZAÇÃO

Segundo Montedo (2005), a sinterização é um processo usado na indústria cerâmica no qual um conjunto de partículas, quando sob a ação de temperatura, é transformado em um material denso, apresentando melhores propriedades físicas, químicas e mecânicas.

A sinterização pode ser compreendida como um conjunto de transformações ativas mediante um tratamento térmico apropriado, em que uma redução da superfície específica do material e de sua porosidade permite a obtenção de um corpo compacto e resistente.

O processo da sinterização ocorre com a redução da energia livre do sistema, e pode ser obtido com:

- Diminuição da superfície específica pelo crescimento das áreas de contato entre as partículas;

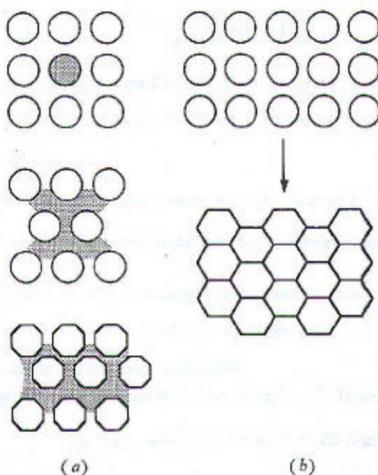
- Diminuição do volume do poro e/ou esferoidização;
- Eliminação das concentrações dos defeitos de rede de não equilíbrio (defeitos de ponto, discordâncias) na massa de pó, defeitos estes residuais do processo de conformação;
- Eliminação de estados de não equilíbrio por solubilidade sólida mútua ou pela reatividade química, no caso de sistemas multicomponentes.

A sinterização pode acontecer segundo os mecanismos, mostrados esquematicamente na figura 3 (MONTEDO, 2005):

- Sinterização no estado sólido, onde não ocorre fusão ou formação de fase líquida e o transporte de matéria ocorre por difusão. Pode ocorrer com ou sem solubilidade sólida dos componentes.

- Sinterização com fase líquida, que ocorre quando uma das fases presentes sofre fusão e o transporte de matéria ocorre por movimento capilar do líquido formado e da difusão através deste. Pode-se observar que a quantidade de fase líquida pode chegar a 30% em volume na temperatura de sinterização, desde que o líquido possua uma boa molhabilidade em relação ao sólido e que haja uma boa solubilidade do sólido no líquido.

Figura 3 - Representação esquemática da sinterização: (a) com presença de fase líquida viscosa e (b) no estado sólido.



Fonte: Montedo (2005)

Os mecanismos de transporte de matéria no processo de sinterização abrangem as seguintes etapas, e são representados na figura 4:

- Evaporação e condensação: a matéria é transportada em fase gasosa da superfície convexa para os pontos de contato (*neck*), devido a uma diferença de pressão de vapor entre as duas regiões; Difusão superficial: o transporte de matéria ocorre da superfície convexa da partícula para a côncava do *neck*;

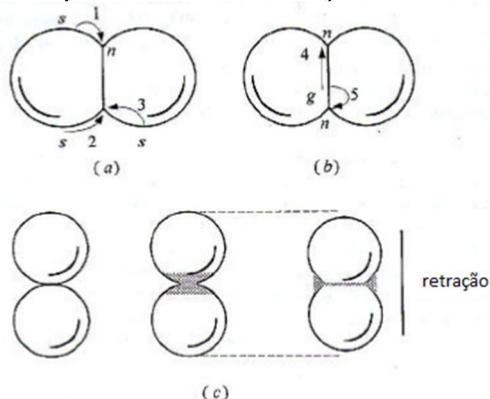
- Difusão volumétrica: o transporte de matéria ocorre no interior da partícula por meio das lacunas ou dos interstícios;

- Difusão de contorno de grão: os componentes difundidos encontram no contorno de grão energia suficiente para serem transportados em direção ao *neck*, que é uma região de baixa energia. Este mecanismo, por isto, requer pouca energia de ativação;

Escoamento viscoso: neste mecanismo, a deformação plástica ou o escoamento viscoso ocorrem em função de gradientes de pressão, ocasionados pelos gradientes de raios de curvatura, levando à densificação. Este mecanismo é predominante nos sistemas vítreos.

Figura 4 - Mecanismos atômicos básicos que podem levar: (a) à redução do tamanho do poro e à mudança de sua forma e (b) à densificação. (c)

Ilustração mostrando como o transporte de matéria da superfície convexa para o *neck* leva à retração e à densificação



Fonte: Montedo (2006)

O processo de sinterização pode ser descrito da seguinte forma:

- Etapa inicial de formação do pescoço (*neck*): o centro das partículas aproxima-se muito pouco e, como consequência, as partículas de pó ainda mantêm sua identidade;
- Densificação e crescimento de grãos: esta etapa se caracteriza por um forte crescimento do *neck* e cada partícula começa a perder sua identidade. Ocorrem forte retração e aumento da densidade do corpo;
- Formação da porosidade fechada e arredondamento dos poros e subsequente coalescimento destes (BERTAN, 2006).

3.5 DESVITRIFICAÇÃO

Esse fenômeno ocorre quando um material que apresenta uma fase desorganizada é resfriado, dá origem a um sólido estruturalmente ordenado e estável, ao ultrapassar a temperatura de liquidus, devido à redução de sua energia. As substâncias vítreas possuem energia livre maior do que aquela relativa ao seu equilíbrio termomodinâmico e, sob condições apropriadas, elas podem se transformar em espécies cristalinas estáveis. Nestes casos, a cristalização recebe o nome de desvitrificação, pois este fenômeno é oposto à natureza do vidro (MONTEDO, 2006).

Esse processo apresenta dois mecanismos, nucleação e crescimento de grãos. A nucleação é um processo considerado crítico, pois é a etapa onde os embriões são formados, e em seguida os núcleos cristalinos. Apresenta três fases:

- Aglomeração de certas espécies de átomos por difusão ou outro tipo de movimento;
- Mudança estrutural em uma ou mais estruturas intermediárias instáveis;
- Formação de núcleos da nova fase.

Essas etapas apresentam energia de ativação características. Existem dois tipos de nucleação: nucleação homogênea e nucleação heterogênea.

A nucleação homogênea ocorre quando os núcleos são formados a partir dos próprios constituintes do fundido, isto é, apresentam a mesma composição química do vidro precursor. A nucleação ocorre com redução da energia livre (ΔG), que é a força motriz deste processo.

Assim, a formação de uma nova fase implica no surgimento de uma nova interface, a qual está associada uma energia interfacial G . Como a fase em formação ainda é de tamanho muito pequeno, a área superficial por unidade de volume é grande e, portanto, a energia livre

superficial (ΔG_s) tem valor significativo. Quando uma nova fase cresce, há a redução da energia livre superficial (ΔG_s) e há aumento na energia livre volumétrica (ΔG_v). Dessa forma, a energia livre resultante é dada por:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad \text{Equação 1}$$

A nucleação heterogênea ocorre quando os núcleos são formados sobre interfaces existentes (bolhas, impurezas, agentes nucleantes, etc.) e possui composição química diferente do vidro precursor, este tipo de situação ocorre quando as forças envolvidas na formação de uma nova fase são mais fortes do que as exigidas pela fase inicial para transformação em um cristal.

A nucleação heterogênea é o mecanismo que, na prática, ocorre mais frequentemente em vitrocerâmicos sinterizados. Este mecanismo é explicado por um decréscimo da barreira termodinâmica para a nucleação.

Segundo Navarro (2003), a cristalização é processo em virtude do qual, a partir de uma fase estruturalmente desordenada, se forma uma fase sólida estável, com uma ordenação geométrica regular.

A cristalização pode ser volumétrica ou superficial. A cristalização volumétrica ocorre quando os cristais são formados ao longo de todo o volume de um componente originalmente constituído pelo vidro precursor. Já na cristalização superficial os cristais são formados na superfície livre do componente e seu crescimento é perpendicular a sua superfície livre. A direção de crescimento e a velocidade são funções dos gradientes químico e térmico.

Buscando projetar a microestrutura obtida, e estudar a cinética dos processos de transformação de fase dos sistemas vítreos, tais como as temperaturas de cristalização, alguns modelos matemáticos foram criados e tem por objetivo relacionar esses parâmetros obtidos por análises físico-químicas, permitindo determinar as variáveis que afetam a cinética de cristalização. Estes modelos cinéticos podem ser estudados através de transformações de fases isotérmicas e não isotérmicas. Dentre os diversos métodos de análise cinética de processos de transformação de fases não isotérmicos pode-se citar: Kissinger, Owasa, Ligerio (HOJAMBERDIEV, 2009).

A primeira equação usada é derivada da equação de Johnson-Mehl-Avrami:

$$\ln\phi = \frac{-E_c}{RT_p} + C \quad \text{Equação 2}$$

Onde: T_p é a máxima temperatura no pico de cristalização obtida no termograma do ATD, C é uma constante, Φ é a taxa de aquecimento do utilizada, R é a constante dos Gases e E_c é a energia de ativação da cristalização.

A equação de Kissinger vem sendo usada para calcular a energia de ativação de cristalização de vários sistemas cristalinos, fazendo o uso de análises térmicas (ATD ou DSC) conduzidas em diferentes taxas de aquecimento, Equação 3:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \frac{E_{ck}}{RT_p} + C \quad \text{Equação 3}$$

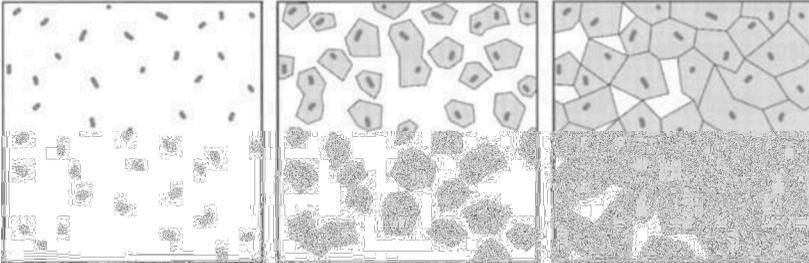
Onde Φ é a taxa de aquecimento utilizada, T_p é a temperatura referente ao pico de cristalização, E_{ck} é a energia de ativação para a cristalização estimada pelo método de Kissinger, e R é a constante dos Gases. Pode ser traçado um gráfico de $\ln(\Phi/T_p^2)$ vs $(1/T_p)$ cuja inclinação da reta corresponde à energia de ativação (HOJAMBERDIEV, 2009).

3.6 VIDROCERÂMICOS

No final dos anos 1950 Stookey, pesquisando vidros fotovoltaicos, percebeu que esses vidros após ficar certo tempo em um forno apresentavam opacidade, pois haviam cristalizado, assim transformando-se em um material de alta resistência mecânica e baixo coeficiente de expansão, sendo então denominados vitrocerâmicos.

Conforme Höland e Beal (2002), vitrocerâmicos são materiais policristalinos refinados, formados quando vidros com composições adequadas são tratados termicamente e, assim, submetidos à cristalização controlada para um nível de energia mais baixo. O tratamento térmico é fundamental para a obtenção de um produto aceitável e reproduzível, como ilustrado na figura 5.

Figura 5 - Transformação do vidro em vitrocerâmico, (a) formação do núcleo (b) crescimento do cristal; (c) microestrutura do vitrocerâmico.



Fonte: Höland, Beall (2002)

As propriedades dos vitrocerâmicos dependem da microestrutura, da adição de agentes nucleantes como ZrO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , haletos e fosfatos e da composição de fases desenvolvidas durante o processo de fabricação. A maioria dos vidros inorgânicos pode ser transformada de um estado não cristalino para um estado cristalino mediante um tratamento térmico adequado a altas temperaturas (CALLISTER, 1997).

Segundo Montedo (2005) os vitrocerâmicos podem ser considerados materiais compósitos não porosos, que apresentam cristais finos que estão orientados na estrutura do vidro. Estas características típicas se refletem em um grande número de propriedades dos vitrocerâmicos que os diferenciam dos materiais cerâmicos convencionais. Estas propriedades dependem das propriedades físicas e químicas e da forma, tamanho, distribuição e fração volumétrica das fases presentes. No entanto, de forma geral, os materiais vitrocerâmicos podem ser caracterizados pelas seguintes propriedades:

- Alta tenacidade;
- Alta resistência à flexão, à abrasão e ao risco;
- Ampla faixa de coeficientes de expansão térmica, podendo mesmo alcançar valores negativos, conferindo resistência ao choque térmico;
 - Alta resistividade elétrica;
 - Alta resistência química (dependendo fortemente da composição química);
 - Podem ser facilmente coloridos;
 - Podem ser opacos ou até mesmo transparentes, dependendo do tamanho dos cristais.

Os vitrocerâmicos podem ser obtidos a partir de grandes variedades de vidro, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Sistemas vitrocerâmicos de maior interesse comercial

Sistema	Fases cristalinas	Principais características
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Soluções sólidas de eucryptita e espodumênio	Baixo coeficiente de expansão térmica
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	Dissilicato de lítio	Capacidade de ataque fotoquímico
$\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$	Fluormica	Facilmente moldável
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Cordierita e cristobalita	Boas propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas
$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Nefelina	Excelentes propriedades mecânicas
$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Wollastonita, diopsita	Baixo custo, obtidos de resíduos industriais

Fonte: Beall (1984)

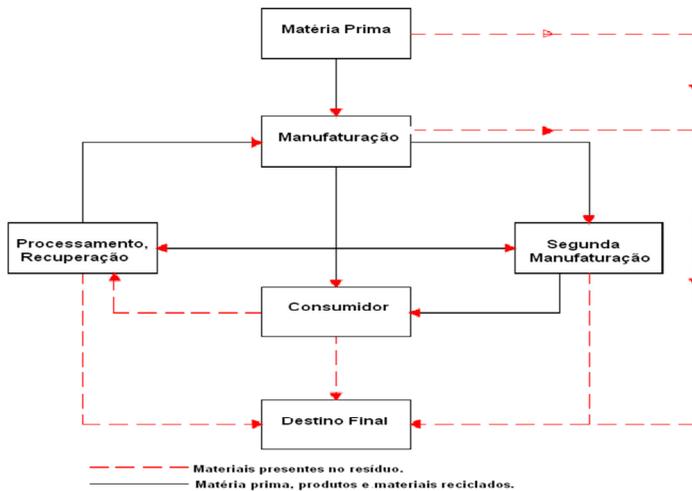
Alguns trabalhos mostram a obtenção de vitrocerâmicos a partir de resíduos de extração de carvão, ou ganga de carvão. Neves et al (2002), obtiveram vitrocerâmicos derivados de vidros constituídos basicamente por elevadas quantidades de resíduos de carvão mineral e que, simultaneamente, correspondiam a um ponto do diagrama ternário base $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$.

Foram preparadas e verificadas as tendências de cristalização de oito formulações de vidros com composição base de cerca de 70% de resíduo de carvão com 30% de wollastonita (CaSiO_3). O agente nucleante utilizado foi TiO_2 incorporado à mistura na forma de rutilo comercial. Foi investigada a temperatura de máxima taxa de nucleação (T_n) e o tempo ótimo de nucleação (t_0) utilizando a técnica de análise térmica diferencial (DTA). O vidro com composição estequiométrica da anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) evoluiu para um material vitrocerâmico após tratamento térmico adequado, e verificou-se a formação de cristais de ortoclásio e rutilo, com um grau de cristalinidade em cerca de 70%.

3.7 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS

A geração de resíduos inicia-se com a mineração para se obter a matéria-prima bruta desejada. Em todos os passos da transformação desta matéria-prima em bens de consumo continuam a ser produzidos resíduos. Aparentemente, poderia ser simples o equacionamento do problema de geração dos resíduos sólidos, desde que não haja desperdício em qualquer etapa do processo de fabricação, que ocorra diminuição de uso de matérias-primas por um lado, e que ocorra um aumento da taxa de recuperação ou reciclagem de produtos a partir dos resíduos, como mostrado na Figura 6. A reutilização é o processamento de resíduos para produzir um produto útil que não é semelhante ao material cujo fabrico produziu os resíduos.

Figura 6 - Fluxograma de recuperação de resíduos industriais.



Fonte: Russo (2003)

As atividades industriais produzem grandes quantidades de subprodutos que não são coerentes com os fins do processo de produção. Estes subprodutos, que na maioria dos casos não podem ser diretamente reutilizados, representam os resíduos de produção, visando

a sua transformação em produtos inócuos ou sua incorporação em mídia inerte (COUTO, 2000).

No entanto, tais medidas seriam dificilmente aplicadas atualmente. Deste modo, a sociedade moderna deve procurar novas formas de gerir os resíduos que produz, bem como terá que procurar por locais para depositá-los. Ao contrário dos líquidos e dos gases que se diluem no meio receptor, os sólidos permanecerão no local onde forem depositados, mesmo que venham a sofrer transformações físicas e bioquímicas (RUSSO, 2003).

A Associação Brasileira de Normas técnicas (ABNT), pela norma NBR 10004/2004, adota a seguinte definição:

Resíduos Sólidos: são definidos como resíduos sólidos quaisquer resíduos nos estados sólido e semissólido, resultantes de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Nesta definição, para fins de gerenciamento de resíduos sólidos, estão incluídos os lodos provenientes de sistemas de tratamento de efluentes líquidos, de fossas assépticas, de estação de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados resíduos líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isto soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível no momento.

O gerenciamento de resíduos deve basear-se em ações preventivas preferencialmente às ações corretivas e deve ter uma abordagem multidisciplinar, considerando que os problemas ambientais e suas soluções estão determinados não apenas por fatores tecnológicos, mas também por questões econômicas, físicas, sociais, culturais e políticas. A norma ABNT NBR 10004:2004 apresenta três classificações para os resíduos industriais:

Resíduos classe I (perigosos); podem apresentar riscos à saúde e ao meio ambiente, apresentando ao mínimo uma característica no que diz respeito à inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.

Resíduos classe IIa (não inertes); podem apresentar características como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Resíduos classe IIb (inertes); nenhum dos seus constituintes estão solubilizados em água em concentração maior que a definida nos requisitos da norma ABNT.

Considerando que sempre haverá a geração de resíduos, formas alternativas devem ser praticadas, e pesquisas sobre o reaproveitamento econômico dos vários tipos de resíduos devem criar formas adequadas de gerenciamentos desses resíduos, incluindo a incorporação em uma matriz cerâmica (DONDI, MARSIGLI, FABBRI, 1997).

O processo de inertização de resíduos de natureza perigosa envolvendo a técnica de vitrificação não é recente. Esta rota foi originalmente desenvolvida e aplicada para o tratamento de resíduos sólidos radioativos e, recentemente, também vem sendo estudada e aplicada em diversos países para a inertização de cinzas geradas em incineradores de lixo urbano, lodos de esgoto, borras ricas em chumbo acumuladas em depósitos de combustíveis e de resíduos da fundição de metais (BARBIERI, BONAMARTINI, LANCELLOTTI, 2000).

Conforme Magalhães (2002), a tecnologia de vitrificação está disponível para converter a baixos custos, diferentes resíduos de composições químicas complexas e de natureza perigosa. Por outro lado, a perspectiva de reutilização e exploração comercial do vidro resultante permite substancial valorização do resíduo em questão.

Para os resíduos de galvanoplastia, os tratamentos mais utilizados são sua disposição em aterros, incineração, coprocessamento, tratamento térmico com plasma, micro encapsulação e reciclagem ou valorização desses resíduos, por meio de inertização em matriz vítrea. A inertização de resíduos industriais em matrizes cerâmicas tem sido estudada como uma efetiva técnica de baixo custo para fixação de espécies metálicas em produtos utilizáveis ou como uma tentativa de reduzir o volume de resíduos no ambiente.

A estabilização de metais tóxicos a partir de tais resíduos utilizando técnicas como a vitrificação ou a sinterização, pode transformar o resíduo galvânico, juntamente com cinzas de carvão, em vitrocerâmicos, obtendo-se assim propriedades de vidros e de cerâmica concomitantemente. Assim, substâncias quimicamente ativas (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) podem ser transformadas em fases estáveis, em um processo denominado inertização, dentro de percentuais previamente estabelecidos. Este encapsulamento confere aos metais pesados, entre outros compostos, as características de insolubilidade e de não lixiviação (KREBS, AMARAL, 2010)

O processo de inertização pode envolver os seguintes mecanismos: macroencapsulação; microencapsulação; adsorção; absorção; precipitação. Os dois primeiros são os mais comuns, por incorporação em matriz cerâmica. A simples formação de uma barreira física que reduz a lixiviação é um processo típico de

macroencapsulação. O uso de temperaturas elevadas promove a decomposição de materiais lixiviáveis, tais como hidróxidos e a formação de óxidos mais estáveis (RUSSO, 2003).

3.8 RESÍDUOS DE GALVANIZAÇÃO

A galvanização a quente ou zincagem a quente, também chamada de galvanização a fogo, é um processo de revestimento de peças de aço ou ferro fundido. É obtida pela imersão das peças em um banho de zinco fundido com a finalidade de conferir proteção contra corrosão. É um processo bem definido para qualquer produto metálico, alterando apenas a espessura da camada protetora, que depende muitas vezes da geometria da peça e composição química do material protegido.

Os revestimentos de zinco e de ligas de zinco para aço são uma das técnicas de processamento comercialmente mais importantes utilizadas para proteger os componentes de aço expostos a ambientes corrosivos (MARDER, 2000).

Para se obter um acabamento perfeito é necessário que as peças estejam completamente limpas, tornando-se necessária a eliminação de óleos, graxas, óxidos, tintas ou qualquer outro tipo de substância do metal de base. Tanto o processo de pré-tratamento ou a etapa de galvanização, além da limpeza ou troca de banho, geram resíduos sob a forma de lodo na estação de tratamento de efluentes. Já na cuba de galvanização formam-se os resíduos chamados de cinza e borra de zinco.

A cinza de zinco é mais conhecida como "terra de zinco" e é um resíduo constituído de 70 a 80% (em massa) de zinco, óxido de zinco, zinco metálico e cloretos em teores variáveis, como mostrado na Tabela 2. A cinza forma-se na superfície do banho devido à oxidação do zinco com o oxigênio do ar e às escórias da reação fluxo-zinco-ferro. O outro resíduo formado, chamado borra de zinco é formado por 96% de Zn e 4% de Fe, tem uma aparência arenosa e é composto de cristais de ferro-zinco insolúveis à temperatura normal de trabalho, que se depositam no fundo da cuba durante o processo de galvanização.

Esses resíduos representam uma perda de zinco, prejudicam o aquecimento da cuba, pois são maus condutores de calor. Não é possível impedir a formação de borra, porém, é indispensável que se saiba sua origem para poder controlar sua formação.

Os resíduos sólidos gerados no tratamento de efluentes e lama de fundo de tanques são encaminhados para leitos de secagem e em seguida

enviados para coprocessamento em fornos de cimento (MOEZZI, McDONAGH, CORTIE, 2012).

Tabela 2 - Elementos da cinza de zinco (%) -

Elemento	Percentual (massa)
Zinco	80 a 96
Ferro	0,2 a 1,5
Cloretos	2,0 a 12,0
Alumínio	0,0 a 1,3
Óxidos	Restante

Fonte: Manual da Zincagem (2004)

Silva e Mello Castanho (2004) propuseram a incorporação de resíduos galvânicos em vidro silicato. O vidro foi utilizado porque apresenta características químicas e físico-químicas desejáveis para a inertização, tais como bom comportamento durante a fusão, homogeneidade, durabilidade e estabilidade em diferentes condições ambientais.

Além disso, apresentam estrutura aberta não cristalina, que permite incorporar com certa facilidade um grande número de elementos da tabela periódica, tais como, por exemplo, os íons de metais pesados (os resíduos usualmente têm uma composição química muito complexa). Foram utilizadas técnicas de ajuste de formulação de composição, verificando-se que vidros com alta concentração de resíduos sólidos galvânicos apresentaram características interessantes como alta resistência a ataque hidrolítico, média resistência ao ataque alcalino e baixa resistência a ataque ácido quando comparados com o vidro comum com a mesma composição básica. Os vidros com até 40% em massa de resíduos sólidos galvânicos apresentaram boa resistência química, na qual a completa inertização ou diminuição dos efeitos dos resíduos tóxicos galvânicos prejudiciais à saúde foi obtida.

Diaz et al (2003) investigaram em estudos recentes que é possível produzir vitrocerâmicos à base de cordierita utilizando resíduos inorgânicos vindo de plantas de anodização e galvanização. O processo envolveu a vitrificação de resíduos para se obter o material vítreo inicial, o qual foi então submetido a um tratamento térmico de fase única a 900 °C. As propriedades mecânicas ou aplicações potenciais não foram relatadas ou sugeridas. No entanto, estes resíduos estavam dispostos em

locais especiais de aterro, criando riscos ambientais indesejáveis, e o objetivo principal desta pesquisa foi baseada em todo o encapsulamento dos resíduos para reduzir a necessidade de aterros especializados.

Verificou-se que a presença de ZnO em vitrocerâmicos com parâmetros de tratamento térmicos de temperatura mais elevada, leva a uma diminuição da viscosidade, pode aumentar o grau de mobilidade de íons que conduzem a um maior grau de cristalinidade e permite que ocorra o crescimento do grão para o tamanho do cristalito.

Como comentado, os óxidos modificadores de rede e, dentre estes, os óxidos alcalinos, podem atuar como fundentes. A função dos fundentes é favorecer o processo de formação do vidro, reduzindo sua temperatura de fusão e facilitando a sua produção. Muitos óxidos metálicos atuam como modificadores (Al_2O_3), redutores (ZnO, NiO) e corantes (Fe_2O_3 , Cr_2O_3) e estes cátions, em geral, estão presentes no resíduo galvânico.

3.9 RESÍDUO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO

A região sul catarinense começou a se desenvolver no final do século XI, devido à descoberta e uso do carvão mineral. O carvão catarinense é parte fundamental da história da região sul do Estado e para alguns municípios constitui-se na essência da sua própria história. A exploração do carvão catarinense desenvolve-se nesta região, onde importantes centros de mineração se afirmam nos municípios de Lauro Müller, Urussanga, Siderópolis, Treviso, Criciúma, Forquilha, Içara, Morro da Fumaça e Maracajá. O processo de beneficiamento inicia-se com a extração do carvão bruto (ROM) das minas de subsolo ou a céu aberto, sendo em seguida transportado até as unidades de beneficiamento onde inicialmente sofre redução de tamanho e, posteriormente, por separação densimétrica o carvão é separado do rejeito. A água é utilizada em grande quantidade nesta etapa de separação, como é observado na Figura 8.

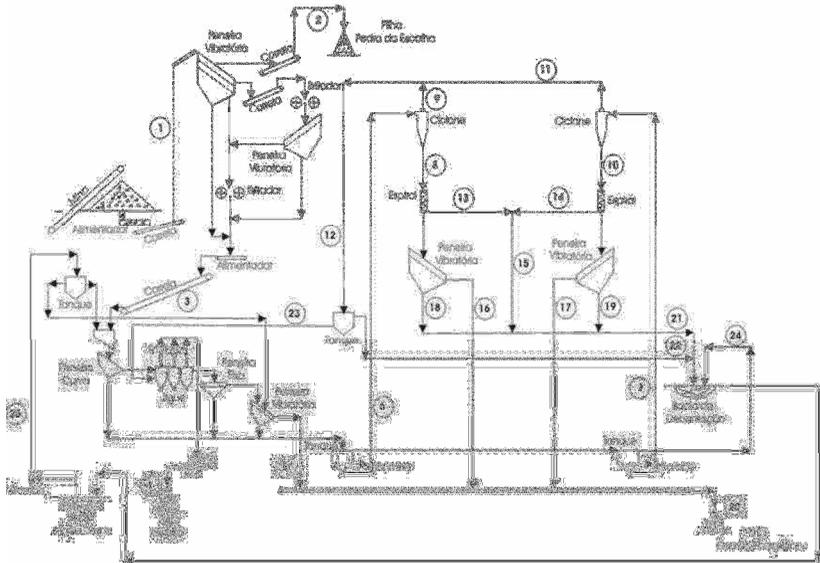
Porém, além do desenvolvimento, o carvão também é responsável pela degradação ambiental e os resíduos gerados degradam principalmente solos e águas. Esses resíduos, quando não dispostos adequadamente podem vir a contaminar o meio ambiente por poluição hídrica e do solo ou por poluição aérea (KREBS, AMARAL, 2010).

O carvão é composto por carbono, oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e pequenos percentuais de outros elementos que geralmente estão ligados a rochas como o arenito, silito, folhelhos,

diamictitos e pirita. Dados da FIESC (2012) mostram que a produção de carvão bruto naquele ano foi de 6.570.292 toneladas, e a razão de produção de carvão ganga varia de 10% a 15% de carvão em bruto, que depende principalmente da mineração e condições geológicas.

A ganga de carvão é um resíduo sólido industrial complexo que é descarregado quando o carvão é escavado e lavado no processo de produção.

Figura 7 - Fluxograma de extração de carvão.



Fonte: www.carboniferametropolitana.com.br (2014)

É constituída por SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO e metais pesados e quartzo como fase mineralógica majoritária. Forma sílica ativa quando se decompõe espontaneamente e alumina calcinada e feldspato quando queimada; por isso apresenta um grande potencial para ser usada como matéria-prima na produção de vitrocerâmicos. O óxido de silício pertence ao grupo dos elementos formadores de rede (ZHOU, 2012).

A utilização global de ganga de carvão é bastante necessária e várias abordagens sobre sua reutilização foram relatadas até agora. O emprego de matérias-primas alternativas para a obtenção de artefatos vitrocerâmicos foi amplamente investigado em alguns países asiáticos e europeus.

Yang et al (2012) usaram estes resíduos de carvão para produzir vitrocerâmicos e estudar o comportamento de cristalização, microestrutura e propriedades desse material. Um vitrocerâmico denso e homogêneo do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ com tamanho de cristal de 4 μm pode ser preparado utilizando 70% em massa de ganga de carvão como principal matéria-prima de partida. Gehlenita foi a principal fase identificada no vitrocerâmico e nefelina foi a menor fase. A análise por DTA mostrou que a nucleação ocorreu a 820 °C e a cristalização a 1020 °C. O comportamento da cristalização foi dependente da temperatura. Os vitrocerâmicos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ apresentam alta densidade, baixa adsorção de água e maior durabilidade química se comparados a rochas naturais. Do ponto de vista prático, tais vitrocerâmicos podem ser utilizados como materiais de construção.

Estudos realizados por Neves et al (1998) usando resíduos de carvão mineral mostraram que os vitrocerâmicos produzidos exibiram nucleação interna, sendo finamente granulados e apresentando alto grau de cristalinidade. Foi testado com êxito o uso dos resíduos na produção de vitrocerâmicos inicialmente obtidos a partir de cinza volante e para obtenção de vidros do sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$.

Bortoluzzi et al.(2009) estudaram os mecanismos de vitrificação como um método de inertização de resíduos de mineração que também apresentam metais pesados. Foram usados resíduos de beneficiamento de mineração e cinzas pesadas juntamente com fluorita, feldspato e resíduo galvânico para a formulação de sistemas vítreos formulados por planejamento de misturas. As amostras foram caracterizadas e fundidas a 1450 °C durante 2 horas usando 10% em massa de CaCO_3 como fundente. As temperaturas características foram determinadas por DTA e as propriedades mecânicas por micro indentação Vickers. Observou-se que o resíduo de carvão era do sistema Si-Al-Fe, facilmente capaz de formar um sistema vítreo. A presença de ZnO e Fe_2O_3 resultou em elevada energia de ligação na estrutura vítrea e promoveu a desvitrificação, transformando o material amorfo em um material vitrocerâmico.

Outra alternativa para valorização desse resíduo é sua aplicação para síntese de zeólitas, Paprocki (2009) usou resíduos de carvão como matéria-prima para síntese de zeólitas, material com grande aplicação industrial. Foi utilizado o processo hidrotérmico em meio alcalino para a síntese da zeólitas. Foi obtida zeólita com traços de analcima, cancrinita e chabazita com os planos bem definidos e com rendimentos variando entre 40 a 77% de conversão. Os produtos zeolíticos apresentaram valores de capacidade de troca catiônica (CTC) de 1,9 a 3,9 meq/g.

Estes valores de CTC indicam esta zeólita como alternativa eficaz para a remoção de metais na drenagem ácida de mina (DAM).

3.10 TAGUÁ

O mineral denominado taguá é composto por folhelhos ou silito nas cores vermelha, amarela ou cinza, de boa plasticidade, em que predominam minerais argilosos do grupo da montmorillonita e da illita, sendo assim um argilito (BRANCO, 2009). Além disso, o taguá apresenta alto conteúdo de material ferruginoso, o que propicia cor de queima avermelhada (CABRAL JUNIOR, 2008).

A argila taguá é encontrada em camadas bastante profundas sob rios ou encostas de morros, caracterizadas por camadas delgadas e muito duras de materiais argilosos. A extração exige máquinas potentes devido a sua alta densificação, devendo o material extraído ser britado, seco e moído antes de entrar na linha de processamento (BASTOS, 2003).

A etapa de desagregação é realizada usando britadores de mandíbulas e moinhos de martelos, passando a seguir por uma grelha. Após a etapa de moagem o material é umedecido e vai para o misturador, onde é misturado com as matérias-primas.

A caracterização da argila é importante para verificação das propriedades da matéria-prima ao produto final, sendo realizados ensaios de finura (tamanho de partícula) e análise química, que influem no resultado final. Os resíduos gerados na extração dos argilominerais apresentam características específicas, como textura fina e composição química variada (BASTOS, 2003)

Os resíduos gerados da extração da argila taguá são referentes a tamanhos que não estão de acordo ao que se deseja. Sua composição química, à base de óxidos de cálcio, sódio, potássio e ferro, mostram um alto potencial a ser utilizado como fundente, promovendo a vitrificação do corpo cerâmico durante a queima, densificando e proporcionando uma melhor resistência mecânica (SILVA, 2010).

Estudos vêm sendo realizados no Brasil para verificar a utilização da argila taguá em produtos cerâmicos. Vieira et al, (2001) apresentaram resultados relativos à formulação de massas para revestimento cerâmico constituídas de argilas plásticas utilizadas no segmento de cerâmica vermelha do norte do estado do Rio de Janeiro e com taguá proveniente do estado de São Paulo. Foram preparadas massas cerâmicas por via seca com adição de taguá em 20, 40 e 60% em massa às argilas de Campos dos Goytacazes. Os resultados mostraram que a massa cerâmica composta por 40% de argilas plásticas da região de Campos

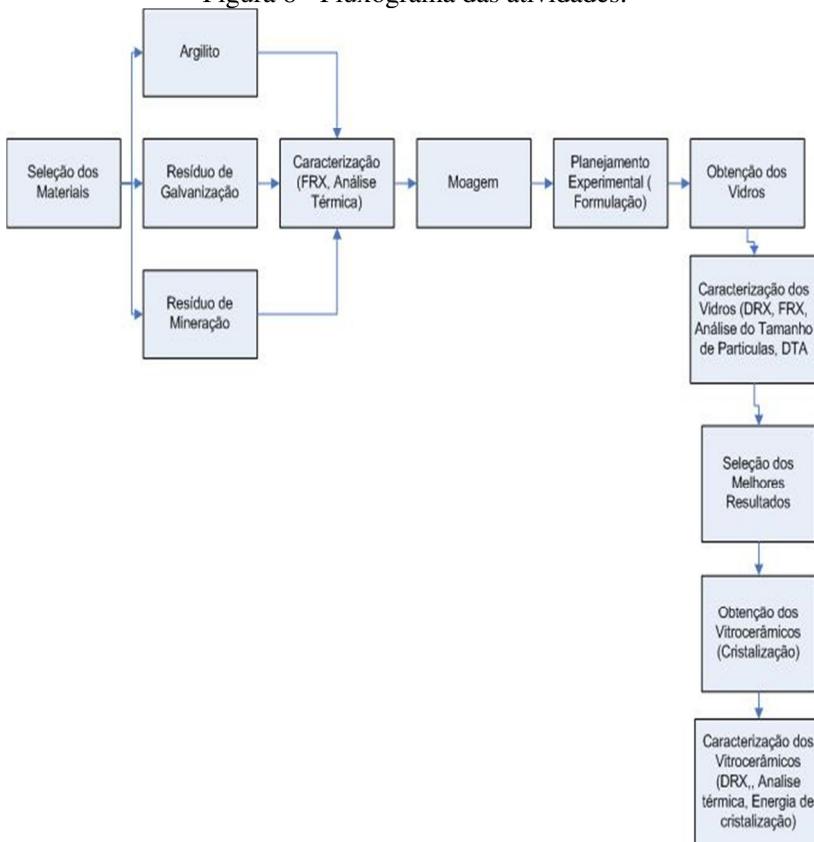
dos Goytacazes e 60% de taguá apresentou parâmetros tecnológicos compatíveis para uso industrial.

Vieira et al. (2004) verificaram, em escala laboratorial, a possibilidade de obtenção de revestimento cerâmico semiporoso pela mistura de argila taguá e granito. Foram preparadas quatro misturas com incorporação de granito à argila plástica nas seguintes proporções: 10, 20, 30 e 40% em massa. Os resultados mostraram que a incorporação de granito à argila não possibilitou uma redução da temperatura de queima necessária para se alcançar o patamar de 10% de absorção de água requerido por norma. Também foi observado um decréscimo da resistência mecânica com o aumento de granito incorporado. Em comparação com a massa industrial, tanto a argila taguá quanto as misturas elaboradas apresentaram uma composição química com menor teor de fundentes, maior perda ao fogo e comportamento refratário durante a queima.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia empregada na execução do trabalho está representada na Figura 8, que mostra o fluxograma das atividades realizadas.

Figura 8 - Fluxograma das atividades.



Fonte: Autor (2015)

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

4.1.1 Análise Química dos Resíduos

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica utilizada na determinação de elementos presentes em uma amostra através da fluorescência de raios X característicos de uma amostra bombardeada com um feixe de raio X de alta energia ou raios gama.

A composição química das amostras em pó dos resíduos de mineração e galvanização obtidas de empresas da região foi determinada pelo método de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) em um instrumento de marca PHILIPS modelo PW 2400 com tubos de raios X de 3 kW e alvo de ródio com sistema de análise sequencial (com goniômetro). Para a análise a amostra foi fundida com tetraborato de lítio, formando um vidro, em uma proporção de 1:10 (amostra para tetraborato de lítio). A perda ao fogo da amostra foi realizada por calcinação a 1000 °C, permanecendo a amostra nesta temperatura por 1 hora.

4.1.2 Análise térmica

Para a verificação do comportamento térmicos dos resíduos, foi usada a técnica de ensaio de dilatométrica por microscopia de aquecimento, sendo usado um dilatômetro ótico Misura modelo HSM-ODHT 1400.80.2 com temperatura máxima de operação de 1600 °C e com taxa de aquecimento de 10 °C/min até máxima temperatura, com aquisição de imagens a cada 1 °C. As amostras foram preparadas com dimensões de 5×5×15 mm³.

4.2 PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS

Os resíduos foram pesados em balança com resolução de 0,01 g e moídas por 4 horas em um moinho de bolas de laboratório com revestimento e elementos moedores de alumina de alta densidade, com distribuição de 70% em volume de elementos grandes (42 mm) e 30% em volume de elementos pequenos (21 mm). Para moagem, foi determinado o resíduo padrão de 0,5% a 1,5% em massa em malha 325 mesh (45 µm). A moagem foi realizada a úmido, com adição de 70% em massa de água. Após moagem, a suspensão cerâmica foi seca em estufa a 110 °C, e desagregada para a preparação das formulações.

4.3 OBTENÇÃO DOS VIDROS

4.3.1 Formulações das composições

As análises química e térmica dos resíduos usados como matéria-prima forneceram informações que puderam ser relacionadas às propriedades características encontradas, assim, foram desenvolvidas formulações segundo um planejamento experimental por misturas, para que fossem obtidos os sistemas vítreos de interesse, sendo adicionado argilito, o taguá, como fundente do sistema.

Planejamento por misturas (*mixture design*) é um planejamento estatístico onde as propriedades dependem das proporções dos seus componentes e não das concentrações. Assim, a quantidade de cada componente do sistema deve ser tratada como uma variável, dependente das demais, pois o somatório das proporções de seus componentes deve ser a unidade (CORNELL, 2005), conforme equação 4:

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad \text{Equação 4}$$

sendo q o número de componentes da mistura e x_i seus componentes.

O modelo do planejamento de misturas consiste em ajustar um modelo matemático polinomial a uma superfície de resposta obtida segundo um planejamento experimental específico, conhecido como planejamento estatístico de misturas. Essa denominação é utilizada para diferenciá-lo do planejamento fatorial empregado no modelamento de variáveis de processo. O planejamento estatístico de misturas empregado irá depender da complexidade do modelo matemático que se deseja ajustar e do número de componentes da mistura. Esse planejamento envolve a execução de um número exato de experimentos, necessários para o ajuste do modelo matemático selecionado e para permitir a determinação dos parâmetros com o mínimo de erro (CORNELL, 2005).

Após a escolha das três matérias-primas que apresentaram as propriedades mais interessantes ao trabalho, foi projetada a matriz de planejamento conforme apresentado na Tabela 3.

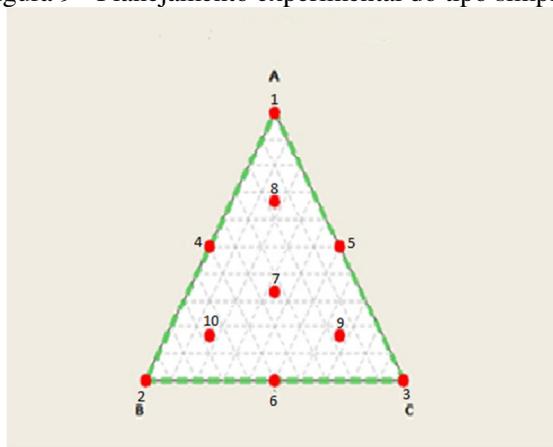
Tabela 3 - Matriz do planejamento experimental por misturas

Nº do experimento	Res. Mineração	Res. Galvanização	Argilito
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0,5	0,5	0
5	0,5	0	0,5
6	0	0,5	0,5
7	0,33	0,33	0,33
8	0,67	0,17	0,17
9	0,17	0,17	0,67
10	0,17	0,67	0,17

Fonte: Autor (2015)

A matriz foi montada com três variáveis, com pontos centrais em relação ao ponto central e aos extremos. A Figura 9 mostra a área de cobertura do planejamento para a qual foi utilizado o planejamento experimental de misturas cujo modelo linear é dado por $\hat{y}=b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3$, com a restrição $x_1+x_2+x_3=1$ (NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2001).

Figura 9 - Planejamento experimental do tipo simplex.



Fonte: Neto, Scarminio, Bruns (2001)

4.3.2 Preparação das formulações e obtenção dos vidros

Depois de preparadas e homogeneizadas as formulações, as amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumina e levadas a um forno de fusão elétrico a 1600 °C por cerca de 3 horas. Em seguida, o material fundido foi vazado em água fria com o intuito de se obter um material totalmente vítreo. As fritas obtidas foram moídas para se obter um pó que seria caracterizado posteriormente.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS OBTIDOS

4.4.1 Análise de Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente.

Após a fusão, as amostras passaram por uma pré-caracterização pela técnica de difração de raios X para confirmar a inexistência de fases cristalinas. O equipamento empregado foi um difratômetro de raios X marca BRUKER modelo D8 Advance com goniômetro θ - θ , radiação K_{α} com tubo de cobre de comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å. O passo realizado na análise foi de 0,05°, permanecendo em cada intervalo de ângulo por 2 s. O intervalo de medida é de 2 a 72 °, com aceleração de 40 mV e 40 mA.

4.4.2 Determinação do tamanho de partículas

A difração laser mede as distribuições de tamanho das partículas por medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. A análise da distribuição do tamanho de partículas dos vidros moídos foi determinada pela técnica de difração a laser utilizando-se um analisador CILAS 1064, com capacidade de medição de 0,04 a 500 μ m, utilizando-se dois lasers para correção da medida.

4.4.3 Análise térmica diferencial (ATD)

A análise térmica diferencial é a técnica onde se compara a temperatura da amostra a ser analisada com a de uma amostra padrão por meio de aquecimento ou resfriamento. A diferença entre as temperaturas é observada graficamente como picos a determinadas temperaturas. Esta técnica é muito utilizada nos estudos de vidros, pois ajuda na determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) (MONTEDO, 2005)

Foi utilizada a análise térmica diferencial para determinar as temperaturas de cristalização dos sistemas vítreos estudados. O equipamento utilizado foi um equipamento Netzsch modelo STA 409EP com atmosfera de ar sintético e taxas de aquecimento de 10 °C/min, em um intervalo de temperatura compreendido entre 20 e 1500 °C. As amostras analisadas foram moídas até que fossem passantes em malha 200 mesh (75µm), foi pesado 60mg pesados em cadinho de alumina.

4.4.4 Análise dilatométrica

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

Esta técnica foi utilizada para a determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g) e de amolecimento dilatométrico (T_s).

As amostras foram preparadas com dimensões de 5×5×20 mm. Foram submetidas ao ensaio de dilatométrica em um dilatômetro NETZSCH modelo DIL 402C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, e em um intervalo de temperatura de 20 a 1280 °C.

4.4.5 Estudo de sinterização

As curvas de retração térmica linear, a partir das quais foi obtida a temperatura de máxima taxa de retração, foram estimadas por dilatométrica de óptica. Para o ensaio de dilatométrica foi usado um

dilatômetro ótico Misura modelo HSM-ODHT 1400.80.2 com temperatura máxima de operação de 1600 °C e com taxa de aquecimento de 10 °C/min até máxima temperatura, com aquisição de imagens a cada 1 °C. As amostras foram preparadas com dimensões de 5 x 5 x 10 mm.

4.4.6 Comportamento da viscosidade

A viscosidade de um vidro é uma propriedade importante do ponto de vista técnico na elaboração e conformação do vidro, pois determina as condições de fusão, temperaturas de trabalho e recozimento, comportamento na afinagem (remoção de bolhas do banho), temperatura máxima de utilização e a taxa de desvitrificação (ZANOTO, STAFFA, 1985).

Foi realizado ensaio de dilatométrica de contato, obtida a partir de um dilatômetro Netzsch, modelo DIL 402C aplicando-se uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 1280 °C para obtenção de dados como a temperatura de transição vítrea e temperatura de amolecimento.

Para obtenção da temperatura de meia esfera, foi usado um dilatômetro ótico Misura modelo HSM-ODHT 1400.80.2 com temperatura máxima de operação de 1600 °C e com taxa de aquecimento de 10 °C/min até máxima temperatura, com aquisição de imagens a cada 1 °C. As amostras foram preparadas com dimensões de 5x5x10 mm.

A determinação da viscosidade de outros tipos de vidros, para qualquer temperatura, pode ser feita utilizando-se a equação de Vogel Fucher-Tamman, dada pela equação 5:

$$\log \mu = A + \frac{B}{T - T_0} \quad \text{Equação 5}$$

Onde as constantes A, B e T_0 são calculadas a partir dos valores de T_1 , T_2 e T_3 , a partir das Equações 6, 7 e 8:

$$T_0 = \frac{13T_1 - 4,55T_3 + (10,25T_2 - 13T_1) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}{8,45 - 2,75 \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}} \quad \text{Equação 6}$$

$$A = \frac{10,25T_2 - 13T_1 + 2,75T_0}{T_2 - T_1} \quad \text{Equação 7}$$

$$B=(T_1-T_0). \quad (13-A) \quad \text{Equação 8}$$

Os valores de T_1 , T_2 e T_3 representam, respectivamente, a temperatura de transição vítrea, amolecimento e de meia esfera.

4.4.7 Difração de Raios X das amostras cristalizadas

Após a verificação do comportamento da sinterização e da cristalização, as amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X para verificar a presença de fases cristalinas, e quais fases estavam presentes. O equipamento empregado foi um difratômetro de raios X marca BRUKER modelo D8 Advance com goniômetro θ - θ , radiação k_α com tubo de cobre de comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å. O passo realizado na análise foi de 0,05°, permanecendo em cada intervalo de ângulo por 2 s. O intervalo de medida é de 2 a 72 °, com aceleração de 40 mV e 40 mA.

4.4.8 Estudo da cinética de cristalização

Para projetar a microestrutura visando verificar as propriedades finais é necessário um estudo detalhado da cinética de cristalização, estudo geralmente feito utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), análise térmica diferencial (ATD) ou calorimetria exploratória diferencial (DSC). ATD e DSC são técnicas termo analíticas amplamente usadas. A dilatometria, apesar de também ser uma técnica termo analítica, tem sido utilizada frequentemente para estudar a cinética de sinterização de pós-compactos de vidros e cerâmicos e também na investigação da cinética de cristalização.

Para estudar a cinética dos processos de transformação de fase dos sistemas vítreos, tais como as temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de amolecimento, os materiais foram caracterizados por análise térmica diferencial (ATD), num equipamento Netzsch modelo STA 409EP com atmosfera de ar sintético e taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C/mim em um intervalo de temperatura compreendido entre 20 e 1500 °C. Como comentado no item 3.5, alguns modelos matemáticos tem sido utilizado para determinar as variáveis do processo de cinética de cristalização, para determinar a energia de ativação de cristalização (E), utilizando-se as taxas de aquecimento do equipamento de 10, 20 e 30 °C/mim, a máxima temperatura no pico de cristalização.

Os valores de energia foram obtidos utilizando o método de Kissinger, Ozawa e Matussita. Calculando o coeficiente angular da reta nos gráficos das equações 2 e 3.

4.4.9 Análise microestrutural

A verificação microestrutural da amostra cristalizada após tratamento térmico foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL JSM, e a análise química pontual foi realizada com uma microsonda EDS modelo Thermo Electron Corporation.

A preparação da amostra foi utilizando um corpo de prova cortado, realizado ataque químico em solução de ácido fluorídrico 1% por 10 segundos e coberto com uma fina camada de ouro. As amostras foram ainda recobertas com uma fina camada de ouro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção mostra os principais resultados obtidos após a caracterização dos resíduos utilizados como materiais de partida e para as formulações obtidas segundo o planejamento experimental utilizado.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

A caracterização dos resíduos utilizados no planejamento desse trabalho é apresentada nos seguintes subitens.

5.1.1 Análise química dos resíduos

A tabela 4 mostra o resultado de análise química das três matérias-primas usadas no planejamento experimental.

Tabela 4 - Análise química das matérias-primas utilizadas no projeto

Óxido (%)	Res. Mineração (Ganga)	Res. Galvanização	Argilito (Taguá)
Al₂O₃	17,8	0,8	15,6
CaO	1,1	-	0,5
Fe₂O₃	4,7	0,5	5,0
K₂O	2,9	-	3,2
MgO	0,9	0,1	2,2
MnO	0,03	0,1	-
Na₂O	-	-	1,8
SiO₂	41,5	0,6	67,5
TiO₂	0,7	0,6	0,6
ZnO	0,2	97,3	-
SO₃	6,3	-	-
Demais Óxidos	0,17	-	-
PF*	23,7	-	3,6

Fonte: Autor (2015)

*PF: Perda ao Fogo

A ganga de carvão apresenta aproximadamente 59% em massa de SiO_2 e Al_2O_3 , além de óxidos chamados modificadores ou intermediários. Como comentado, o SiO_2 é o principal formador de vidros e pode existir no estado vítreo. Nota-se que 41% em massa da ganga (resíduo de mineração) é constituída de SiO_2). Observa-se também a presença de K_2O , que atuam como fundentes, ou seja, diminuem a temperatura de fusão do material além de alto percentual de Fe_2O_3 . O Al_2O_3 pode atuar como um modificador de rede, em alguns casos substituindo o SiO_2 , e dando estabilidade ao vidro formado. CaO e MgO atuam como estabilizantes do sistema.

O resíduo de galvanização apresenta alto teor de óxido de zinco, que é refratário, o que pode ser observado pela dilatométrica deste resíduo, pois o mesmo não fundiu a 1600 °C. Não foi observada perda ao fogo para este resíduo. Porém, o ZnO , se usado em quantidades até 5% em massa, entra na rede vítrea, melhorando a resistência química e em elevada temperatura diminui a viscosidade do vidro e auxilia na operação de refino.

Por sua vez o argilito, taguá, apresentou em sua composição óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O), que são óxidos fundentes, e elevado teor de óxido de ferro, o que justifica este material ser mais fundente.

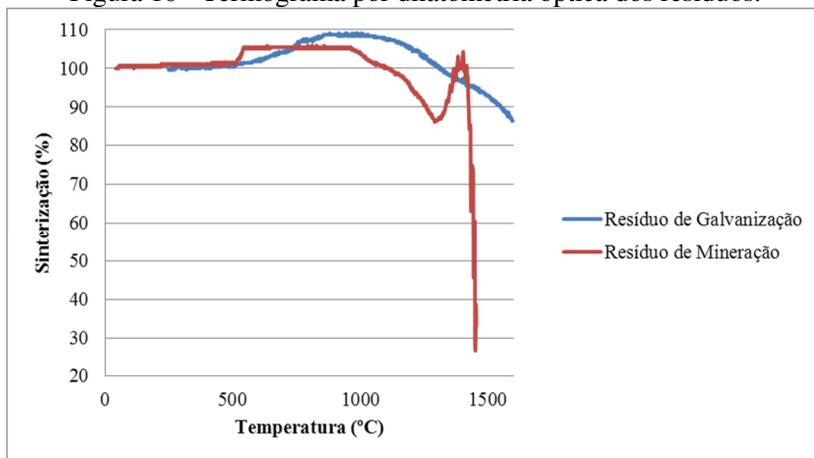
5.1.2 Dilatometria

Na Figura 10 é possível verificar o resultado da análise térmica dos resíduos. Percebe-se, nessa análise, que o resíduo de galvanização não fundiu até a temperatura de 1600 °C, o que pode ser explicado em função de sua composição química apresentar um grande percentual de óxido de zinco, considerado como um material refratário, Tabela 4.

Pelo termograma do resíduo de mineração pode-se verificar que a amostra fundiu aproximadamente a 1440 °C. A análise química da ganga mostra que este resíduo apresenta em sua composição K_2O , Na_2O e Fe_2O_3 , óxidos fundentes, o que justifica o fato desse material apresentar ponto de fusão comprovado na análise térmica.

A amostra taguá apresenta fusão a aproximadamente em 1200 °C, como pode ser verificado na Tabela 4. O taguá apresenta óxidos alcalinos e óxido de ferro em sua composição química, que atuam como fundentes, justificando um ponto de fusão mais baixo.

Figura 10 - Termograma por dilatometria óptica dos resíduos.



Fonte: Autor (2015)

5.2 CARACTERIZAÇÕES DAS FORMULAÇÕES FUNDIDAS

A partir do planejamento experimental por misturas, Figura 9 e Tabela 3, foram formuladas 10 composições a partir da mistura dos resíduos de mineração de carvão (ganga) e de galvanização, com adição de argilite (taguá) como fundente.

Conforme o objetivo do presente trabalho, o uso de resíduos industriais para obtenção de vidros, a matriz experimental foi planejada para que os resíduos (ganga e galvanização) e o argilite (taguá) pudessem ser utilizados como os pontos extremos da matriz de planejamento, ou seja, para que isoladamente pudessem formar vidros e assim compor um planejamento de misturas simplex puro, onde os três componentes são utilizados a 100% e também formando as composições vítreas, de acordo com a Equação 4.

A razão desta escolha, apesar de claramente alguns resíduos e combinações não serem as mais adequadas para formação de vidros, deu-se pela necessidade de avaliar o efeito isolado de cada componente – resíduos e argilite – na obtenção de vidros e nas suas propriedades finais.

Tabela 5 - Matriz do planejamento experimental por misturas

Nº do experimento	Res. Mineração	Res. Galvanização	Argilito
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0,5	0,5	0
5	0,5	0	0,5
6	0	0,5	0,5
7	0,33	0,33	0,33
8	0,67	0,17	0,17
9	0,17	0,17	0,67
10	0,17	0,67	0,17

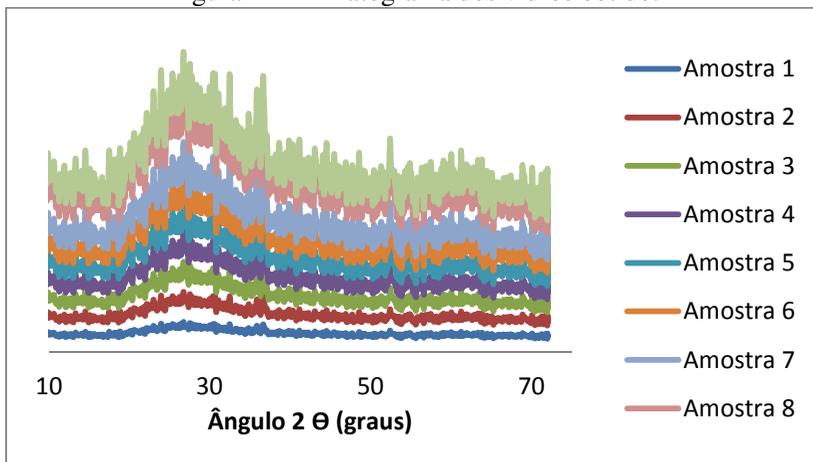
Fonte: Autor (2015)

O efeito de cada formulação de vidro em função do percentual de cada componente inicial é discutido nas seções seguintes para cada propriedade analisada. Deve ser observado que algumas composições não formaram vidros, como é o caso do uso do resíduo de galvanização puro, em função de ser composto apenas por ZnO, refratário.

5.2.1 Difração de raios X das amostras fundidas

A Figura 11 apresenta o difratograma dos vidros obtido a partir das formulações. Em todos os difratogramas não se verificou a formação de picos referentes a fases cristalinas, o que é comum para estruturas desorganizadas. Deve ser observado que para a composição 2 não foi obtido vidro devido à natureza da formulação, como foi observado no termograma, Figura 10, composta apenas por resíduo de galvanização, formado majoritariamente (97%) por óxido de zinco, que não forma vidro.

Figura 11 - Difratoograma dos vidros obtido.



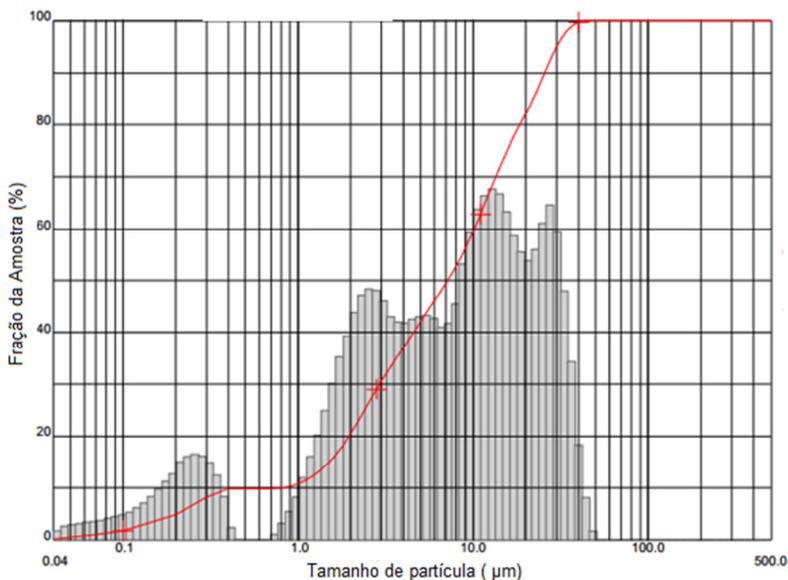
Fonte: Autor (2015)

5.2.2 Análise de distribuição de tamanhos de partículas para as formulações após a moagem.

As distribuições de tamanho de partículas, obtidas pela técnica de difração a laser para todas as formulações fundidas, apresentaram comportamento semelhante ao mostrado na Figura 12, relativa à formulação 1. Após a moagem, as distribuições de tamanho mostram comportamento multimodal, com diâmetro médio das partículas de 10,27 μm para as amostras 1, 3 e 7. As amostras 5 e 8 apresentaram tamanho médio de 16,18 μm . E as amostras 4, 6 e 9 apresentaram diâmetro médio de 25 μm para as amostras. Desta forma, não houve variação significativa do diâmetro médio das formulações fundidas após o processo de moagem.

A moagem altera o tamanho das partículas – e sua distribuição – da composição original após fusão, mas é uma etapa necessária para o processamento das formulações vítreas e para o estudo de suas propriedades.

Figura 12 - Análise da distribuição de tamanho de partículas obtida por difração laser para a formulação 1



Fonte: Autor (2015)

5.2.3 Análise química das formulações fundidas

A Tabela 6 mostra o resultado da análise química das formulações após fusão. Nota-se em todas as formulações um grande percentual dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e ZnO . Os óxidos metálicos presentes no resíduo de galvanização podem ser incorporados à estrutura do vidro até determinado limite (HU, 2005), facilitando assim a formação de fases cristalinas que podem alterar acentuadamente as propriedades dos vidros obtidos. Deve ser observado que a formulação 2, contendo apenas o resíduo de galvanização, não pode ser fundida, por ser refratária.

Tabela 6 - Análise química das formulações após a fusão

	<u>Al₂O₃</u>	<u>SiO₂</u>	<u>Na₂O</u>	<u>K₂O</u>	<u>MgO</u>	<u>CaO</u>	<u>Fe₂O₃</u>	<u>ZnO</u>	<u>TiO₂</u>	<u>Demais Oxidos</u>	<u>PF*</u>
<u>1</u>	24,2	53,8	0,8	3,6	0,7	2,0	14,0	-	0,9	-	0,0
<u>3</u>	15,1	68,8	1,9	3,1	2,1	0,6	4,7	-	0,6	-	3,0
<u>4</u>	16,5	32,4	0,1	1,2	0,8	0,7	3,1	44,6	0,4	-	-
<u>5</u>	21,5	65,8	1,3	3,6	1,5	0,8	4,0	0,1	0,8	0,5	-
<u>6</u>	14,3	47,4	-	2,1	1,3	0,5	3,2	30,1	0,5	0,2	0,1
<u>7</u>	28,8	48,1	-	2,6	1,1	0,6	4,4	13,5	0,6	0,2	-
<u>8</u>	25,6	58,8	1,3	3,5	1,3	1,5	6,3	0,4	0,8	0,2	-
<u>9</u>	18,5	64,9	-	3,3	1,6	0,7	4,9	5,1	0,7	0,2	-
<u>10</u>	15,5	29,6	-	1,1	0,7	0,6	3,2	48,6	0,3	0,1	0,1

Fonte: Autor (2015)

PF*: Perda ao Fogo

Navarro (2003) comenta que o óxido de silício é o principal constituinte da maioria dos vidros comerciais, por ser um formador de rede vítrea, e normalmente é utilizado entre 50% a 80% em massa de sua composição. Observa-se, pela análise química da Tabela 5, que as amostras 4 e 10 não apresentam a quantidade adequada dos óxidos formadores de rede. Deste modo, formaram um sistema cerâmico sinterizado, provavelmente gresificado, com apenas uma fase vítrea residual, o que pode ser comprovado pela análise dilatométrica destas amostras (item 4.2.4), devido à ausência da temperatura de transição vítrea, característica dos materiais vítreos.

As composições químicas dos vidros estão de acordo com as formulações do planejamento experimental, Tabela 3. As diferenças de composição química entre as análises obtidas por FRX e o planejamento de misturas devem-se a variações de preparação das misturas e prováveis reações entre a parede dos cadinhos e o material a ser fundido.

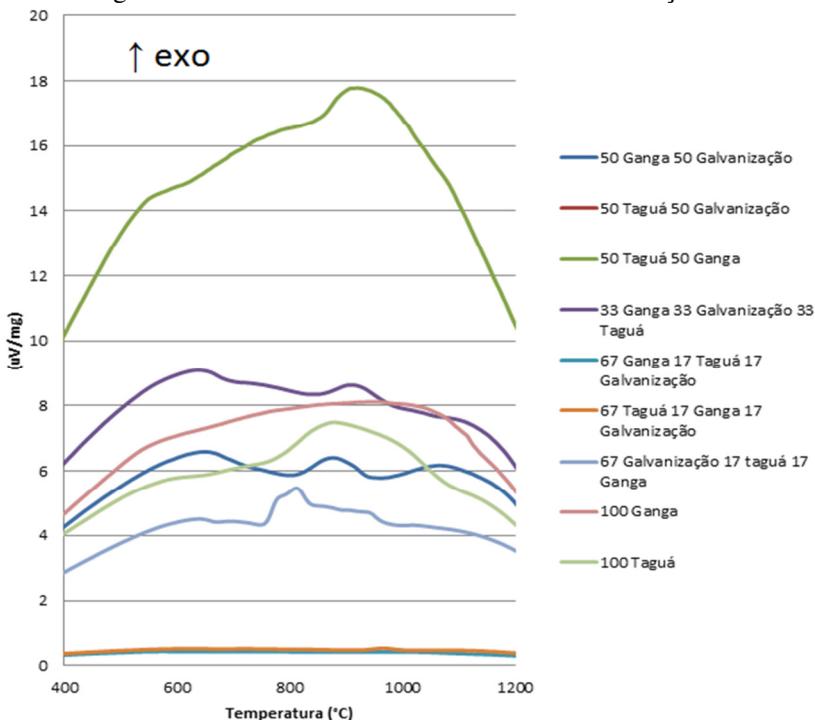
Algumas amostras como a 5, contendo 50% de argilito com 50% de ganga, apresentaram Na₂O em sua composição, que atua como óxido modificador de retículo, combinado a TiO₂, um agente nucleante, que propicia o processo chamado desvitrificação, fenômeno contrário à formação da estrutura vítrea. Este efeito combinado promove a cristalização do vidro, após tratamento térmico adequado.

5.2.4 Análise térmica diferencial das formulações

A caracterização dos vidros por análise térmica diferencial (ATD) foi necessária para verificar a existência de pico de cristalização e determinar a possível cinética de nucleação. Os picos exotérmicos são devidos à liberação do calor durante o processo de cristalização.

A Figura 13 mostra o ensaio de análise térmica diferencial (ATD) com velocidade de aquecimento de 10 °C/min para as formulações obtidas a partir do planejamento de misturas, Tabela 5.

Figura 13 - Análise térmica diferencial das formulações.



Fonte: Autor (2015)

Os resultados mostram que as formulações 1 (100% resíduo de mineração (ganga)), 2 (100% resíduo de galvanização), 3 (100% argilito) e 8 (17% argilito, 67% ganga e 17% galvanização) não apresentaram picos exotérmicos. A amostra 4 (50% ganga e 50%

galvanização) apresentou um pico a 875 °C. Também é possível notar a presença de um pico exotérmico em 900 °C para as amostras 7 (33% ganga, 33% resíduo de galvanização e 33% argilito) e amostra 5 (50% ganga e 50% argilito). A amostra 6 (50% argilito e 50% galvanização) apresentou um pico a 864 °C, a amostra 9 (67% argilito, 17% ganga e 17% galvanização) apresentou pico em 965 °C e a amostra 10 (17% argilito, 17% ganga e 67% galvanização) apresentou pico a 813 °C, indicando que a cristalização dessas amostras pode ocorrer nas temperaturas indicadas.

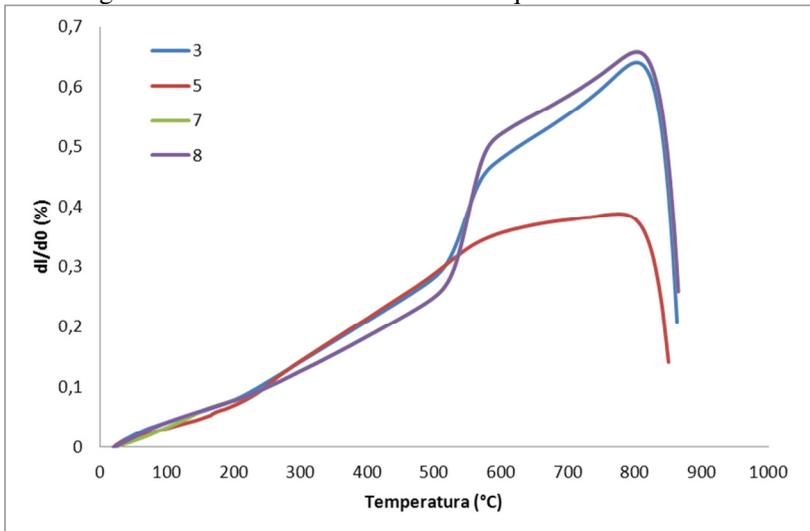
Deve-se observar que em todos os termogramas percebe-se uma inclinação para a curva de análise térmica, que inicialmente foi relacionada à temperatura de transição vítrea, o que denotaria que as formulações fundidas teriam formado vidro. Porém, foi observada por dilatometria (item 5.2.5) a inexistência de transição vítrea para algumas formulações, logo, não se pode afirmar que todos os picos exotérmicos observados na análise térmica diferencial (Figura 13) estejam relacionados a uma cristalização a partir de sistema vítreo, e sim provável cristalização relacionada a outra reação em estado sólido, como pode ocorrer para a sinterização de materiais cerâmicos.

5.2.5 Dilatometria

Os termogramas relacionados ao ensaio de dilatometria são mostrados na Figura 14. Os resultados indicam a presença da temperatura de transição vítrea (T_g) apenas para as amostras 3, 5, 7 e 8. Os valores obtidos para a temperatura de transição vítrea são maiores para as amostras que apresentaram em sua composição química um maior percentual de Al_2O_3 , como ocorre para as amostras 7 e 8.

Desta forma, das 10 formulações iniciais, apenas as amostras 3 (100% argilito), 5 (50% ganga e 50% argilito), 7 (33% ganga, 33% resíduo de galvanização e 33% argilito) e 8 (17% argilito, 67% ganga e 17% galvanização) formaram sistemas vítreos. Destes, apenas as amostras 5 e 7 apresentam um pico relacionado à cristalização dos vidros obtidos, ou seja, eles podem ser desvitrificados, formando sistemas vitrocerâmicos.

Figura 14 - Dilatometria das amostras que formaram vidros.

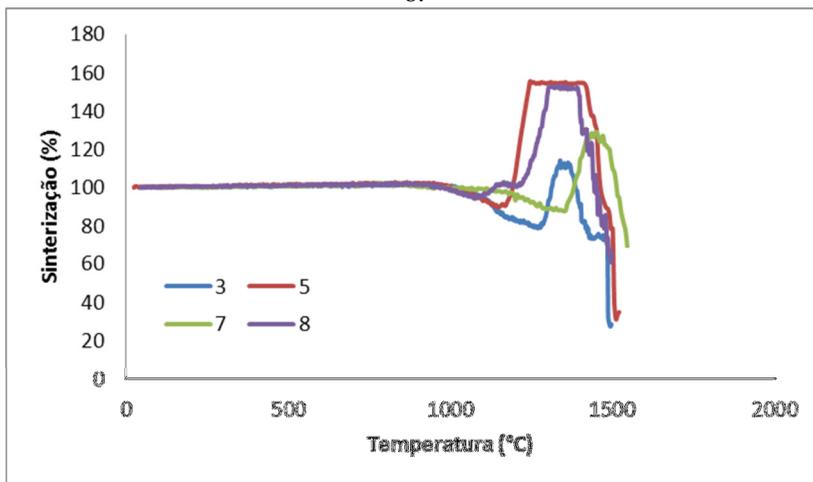


Fonte: Autor (2015)

5.2.6 Perfil de viscosidade

O estudo do comportamento do vidro quanto a sua viscosidade foi realizado utilizando-se os dados obtidos por dilatometria de contato e dilatometria óptica, apresentados nos gráficos característicos, com o uso da equação de Vogel-Fucher-Tamman, como comentado no item 4.4.6. Os valores obtidos para as temperaturas características podem ser observados na Tabela 7. É possível observar que apenas as amostras 3, 5, 7 e 8 apresentaram a temperatura de transição vítrea típica, relativa a materiais vítreos. As demais formulações – 1, 4, 6, 9 e 10 – não puderam ser analisadas, por não apresentarem T_g . Provavelmente estas formulações resultaram em sistemas cerâmicos sinterizados, e não foram analisadas neste trabalho. Na Figura 15 são mostradas as curvas de dilatometria óptica para as formulações 3, 5, 7 e 8.

Figura 15 - Curvas de dilatométrica óptica para as formulações 3, 5, 7 e 8.



Fonte: Autor (2015)

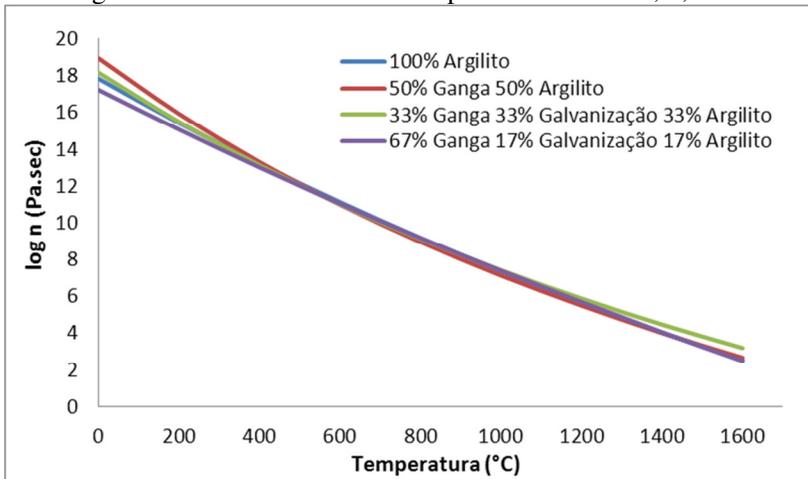
Tabela 7 - Temperaturas características das formulações 3, 5, 7 e 8 obtidas por dilatométrica óptica

Amostras	T_g, °C	T_s, °C	T_{1/2}, °C	Equação utilizada
3	502	792	1462	$-48,37+351633/T-(-5311)$
5	509	769	1465	$-24,95+119021/T-(2711)$
7	513	786	1540	$-25,59+134303/T-(-3068)$
8	514	790	1466	$-49,97+373618/T-(-5519)$

Fonte: Autor (2015)

A partir dos valores das temperaturas características (transição vítrea (T_g), amolecimento (T_s) e meia esfera (T_{1/2})) obtidos na Tabela 7, pode-se traçar o perfil de viscosidade para as formulações analisadas em forma gráfica, Figura 16. É possível observar que em baixa temperatura os vidros comportam-se como um material sólido, e em temperaturas mais altas comportam-se como um material líquido viscoso.

Figura 16 - Perfil de Viscosidade para as amostras 3, 5, 7 e 8.



Fonte: Autor (2015)

Pode-se notar que a amostra 8 (17% argilito, 67% ganga e 17% galvanização), à temperatura de 1600 °C, apresentou menor viscosidade em relação às demais amostras. Observando-se sua composição química percebe-se uma maior presença de óxidos alcalinos e óxido de ferro, que atuam como óxidos fundentes, diminuindo sua temperatura de fusão, e consequentemente diminuindo a viscosidade do material fundido, principalmente em função dos teores de Na_2O (1,2%) e Fe_2O_3 (6,3%).

5.2.7 Parâmetros de sinterização

A figura 17 mostra o gráfico de retração linear para as amostras 3 e 7. Como comentado (item 5.2.5), estas amostras mostraram tendência à vitrificação com presença de picos exotérmicos típicos de cristalização de vidros (item 5.2.4).

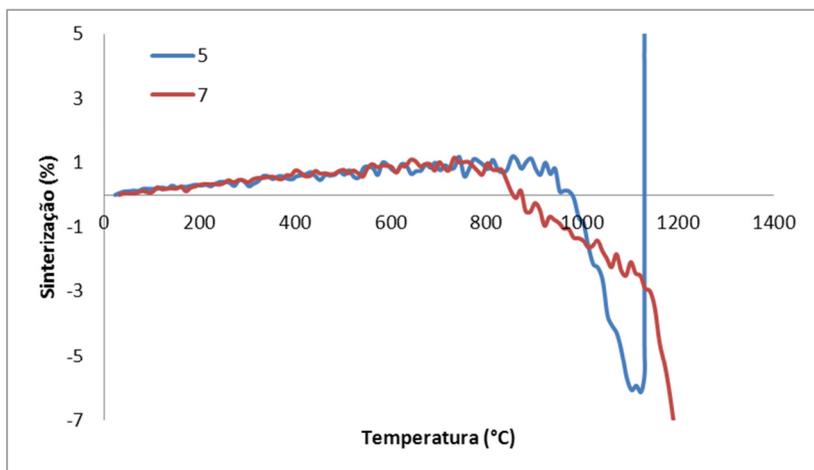
Como citado por Montedo et al. (2011) “o processo de sinterização antecede à etapa de cristalização no processo de tratamento térmico de um material vitrocerâmico obtido a partir do pó”.

O termograma da amostra 5 mostra que a densificação inicia-se em aproximadamente 900-922 °C. Esta temperatura, quando comparada às temperaturas observada pela análise por ATD, mostra que o pico exotérmico não é característico de cristalização, como comentado anteriormente. Também pode ser observado que aproximadamente a

1020 °C a amostra sofre expansão, o que não é desejado no caso de obtenção de material vitrocerâmico denso.

Para a amostra 7 a densificação inicia-se em 811 °C, com redução da taxa de densificação em torno de 1020 °C. O pico exotérmico dessa amostra ocorre em 888 °C, logo os processos de sinterização e cristalização são concorrentes.

Figura 17 - Retração linear para as amostras 5 e 7.



Fonte: Autor (2015)

5.2.8 Energia de ativação e mecanismos de cristalização

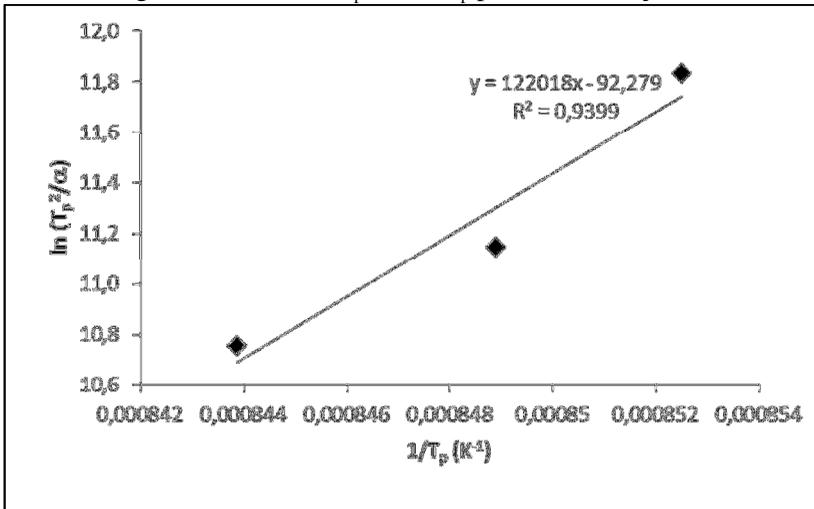
Os resultados obtidos com os ensaios de análise térmica diferencial (item 5.2.4) e dilatometria (item 5.2.5) e perfil de viscosidade (item 5.2.6) mostraram que apenas a formulação 7, contendo 33% de ganga, 33% de resíduo de galvanização e 33% de argilite indubitavelmente forma um sistema vítreo e pode ser desvitrificado para formar um sistema vitrocerâmico. Desta forma, para esta composição foram determinados a energia de ativação para cristalização e seus possíveis mecanismos.

Para determinar os parâmetros de cristalização foram utilizados os métodos não isotérmicos, onde a amostra é aquecida a uma razão constante e tem o fluxo de calor observado em função da temperatura. Os resultados obtidos forneceram os dados necessários para a resolução de alguns modelos, como os de Kissinger (KINSSINGER, 1956)

(KISSINGER, 1957), Ozawa (OZAWA, 1970) e Augis e Benett (AUGIS, BENNETT, 1978).

Como explicado na seção 4.4.7, o ensaio de análise térmica diferencial forneceu dados para determinação dos parâmetros de cristalização da amostra 7, sendo possível calcular a energia de ativação pela equação de Kissinger. Com o auxílio deste método foi realizado o ajuste linear dos pontos no gráfico de $\ln(T_p^2/a) \times 1/T_p$ Figura 18. De fato, pode-se observar que o coeficiente angular da reta para a composição estudada forneceu a razão (E/R), sendo então determinado o valor da energia de ativação para cada modelo.

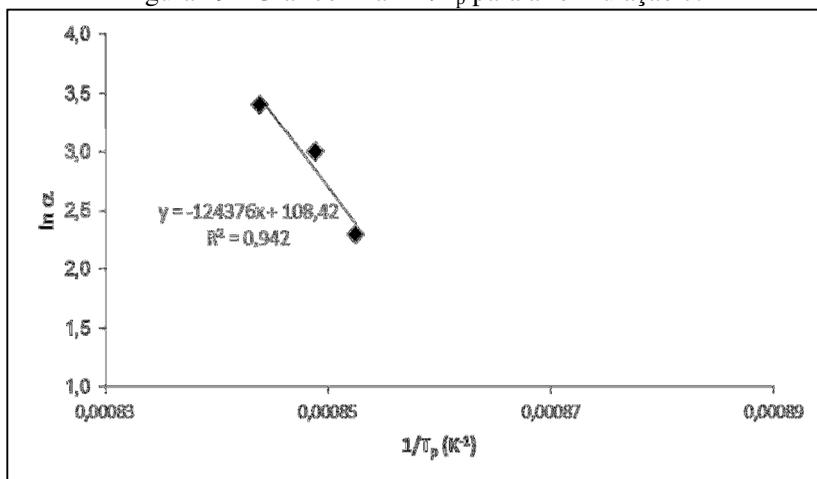
Figura 18 - Gráfico $T_p^2/a \times 1/T_p$ para a formulação 7.



Fonte: Autor (2015)

Com os mesmos dados da análise térmica diferencial é possível linearizar o gráfico 18 com o dados de $\ln(a) \times 1/T_p$, obtendo-se o gráfico da Figura 19. A linearização fornece o valor da energia da ativação segundo o método de Ozawa. Os resultados obtidos são similares aos resultados calculados pelo método de Kissinger, obtido na Figura 18.

Figura 19 - Gráfico $\ln a \times 1/T_p$ para a formulação 7.

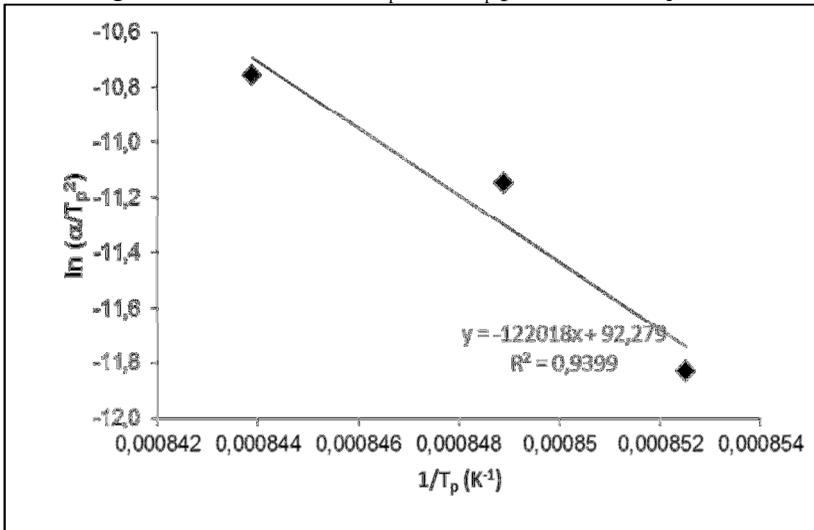


Fonte: Autor (2015)

A Figura 20 mostra o gráfico de $\ln a / T_p^2 \times 1/T_p$. A linearização dos resultados permite o cálculo da energia de ativação da cristalização pelo método de Matussita. Finalmente, com os resultados obtidos é possível calcular o coeficiente de Avrami.

Assim, utilizando a verificação dos dados das curvas no ensaio de análise térmica diferencial, e a linearização dos dados, é possível calcular os valores para a energia de ativação de cristalização e o coeficiente de Avrami do vidro em estudo, que são, respectivamente, 1034,1 kJ/mol, pelo método de Ozawa, 1014,5 kJ/mol para Matussita e 1014,5 kJ/mol para o método de Kissinger, e 0,4 para o coeficiente de Avrami, o que significa que o material terá cristalização do tipo superficial.

Figura 20 - Gráfico $\ln(a/T_p^2) \times 1/T_p$ para a formulação 7.



Fonte: Autor (2015)

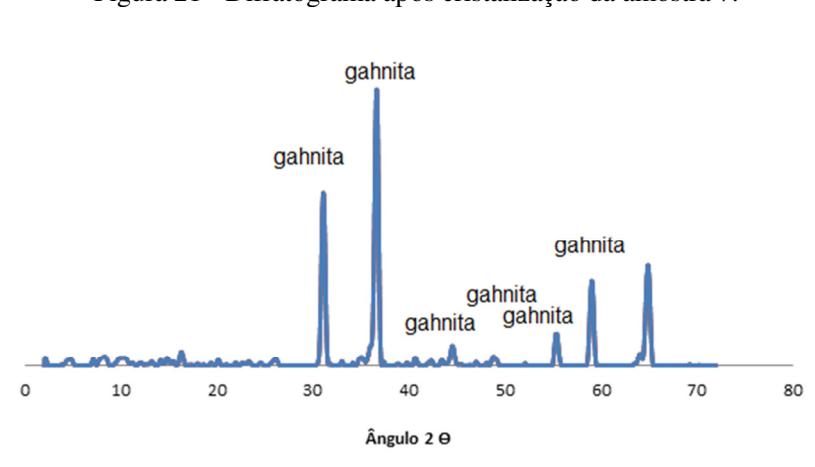
5.2.9 Difração de raios X das amostras cristalizadas

A análise realizada por difração de raios X do vitrocerâmico revelou que cristais de gahnita (ZnAl_2O_4 JCPDS 005-0669) se formaram a partir do vidro, conforme mostrado na figura 21.

Todos os picos mostrados no difratograma em 2θ de 32° , 35° , 45° , 49° , 55° e 60° pertencem somente à fase gahnita, conforme citado por Bastitton (2014). Nenhuma outra fase foi identificada além da gahnita.

A fase gahnita (ZnAl_2O_4) forma uma estrutura tipo espinélio quando o ZnO é dopado com elevadas concentrações de Al. A gahnita é uma cerâmica com uma grande estabilidade química e térmica, apresentando também alta resistência mecânica.

Figura 21 - Difratoograma após cristalização da amostra 7.

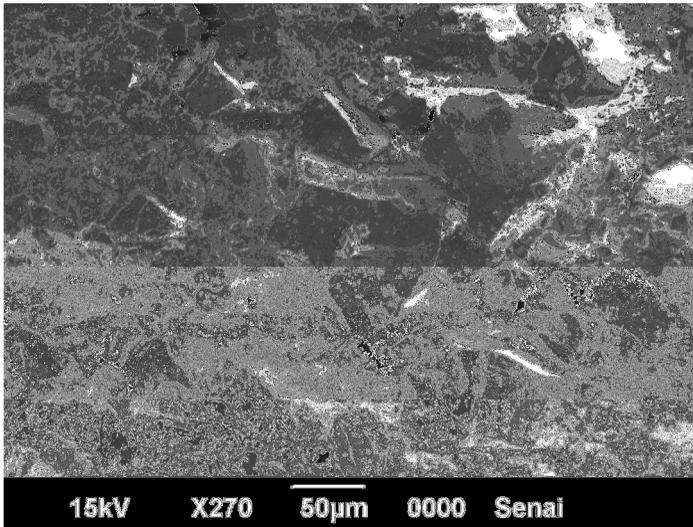


Fonte: Autor (2015)

5.2.10 Microscopia Eletrônica

Na Figura 22, micrografia da amostra 7 obtida por MEV com aumento de 270×, pode-se verificar a presença de formação de cristais (partículas de coloração branca).

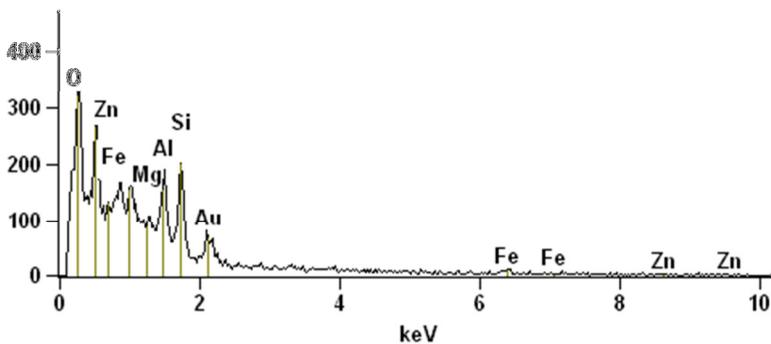
Figura 22 - Micrografia obtida por MEV da amostra 7 após tratamento térmico.



Fonte: Autor (2015)

A análise química pontual, utilizando a microsonda EDS, Figura 23, mostra que os elementos químicos presentes são zinco, silício, alumínio, e oxigênio.

Figura 23 - Composição Química gerada por EDS.



Fonte: Autor (2015)

6 CONCLUSÃO

Das 10 formulações iniciais, apenas as amostras 3 (100% de argilito), 5 (50% de ganga e 50% de argilito), 7 (33% de ganga, 33% de resíduo de galvanização e 33% de argilito) e 8 (17% de argilito, 67% de ganga e 17% de resíduo de galvanização) formaram sistemas vítreos, o que foi comprovado pela análise dilatométrica. As demais amostras provavelmente formaram uma matriz vítrea residual em uma composição cerâmica sinterizada.

A análise térmica diferencial mostrou que apenas as amostras 5 (50% de ganga e 50% de argilito) e 7 (33% de ganga, 33% de resíduo de galvanização e 33% de argilito) apresentam um pico exotérmico típico de cristalização para os vidros obtidos, ou seja, eles podem ser desvitrificados, formando sistemas vitrocerâmicos. Porém, a análise dilatométrica não mostrou esta tendência à cristalização para a amostra 5, apenas para a amostra 7.

A análise da cinética de cristalização para a amostra 7 mostra que esse material consumiria 1034,1 kJ/mol para desvitrificar segundo o método de Ozawa e 1014,5 kJ/mol pelos métodos de Matussita e Kissinger, e o coeficiente de Avrami mostra que uma possível cristalização desse material seria do tipo superficial.

Finalmente, é possível obter vidros a partir de resíduos de mineração de carvão, ganga, e de galvanização contendo zinco, utilizando-se como fundente um argilito comum na região de Criciúma. O sistema vítreo mais viável para se obter um produto vitrocerâmico tecnológico utilizaria 2/3 de resíduos em sua composição, mostrando uma alternativa de agregar valor aos resíduos produzidos pelas atividades de mineração e metalurgia da região. O mineral utilizado como fundente, um argilito, é de baixo custo, não impactando na produção deste material vitrocerâmico.

Como sugestão para trabalhos futuros, estão a obtenção do sistema vitrocerâmico que se mostrou viável neste trabalho e o estudo de suas propriedades mecânicas e elétricas.

REFERÊNCIAS

- AL-HARBI O A.; **Effect of different nucleation catalysts on the crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses.** Ceramics International, v.35, p.1121–1128, 2009.
- AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. **Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 13, n. 2, p. 283-292, 1978.
- BARBIERI, L. BONAMARTINI, A. C. LANCELLOTTI, I. **Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glasses-ceramics from municipal and industrial wastes.** J. Eur. Ceram. Soc, v.20, p. 2477-2483, 2000.
- BATTISTON, S.; RIGO, C.; SEVERO, E da C.; MAZUTTI, M.A.; KUHN, R.C.; GÜNDEL, A.; FOLETTTO,E.L.; **Synthesis of zinc aluminate (ZnAl_2O_4) spinel and its application as photocatalyst.** Materials Research. v.17, n.3, p. 734-738, 2014.
- BEALL, G.H., **Glass-ceramics.** In: **BOYD, D.C.; MACDOWELL, J.F. Advances in ceramics.** Columbus, The American Ceramic Society, Inc., v. 18, p. 157-173, 1984.
- BERTAN, F.M; **Extrusão de material vitrocerâmico dos sistema LZSA reforçado com partículas de ZrSiO_4 .** Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, 2006.104 p
- BRANCO, P. M. **Os minerais argilosos.** Porto Alegre: CPRM, 2009.
- BORTOLUZZI D., FILHO J.O. de, UGGIONI E., BERNARDIN A.M., **Inertization of industrial waste by the vitrification technique.** Anais do I International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress, 2009.
- CABRAL JUNIOR, M.; MOTTA, J. F. M.; ALMEIDA, A. S.; TANNO, L. C. **Argila para cerâmica vermelha.** Rio De Janeiro: CETEM, 2008. 25 p. Comunicado Técnico.

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. New York, McGraw-Hill, 4.ed., 1997, 871 p.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixtures data**, Wiley: New York, 1990. In: COSCIONE, A.R., O Modelamento Estatístico de Misturas: Experimento Tutorial Usando Voltametria de Redissolução Anódica; Instituto de Química, Universidade Federal de Campinas - SP, Revista Química Nova, v.28, n.6, 2005. 7 p.

CORNELL, J. A. Technometrics, 1973, 15, 437. In: COSCIONE, A.R., **O modelamento estatístico de misturas: experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica**. Instituto de Química, Universidade Federal de Campinas - SP, Revista Química Nova, v.28, n.6, 2005. 7 p.

COUTO, D. M. S. **Incorporação de resíduos metalúrgicos em pastas de barro vermelho**. (Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade de Aveiro, Aveiro, 2000. 110 p.

DIAZ, C., SALGADO, S., JORDAN, R., CRUZ, E., ZAYAS, M. E., **Glass-ceramics made from anodizing plant industrial waste**, American Ceramic Society Bulletin, p.9601-9604, 2003.

HÖLLAND, W; BEALL, G. **Glass ceramics technology**. 2nd ed. Westerville, The American Ceramic Society, 2002, 393 p.

DONDI, M., MARSIGLI, M., FABBRI, B., **Tile and Brick Int.** 13 (1997), 218.

HOJAMBERDIEV, M. TORREY, J.D., BELTRÃO, M.S.S., WONDRACZEK, L., **Cellular anorthite glass-ceramics: synthesis, microstructure and properties**. J. Am. Ceram. Soc., v.92, p. 2598–2604, 2009.

KINIESS, C. T.; KUHNEN, N. C.; RIELLA, H. G. **Estudo do efeito da quantidade de óxido de ferro em cinzas de carvão mineral na obtenção de vitrocerâmicos**. Florianópolis, 2002. Artigo. Química Nova, v.25. p 926-930. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

FIESC, **Santa Catarina em dados**. Florianópolis, v.22, p.01, 152, 2012

HAIBIN, L.; ZHENLING, L.; **Recycling utilization patterns of coal mining waste in China**. Resour. Conserv. Recycl., 54 (2010), pp.1331-1340

HU, A.M., LI, M., MAO DALI, D.L. LIANG, K.M.; **Crystallization and properties of a spodumene-willemite glass ceramic**. Thermochim.Acta. v.437, p. 110-113, 2005.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics**. 2nd ed., New York, John Wiley & Sons, 1976, 1032 p.

KISSINGER, H. E. **Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis**. Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 57, n. 4, p. 217-221, 1956.

KISSINGER, H. E. **Reaction kinetics in differential thermal analysis**. Analytical Chemistry, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.

KREBS A.S. J, AMARAL, J.E do. **Drenagem acida da mineração de carvão e sua interrelação com metais pesados e recarga de aquíferos na bacia carbonífera do estado de Santa Catarina**, XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, 2010.

MAGALHÃES, J.M. **Inertization of galvanic sludge by its incorporation in ceramic bodies**, Ph.D. Thesis, University of Minho, 2002.

Manual de zincagem por imersão a quente. Empresa A, 2004.

MARDER, A.R.; **The metallurgy of zinc-coated steel: Progress in Materials Science**. v. 45, 2000, p.191-271.

MATSINHE, J.V; **Formulação de materiais vítreos a partir de cinzas pesadas resultante da queima de carvão mineral: Efeito de fundentes**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, 2012.114 p

MOEZZI, A., McDONAGH, A.M., CORTIE, M. B. **Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications:** Chemical Engineering Journal 185-186 (2012) 1-22.

MONTEDO O.R.K; **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA.** Tese doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005. 147 p.

MONTEDO, O.R.K.; FLORIANO, F.J.; FILHO, J.O. de; **Sintering kinetics of a 18.8Li₂O 8.3ZrO₂ 64.2SiO₂ 8.7Al₂O₃ glass ceramic.** Ceramics International 37 1865–1871,2011.

NAVARRO, J.M.F. **El estado vítreo y la estructura de los vidrios. El Vidrio. 2a ed.**, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2002. p. 47-123.

NETO, B. de B.; SCARMÍNIO I. S.; BRUNS R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria,** 2a ed. Editora Unicamp, Campinas-SP, 2001, 401 p.

NEVES, E. **Obtenção de material vitrocerâmico a partir de cinza pesada de carvão mineral.** 125 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

NEVES, E.; **Obtenção de nanocristais vitrocerâmicos de LiAlSi₃O₈ a partir de cinza pesada de carvão mineral,** anais do I Simpósio Brasileiro de Estruturologia, Belo Horizonte, MG, 1998c

NEVES, E.; **A Quantidade ótima de agente nucleante em vitrocerâmicos obtidos de cinza pesada de carvão mineral,** Anais do III Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials, Bonito, MS, 1998d.

OZAWA, T. **Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 2, n. 3, p. 301-324, 1970.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação na drenagem ácida de mina**. Porto Alegre: PUCRS, 2009. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Faculdade de Engenharia, Física e Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2009.

RUSSO, M.A.T.; **Tratamento de resíduos sólidos**. Universidade de Coimbra. 2003

SILVA, A.C., MELLO-CASTANHO, S.R.H.; **Silicate glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition**. *Journal Non-Crystalline Solids*, v. 348, 2004, p. 211-217.

SILVA, J. B. **Avaliação da potencialidade dos resíduos de gesso de revestimento incorporados em formulações de massas cerâmicas**. 136 p. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

TOIGO, J.A, SANTOS, M.C DOS, COELHO, T.N.; **Estudo sobre destinação adequada aos resíduos líquidos, sólidos e gasosos gerados no processo de galvanoplastia da indústria I.T.IV Encontro de Produção Científica e Tecnológica**, 2009.

THOMPSON, J.B., 1947. **Role of aluminum in the rock-making, silicates**. *Bulletin of the Geological Society of America*, v,58, p.12-32.

VIEIRA, C. M. F.; CARDOSO, B. R.; MONTEIRO, S. N. **Influência da adição de argila fundente em massa de cerâmica vermelha caulinitica**. Jornadas SAM/ CONAMET/ Simpósio Matéria, p. 796-799, 2003.

Disponível em: <www.sul-sc.com.br/afolha/cidades/criciuma.html>.
Acesso em: 10 jun. 2014.

Disponível em: <www.carboniferametropolitana.com.br2013>. Acesso em: 10 jun. 2013.

WONDRACZEK L.; PRADEAU P.; **Transparent hafnia-containing b-quartz glass ceramics: nucleation and crystallization behavior**, J. Am. Ceram. Soc., v.91, p. 1945-1951, 2008.

YANG M.,ZHIXING G,YINSHENG D,XUELING X, KEHUI Q, JIANPING L , JUNFENG L.; **Preparation of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass ceramics from coal gangue**. International Journal of Mineral Processing. 2012, p. 112–115.

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

ZHOU,C., LIU, G., YAN, Z., FANG, T., WANG, R.; **Transformation behavior of mineral composition and trace elements during coal gangue combustion**. Fuel, 97 (2012), pp. 644-650