



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS GALVÂNICOS
EM MATRIZES VÍTREAS**

ANTONIO AUGUSTO MARIALVA NETO

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

**Orientadora:
Dra. Sonia R. Homem de Mello Castanho**

**São Paulo
2003**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS GALVÂNICOS
EM MATRIZES VÍTREAS**

ANTONIO AUGUSTO MARIALVA NETO



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear- Materiais**

**Orientadora:
Dra. Sonia R. Homem de Mello Castanho**

**SÃO PAULO
2003**

AGRADECIMENTOS

À Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho, por todo o apoio para a realização desse trabalho, pela honra de desfrutar de seu convívio e compartilhar de seu vasto conhecimento e pela paciência ilimitada nos momentos difíceis.

Ao Dr. Roberto Fúlfaro, pelo incentivo para a realização deste trabalho e pela oportunidade oferecida de ingresso no Centro de Aceleradores Cíclotron (CAC).

Ao Dr. Wanderley de Lima, pelo apoio, compreensão e renomada competência.

Ao Dr. Valdir Sciani, pela compreensão e amizade, pelos conselhos e sugestões sempre bem vindas, pela oportunidade de aprender cada vez mais e por colocar todas as facilidades do Centro de Aceleradores Cíclotron (CAC) para a realização deste trabalho.

A todos os colegas do Centro de Aceleradores Cíclotron (CAC), Hylton, Sandra, Henrique, Zanchetta, Amaral, Mauro, Osvaldo, Tarcísio, Adílson, Décio, Christovam e Celso, pela colaboração e pelo ambiente de trabalho.

Ao Eng^o Oswaldo Júlio Jr, por 20 anos de amizade, pela competência, incentivo e disposição para ajudar sempre.

Aos colegas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN (CCTM), Sandra Cunha e Antonio Carlos da Silva, pela inestimável ajuda e conhecimento, sem os quais esse trabalho não se concretizaria.

À Ilze, um agradecimento especial, pelo sorriso e pela palavra amiga.

Aos demais colegas e amigos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Físico MSc. Walter Pereira, Dra. Elisabete J. Pessine, Dr. Arnaldo Homobono P. de Andrade, Dr. J.R.Martinelli, Dr. Afonso Aquino, Eng^o MSc. Francisco Breda, meu agradecimento especial por todos os momentos edificantes ao longo de tantos anos.

Aos meus pais e irmãos, todo o meu carinho e reconhecimento.

À minha maravilhosa esposa, Sheila, pela inesgotável paciência, carinho, atenção e cuidados para comigo, todo o meu amor.

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS GALVÂNICOS EM MATRIZES VÍTREAS

Antonio Augusto Marialva Neto

RESUMO

Entre os resíduos sólidos industriais, os rejeitos galvânicos têm recebido particular atenção, devido à natureza de seus constituintes. Estes resíduos, em geral, apresentam uma alta concentração de metais alcalinos e de transição. Quando descartados ou estocados inadequadamente, poderão ser liberados para o meio ambiente, causando danos ecológicos e à saúde. Uma alternativa para reciclagem desses rejeitos é promover sua inertização e incorporá-los em vidros silicatos.

Este trabalho propõe a obtenção de estruturas amorfas, vidros ou fritas, com boa estabilidade química, a partir de formulações contendo resíduos sólidos industriais provenientes de processos de galvanoplastia.

Foram realizados estudos de caracterização do resíduo, das matérias primas utilizadas, como sílica comercial e feldspato. Também foram estudadas a formação de fase amorfa, incorporação do resíduo em uma composição básica de sílica-feldspato, influência de variação nas composições e ensaios de resistência hidrolítica. A partir destes resultados foi possível formular fritas para esmaltes cerâmicos, com 23 % em massa de resíduo sólido galvânico incorporado e com bom poder de cobertura.

SOLID GALVANIC WASTES INCORPORATION IN GLASS MATRICES

Antonio Augusto Marialva Neto

ABSTRACT

Among the industrial solid residues, the galvanic wastes have been received special attention, due to the nature of its components. These residues, in general present a high concentration of alkaline and transition metals. When discarded or stored inadequately, they can be released for the environment, causing ecological and health damages. An interesting alternative to recycle those wastes is to remove them from the environment, through its incorporation in silicate glasses matrices.

This work proposes the obtaining of amorphous structures, glasses or frits, from formulations with industrial solid galvanic wastes, with good chemical stability.

A characterization study of the residue and primary materials, as commercial silica and feldspar and investigations about the formation of amorphous phases, galvanic wastes incorporation and chemical stability of the obtained products were made. With these results, it was possible to formulate compositions that allow the obtaining of frits for ceramic enamels, with 23 % in mass of solid galvanic waste incorporated and good coating characteristics.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 Resíduos sólidos industriais.....	4
3.2 Lodos Galvânicos.....	4
3.3 Considerações sobre os vidros	6
3.3.1 Vidros silicatos.....	9
3.4 Matérias primas para a fabricação de vidros.....	11
3.4.1 Formadores de vidro ou vitrificantes.....	12
3.4.1.1 Sílica	13
3.4.1.2 Modificadores de rede e estabilizantes.....	14
3.4.1.3 Afinantes ou desgaseificantes	14
3.5 Reações entre os componentes da mistura e formação de vidros.....	15
3.5.1 Reação de SiO_2 com Na_2CO_3	16
3.5.2 Reações no sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$	17
3.5.3 Reações no sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$	19
3.6 Devitrificação.....	20
3.7 Comportamento dos vidros silicatos em função da adição de outros componentes.....	21
3.8 Resistência química dos vidros silicatos.....	23
3.9 Fabricação de vidros.....	26
3.10 Revestimentos.....	27
3.11 Tipos de vidrados e suas composições.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Matérias Primas.....	30
4.2 Métodos de análise utilizados.....	30
4.2.1 Fluorescência de raios X (FRX):.....	30

4.2.2 Difractometria de raios X (DRX).....	30
4.2.3 Estabilidade química do resíduo sólido em meio aquoso.....	31
4.2.4 Estudos do comportamento de oxidação e perda de massa do resíduo sólido galvânico com a temperatura	31
4.2.5 Análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica gravimétrica (ATG).....	32
4.2.6 Determinação da densidade dos vidros pelo método hidrostático.....	33
4.2.7 Resistência química.....	33
4.2.7.1 Preparação das amostras.....	33
4.2.7.2 Condições do ensaio.....	34
4.2.8 Determinação das espécies aniônicas solúveis por cromatografia de íons.....	34
4.3 Procedimento experimental : Metodologia do trabalho.....	35
4.3.1 Caracterização das matérias primas.....	35
4.3.2 Condicionamento das matérias primas.....	35
4.4 Cálculo das composições.....	37
4.5 Preparação das misturas.....	37
4.6 Obtenção dos vidros.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 Caracterização das matérias primas.....	40
5.1.1 Estabilidade do resíduo galvânico em meio aquoso.....	41
5.1.2 Análise térmica exploratória do Resíduo Sólido Galvânico.....	42
5.1.3 Análises dos constituintes presentes no Resíduo Sólido Galvânico após calcinação.....	44
5.2 Comportamento de fusão dos vidros.....	46
5.3 Otimização de composições em função da adição de Na ₂ O.....	49
5.4 Caracterização dos vidros obtidos.....	54
5.4.1 Determinação da densidade.....	54
5.4.2 Difração de raios X dos vidros obtidos.....	55
5.4.3 Análises Térmicas.....	58
5.4.4 Resistência química.....	61
5.5 Obtenção de fritas e esmaltes.....	61
6. CONCLUSÕES.....	64
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66

APÊNDICE - A:

Planilha 1 : Cálculo de porcentagem de óxidos dos elementos majoritários presentes nas matérias primas, para a composição R23S47F5N25.....67

APÊNDICE - B:

Planilha 2 : Cálculo de porcentagem de óxidos dos elementos majoritários presentes nas matérias primas, para a composição R23S47F10N20.....68

APÊNDICE - C:

Planilha 3 : Cálculo de porcentagem de óxidos dos elementos majoritários presentes nas matérias primas, para a composição R23S47F15N15.....69

APÊNDICE - D:

Planilha 4 : Cálculo de porcentagem de óxidos dos elementos majoritários presentes nas matérias primas, para a composição R23S30F27N20.....70

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....71

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
FIGURA 1 : Exemplo de fluxograma industrial de geração de efluentes de galvanoplastia.....	6
FIGURA 2 : Variação de volume específico com a temperatura no aquecimento e resfriamento de vidros.....	7
FIGURA 3A : Representação bidimensional de uma unidade estrutural de sílica.....	9
FIGURA 3B : Representação tridimensional de uma rede estrutural de sílica amorfa.....	9
FIGURA 4A : Representação bidimensional de estrutura de sílica cristalina.....	10
FIGURA 4B : Representação bidimensional estrutura de sílica amorfa.....	10
FIGURA 5 : Efeito da adição de elemento modificador Na^+ na quebra de continuidade da estrutura de um vidro silicato.....	11
FIGURA 6 : Óxido de Pb, considerado como elemento intermediário nos vidros, aparece tanto na rede de sílica (como Pb^{4+}), quanto como um modificador em posições internas na rede (como Pb^{2+}).....	12
FIGURA 7 : Esquema descritivo da reação de $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$	16
FIGURA 8 : Diagrama de equilíbrio do sistema binário $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$...	17
FIGURA 9 : Diagrama de equilíbrio do sistema binário $\text{CaO} - \text{SiO}_2$...	18
FIGURA 10 : Região de alta sílica do sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. O círculo pontilhado indica a região onde se encontram as composições comerciais de vidros soda-cal.....	19
FIGURA 11 : Classificação de alguns compostos, de acordo com o papel que desempenham na formação de vidros.....	22
FIGURA 12 : Colunas Soxhlet montadas para ensaio de solubilização.....	34
FIGURA 13 : Diagrama de blocos do procedimento experimental.....	36
FIGURA 14 : Forno Tubular Vertical LINDENBERG / BLUE ELECTRIC.....	39
FIGURA 15 : Molde de grafite e placa de inox, utilizados para vazamento e solidificação de corpos de prova.....	39
FIGURA 16 : Análises térmicas de ATD e ATG realizadas a partir de amostra de resíduo seco.....	43

FIGURA 17 : Difratograma do RSG, tratado a 1350 °C.....	44
FIGURA 18 : Difratograma do RSG, tratado a 1450 e 1550°C.....	45
FIGURA 19 : Difratograma obtido a partir da composição R23S47F10 após fusão a 1400°C.....	47
FIGURA 20 : Difratograma obtido a partir da composição R23S47F30 após fusão a 1400°C.....	47
FIGURA 21 : Difratograma obtido a partir da composição R23S47F40 após fusão a 1400°C.....	48
FIGURA 22 : Composições calculadas considerando óxidos presentes nas matérias primas, de acordo com sua tendência de comportamento na formação do vidro, extrapoladas para o diagrama de equilíbrio ternário CaO–Na ₂ O–SiO ₂	53
FIGURA 23A : Espectro obtido por difração de raios X, amostra. R23S47F27N20 (T=1400°C).....	55
FIGURA 23B : Espectro obtido por difração de raios X, amostra R23S47F10N20 (T=1400°C).....	55
FIGURA 23C : Espectro obtido por difração de raios X, amostra R23S47F15N15 (T=1450°C).....	56
FIGURA 23D : Espectro obtido por difração de raios X, amostra R23S47F10N20 (T=1450°C).....	56
FIGURA 24A : Espectro obtido por difração de raios X, amostra R23S47F5N25 (T=1450°C).....	57
FIGURA 24B : Espectro obtido por difração de raios X, amostra R23S47F5N25 (T=1500°C).....	57
FIGURA 25 : Resultados de ATD e ATG para a amostra contendo 23% de RSG, 30% SiO ₂ , 27% feldspato e 20% Na ₂ O (T=1400°C).....	58
FIGURA 26 : Resultados de ATD e ATG para a amostra contendo 23% de RSG, 47% SiO ₂ , 10% feldspato e 20% Na ₂ O (T=1450°C).....	58
FIGURA 27 : Resultados de ATD e ATG para a amostra contendo 23% de RSG, 47% SiO ₂ , 5% feldspato e 25% Na ₂ O (T=1450°C).....	59
FIGURA 28 : Resultados de ATD e ATG para a amostra contendo 23% de RSG, 30% SiO ₂ , 5% feldspato e 25% Na ₂ O (T=1500°C).....	59
FIGURA 29 : Peça de alumina sinterizada, parcialmente recoberta com o esmalte, antes da queima.....	62
FIGURA 30 : A mesma peça de alumina sinterizada, parcialmente recoberta com o esmalte, após queima a 1200°C/1h.....	63

ÍNDICE DE TABELAS

	página
TABELA 1 : Reações num sistema de vidro sodiocálcico industrial.....	20
TABELA 2 : Composições de alguns tipos de vidros comerciais.....	26
TABELA 3 : Resultados de análise química da sílica e do feldspato por fluorescência de raios X(% em massa).....	40
TABELA 4 : Resultados da análise química efetuada no resíduo sólido galvânico, por fluorescência de raios X.....	41
TABELA 5 : Espécies aniônicas detectadas no líquido sobrenadante do RSG.(Técnica de determinação : cromatografia de anions).....	42
TABELA 6 : Perda de massa acumulada com o aumento da temperatura.....	43
TABELA 7 : Observações realizadas a partir das composições estudadas imediatamente após a fusão a 1400 °C/1hora.....	46
TABELA 8 : Comportamento fusão dos vidros com adições de Na ₂ CO ₃ , fundidos a 1400 e 1450°C/3h.....	50
TABELA 9 : Composições calculadas considerando óxidos presentes nas matérias primas, de acordo com sua tendência de comportamento na formação do vidro.....	53
TABELA 10 : Valores de densidade hidrostática, determinadas para amostras dos vidros obtidos nas temperaturas de 1400 e 1450°C.....	54
TABELA 11 : Resultados dos ensaios de resistência ao ataque hidrolítico dos vidros em água a 80°C.....	61

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

	página
EQUAÇÃO 1 : Determinação da densidade pelo método hidrostático.....	33

1. INTRODUÇÃO

O gerenciamento de resíduos industriais perigosos, destinando-os de forma adequada e segura, possui considerações complexas de ordem sanitária, ambiental, econômica, industrial, mercadológica e cultural.

A reciclagem e a valorização de subprodutos ou de rejeitos de processos industriais tem se tornado um desafio que exige uma resposta imediata em um futuro próximo e, certamente, tem havido uma evolução positiva neste quadro nos últimos anos. As empresas têm voltado cada vez mais a atenção para a otimização de seus processos, com a redução da geração e reutilização parcial de seus resíduos. Iniciativas como estas têm sido movidas por fatores econômicos ligados à produtividade, ou para obtenção de certificações ISO 9000 e ISO 14000.

A vitrificação de resíduos de natureza perigosa tem sido aplicada para o tratamento de resíduos radioativos e mais recentemente, para a inertização de cinzas oriundas de incineradores de resíduos industriais e de lixo urbano.

O processo de vitrificação simula o fenômeno que naturalmente ocorre na natureza, onde os vidros naturais são produzidos a partir de erupções vulcânicas, resultando nas rochas vítreas vulcânicas (basalto, por exemplo), que mesmo contendo elementos tóxicos, são basicamente materiais inertes. Provavelmente estes elementos, por estarem embebidos em uma matriz vítrea extremamente estável, interagem de forma praticamente inerte com o ambiente à sua volta.

O vidro tem sido utilizado para esta aplicação devido às suas características químicas e físico-químicas, tais como um bom comportamento de fusão, homogeneidade, durabilidade, estabilidade às ações do meio ambiente, propriedades estas já extensivamente estudadas, além do fato de que, devido ao seu arranjo estrutural, poder incorporar na sua composição e inertizar com certa facilidade qualquer elemento da tabela periódica, tais como, por exemplo, os íons de metais pesados (os resíduos usualmente têm uma composição química muito complexa).

Todas estas características benéficas ao uso do vidro para a inertização de resíduos radioativos e de cinzas de incineradores, são também interessantes para a inertização de lodos galvânicos.

Por outro lado, a vitrificação apresenta um atrativo econômico adicional, pois o produto pode ser utilizado na fabricação de fritas, para esmaltes cerâmicos e engobes utilizados em revestimentos cerâmicos. Também busca-se obter vidros cujas características permitam aplicações comerciais, tais como, por exemplo, seu emprego em materiais para a construção civil, decoração, ou ainda estirados em fibras para isolantes e reforços de materiais.

Para este trabalho, os resíduos de interesse são os lodos galvânicos que, de acordo com a nossa legislação, pertencem à classe dos resíduos sólidos industriais não inertes. Este trabalho apresenta um estudo de incorporação destes resíduos galvânicos em uma matriz vítrea de composição comercial baseada em sílica e feldspato.

2. OBJETIVO

Este trabalho propõe a obtenção de um esmalte cerâmico, a partir de fritas contendo em sua formulação resíduos sólidos industriais provenientes de processos galvânicos, com boa estabilidade química.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Resíduos sólidos industriais

Os resíduos podem ser classificados primariamente pelo seu estado de agregação. Os resíduos sólidos industriais por sua vez são classificados em função de suas propriedades físico-químicas, químicas ou infecto-contagiosas e com base na presença e quantidade limite de contaminantes presentes em sua massa.

Segundo a norma NBR 10.004, editada pela ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, os resíduos sólidos industriais são divididos em três classes:

Resíduos classe I - perigosos;

Resíduos classe II - não inertes;

Resíduos classe III - inertes.

Os maiores geradores de resíduos perigosos são as indústrias químicas, metalúrgicas, mecânicas e de material de transporte, responsáveis por 60% do total desta classe de resíduos gerados no estado de São Paulo. O resíduo galvânico é classificado segundo a norma NBR 10.004, como sendo pertencente à Classe II – resíduos não inertes, e responde por cerca de 2% do total gerado pelas indústrias. [Alvez, 1999], [Lima Pereira, 1998]

3.2 Lodos Galvânicos

Os processos galvânicos industriais são constituídos pelos tratamentos químicos superficiais que visam a decapagem (limpeza superficial) ou o recobrimento por deposição eletroquímica em superfícies metálicas (cromeação, niquelação, zincagem, anodização, etc), por imersão das peças de metal em banhos eletroquímicos. Como superfícies metálicas, pode-se considerar os componentes ou peças, em qualquer etapa do processo da fabricação de um produto final. A limpeza destas superfícies antes do recobrimento envolve a retirada de material orgânico, de óxidos metálicos e de outros produtos de corrosão ou de preparação. Após o recobrimento superficial, em geral, a peça metálica é novamente submetida ao processo de limpeza ou lavagem, para interromper o processo eletroquímico ou ainda eliminar o excesso e uniformizar a quantidade de material depositado. Neste caso, a

água de lavagem irá conter parte dos constituintes utilizados para o recobrimento (ex: Cr, Cu, Ni, Zn, etc). Associados a estes metais, também estão presentes no banho os componentes utilizados para neutralizar a suspensão, ou seja, interromper o processo. Estes componentes são geralmente constituídos por metais alcalinos, nitratos, sulfatos, etc. Além destas espécies, são adicionados ao banho ou água de lavagem, sais e hidróxidos que têm por função formar complexos com os metais presentes, visando a deposição e formação da chamada lama galvânica.

Como consequência dos tratamentos químicos efetuados nas águas de lavagem, os metais inicialmente dissolvidos são precipitados na forma de lama galvânica alcalina. A remoção desta lama após neutralização é feita por decantação ou sedimentação em tanques adequados e, às vezes, por filtração.

A lama galvânica resultante é classificada e, em geral, acondicionada em depósitos.

Na FIG.1, apresenta-se um fluxograma de geração de efluentes da indústria de galvanoplastia, durante as principais etapas do processo.

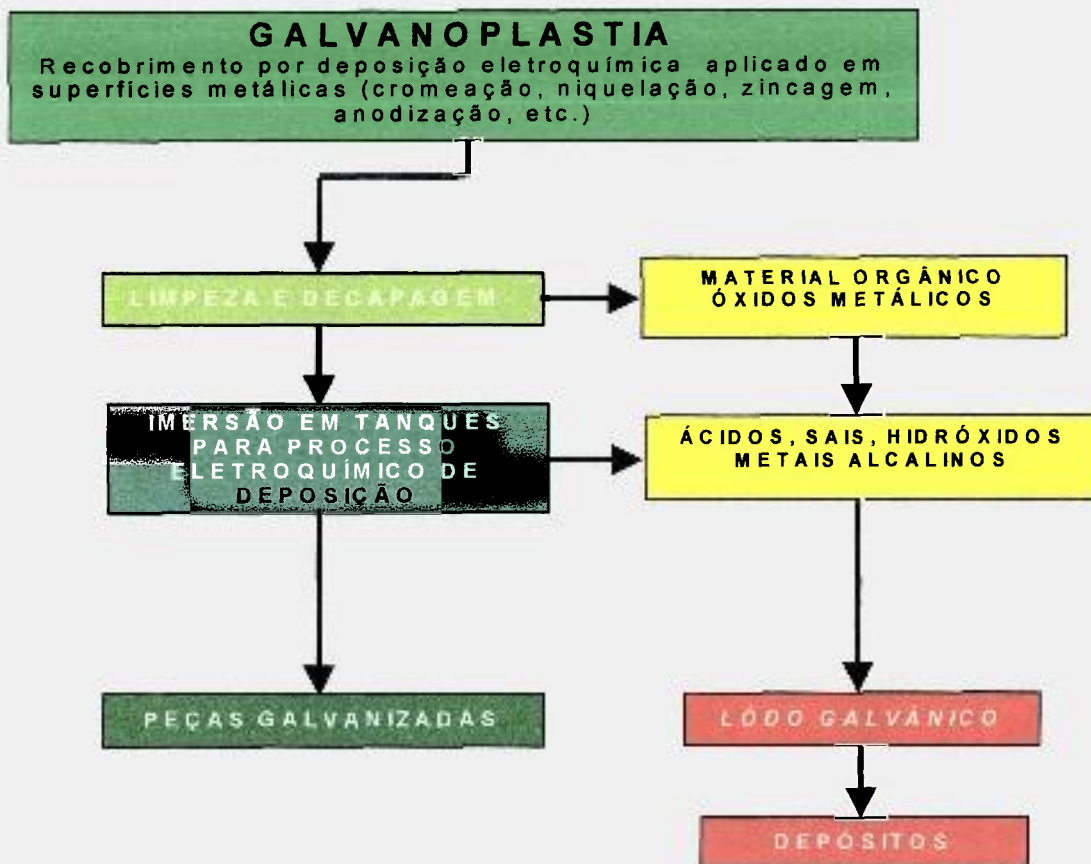


FIGURA 1 : Exemplo de fluxograma industrial de geração de efluentes de galvanoplastia.

3.3 Considerações sobre os vidros

Os vidros, devido às suas características estruturais, são fortes candidatos para incorporar cátions em sua estrutura. Não apresentam um ponto de fusão definido ou temperatura *liquidus* (como apresentados pelos sólidos cristalinos), temperatura esta na qual a fase cristalina coexiste em equilíbrio com a fase fundida.

Os corpos vítreos passam de um modo reversível de sua forma fundida no estado líquido para o estado rígido ou congelado, sem que haja o aparecimento de nenhuma nova fase no sistema.

Examinando-se a FIG.2, observa-se que durante o resfriamento de uma espécie fundida (seja vidro ou cristal), ocorre uma diminuição contínua de volume AB. Se o fundido se encontra em equilíbrio interno, seu volume é função da pressão e da temperatura. Resfriando-se e atingindo-se a temperatura de solidificação T_L , ocorre a

cristalização, associada à contração BC, em temperatura constante, caracterizando uma mudança de estado (solidificação). Após esta etapa, a fase cristalina resultante se encontra em equilíbrio estável. Prosseguindo-se o resfriamento, a contração terá continuidade, embora em menor proporção que o fundido, pois seu coeficiente de dilatação é menor (segmento CD).

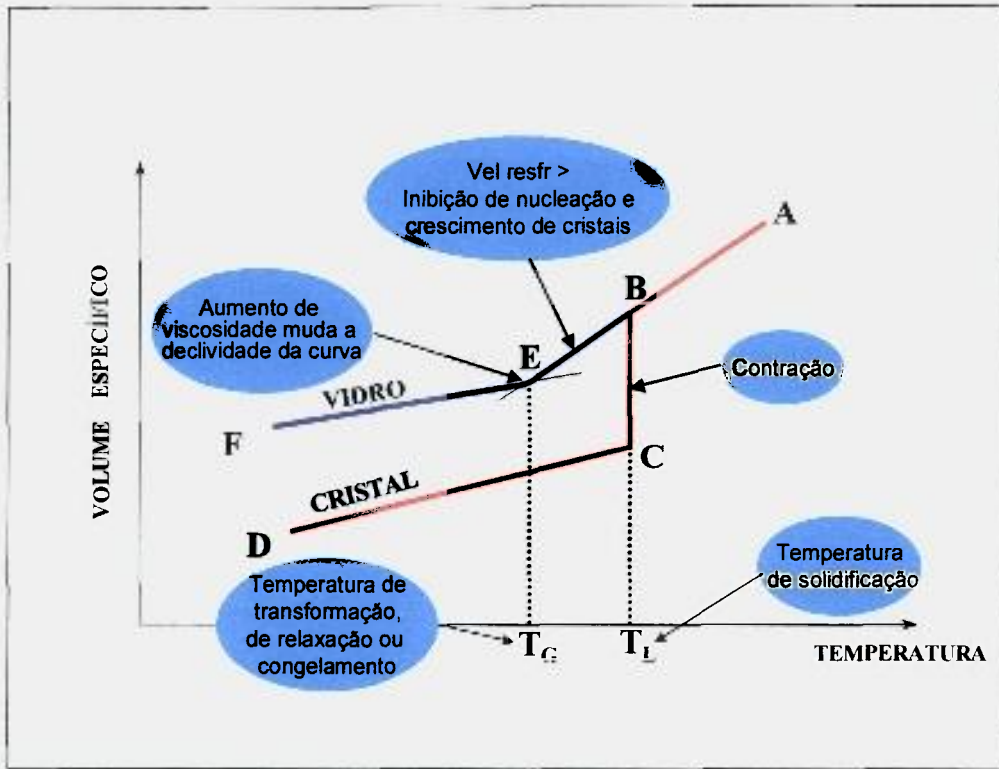


FIGURA 2 : Variação de volume específico com a temperatura no aquecimento e resfriamento de vidros e cristais.

Fazendo-se o resfriamento a uma velocidade maior que a anteriormente descrita, pode ocorrer a inibição da formação de cristais (nucleação e crescimento). Em temperaturas inferiores à T_L , um líquido subresfriado viscoso se solidifica, formando uma estrutura sólida vítrea; essa transição do estado líquido fundido para o estado subresfriado ocorre sem que haja descontinuidades na curva de volume específico em função da temperatura. Como a estabilidade de um líquido subresfriado é menor que a de sua fase cristalina, ele é considerado termodinamicamente um estado de equilíbrio metaestável. Ou seja, uma perturbação no sistema pode provocar o processo de cristalização do mesmo. [Navarro, 1991] Prosseguindo-se com o resfriamento do material, o volume continua a diminuir e a contração evolui até que um aumento da viscosidade faz com que a declividade da curva mude (ponto E). O intervalo de temperaturas onde acontece essa transição é denominado *intervalo de transformação* ou *intervalo de temperatura de transição*.

Prosseguindo-se com o resfriamento, a retração continua de forma constante (segmento EF), apresentando um comportamento análogo à contração do cristal. Ao longo da linha EF, a massa se encontra em estado vítreo, num estado de equilíbrio termodinamicamente metaestável.

A amplitude do intervalo de transformação, também denominado *intervalo de congelamento* ou *intervalo de relaxação estrutural*, depende do histórico térmico de obtenção do fundido em cada caso e da velocidade de resfriamento. Se a descontinuidade entre o estado de líquido subresfriado e o estado vítreo ocorre instantaneamente, poderia se considerar uma temperatura de transformação T_G . Como em geral isso não ocorre, é mais correto referir-se a um intervalo de temperaturas de transformação do que à uma temperatura determinada. Apesar disso, é usual definir-se essa temperatura como sendo o ponto de intersecção dos prolongamentos dos trechos retilíneos da curva.

Sem entrar em considerações estruturais ou cinéticas, a causa determinante do congelamento de uma substância em estado vítreo é o aumento progressivo de viscosidade que ocorre durante o seu resfriamento, que impede o agrupamento ordenado de seus elementos constituintes formar uma rede cristalina. Esse processo de estabilização é uma consequência do fenômeno de relaxação estrutural e constitui uma característica própria e importante do estado vítreo. O tempo de relaxação de um vidro depende da temperatura e é tanto maior quanto menor for esta. Entretanto, uma substância em estado vítreo possui uma energia interna mais elevada do que a que corresponderia à energia do estado cristalino, por isso a cristalização é sempre um fenômeno exotérmico. O fato dos vidros poderem permanecer indefinidamente à temperatura ambiente sem apresentar sinais de cristalização, se deve à sua viscosidade extremamente elevada, que impede a sua devitrificação.

Os vidros apresentam isotropia em escala macroscópica, excetuando-se algumas fibras e micro heterogeneidades estruturais geralmente encontradas. Portanto, as propriedades dos vidros são independentes da direção que se considere e são iguais em todos os pontos de uma massa homogênea.

A desordem estrutural dos vidros os aproxima das características dos líquidos e os diferencia dos sólidos cristalinos, nos quais a isotropia constitui uma exceção, como por exemplo, os corpos cristalizados no sistema cúbico.

Desta forma, os vidros são substâncias termodinamicamente instáveis, estruturalmente desordenadas, quimicamente complexas e variadas, com propriedades e aplicações tecnológicas muito diversas. O fato dos vidros não se submeterem às leis termodinâmicas ou cristalográficas, torna muito mais difícil o seu estudo, impedindo que se estabeleçam critérios gerais.

3.3.1 Vidros silicatos [Navarro,1991]

A unidade básica estrutural dos vidros silicatos é o tetraedro de silício-oxigênio, no qual o átomo de silício, com valência 4^+ , está coordenado em tetraedros de átomos de oxigênio com quatro ligações.

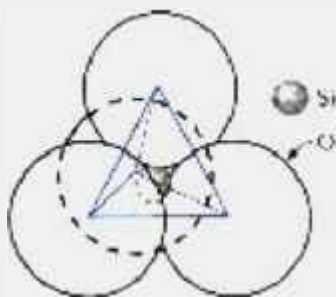


FIGURA 3A: Representação bidimensional de uma unidade estrutural de sílica

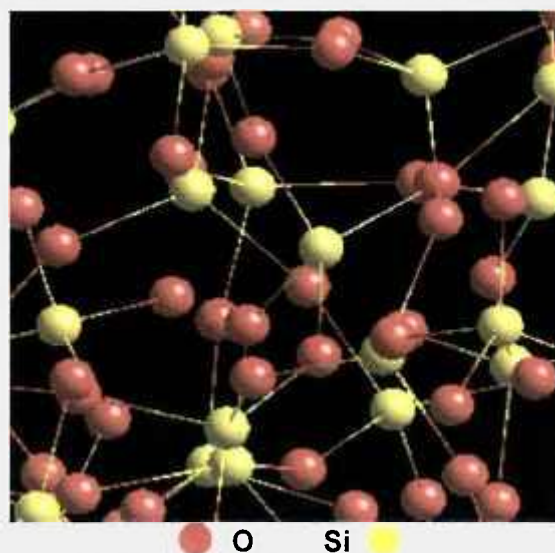


FIGURA 3B : Representação tridimensional de uma rede estrutural de sílica amorfa

A FIG.3A apresenta um modelo esquemático bidimensional de uma unidade estrutural de sílica e a FIG.3B uma representação tridimensional de uma rede estrutural de sílica amorfa. Comparando-se as estruturas apresentadas nestas figuras, observa-se que a unidade tetraédrica é praticamente a mesma para ambas as formas; entretanto a periodicidade do arranjo atômico só se verifica na estrutura cristalina (FIG.4A). Este fato não implica que a sílica amorfa pura, o SiO_4 , virtualmente não apresente todos os oxigênios ligados entre os tetraedros (FIG.4B). Entretanto, neste caso, a geometria das ligações entre estes tetraedros não é ainda totalmente explicada, sendo as teorias iniciais seguidamente modificadas. Ainda assim, a discussão da estrutura do vidro está centrada em uma geometria em escala atômica, consistente com a definição de vidro em termos de sua não cristalinidade.

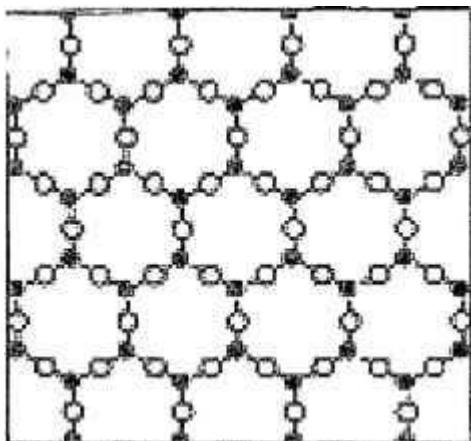


FIGURA 4A : Representação bidimensional de estrutura de sílica cristalina

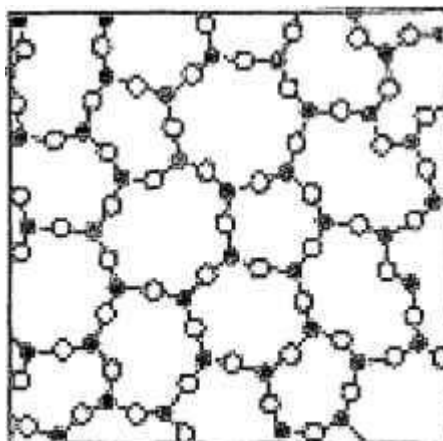


FIGURA 4B : Representação bidimensional estrutura de sílica amorfa

Num arranjo espacial, cada oxigênio tem uma valência de 2^- , a carga é compartilhada com o tetraedro adjacente de SiO_4^{4-} , produzindo uma rede espacial de tetraedros de sílica. Em altas temperaturas, estas cadeias deslizam umas por sobre outras devido às vibrações térmicas e quando se resfria o banho, a estrutura se torna rígida.

A própria definição utilizada para vidros modificou-se nos últimos anos, à medida que novos sistemas e métodos de preparo foram desenvolvidos. Segundo a ASTM, “vidro é um produto inorgânico sólido obtido do resfriamento rápido de uma massa fundida, no qual evita-se a cristalização”. Esta é uma definição clássica que não pode ser mais aplicada.

Atualmente, os materiais que não apresentam ordem estrutural à longa distância e possuem uma viscosidade acima de 10^{13} poise, são considerados vidros. A desordem estrutural à longa distância pode ser determinada com o auxílio de difratometria de raios X e os valores de viscosidade, característicos da fase líquida, servem para diferenciar as etapas de formação do vidro.

Normalmente, para classificar os vidros é utilizado um dos seguintes critérios: composição química, aplicação, valor econômico e processo de fabricação.

De acordo com a composição química, os vidros silicatos são classificados em quatro grupos principais de acordo com suas formulações: vidro silicato tipo soda-cal; vidro silicato de chumbo; vidro tipo boro-silicato e vidro tipo alumino-silicato.

3.4 Matérias primas para a fabricação de vidros [Navarro,1991]

As matérias primas para a produção de vidro podem ser classificadas em formadores de rede, modificadores e elementos intermediários.

Os principais óxidos formadores de vidro são: SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , As_2O_5 e Sb_2O_3 .

Os modificadores tendem a se unir aos ânions da rede vítrea através de ligações iônicas, como é o caso do K^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , entre outros. Tais íons atuam quebrando as ligações covalentes, como nos casos das ligações do tipo Si - O - Si, causando o aparecimento de átomos de oxigênios não ligados nos vidros à base de sílica. A introdução de modificadores, como por exemplo Na^+ , provoca a quebra das ligações entre as pontes dos tetraedros de SiO_4 , formando um ânion terminal que neutraliza a carga do cátion, posicionando-se nos interstícios da estrutura tridimensional (FIG.5). Estas alterações, influenciam algumas propriedades físicas e químicas do vidro, como por exemplo: diminuição da viscosidade, aumento do coeficiente de expansão térmica, diminuição da temperatura de fusão, aumento da tendência à cristalização, aumento da durabilidade química, dentre outras.

Os elementos intermediários podem atuar como modificadores ou formadores, pois embora não sejam capazes de formarem estruturas vítreas atuando independentemente, podem entrar nesta estrutura substituindo um formador, como é o caso do Pb^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Be^{2+} , etc (FIG.6).

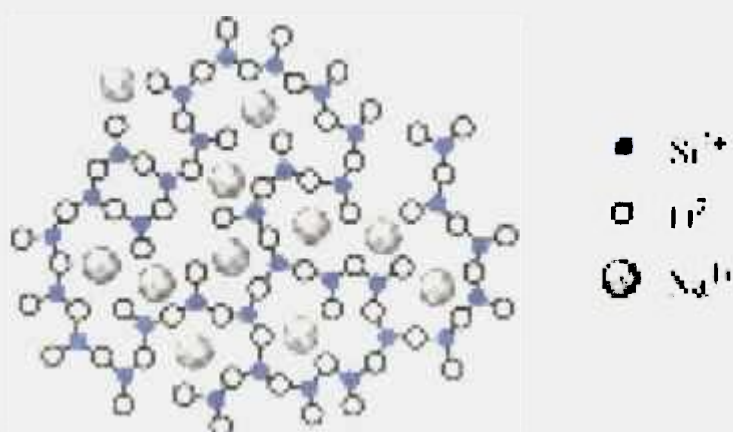


FIGURA 5 : Efeito da adição de elemento modificador Na^+ na quebra de continuidade da estrutura de um vidro silicato.

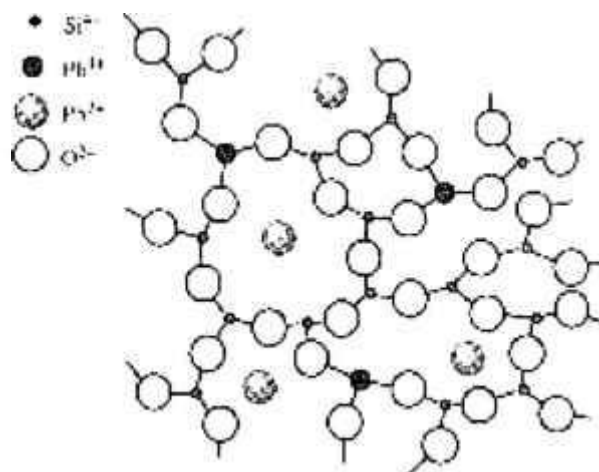


FIGURA 6 : Óxido de Pb, considerado como elemento intermediário nos vidros, aparece tanto na rede de sílica (como Pb^{4+}), quanto como um modificador em posições internas na rede (como Pb^{2+}).

3.4.1 Formadores de vidro ou vitrificantes

Formação de vidros segundo as Regras de Zachariasen

Para que um óxido de fórmula geral A_mO_n forme um vidro, é preciso que:

- O número de átomos de oxigênio que rodeiam o cátion A seja pequeno;
- Cada átomo de oxigênio não se ligue a mais de 2 átomos de A;
- Os poliedros de oxigênio somente compartilhem vértices entre si e não arestas nem faces;
- Cada poliedro de oxigênio compartilhe pelo menos 3 vértices com os demais poliedros.

As 3 primeiras condições permitem a livre orientação relativa dos poliedros, necessária para a formação de um retículo assimétrico; a quarta assegura que este possa se estender tridimensionalmente.

Segundo os conceitos de Zachariasen, os seguintes óxidos podem ser considerados possíveis formadores de vidro: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 .

Outros óxidos podem atuar como fundentes, modificadores, estabilizantes, ou ainda desempenharem funções múltiplas, como por exemplo modificador e fundente. Das substâncias tipicamente formadoras de vidros, a sílica ou óxido de silício é a mais utilizada.

3.4.1.1 Sílica [Navarro,1991]

É o principal constituinte da maioria dos vidros comerciais, participando normalmente com 3/4 da sua composição. O tetraedro de sílica é a unidade básica para a formação da rede aleatória do vidro. Foram identificadas 22 fases diferentes para a sílica, sendo as mais conhecidas o quartzo, a cristobalita e a tridimita.

Durante o aquecimento da sílica sólida, o quartzo apresenta uma dilatação crescente perto da sua temperatura de transformação alotrópica a 573 °C, produzindo uma expansão linear de 0,2%. O quartzo reage facilmente com os componentes dos vidros silicatos e se transforma em cristobalita (acima de 1470 °C), dificultando a solubilização do vidro e ficando na superfície devido à sua menor densidade. A fase cristobalita apresenta a mais importante variação dimensional das 3 fases consideradas, com um aumento linear de 1,1% por efeito de sua dilatação a 230 °C e acarreta problemas na fusão de vidros. A tridimita não é considerada uma fase pura e só é obtida, quando se incorpora íons estranhos à rede cristalina; apresenta duas bruscas dilatações a 117°C e a 160°C.

Devido a esses aumentos de dilatação, o aumento da temperatura deve ser gradual, principalmente perto das temperaturas de transformação.

A sílica utilizada na fabricação do vidro deve apresentar o menor índice de impurezas, para se garantir desta forma o controle de suas propriedades químicas, físicas e estruturais. Por exemplo, as areias silicosas comerciais apresentam uma pureza que varia entre 98,5 a 99,5 % em massa de SiO₂, teor máximo de alumina entre 0,1 a 0,5% em massa e, como impurezas indesejáveis, os minerais pesados (densidade superior a 2,9 g/cm³).

3.4.1.2 Modificadores de rede e estabilizantes

Os óxidos modificadores de rede e, dentro destes, os óxidos alcalinos, podem atuar como fundentes, cuja finalidade é favorecer a formação do vidro, reduzindo sua temperatura de fusão e facilitando a sua fabricação. O fundente (ou o modificador) mais utilizado na formação do vidro silicato é o óxido de sódio que, em geral, é adicionado ao vidro na forma de carbonato ou hidróxido de sódio.

A adição de fundentes é limitada pela estabilidade do vidro, pois a incorporação de óxidos modificadores de rede distorce a mesma. A presença de íons oxigênio acarreta uma diminuição na coesão do reticulado, devido ao aumento do coeficiente de dilatação térmica, diminuição da resistência mecânica, estabilidade química, viscosidade e maior tendência à devitrificação.

O óxido de sódio é o fundente mais utilizado nos vidros comuns, devido à sua eficiência em diminuir a viscosidade do vidro fundido. Pode ser adicionado na forma de carbonato sódico (barrilha).

Os estabilizantes conferem estabilidade mecânica e química aos vidros. Entre os estabilizantes, o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de magnésio (MgO) são os mais utilizados. Os feldspatos sódico e potássico ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$ e $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$), que podem ser encontrados em diversas composições, também são utilizados com a mesma função. Entretanto, ainda que seu uso seja economicamente atraente, devido à variedade em sua composição mineralógica, podem também introduzir impurezas no vidro.

Muitos óxidos metálicos atuam como modificadores, como por exemplo (Al_2O_3); redutores (ZnO, NiO) e corantes (Fe_2O_3 , Cr_2O_3). Muitos destes cátions, em geral, estão presentes no lodo galvânico.

3.4.1.3 Afinantes ou desgaseificantes

São adicionados visando promover reações na massa vitrificável para eliminação de gases. Durante o processo de vitrificação, na etapa de aquecimento e fusão dos componentes da mistura, são geradas bolhas de gases, que tendem a subir à superfície, onde são eliminadas. No entanto, bolhas de tamanhos menores

podem não ter tempo de subir e ficar oclusas na massa vítrea após o resfriamento, comprometendo as propriedades tecnológicas do vidro.

Os sulfatos podem ser empregados como afinantes, como por exemplo o sulfato de sódio, que funde a 844 °C. O mecanismo se baseia no desprendimento de anidridos de enxofre, segundo a reação: [Navarro,1991 p.205].



Para as mesmas condições de tempo e temperatura, o desprendimento de SO_3 aumenta com a concentração de SiO_2 . Em altas temperaturas, ocorre a seguinte reação:



Os vidros obtidos a partir de composições contendo sulfatos são mais homogêneos e fundem em menor tempo, devido ao melhor contato entre as partículas da mistura e das fases fundidas. A proporção recomendada para adição de Na_2SO_4 está entre 0,65 e 1,30 % em massa.

3.5 Reações entre os componentes da mistura e formação de vidros

A formação de vidros engloba uma série de transformações físicas e reações químicas em alta temperatura. Durante este processo, os componentes da mistura experimentam várias modificações que incluem transformações cristalinas, evaporação de água (umidade contida na mistura), eliminação de água de sais hidratados, dissociação de reagentes e dos produtos de reação e finalmente a dissolução, resultando em um fundido de alta viscosidade.

Os processos de fusão de vidros envolvem reações entre os vários componentes do banho, baseadas numa série de mecanismos. Os produtos principais e o intervalo de temperaturas para estas reações são conhecidos, mas dados cinéticos só estão disponíveis para alguns sistemas simples.

A fusão de vidros silicatos ocorre geralmente em temperaturas na faixa de 1400 a 1500°C. Uma típica seqüência de reações pode ser demonstrada utilizando-se o sistema constituído por $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2$. Neste caso, a sílica é introduzida na forma de areia de quartzo e no aquecimento ocorrem modificações não substanciais para o processo de fusão. Esta mistura não é volátil e funde totalmente à temperatura de 1726 °C. O CaCO_3 começa a se decompor durante o aquecimento, perceptivelmente a partir de 600 °C e a pressão de dissociação atinge pressão atmosférica a 898 °C. Na_2CO_3 funde sem decomposição a 825 °C e a

pressão de dissociação do CO_2 atinge pressão atmosférica a 1750°C . Durante a fusão do vidro, literalmente toda a soda (Na_2CO_3) é decomposta por reações químicas.

Considerando-se os dois sistemas $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ e $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ isoladamente, observam-se as seguintes reações:

3.5.1 Reação de SiO_2 com Na_2CO_3

Os dois componentes começam a reagir perceptivelmente durante o aquecimento, a partir de 630°C , quando ainda estão no estado sólido. Harrington et al, 1963, provaram que na faixa de 630 a 780°C , com uma relação dos componentes de $4 : 1$, ocorre a seguinte reação:

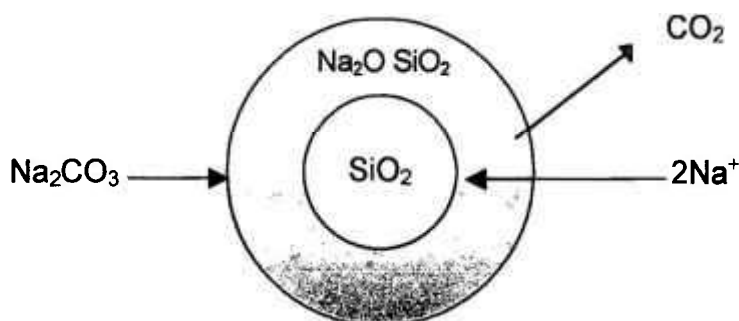


FIGURA 7: Esquema descritivo da reação de SiO_2 com Na_2CO_3 [Navarro, 1991]

As partículas mais grosseiras de SiO_2 são circundadas por partículas mais finas de Na_2CO_3 . A reação superficial libera CO_2 e produz uma fina camada de Na_2SiO_3 sólido, com ponto de fusão de 1088°C , que separa os dois componentes iniciais e diminui a velocidade de reação. Após a separação do CO_2 , os íons de Na^+ e O^{2-} se difundem através da interface $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{SiO}_2$ e reagem então com SiO_2 . Os íons de oxigênio são menos móveis do que os de Na^+ , mas por uma questão de eletroneutralidade, a razão $2\text{Na}^+ : \text{O}^{2-}$ se mantém de forma que o coeficiente de difusão da reação será próximo do coeficiente de difusão do O^{2-} (FIG.7).

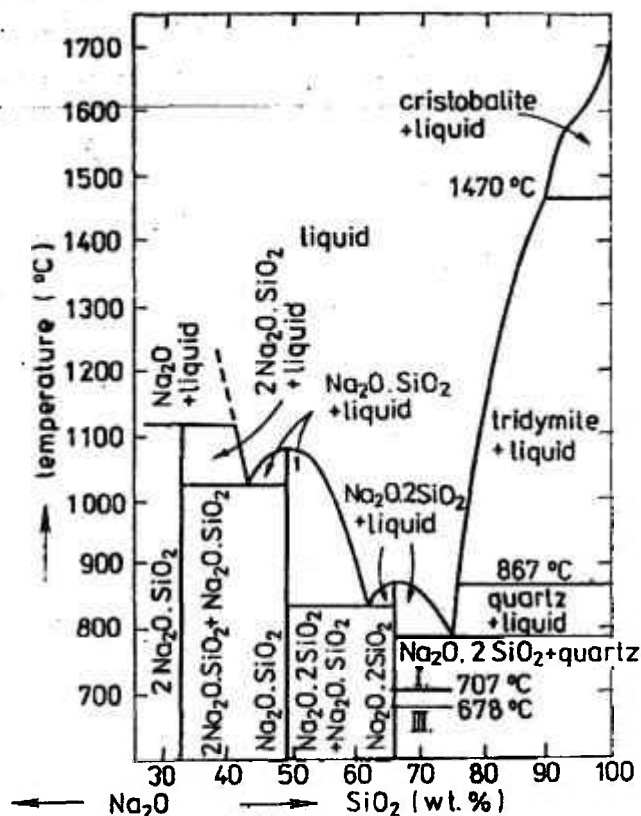


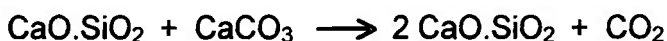
FIGURA 8 : Diagrama de equilíbrio do sistema binário Na₂O - SiO₂
Kracek, 1930[fonte: Navarro,1991]

A taxa de reação aumenta assim que surge o primeiro líquido. Conforme mostra o diagrama Na₂O - SiO₂ (FIG.8), isto ocorre a 790 °C e o eutético resultante contém 72% de SiO₂. O principal efeito da fusão é aumentar a área de contato dos componentes. O produto da reação funde a temperaturas ainda mais elevadas (acima de 1088 °C) e o SiO₂ não reagido remanescente começa a se dissolver no banho enquanto libera o CO₂ residual.

3.5.2 Reações no sistema CaO – SiO₂ – CO₂

Segundo Maskill, Whitting & Turner [apud Navarro,1991], a presença de sílica acelera a decomposição do carbonato. Esta influência é mais de caráter mecânico do que químico, pois a sílica atua como espumante na mistura. Demonstraram também que a sílica não influencia a velocidade de reação ou a temperatura de decomposição do carbonato de cálcio, o que é corroborado pelo fato de que reação entre ambos os componentes não se inicia até que o carbonato tenha sido decomposto.

Segundo os mesmos autores, os produtos de reação dependem da proporção entre CaO e SiO₂. Se existe predomínio de sílica, forma-se principalmente metasilicato de cálcio e uma pequena proporção de ortosilicato de cálcio, segundo as reações :



Quando o CaO é o componente majoritário, predomina a formação de ortosilicato de cálcio, na faixa de temperaturas de 1400 a 1460 °C. Junto a esta, ocorre a formação de uma pequena quantidade de metasilicato de cálcio, cuja proporção aumenta na medida em que a relação entre ambos se aproxima de 1.

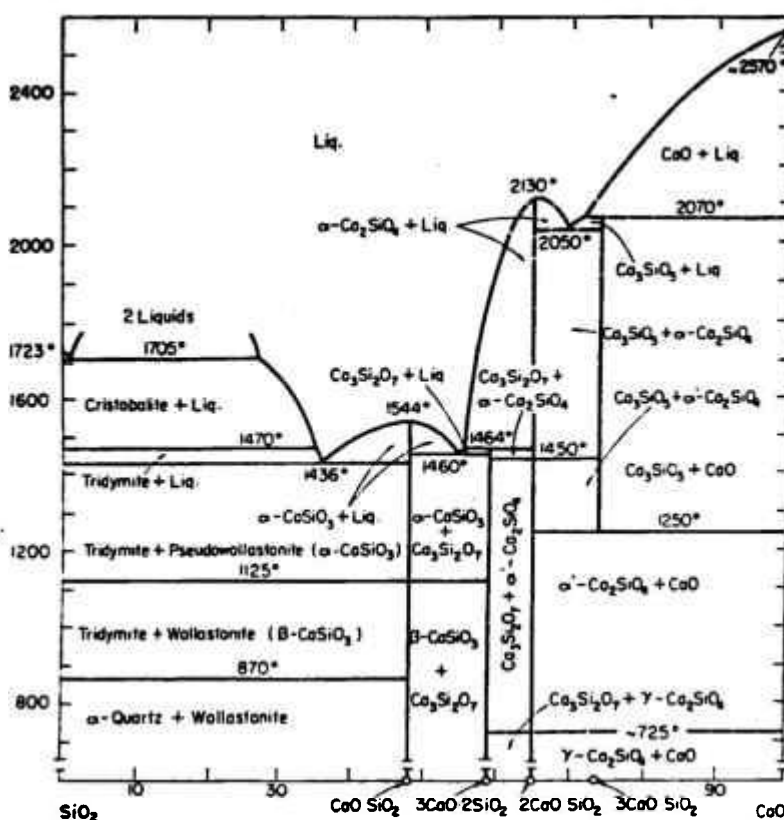


FIGURA 9 : Diagrama de equilíbrio do sistema binário CaO - SiO₂
Rankin & Wright, 1915; Greig, 1927[fonte: Navarro,1991, p.155.]

A FIG.9 ilustra as possíveis reações que ocorrem entre o CaO e o SiO₂, variando-se a temperatura, em condições de equilíbrio e pressão constante, para todo o intervalo de composição. Com o aumento da temperatura, observa-se que o primeiro líquido aparece somente a 1436°C.

3.5.3 Reações no sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ [Navarro,1991]

Observa-se no diagrama de equilíbrio ternário $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (FIG.10), que adições de Na_2O , mesmo com alta concentração de SiO_2 , permitem obter líquido em temperaturas inferiores às apresentadas pelo dois sistemas separadamente.

Este diagrama foi originalmente levantado por Morey & Bowen (1925) e revisado posteriormente por outros pesquisadores em 1971, quando se estabeleceram dados mais precisos para os pontos invariantes do sistema. Os eutéticos de menor ponto de fusão são próximos em composição (24,4 - 3,6 - 72,0 e 22,0 - 3,8 - 74,2 % em massa de Na_2O , CaO e SiO_2 , respectivamente). Ambos apresentam as mesmas temperaturas eutéticas (755°C). A região de alto teor de sílica do sistema $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, é de particular interesse para os produtores de vidro. As composições da maioria dos vidros comerciais, como os empregados em janelas, placas ou vidros de contenção, estão localizadas na área destacada em círculo na FIG.10.

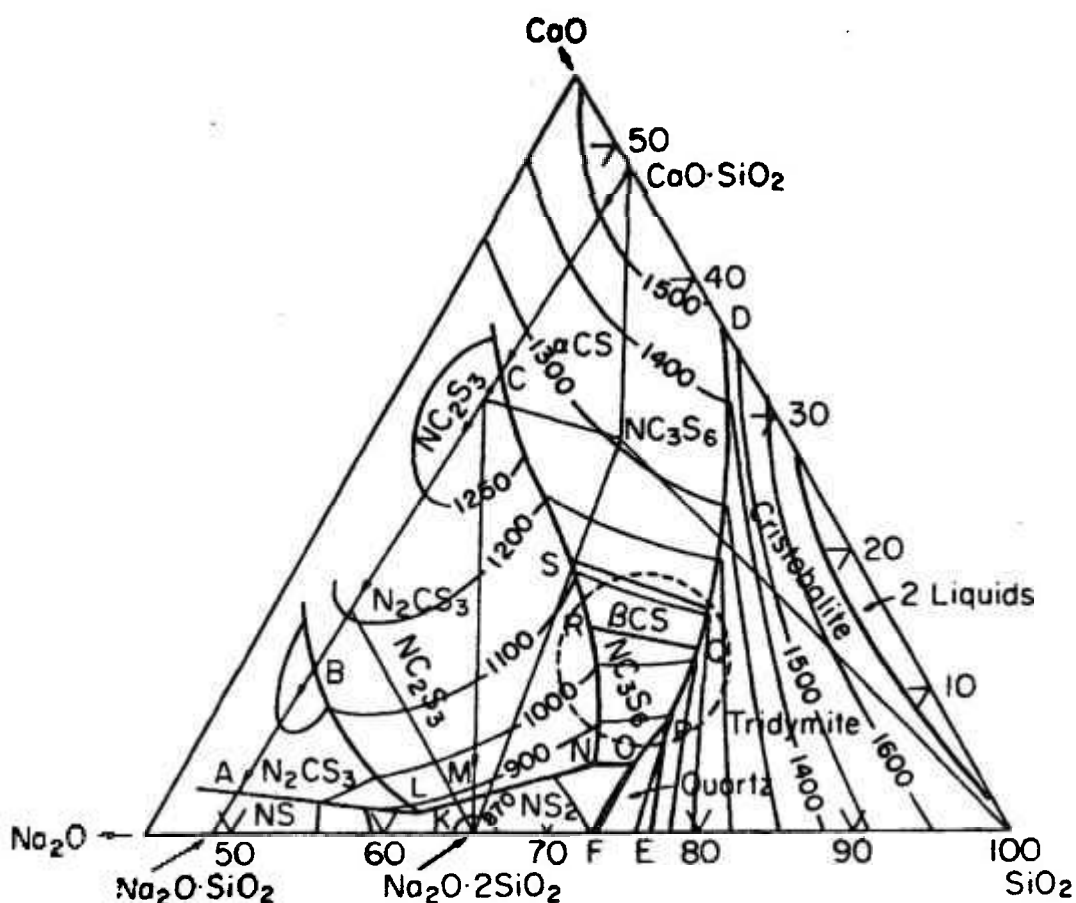


FIGURA 10 : Região de alta sílica do sistema $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$. O círculo pontilhado indica a região onde se encontram composições comerciais de vidros soda - cal. [Morey et alli,1925]

Wilburn, Metcalfe & Washburton [apud Navarro,1991], acompanharam as reações que se produzem durante o aquecimento de uma mistura correspondente a uma formulação de vidro estirado, utilizando as técnicas de ATD e ATG. O resultado deste estudo, apresentado na TAB.1, mostra que mesmo com a adição de um quarto componente, o MgO, as temperaturas correspondentes à formação de líquido são compatíveis com as apresentadas pelo diagrama da FIG.10.

TABELA 1 : Reações num sistema de vidro sodiocálcico industrial
[Fonte:Navarro, 1991, p.163]

TEMPERATURA (°C)	TRANSFORMAÇÃO
≅ 500	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{MgCO}_3$
≅ 630	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$
750	Formação de x Na_2CO_3 . y CaCO_3
< 780	Formação de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$
780	Fusão do eutético $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 - x \text{Na}_2\text{CO}_3$.y CaCO_3 Fusão do restante do composto x Na_2CO_3 .y CaCO_3
834	Fusão do eutético $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
> 900	Aparição da 1a. fase líquida que pode ser resfriada no estado vítreo. O quartzo começa a se dissolver nesta fase líquida.
1088	Ponto de fusão do $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$

3.6 Devitrificação[Navarro,1991]

Pode-se definir cristalização, de um modo geral, como sendo o processo em função do qual uma fase estruturalmente ordenada se transforma em uma fase sólida estável, com uma ordenação geométrica regular. Este processo se verifica como conseqüência de uma diminuição na energia livre do sistema, quando um fundido é resfriado abaixo de sua temperatura *liquidus*.

No caso dos vidros, estes se encontram numa estrutura líquida, congelada numa dada temperatura, em um estado de energia maior do que a correspondente ao de seu equilíbrio termodinâmico. Esta condição de metaestabilidade pode favorecer o aparecimento de fases cristalinas por mecanismos de nucleação e

crescimento de cristais [apud Navarro, 1991, p.114]. Nestes casos, essa cristalização recebe o nome particular de devitrificação e constitui um fenômeno que se opõe à própria natureza do vidro.

Em particular os vidros obtidos no sistema $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, apresentam requisitos de elevada resistência hidrolítica e viscosidade adequada para conformação.

O processo de devitrificação pode ser evitado incorporando-se à mistura pequenas quantidades de outros componentes. A presença destes aumenta a complexidade química do sistema, dificultando os processos de rearranjo estrutural necessários para que ocorra o ordenamento atômico e formação de uma estrutura cristalina. A influência do aditivo pode ser também indireta, reduzindo a velocidade de cristalização sem deslocar o intervalo de temperaturas em que esta ocorre. Os aditivos mais utilizados para esta aplicação são: Al_2O_3 (4 % em massa), MgO (1 a 2 %, em substituição ao CaO), K_2O , BaO , B_2O_3 , PbO , ZnO .

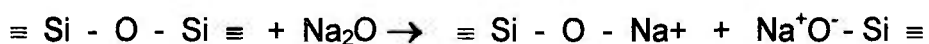
3.7 Comportamento dos vidros silicatos em função da adição de outros componentes

Os vidros silicatos aceitam a incorporação de quantidades crescentes de óxidos modificadores, até uma proporção na qual a coesão reticular fique tão baixa que se produza a vitrificação.

A adição destes óxidos modificadores na sílica provoca rupturas parciais da rede, diminuindo a coesão, a estabilidade e a temperatura de amolecimento.

O oxigênio fornecido com o óxido modificador representa um excesso sobre o já existente na rede. Para cada molécula fornecida se rompe uma ligação $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ para poder incorporar o oxigênio adicional.

A incorporação de óxidos alcalinos a um vidro de SiO_2 dá lugar a um enfraquecimento do retículo vítreo como consequência da abertura das ligações $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, que exige a entrada de novos íons oxigênio e acarreta uma redução da viscosidade. Por exemplo, a adição do modificador Na_2O , apresentada a seguir pela reação [Navarro, 1991]:



Como resultado desta interação, são formados pontos de descontinuidade na rede, distorcendo conseqüentemente o reticulado.

Adições de Ca^{2+} e Zn^{2+} diminuem a viscosidade em altas temperaturas e aumentam a mesma em temperaturas baixas. Íons modificadores Ca^{2+} , devido à sua maior intensidade de campo, competem com vantagem sobre íons Na^{2+} , por se coordenarem com os oxigênios existentes, criando ligações $-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-$, que fecham a rede e aumentam a viscosidade.

O Al_2O_3 é também utilizado como modificador, aumentando a coesão reticular e fortalecendo a estrutura. Neste caso, como a quantidade de oxigênios do óxido de alumínio é menor que a do SiO_2 , o Al tem que compartilhar seus oxigênios na rede para completar sua configuração tetraédrica. Quando se substitui duas moléculas de SiO_2 por uma de Al_2O_3 , se perde um átomo de oxigênio, formando assim uma ligação no ponto de ruptura da rede.

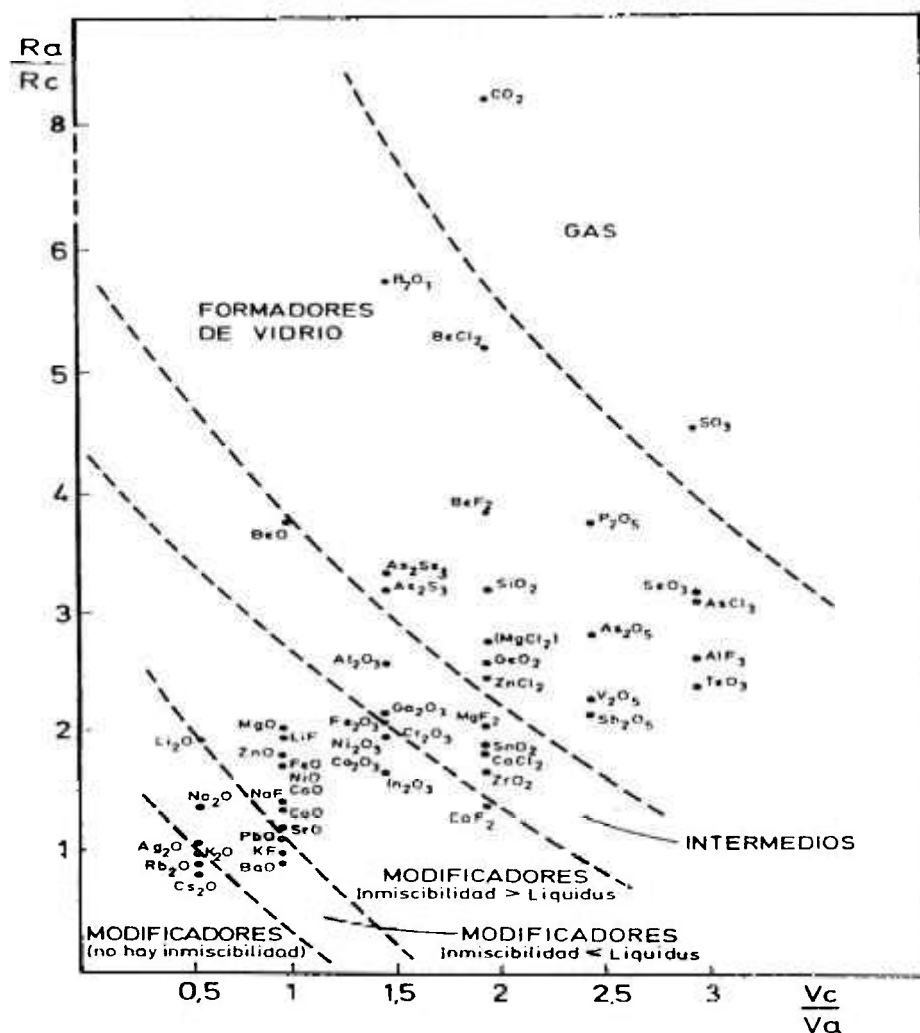


FIGURA 11: Classificação de alguns compostos, de acordo com o papel que desempenham na formação de vidros [Fonte : Navarro, 1991, p. 88]

A estrutura e o arranjo de cargas em um composto iônico presente na fabricação do vidro, pode influenciar tanto o comportamento da massa durante o tratamento térmico de fabricação como também as propriedades finais do vidro. O diagrama ilustrado na FIG.11, mostra uma classificação realizada por Plumat [apud Navarro, 1991], baseando-se na relação entre os raios catiônico e iônico (R_a/R_c), em função das relações de valência entre o cátion e o ânion dos óxidos apresentados. A série dos óxidos apresentada é agrupada nas diversas possibilidades de atuação na formação do vidro, considerando-se também a concentração dos mesmos.

Os vidros silicatos tipo soda-cal são utilizados em diversas aplicações tais como em embalagens, vidros domésticos, vidros planos e em lâmpadas incandescentes. A composição típica destes vidros é de 70 a 75% de SiO_2 ; 12 a 16% de Na_2O e de 10 a 15% de CaO ou MgO (porcentagem em massa). A região do diagrama de equilíbrio correspondente a estas composições é apresentada no sistema $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$, da FIG.10.

Estes vidros permitem variações em suas composições, sem comprometer o desempenho do produto, e por este motivo foram escolhidos para este estudo.

3.8 Resistência química dos vidros silicatos [Navarro,1991]

A resistência química dos vidros silicatos os torna únicos para uma série de aplicações. Devido ao caráter das ligações químicas covalentes entre o silício e o oxigênio, estes vidros apresentam uma baixa solubilidade em água e uma considerável inércia química, tanto em meio ácido como em meio básico. Entretanto, a resistência química de um vidro depende da sua composição e do solvente considerado.

"Resistência química" é o termo convencionalmente utilizado para expressar a resistência oferecida por um vidro ao ataque de soluções aquosas (considerando-se também as soluções com grandes concentrações de eletrófilos e nucleófilos) e a agentes atmosféricos. Ela é indiretamente avaliada após a exposição do vidro em 1 ou vários tipos de soluções determinando-se, por exemplo, as perdas de massa, variação do pH do

extrato lixiviado, análise química do meio e da superfície lixiviada. Entretanto, deve-se ressaltar que estas determinações dependem de uma série de variáveis que devem ser consideradas como por exemplo, tipo e tamanho de superfície a ser ensaiada, tempo, velocidade, concentração da solução, tempo de reposição da solução lixiviante, entre outras.

A diminuição da resistência química dos vidros é atribuída principalmente à presença dos álcalis. Estes, embora sejam benéficos para a fabricação, são vulneráveis ao ataque de eletrófilos, como no caso dos fluoretos e em certas condições, dos cloretos e nitratos. O mesmo comportamento ocorre com algumas bases que atuam como nucleófilas, reagindo preferencialmente sobre os átomos de silício.

Quando um vidro silicato soda-cal é colocado em contato com uma solução aquosa, os íons álcalis são preferencialmente extraídos para a solução em relação à sílica, formando na superfície do vidro uma região deficiente em álcalis. Esta superfície pobre em álcalis poderá posteriormente atuar como uma barreira, reduzindo a taxa de extração dessas espécies e impedindo assim que outros íons álcalis sejam difundidos na solução. Desta forma, a camada inicialmente lixiviada poderá, dependendo de sua passividade, desempenhar a função de barreira limitante na troca de diversos cátions poluentes. Em particular, nos vidros destinados à inertização dos resíduos sólidos industriais, a resistência química destes torna-se de vital importância, pois o objetivo maior é evitar ou reduzir a liberação de espécies perigosas ou tóxicas ao meio ambiente.

É possível explicar a decomposição do vidro em soluções aquosas, assumindo que dois processos ocorrem simultaneamente:

a) a troca do cátion do vidro por cátions H_3O^+ da solução controlada pela difusão dos íons envolvidos na formação da camada lixiviada;

b) a dissolução da camada lixiviada controlada pela reação superficial.

O segundo processo diminui continuamente a espessura da camada lixiviada, o que aumenta o gradiente de concentração e afeta também o primeiro processo.

O princípio da estabilidade termodinâmica pode ser considerado para determinar a estabilidade dos óxidos componentes de um vidro. Com a informação termodinâmica, é possível calcular as várias trocas de energia associadas à estabilidade e cristalização do vidro sob várias condições. As curvas de transformação tempo em função da temperatura para a precipitação inicial das fases que ocorrem em alguns vidros sujeitos à adição de resíduos radioativos são utilizadas, experimentalmente, baseando-se nos diagramas de equilíbrio. A velocidade de cristalização com que cada vidro se apresenta, buscando seu estado de equilíbrio, é controlada por fatores tais como a temperatura, a viscosidade da massa fundida e o coeficiente efetivo de difusão. A cristalização das fases nestes vidros contendo resíduos pode ser considerada como um processo heterogêneo independente da formação de núcleos. O óxido elementar não se precipita normalmente numa forma pura, mas é facilmente combinado com um ou mais formadores de vidros para produzir cristais mistos. A presença de diversos componentes no armazenamento de resíduos em vidros demonstra que há um potencial para o desenvolvimento de várias fases de cristalização.

A cristalização pode ou não afetar a resistência à lixiviação, dependendo de qual fase formada segrega do vidro os constituintes necessários para manter sua resistência ao ataque do líquido lixiviante. Para aumentar a resistência à lixiviação dos vidros ou para permitir generalizá-la para diferentes resíduos, é necessário compreender a contribuição individual de cada íon no processo de lixiviação.

Um estudo realizado a partir de vidros manufaturados na Idade Média, com diversas amostras de vidro soda-cal e de vidros de potássio, contendo em geral cerca de 50% em massa de sílica, os quais foram coloridos com a adição de óxidos de metais de transição e metais pesados, demonstrou que as alterações nos vidros são fortemente dependentes da composição destes em álcalis (sódio e potássio), conduzindo a variações nas taxas de dissolução numa forma mais pronunciada que aquela causada por diferentes condições de desgaste a que os vidros foram expostos, podendo ser a taxa média de corrosão de um vidro rico em potássio, 40 a 50 vezes maiores que a de vidros ricos em sódio [Navarro, 1991].

3.9 Fabricação de vidros

Os vidros são obtidos tradicionalmente a partir da fusão dos óxidos formadores que, ao serem resfriados, mantêm a mesma estrutura desordenada da fase líquida. Com o avanço da tecnologia, outros métodos foram desenvolvidos, possibilitando a síntese de novos sistemas que não podiam ser obtidos com a fusão tradicional, como por exemplo a formação de vidros orgânicos e vidros por sol-gel .

Em geral, o processo de síntese tradicional de vidros consiste de quatro etapas: fusão, afinagem, repouso e moldagem.

Na fusão, as matérias primas previamente selecionadas são misturadas e aquecidas até o ponto de fusão. A temperatura de fusão depende da composição, situando-se geralmente entre 900 e 1500 °C para os vidros comerciais (garrafas, vidros planos, temperados, etc). Durante esta etapa, o fundido passa por um processo de afinagem, onde são eliminadas as bolhas de gás (geralmente CO e CO₂) da massa fundida. Em seguida, o vidro é homogeneizado e mantido em repouso para moldagem. Em alguns vidros deve-se acrescentar uma etapa de recozimento para alívio de tensões residuais. O tempo de fusão depende em geral da qualidade requerida.

Enquanto que o diagrama de fases do sistema CaO – Na₂O – SiO₂ é básico para o estudo das composições dos vidros comerciais, não se deve inferir que estes vidros tenham apenas 3 componentes em sua formulação. Em geral, os chamados vidros sílica-soda-cal, embora apresentem SiO₂, Na₂O e CaO e em sua estrutura básica, normalmente são necessárias adições de outros componentes para conferir ao vidro a trabalhabilidade necessária ou ainda prover propriedades finais ao produto de acordo com sua aplicação, como ilustra a TAB. 2:

TABELA 2 : Composições de alguns tipos de vidros comerciais

TIPOS DE VIDRO	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃
CONTENÇÃO	72	3	7,5	15	1	1,5
JANELAS	71	10	3	14	1	1
PLACAS	71	11	4	13	-	1

Para facilitar a formulação dos vidros, uma possibilidade é agrupar seus componentes de acordo com a função de cada um, como por exemplo: os

formadores de vidro (SiO_2 , B_2O_3); os fundentes (óxidos de alcalinos) e os estabilizantes (óxidos de alcalinos). Este procedimento é possível se considerarmos que os elementos com funções similares apresentam também comportamentos similares, como se pode observar nos diagramas de fase dos sistemas $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ e $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, em particular na região de alta sílica. Os sistemas $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ também apresentam similaridades na mesma região. A utilização deste procedimento facilita os cálculos de composições quando se tem, por exemplo, matérias primas obtidas a partir de minerais mistos, como feldspato misto de sódio e potássio.

3.10 Revestimentos

Os revestimentos à base de silicatos e óxidos são aplicados sobre produtos metálicos ou cerâmicos. Sua função principal é impermeabilizar a superfície de um corpo cerâmico, de modo a permitir a aplicação de técnicas de decoração e em alguns casos, aumentar as propriedades tecnológicas, tais como a resistência à abrasão.

Os revestimentos mais comuns são os esmaltes e os vidrados baseados em sistemas de silicatos.

Os esmaltes e vidrados são comumente aplicados na forma de suspensões contendo misturas de pós e são normalmente empregados em revestimentos de superfícies metálicas e cerâmicas, respectivamente. Os vidrados são usualmente constituídos por fritas pré-fundidas (ex: vidros silicatos resfriados bruscamente em água e cominuídos) e outras adições (caulins, corantes, etc). Estes componentes são moídos e misturados em moinho de bolas e aplicados por várias técnicas: imersão, vazamento, jateamento, etc. A queima subsequente do produto resulta em fusão parcial do revestimento e formação de uma camada fina e impermeável, firmemente aderida à base. Como exemplo, pode-se obter pela técnica de jateamento, o revestimento de camadas constituídas por óxidos altamente refratários na forma de pós, utilizando-se queimadores a gás ou por plasma. Neste processo, as partículas previamente fundidas no queimador são aplicadas por jateamento em forma de gotas sobre a superfície do material. Este, que se encontra em temperatura mais baixa, favorece a solidificação

das partículas do revestimento. Os recobrimentos refratários podem ser aplicados tanto em materiais metálicos como cerâmicos.

Um grande número de formulações têm sido descrito na literatura, visando a adequação das matérias primas disponíveis para atender às solicitações de mercado para as mais variadas aplicações.

As matérias primas empregadas para os vidrados são similares às utilizadas na produção de vidros, porém o grau de pureza requerido é menor. A opacidade e coloração pode ser conferida pela presença de fluoretos, fosfatos, ZrO_2 e TiO_2 . As substâncias mais utilizadas são, por exemplo, Fe_2O_3 (coloração marrom avermelhada), Cr_2O_3 (verde), CdS (amarelo), $CdS + SdSe$ (vermelho), etc.

As matérias primas utilizadas na preparação destes revestimentos, denominadas industrialmente de *fritas*, são obtidas a partir de misturas vitrificantes fundidas e resfriadas bruscamente em água sob agitação. Dependendo da composição química destas misturas, são preparadas em temperaturas da ordem de 1000 a 1500 °C. A fusão pode ser realizada em fornos a gás, elétricos ou de indução. Após o resfriamento, as fritas obtidas são moídas até a granulometria desejada.

3.11 Tipos de vidrados e suas composições

Para atender às solicitações do mercado, quanto às propriedades físico-químicas e mecânicas dos vidrados, foram desenvolvidas na indústria uma grande variedade de formulações e se observa que muitas das características destes materiais estão relacionadas com as contribuições de pequenas quantidades de óxidos metálicos adicionados à composição básica do vidro, seja ele proveniente de soda-cal ou de boro-silicato, que são os constituintes mais usuais.

A incorporação dos resíduos sólidos galvânicos em um vidrado, por exemplo, torna-se uma opção bastante interessante, pois além de possibilitar a inertização dos constituintes do rejeito, muitas vezes prejudiciais ao meio ambiente, possibilita a reciclagem destes componentes, que em muitos casos já são empregados isoladamente, por conferirem características específicas ao produto final.

Desta forma, para se obter o material proposto neste estudo, a literatura mostra que a formulação das misturas com a finalidade de se obter as propriedades desejadas vai além da obtenção de um material vítreo, sendo um compromisso entre as características inerentes das matérias-primas consideradas, do comportamento termodinâmico dos óxidos fornecidos por estes materiais, tendo-se sempre como objetivo um controle estrito para se evitar formações de fases indesejadas, visando obter no final um material fundamentalmente com boa resistência química.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matérias Primas

Os materiais de partida empregados neste estudo foram óxido de silício comercial (SiO_2), na forma de quartzo e feldspato comercial, ambos gentilmente fornecidos pela indústria cerâmica DECA. Foi utilizado carbonato de sódio (PA) da MERCK, adquirido no mercado nacional e o resíduo sólido galvânico (denominado neste trabalho como RSG), foi cedido pela Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície (ABTS).

4.2 Métodos de análise utilizados

4.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX):

Este método foi empregado para determinação da composição química dos materiais de partida e dos constituintes de alguns vidros. O equipamento empregado foi o Espectrômetro de Análises por Fluorescência de Raios X, marca RIGAKU, modelo RIX 3000.

4.2.2 Difratomia de Raios X (DRX): [Mahan, 1975]

A técnica de análise consiste em incidir um feixe de raios X de comprimento de onda λ sobre a superfície da amostra, variando-se o ângulo de incidência θ . Quando o ângulo de incidência for igual ao ângulo de reflexão, a Lei de Bragg é obedecida. Um sensor existente no equipamento capta as variações de intensidade das emissões que atendem à Lei de Bragg, permitindo assim relacioná-las com as distâncias entre os planos atômicos específicos que propiciaram a difração. As características cristalográficas tais como a distância interplanar e arranjos atômicos dependem da natureza e do tipo de ligação entre os átomos envolvidos. Ao se determinar as famílias dos diversos planos de átomos da estrutura, estaremos assim identificando as composições presentes no material. A partir dos difratogramas obtidos, apresentados como intensidade de picos em função do ângulo 2θ , é possível identificar compostos em amostras densas ou mesmo na forma

de pós. A identificação dos picos que aparecem nos difratogramas é realizada através de consulta às várias bibliotecas de padrões de difração existentes.

Este método foi empregado para caracterização de compostos cristalinos presentes nos materiais utilizados e também para avaliação qualitativa do grau de amorfização dos vidros. O equipamento empregado nessas análises foi o Difrátômetro de Raios X marca RIGAKU, modelo DMAX 2000.

4.2.3 Estabilidade química do resíduo sólido galvânico em meio aquoso

Uma amostra seca e homogeneizada do RSG foi submetida a lavagens sistemáticas com o tempo, utilizando-se um volume constante de água deionizada, onde nos sobrenadantes obtidos após cada lavagem, foram determinadas as espécies aniônicas solúveis presentes no resíduo.

Para este estudo partiu-se de uma suspensão aquosa com 20% em massa de resíduo seco e água deionizada. Após 1 hora de agitação, em agitador magnético, promoveu-se a separação do sólido por filtração. Repetiu-se este procedimento, com a mesma concentração em sólidos, para a mesma amostra. Após cada filtragem, as espécies solúveis no sobrenadante foram determinadas. As amostras recolhidas foram mantidas em frascos herméticos até o momento da análise. Foram realizadas cinco lavagens para cada amostra de RSG.

4.2.4 Estudos do comportamento de oxidação e perda de massa do resíduo sólido galvânico com a temperatura

Os estudos de oxidação e perda de massa devido às espécies voláteis e mudanças estruturais com o aumento da temperatura foram realizados, utilizando-se tratamentos térmicos, análises térmicas diferenciais e termogravimétricas e difratometria de raios X. Estas técnicas também foram utilizadas nos estudos de fusão e formação dos vidros.

Efetuuou-se inicialmente, um tratamento térmico exploratório para observação da perda de massa, redução de volume, fusão e contração do RSG com o aumento da temperatura.

O acompanhamento da perda de massa com o aumento da temperatura foi realizado, comparando-se o peso inicial e final das amostras, após 1 hora em

diversas temperaturas, dentro do intervalo de 100 a 1400 °C. Para estes ensaios utilizou-se um forno resistivo tipo mufla, marca QUIMIS e um forno tubular resistivo, ambos com fluxo de oxigênio e lavador de gases acoplado, a fim de evitar a liberação de possíveis espécies indesejáveis para a atmosfera.

As análises térmicas, gravimétricas (ATG) e diferenciais (ATD), foram realizadas em um equipamento da NETZCH, até a temperatura de 1400 °C, com velocidade de aquecimento de 20°C/min e fluxo de ar sintético, a uma vazão de 5 litros por hora.

4.2.5 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Térmica Gravimétrica (ATG). [Navarro,1991]

As Análises Térmicas Diferenciais (ATD), são utilizadas para acompanhar as transformações que ocorrem em uma amostra, como consequência do aumento da temperatura. Estas variações são comparadas com um padrão, em geral inerte, de comportamento térmico estável e bem conhecido (o padrão comumente encontrado é uma amostra inerte de alumina α calcinada), no intervalo de temperatura utilizado. Por este processo é possível acompanhar as transformações de estrutura, as reações que envolvem liberação ou absorção de energia tais como reações químicas, transformações de fase, mudanças de estado, etc, bem como o início de certas reações, desprendimento de gases e aparecimento de fases líquidas. Consiste no aquecimento em velocidade constante, de um material juntamente com esse padrão, registrando-se pequenas variações de energia medidas por termopares entre este e a amostra analisada, em função das variações de temperatura. As Análises Termogravimétricas mostram variação de massa da amostra em função da temperatura, decorrentes de processos de oxidação, redução, etc.

Ambas as análises podem ser realizadas simultaneamente no mesmo equipamento, com ou sem controle de atmosfera.

O gráfico gerado, denominado *termograma*, registra as variações de energia (ATD) e de massa (ATG), com a temperatura e velocidade de aquecimento. As transformações endo ou exotérmicas são registradas como deflexões em sentidos opostos na curva. Por exemplo, as reações de decomposição, de dissociação gasosa, as evaporações e fusões são endotérmicas e as oxidações, cristalizações, devitrificações e algumas transformações cristalinas são exotérmicas.

Neste trabalho, avaliou-se o comportamento térmico dos vidros obtidos, fazendo-se Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica até a temperatura de 1500 °C, com fluxo de gás inerte e velocidade de aquecimento de 10 °C / minuto. Este estudo foi conduzido em um equipamento da TA INSTRUMENTS, modelo SDT2960.

4.2.6 Determinação da densidade dos vidros pelo método hidrostático [Navarro,1991, p.380]

O método é baseado no empuxo hidrostático da amostra ao ser submersa em um líquido de densidade conhecida, normalmente água, em uma determinada temperatura. A amostra é pesada ao ar e imersa no líquido. A densidade ρ da amostra é determinada segundo a equação 1:

$$\rho = \rho_{liq} \frac{M_a}{M_a - (M_{liq} - M_p)} + \rho_a \quad (1)$$

onde: ρ : densidade determinada da amostra; ρ_{liq} : densidade do líquido na temperatura do ensaio ; ρ_a : densidade do ar; M_a : Massa da amostra ao ar; M_{liq} : Massa da amostra mais o massa do arame de fixação para imersão; M_p : Massa do arame de fixação sem a amostra e submerso no líquido.

O equipamento utilizado foi uma balança METTLER TOLEDO, modelo AG 204, com dispositivo para cálculo de densidade hidrostática.

4.2.7 Resistência química

Os ensaios de estabilidade química foram realizados de acordo com a norma ISO 719-1985, que trata do método de teste e classificação para vidros segundo sua resistência hidrolítica a 98°C. As amostras analisadas foram obtidas em moldes metálicos e recozidas a 500°C/3hs.

4.2.7.1 Preparação das amostras:

O ensaio foi realizado utilizando-se amostras com faces polidas com carbeto de silício e óleo, e ajustadas para as dimensões de 1,0 x 1,0 x 0,2 cm. Após acerto das dimensões, as amostras foram lavadas em ultra-som, secas a 110°C e armazenadas em dessecador.

4.2.7.2 Condições do ensaio:

As amostras preparadas foram colocadas em uma bateria de colunas Soxhlet, acopladas na parte inferior a balões volumétricos aquecidos em manta (100°C) e na parte superior, a condensadores refrigerados com água corrente (FIG.12). A temperatura dentro da coluna Soxhlet foi mantida a 70°C.



FIGURA 12: Colunas Soxhlet montadas para ensaio de solubilização

Os ensaios foram realizados em períodos de tempo de até 14 dias.

As medidas de pH da solução foram realizadas nos intervalos de tempo de 1, 3, 7 e 14 dias, utilizando um medidor de pH MICRONAL mod. B 474 e colhidas alíquotas de 10 ml para análise química. A cada intervalo citado, a amostra de vidro foi seca em estufa (110°C/2h), e pesada em uma balança analítica METTLER TOLEDO modelo AG 204, com precisão de 0,01 mg.

4.2.8 Determinação das espécies aniônicas solúveis por cromatografia de íons

O método foi empregado para determinação das espécies aniônicas contidas no sobrenadante do RSG, após os ensaios de resistência química.

4.3 Procedimento experimental : Metodologia do trabalho

O procedimento experimental foi realizado de acordo com o diagrama de blocos da FIG.13, cujas etapas serão descritas a seguir.

4.3.1 Caracterização das matérias primas

Os materiais de partida foram caracterizados, determinando-se a composição química por fluorescência de raios X, estrutura cristalina e fases presentes por difração de raios X.

4.3.2 Condicionamento das matérias primas

Inicialmente, as matérias primas foram secas a secas a 110°C por 24 horas, em estufa marca LINDBERG / BLUE M – modelo 1490 C-1, com circulação forçada de ar. Em particular o RSG, após seco, foi homogeneizado em moinho de bolas de porcelana, com virador de potes marca RENARD e classificados em peneira 200 mesh (<75µm), empregando-se vibrador de peneiras PRODUTEST.

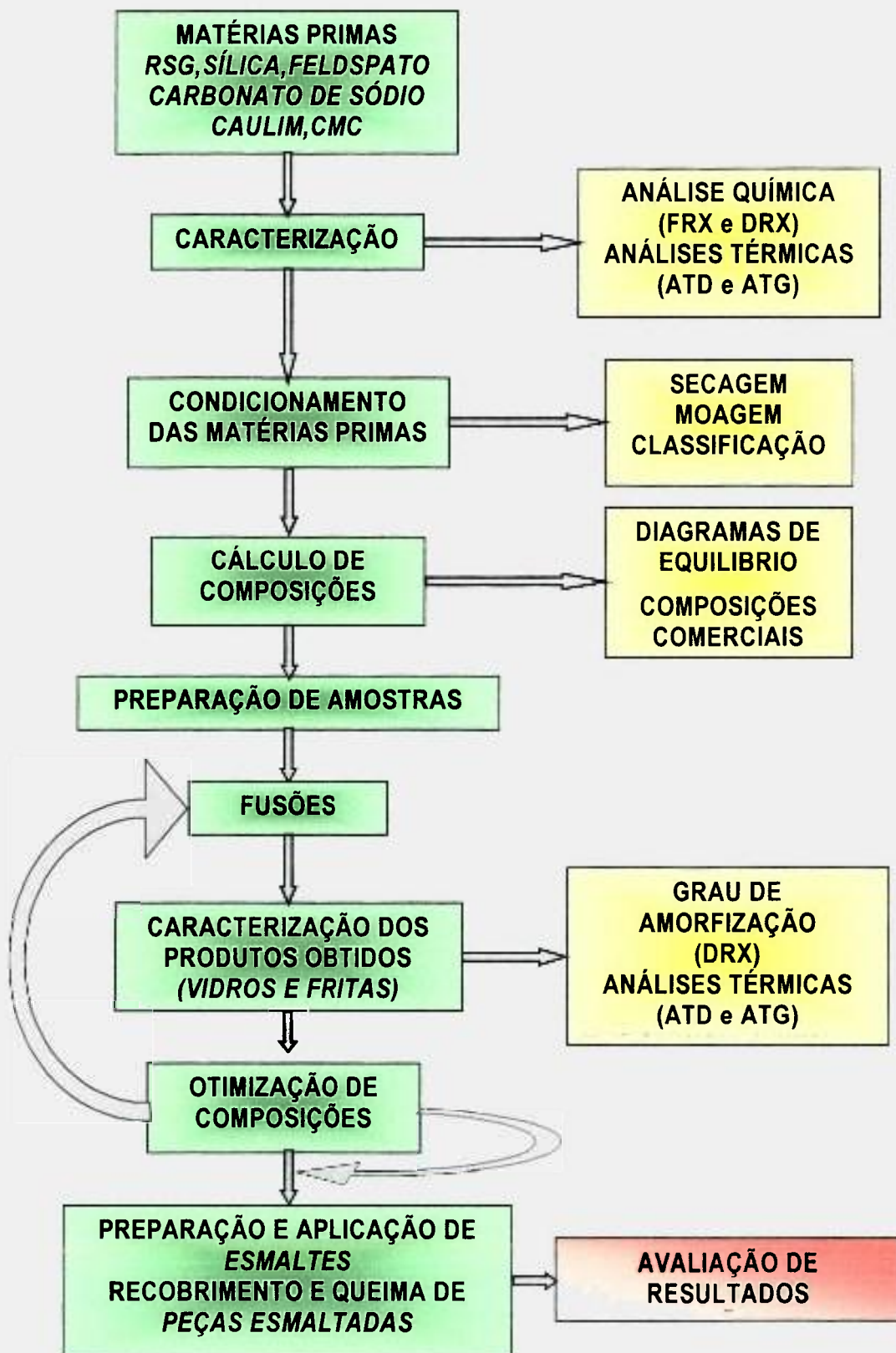


FIGURA 13 : Diagrama de blocos do procedimento experimental.

4.4 Cálculo das composições

Para este estudo, utilizou-se composições dos vidros soda-cal, formulados a partir de sílica, feldspato e RSG e, para algumas formulações, adições de carbonato de sódio.

Conforme visto na revisão da literatura, uma das formas de simplificar o estudo de composição dos vidros quando estes são formados a partir de vários componentes, é reunir em grupos funcionais que influenciam na estrutura do vidro como por exemplo: os fundentes (alcalinos), os estabilizantes/modificadores (alcalinos terrosos) e os formadores de vidros. Por este procedimento, pode-se simplificar o estudo, limitando as possíveis composições sobre os diagramas ternários de composição. Por exemplo, Na_2O e K_2O são considerados fundentes; CaO e MgO são considerados modificadores/estabilizantes. Considerando-se que os diagramas de equilíbrio dos sistemas $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ e $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ são muito similares na região de alta sílica e que os sistemas $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ também apresentam similaridades na mesma região, serão considerados base para estudo da composição, o diagrama ternário de equilíbrio representado pelo sistema $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ (vide FIG.10).

Os cálculos das composições prováveis para a fusão foram realizados, considerando-se os constituintes predominantes do RSG na forma de óxidos e de acordo com o tipo de contribuição destes na composição do vidro.

Nesta fase do estudo, fixou-se a concentração de sílica e variou-se a relação feldspato / resíduo. Com a variação da concentração de feldspato, pode-se de certa forma variar a temperatura de formação do vidro, devido à presença de fundentes (alcalinos) e refinadores (Al_2O_3). Variando-se a concentração do RSG, foi possível estudar a incorporação / inertização do mesmo na massa do vidro.

4.5 Preparação das Misturas

Os componentes foram pesados em balança analítica METTLER TOLEDO AG 204, homogeneizados em um misturador tipo túrbula, marca WAB mod T2CA, por 6 horas. A seguir, as misturas obtidas foram classificadas em peneira 200 mesh, utilizando-se um conjunto vibratório PRODUTEST.

Para os testes preliminares, as misturas foram conformadas por prensagem em forma de pastilhas cilíndricas de 10 mm de diâmetro, utilizando-se uma prensa hidráulica, a uma pressão de 200 MPa e moldes de aço carbono.

Foram avaliadas composições com adição de carbonato de sódio, visando diminuir a viscosidade do líquido formado.

4.6 Obtenção dos vidros

As amostras na forma de pastilhas foram submetidas à fusão em cadinhos de alumina, em temperaturas entre 1400 e 1500°C, mantendo-se um patamar de 3 horas, com velocidade de aquecimento de 10°C/min. O equipamento utilizado foi um Forno Tubular Vertical marca LINDENBERG / BLUE ELECTRIC modelo CP 56724C (FIG.14).

Os vidros fundidos foram resfriados ao ar e vazados de diversas formas: em um molde de grafite de dimensões 10x20x20mm; diretamente sobre placa de aço inoxidável para se obter “botões” (FIG.15); em moldes de aço carbono de secção quadrada (10x10x100mm), para se obter lingotes com geometria definida e em água sob agitação, para se obter as fritas.

Após a fusão, os vidros conformados no molde metálico foram recozidos na temperatura de 500°C por 3 horas, em forno elétrico tipo mufla, marca QUIMIS. As condições de recozimento foram estabelecidas baseando-se na literatura e nas temperaturas de transição vítrea dos vidros obtidos. Este tratamento foi realizado na amostra antes de ser retirada do molde.



FIGURA 14 : Forno Tubular Vertical marca LINDENBERG / BLUE ELECTRIC



FIGURA 15: Molde de grafite e placa de inox, utilizados para vazamento e solidificação de corpos de prova

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias primas

Os resultados das análises realizadas por fluorescência de raios X para a sílica e feldspato são apresentadas na TAB.3:

TABELA 3 : Resultados de análise química da sílica e do feldspato por fluorescência de raios X (% em massa).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO
SÍLICA	99,6	0,3	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
FELDSPATO	71,3	11,6	5,7	3,0	0,6	0,5	<0,1	<0,1

A sílica comercial empregada apresenta baixos teores de impurezas e o feldspato é considerado como um feldspato potássico (5,7% em massa de K₂O), embora apresentando também 3,0 % em massa de Na₂O. Os difratogramas obtidos para a sílica e para o feldspato apresentaram compostos com alta cristalinidade, sendo a sílica basicamente constituída por quartzo alfa e o feldspato, com picos de feldspato potássico e em menor intensidade picos de feldspato misto de sódio e potássio.

Os resultados da análise química realizada para o RSG são apresentados na TAB.4.

Nestes resultados, verificou-se que os elementos presentes em maior concentração no RSG foram Cr, Ca, Zn, Fe, S e Mg. Alguns destes elementos podem contribuir na formação do vidro. O cromo, na forma de óxido (Cr₂O₃), apresenta baixa solubilidade nos vidros de sílica; entretanto, se participar na forma de sais, poderá além de integrar a rede do vidro, atuar como corante. O Zn na forma de óxido, volatiliza com o aumento da temperatura. Zn e Fe podem formar sulfetos metálicos insolúveis e ficar retidos na forma de inclusões, fato este que também é interessante para a incorporação do RSG na estrutura amorfa. A presença de CaO, ZnO e MgO

na estrutura do vidro, aumenta a resistência à lixiviação[Navarro,1991]. A formação de cromatos de zinco e outros metais pode ser uma opção desejável por reter o cromo na estrutura do vidro, dado que um dos objetivos deste estudo é proporcionar condições para que o máximo dos constituintes que compõe o resíduo seja incorporado ou encapsulado pelo vidro e/ou vidrado.

TABELA 4 : Resultados da análise química efetuada no resíduo sólido galvânico, por fluorescência de raios X.

ELEMENTO	(% em massa)	ELEMENTO	(% em massa)
Cr	18,5	Cl	0,86
Ca	17,9	Al	0,20
Zn	15,4	Zr	0,15
Mg	7,1	K	0,07
S	6,9	P	0,03
Fe	6,3	Pb	0,02
Si	3,9	U	< 0,01
F	1,7	Ni	< 0,01
Mn	1,2	Sr	< 0,01

5.1.1 Estabilidade do resíduo galvânico em meio aquoso.

A determinação das espécies aniônicas solúveis, detectadas no líquido sobrenadante, após os ensaios de solubilização, obtida fazendo-se amostragens após a primeira (amostra SA1) e a quinta lavagem (amostra SA2), se encontram na TAB.5. Verifica-se que, mesmo liberando pequenas quantidades de anions, o pH da solução ainda é alcalino (pH = 8,5), passando a um valor de pH neutro após várias lavagens, possivelmente devido às espécies solúveis tais como hidróxidos, etc.

TABELA 5 : Espécies aniônicas detectadas no líquido sobrenadante do RSG.
(Técnica de determinação - cromatografia de anions).

Amostra	Número de lavagens	Composição (µg/ml)				pH	Observações
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻		
SA1	1	5,9	412	150	2466	8,5	Coloração Amarelada
SA2	5	7,1	69	16,3	1982	7	Líquido Transparente

5.1.2 Análise térmica exploratória do RSG.

A variação da perda de massa com o aumento da temperatura, realizada em forno tipo mufla, foi acompanhada fazendo-se pesagens, após manter a amostra durante 1 hora em cada temperatura, seguida de resfriamento em dessecador.

Os resultados encontram-se na TAB.6, onde se verificou que o RSG, como recebido, apresenta uma quantidade considerável de umidade, 36,7 % em massa. Após a eliminação desta umidade, a perda de massa foi reduzida significativamente, voltando entretanto a aumentar seu porcentual quando o RSG foi tratado entre 900 e 1300 °C. Estes valores foram calculados para cada intervalo de temperatura, considerando-se sempre a massa inicial em uma temperatura, como sendo a massa final do tratamento anterior. Este aumento de perda de massa verificado com o aumento da temperatura, é indicativo da ocorrência de volatilização de algumas espécies presentes no resíduo, ou seja, se o RSG com estas características for incinerado, cerca de 36% em massa de material anidro poderá ser liberado para a atmosfera.

TABELA 6 : Perda de massa acumulada com o aumento da temperatura

Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Δm (%)
100	24	36,67
100 – 200	1	8,82
200 – 250	1	6,45
250 – 900	1	31,76
900 –1300	1	36,76

Complementando estes estudos, o RSG seco foi submetido a análises térmicas, diferencial e gravimétrica, até a temperatura de 1400°C , utilizando-se fluxo de ar sintético e velocidade de aquecimento de 20°C/min. As curvas de ATD e ATG encontram-se na FIG. 16:

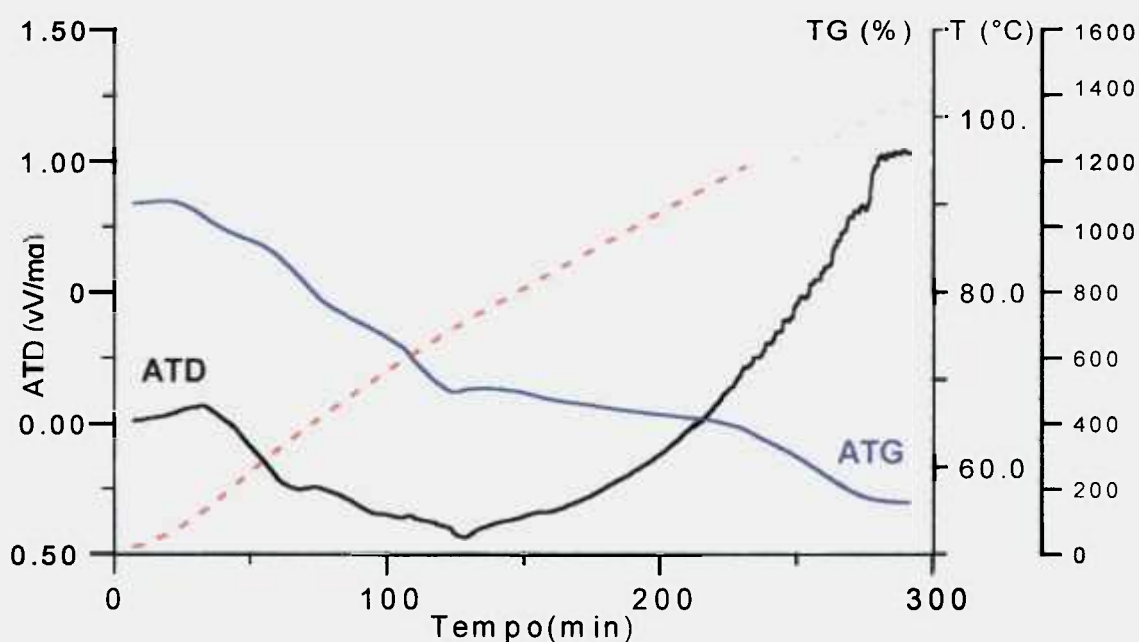


FIGURA 16 : Análises térmicas de ATD e ATG realizadas a partir de amostra de resíduo seco.

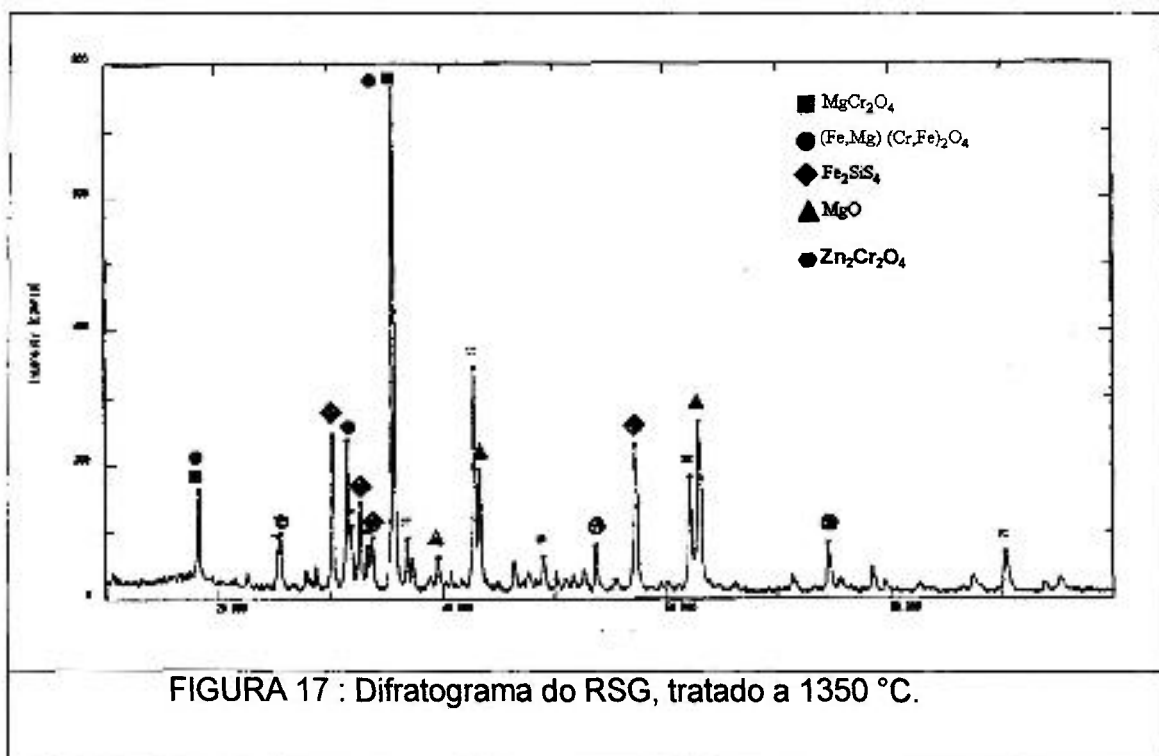
Considerando a complexidade dos constituintes presentes no RSG, as análises de ATD e ATG realizadas são apenas indicativas da ocorrência de alguma alteração no material como um todo. De acordo com os resultados apresentados na FIG.16, observa-se na curva da ATG, que ocorre uma perda de massa constante com o aumento da temperatura, até aproximadamente 650 °C. Nesta temperatura, observa-se na curva de ATD um pequeno pico endotérmico, indicando a liberação ou

reordenação de alguma espécie presente no RSG. Com o aumento da temperatura, a perda de massa continua a ocorrer, porém em uma taxa menor, até a temperatura de 1100°C, onde volta a aumentar novamente, tendendo a se estabilizar a 1400°C. Nesta temperatura, o valor de perda da massa foi de 35% em relação à massa inicial. Este resultado é praticamente o mesmo encontrado nos ensaios de perda de massa obtidos com os tratamentos térmicos em cada temperatura. Na curva de ATD observa-se também que, em torno de 1100 °C, se inicia um comportamento acentuadamente endotérmico, indicando possivelmente algum reordenamento ou volatilização de alguns componentes. Estes dados são indicativos dos intervalos de temperatura possíveis de se tratar o RSG, sem que ocorra perda significativa para o meio ambiente por volatilização.

5.1.3 Análises dos constituintes presentes no RSG após calcinação.

As amostras resultantes dos tratamentos térmicos realizados a 1350, 1450 e 1550 °C, por 3 horas, foram analisadas por difração de raios X, visando estudar o comportamento do RSG e as possíveis variações na composição e fases formadas, em temperaturas mais elevadas

O difratograma apresentado na FIG.17 se refere ao RSG, após tratamento térmico a 1350°C.



De acordo com este resultado, o RSG apresenta fases cristalinas bem definidas, constituídas pelos componentes majoritários como dicromatos, magnésio, óxidos, etc, ou seja, mesmo com perda considerável de massa como observado na FIG.17, o RSG sem adições de fundentes, praticamente não sofre fusão.

Na FIG.18 são apresentados os resultados das análises de difração de raios X obtidos a partir de amostras calcinadas a 1450 e 1550°C por 3 horas. Comparando-se estes difratogramas com os resultados do termograma apresentado na FIG.16, tem-se que, após tratamento térmico a 1450 °C, ainda ocorre a presença dos mesmos compostos de Cr e Zn, que podem ser considerados os mais instáveis, além do MgO e CaO. Porém quando o RSG é calcinado a 1550°C, ocorre uma redução relativa na intensidade dos picos referentes ao $Zn_2Cr_2O_4$, indicando possível incorporação à fase amorfa, que começa a se acentuar após tratamento à 1550 °C.

Embora se observe em baixos ângulos de difração o aparecimento de reflexões características de material amorfo, não ocorre fusão significativa mesmo para o resíduo tratado a 1550°C por 3 horas.

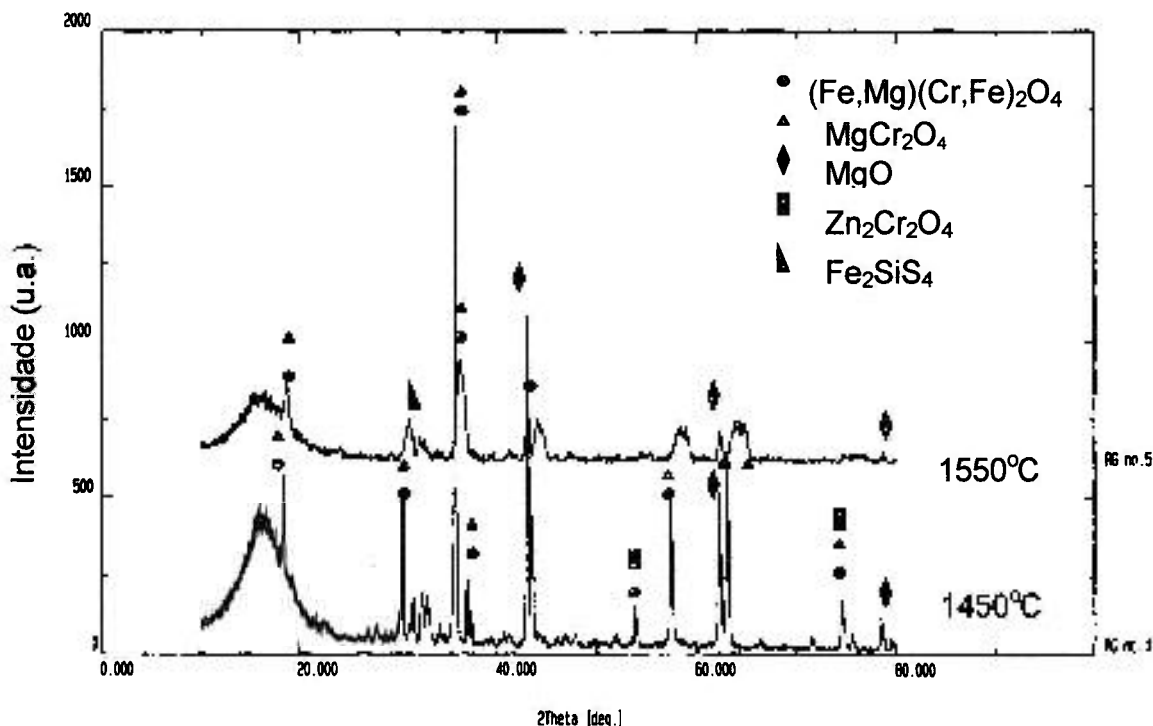


FIGURA 18 : Difratograma do RSG, tratado a 1450 e 1550°C

5.2 Comportamento de fusão dos vidros

As composições baseadas no sistema $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ foram calculadas, considerando-se a estabilidade do RSG com o aumento de temperatura. A concentração de SiO_2 foi mantida constante e variou-se a relação feldspato/RSG, visando obter características adequadas de fluidez, na temperatura de vazamento do vidro fundido. Com a variação da concentração de feldspato, pôde-se de certa forma variar a temperatura de formação do vidro, devido à presença de fundentes (alcalinos) e estabilizantes (Al_2O_3). Variando-se a concentração do RSG, foi possível estudar a incorporação / inertização do mesmo na massa do vidro. As composições estudadas são apresentadas na TAB.7. As amostras assim preparadas receberam os códigos: RSF, cujas letras se referem ao resíduo (R), à sílica (S) e ao feldspato (F) e os números subseqüentes à concentração em peso dos respectivos constituintes.

Estas composições foram submetidas a tratamentos térmicos para a obtenção dos vidros, na temperatura de $1400\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$. Os resultados obtidos são mostrados na TAB. 7. Nesta tabela, observa-se que, mantendo-se constante a concentração de sílica (47% em massa) e variando-se a concentração do resíduo e do feldspato, ocorreu a formação de um vidro com viscosidade baixa o suficiente para possibilitar que este fosse vertido nas condições de tratamento. Observou-se ainda que o vidro pôde ser vertido com facilidade, para as concentrações a partir da composição R23S47F30. Cabe ressaltar que o aumento da concentração de feldspato também permite a formação de vidro em temperaturas menores.

TABELA 7 : Observações realizadas a partir das composições estudadas imediatamente após a fusão a $1400\text{ }^\circ\text{C}/1\text{hora}$

COMPOSIÇÃO	1400 °C / 1 hora	Coloração obtida
R43S47F10	Não houve fusão	Marrom escuro
R33S47F20	Líquido sem escoabilidade	Marrom escuro
R23S47F30	Líquido com fluidez	Marrom claro
R13S47F40	Líquido com boa fluidez	Bege
R3S47F50	Análogo ao anterior	Bege claro

As amostras resultantes deste ensaio foram analisadas por difração de raios X.

A FIG.19 mostra os compostos presentes na amostra R23S47F10 após o tratamento térmico. Analisando-se os picos do difratograma, nota-se que o material apresenta muitas fases cristalinas e quase nenhuma fase amorfa, mesmo contendo 10% de feldspato.

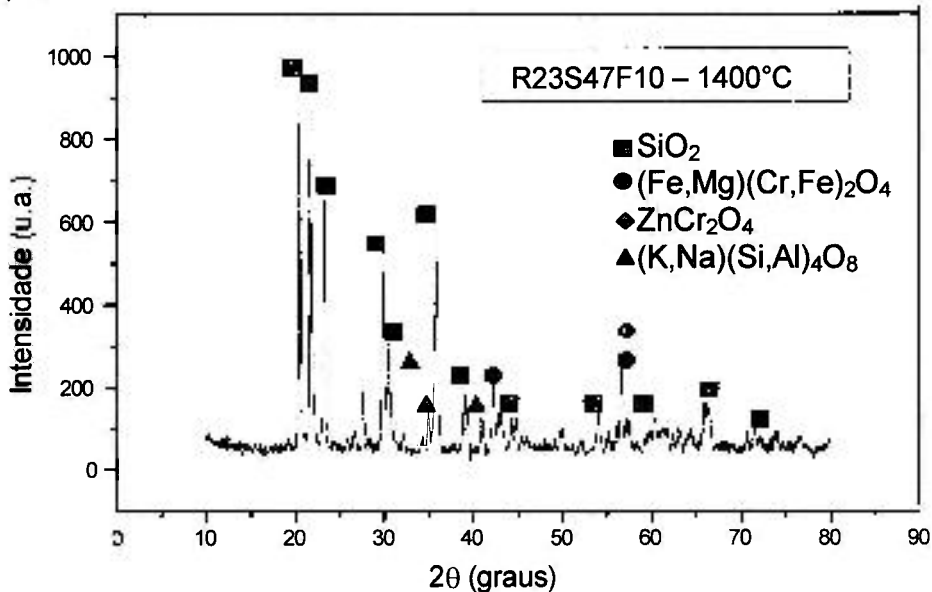


FIGURA 19 : Difratograma obtido a partir da composição R23S47F10 após fusão a 1400°C.

A FIG.20 apresenta o difratograma obtido para a amostra R23S47F30. Nesta figura é possível observar que a mistura já revela um comportamento amorfo. Não se observa a presença dos picos relativos aos compostos identificados na amostra R23S47F10, exceto os picos relativos à presença de sílica na forma de cristobalita.

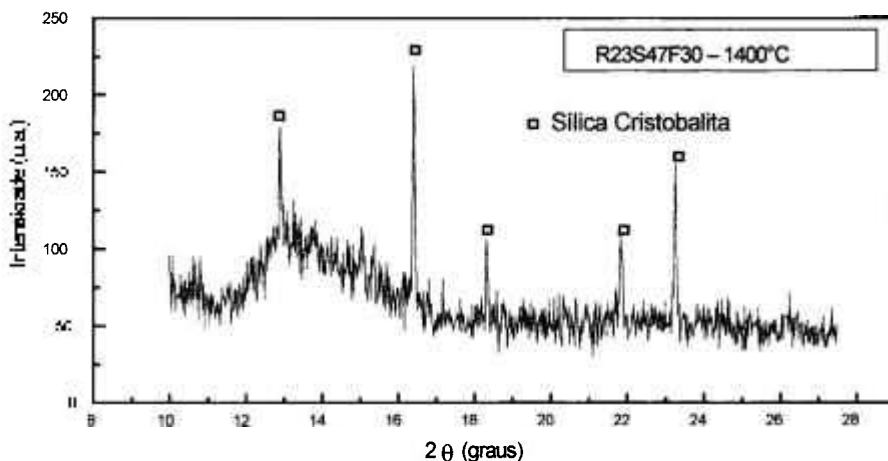


FIGURA 20 : Difratograma obtido a partir da composição R23S47F30 após fusão a 1400°C

A FIG.21, ilustra o difratograma obtido da amostra fundida com a composição inicial R23S47F40. Observa-se neste difratograma, que ainda permanecem os picos de sílica cristobalita, embora as bandas de difração indiquem uma presença marcante de fase amorfa.

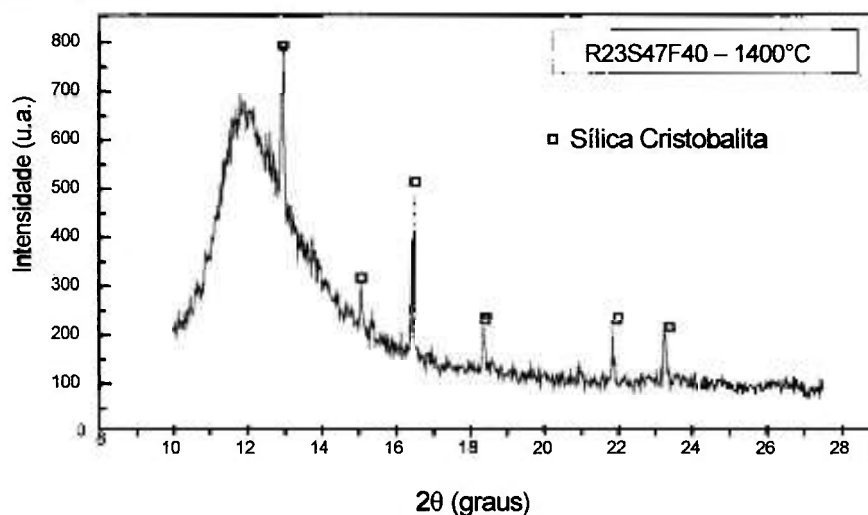


FIGURA 21 : Difratograma obtido a partir da composição R23S47F40 após fusão a 1400°C

Estes resultados permitem concluir que, mesmo aumentando a concentração de feldspato para até 40% em peso na composição inicial do vidro, a sílica cristobalita continua estável até a temperatura de 1400 °C. Levando-se em consideração que o feldspato é um silicato, sempre que se aumenta sua concentração, o conteúdo de sílica também é aumentado. Desta forma, estes resultados indicam que o aumento de feldspato nem sempre resulta em uma diminuição da viscosidade do líquido. Ainda assim, o aumento da concentração de fundente (presente no feldspato), permitiu a incorporação de até 23% em peso do resíduo sólido galvânico num vidro silicato.

5.3 Otimização de composições em função da adição de Na₂O

Nesta etapa, buscou-se diminuir a viscosidade do vidro, otimizando a concentração de fundente com a adição de carbonato de sódio, de forma a assegurar a total incorporação do RSG e também a obtenção de um vidro com o menor teor de álcalis, garantindo assim menor solubilidade do vidro frente a hidrolisação. Nestes cálculos, a concentração de RSG adicionado foi mantida fixa em 23% em massa. As amostras preparadas apresentam os mesmos códigos análogos às anteriores, RSN, onde N se refere à porcentagem em peso de carbonato de sódio adicionado.

A TAB.8 apresenta as composições estudadas, retratando o comportamento de fusão e de fluidez das mesmas após tratamentos térmicos realizados a 1400°C/3h e, para algumas composições, também a 1450°C/3h.

Os comportamentos dos vidros foram observados após 3 horas na temperatura estabelecida para o tratamento térmico. Como a análise de comportamento de fluxo do vidro fundido foi visual, adotou-se os seguintes critérios:

a) *Não fundiu*: o vidro pode ter sinterizado ou até iniciado a fusão, mas manteve a mesma forma (pastilha) que possuía antes do tratamento. Neste caso a quantidade de líquido obtida ou o tempo de tratamento não foi suficiente para promover a fusão total.

b) *Fundiu*: não preservou a forma inicial, entretanto não apresentou fluidez suficiente para escoar;

c) *Verteu*: ocorreu fusão total, porém não apresentou viscosidade suficiente para formar uma “gota”

d) *Verteu – gota*. Neste caso, a composição fundiu totalmente, formando um líquido com boa fluidez.

Destas fusões, foram selecionadas as composições que apresentaram melhor comportamento quanto a escoabilidade, nas mesmas condições de fusão, para estudos posteriores.

Tabela 8 : Comportamento fusão dos vidros com adições de Na_2CO_3 , fundidos a 1400 e 1450°C/3h.

COMPOSIÇÃO	RSG (% em massa)	Sílica (% em massa)	Feldspato (% em massa)	Na_2CO_3 (% em massa)	OBS: Fusão 1400°C/3h	OBS: Fusão 1450°C/3h.
R23S47F25N5	23	47	25	5	Não fundiu	
R23S47F20N10	23	47	20	10	Amoleceu	Não verteu
R23S47F15N15	23	47	15	15	Fundiu	Verteu
R23S47F10N20	23	47	10	20	Verteu	Verteu-gota
R23S30F27N20	23	30	27	20	Verteu	
R23S47F5N25	23	47	5	25	Verteu-gota	Verteu-gota
R23S47F0N30	23	47	0	30	Verteu-gota	

Os melhores resultados de fluidez foram observados para as composições R23S47F10N20 e R23S47F5N25

Para efeito de estudo, os óxidos foram agrupados, de acordo com sua tendência de comportamento na composição dos vidros, em 3 grupos distintos:

Formadores : SiO_2

Fundentes: Na_2O , ZnO , K_2O .

Modificadores/estabilizantes: CaO , Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 .

Comparou-se 4 das composições estudadas (as duas com melhor comportamento de fluidez, R23S47F10N20 e R23S47F5N25 e as duas que mais se aproximaram deste comportamento, R23S47F15N15 e R23S30F27N20), utilizando-se o diagrama de equilíbrio do sistema $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$. A composição R23S47F0N30, embora tenha apresentado bons resultados, não foi considerada porque se preferiu a continuação do estudo com composições contendo feldspato. Considerando-se que na composição dos vidros silicatos, CaO atua como estabilizante, Na_2O atua como fundente e SiO_2 como formador de vidro, distribuiu-se os componentes do RSG e demais matérias primas de acordo com sua tendência de comportamento na composição do vidro. A seguir, calculou-se as porcentagens em massa destes óxidos presentes nas matérias primas (RSG, sílica, feldspato e carbonato de sódio)[APÊNDICES A, B, C e D]:

a) Composição R23S47F5N25: [APÊNDICE - A] (% em massa)**Na₂O:**

Contribuição de óxidos presentes no RSG e matérias primas, com comportamento análogo ao do Na₂O na formação do vidro: 0,33% K₂O, 14,62% Na₂O e 3,5% ZnO, totalizando 18,45%. Calculando-se para base 100%, teremos 23% de óxidos de comportamento análogo ao do Na₂O.

CaO:

Contribuição de óxidos presentes no RSG e matérias primas, com comportamento análogo ao do CaO na formação do vidro: 4,26% Cr₂O₃, 0,72% Al₂O₃, 1,6% MgO, 4,14% CaO, totalizando 10,72%. Calculando-se para base 100%, teremos 13,3% de óxidos de comportamento análogo ao do CaO.

SiO₂:

Somando-se o SiO₂ presente no feldspato e no RSG ao total deste óxido presente na sílica utilizada como matéria prima, teremos para base 100% um total de 63,7%SiO₂.

b) Composição R23S47F10N20: [APÊNDICE - B] (% em massa)**Na₂O :**

Contribuição de óxidos presentes no RSG e matérias primas, com comportamento análogo ao do Na₂O na formação do vidro: 0,59% K₂O, 11,86% Na₂O e 3,5% ZnO, totalizando 15,95%. Calculando-se para base 100%, teremos 19,6% de óxidos de comportamento análogo ao do Na₂O.

CaO:

Contribuição de óxidos presentes no RSG e matérias primas, com comportamento análogo ao do CaO na formação do vidro: 4,26% Cr₂O₃, 1,29% Al₂O₃, 1,6% MgO, 4,17% CaO, totalizando 11,32%. Calculando-se para base 100%, teremos 13,8% de óxidos de comportamento análogo ao do CaO.

SiO₂:

Somando-se o SiO₂ presente no feldspato e no RSG ao total deste óxido presente na sílica utilizada como matéria prima, teremos para base 100% um total de 66,6%SiO₂.

c) Composição R23S47F15N15: [APÊNDICE - C] (% em massa)

Na₂O :

Contribuição de óxidos presentes no RSG e matérias primas, com comportamento análogo ao do Na₂O na formação do vidro: 0,87% K₂O, 11,99% Na₂O e 3,5% ZnO, totalizando 16,36 %. Calculando-se para base 100%, teremos 19% de óxidos e comportamento análogo ao do Na₂O.

CaO :

Contribuição de óxidos presentes no RSG e matérias primas, com comportamento análogo ao do CaO na formação do vidro: 4,26% Cr₂O₃, 1,79% Al₂O₃, 1,6% MgO, 4,22% CaO, totalizando 11,9%. Calculando-se para base 100%, teremos 13,8% de óxidos de comportamento análogo ao do CaO.

SiO₂:

Somando-se o SiO₂ presente no feldspato e no RSG ao total deste óxido presente na sílica utilizada como matéria prima, teremos para base 100% um total de 67,2%SiO₂.

d)Composição R23S30F27N20 [APÊNDICE - D]

Na₂O :

Contribuição de óxidos presentes no RSG e matérias primas, com comportamento análogo ao do Na₂O na formação do vidro: 1,45% K₂O, 12,32% Na₂O e 3,5% ZnO, totalizando 17,27%. Calculando-se para base 100%, teremos 22% de óxidos de comportamento análogo ao do Na₂O.

CaO :

Contribuição de óxidos presentes no RSG e matérias primas, com comportamento análogo ao do CaO na formação do vidro : 4,26% Cr₂O₃, 3,1% Al₂O₃, 1,6% MgO, 4,24% CaO, totalizando 13,1%. Calculando-se para base 100%, teremos 16,8% de óxidos de comportamento análogo ao do CaO.

SiO₂:

Somando-se o SiO₂ presente no feldspato e no RSG ao total deste óxido presente na sílica utilizada como matéria prima, teremos para base 100% um total de 61,2%SiO₂.

Com os dados obtidos apresentados na TAB.9, fez-se uma extrapolação para o diagrama de equilíbrio em consideração, conforme mostra a FIG. 22:

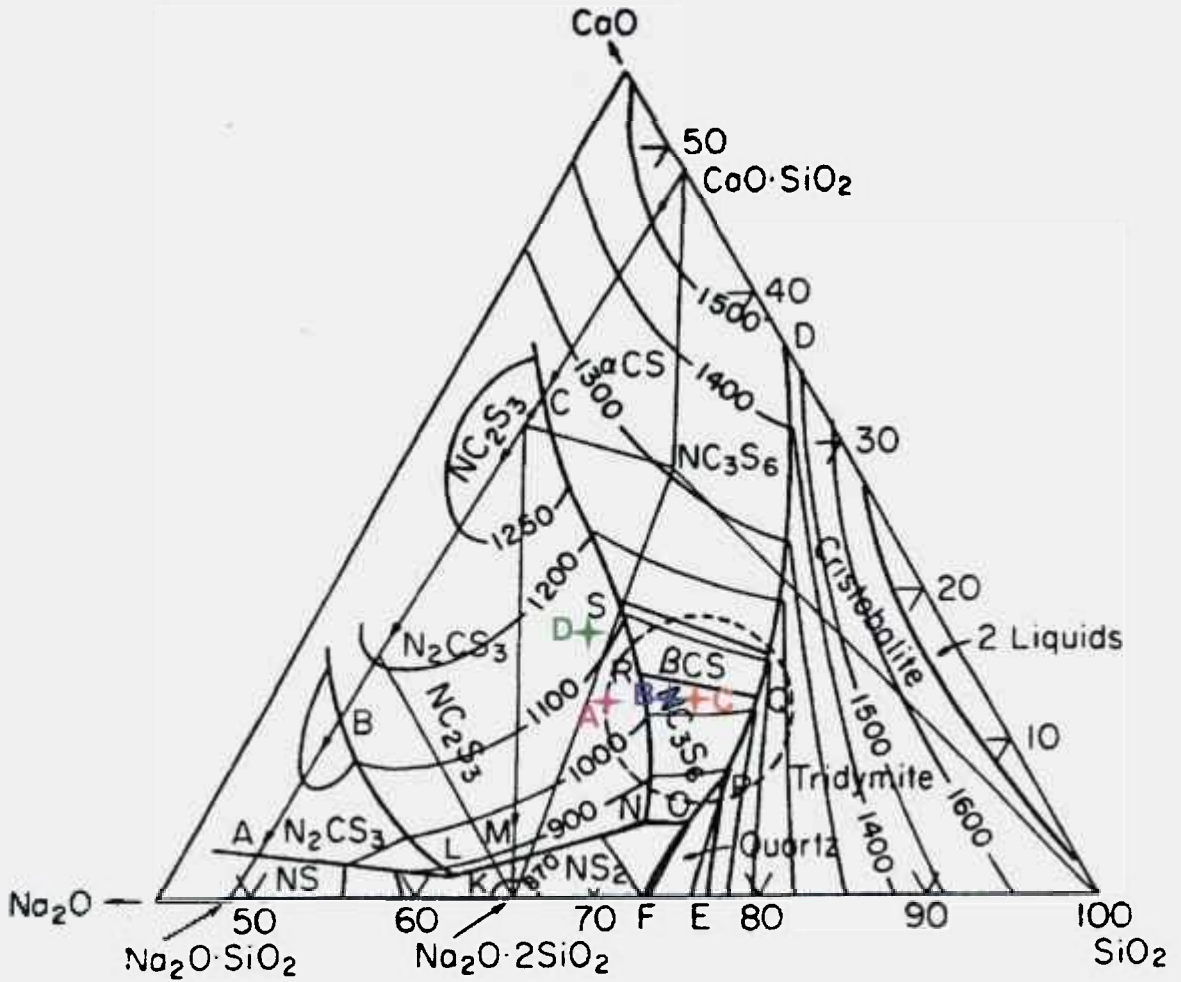


FIGURA 22 : Composições calculadas, considerando óxidos presentes nas matérias primas de acordo com sua tendência de comportamento na formação do vidro, extrapoladas para o diagrama de equilíbrio ternário $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$

TABELA 9: Composições calculadas, considerando óxidos presentes nas matérias primas, de acordo com sua tendência de comportamento na formação do vidro.

COMPOSIÇÕES EXTRAPOLADAS PARA O DIAGRAMA TERNÁRIO $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$	SiO_2 (%massa)	Na_2O (%massa)	CaO (%massa)
A R23S47F5N25	63,7	23	13,3
B R23S47F10N20	66,6	19,6	13,8
C R23S47F15N15	67,2	19	13,8
D R23S30F27N20	61,2	22	16,8

Observa-se na FIG.22 que as composições R23S47F15N15 (ponto C), R23S47F10N20 (ponto B) e R23S47F5N25 (ponto A), estão localizadas na região circundada, referente às composições da maioria dos vidros silicatos comerciais. Neste diagrama observa-se que as temperaturas de amolecimento para estas composições estão situadas entre 1000 e 1100°C. A composição R23S30F27N20 (ponto D) localizou-se numa região ligeiramente acima das anteriores e indica uma temperatura de amolecimento ligeiramente superior e mais próxima de 1200°C. As composições A, B e C podem ser estudadas no diagrama de equilíbrio considerando-se para todas o mesmo triângulo de composições, com vértices $\text{Na}_2\text{O}.3\text{CaO}.6\text{SiO}_2$ – $\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$ – SiO_2 .

5.4 Caracterização dos vidros obtidos

5.4.1 Determinação da densidade

As densidades dos vidros foram determinadas utilizando-se o método hidrostático em meio aquoso.

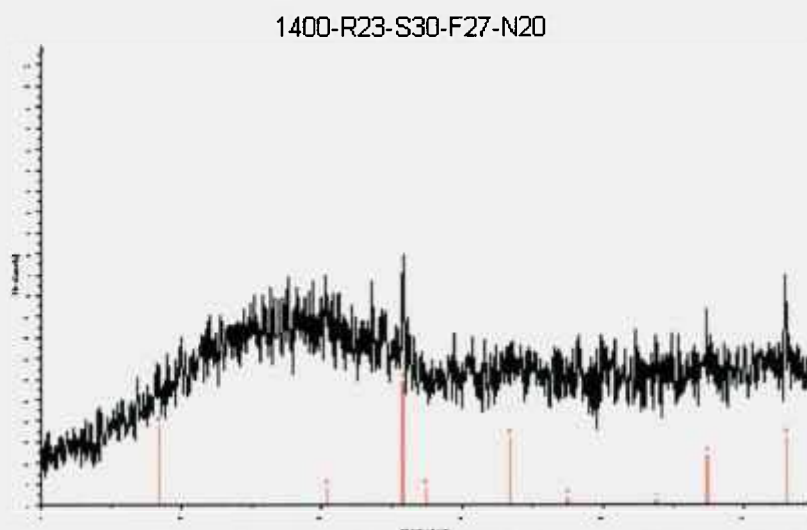
Os valores de densidade são apresentados na TAB.10, onde se verifica que a densidade aumenta com o aumento da concentração do fundente mais efetivo (carbonato de sódio), pois reduz a temperatura de fusão do vidro, facilitando a incorporação do RSG. Entretanto, para uma mesma composição, não houve variações significativas com a temperatura de tratamento térmico.

TABELA 10: Valores de densidade hidrostática, determinadas para amostras dos vidros obtidos nas temperaturas de 1400 e 1450°C

COMPOSIÇÃO	DENSIDADE (g/cm ³)	
	Patamar a 1400°C	Patamar a 1450°C
R23S47F5N25	2,54	2,56
R23S47F5N20	2,52	2,52
R23S30F27N20	2,58	2,55
R23S47F0N30	2,60	Não realizada

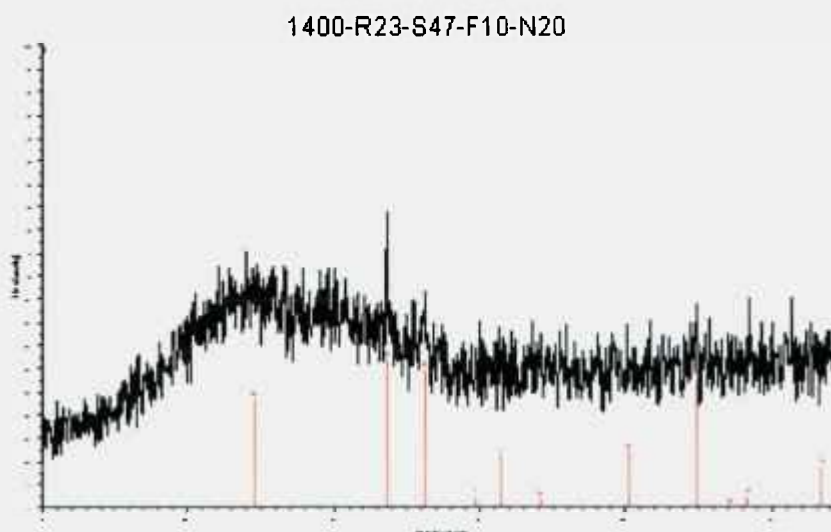
5.4.2 Difração de raios X dos vidros obtidos

As análises realizadas por difração de raios X, apresentadas nas FIG.23A, 23B, 23C e 23D, indicam a formação de material amorfo em todas as composições analisadas. A influência do aumento da concentração de sódio foi destacada nestes diagramas pelo aumento da amorfização, conforme observado nas FIG.24A e 24B.



c:\data\ipen\antonio augusto\f27_n20.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 °
 Step: 0.050 ° - Step time: 1.0 s - Anode: Cu - WL1: 1.54056 - WL2: 1.54439
 Operations: Import: 10-0351 (*) - Magnesiochromite, syn - MgCr2O4 - WL: 1.54056

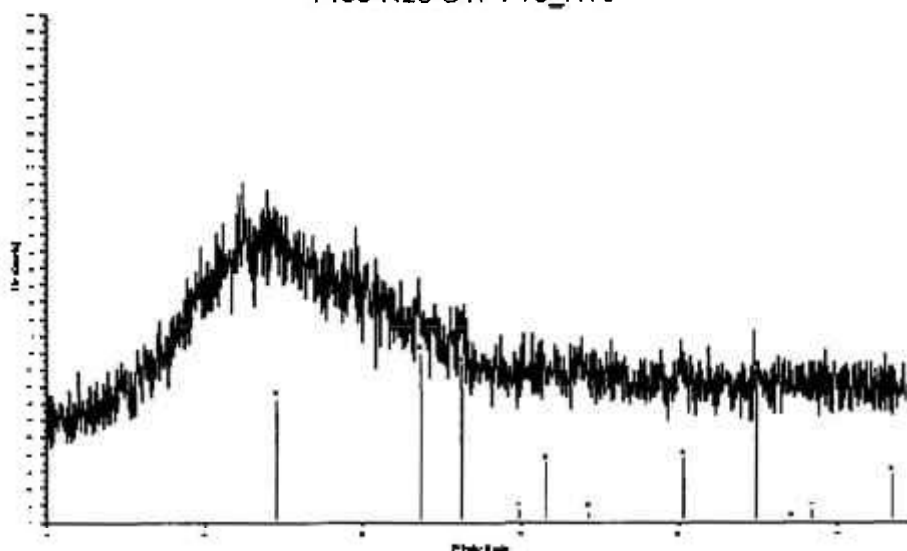
FIGURA 23 A : Espectro obtido por difração de raios X, amostra R23S47F27N20.
 (T=1400°C)



c:\data\ipen\antonio augusto\f10_n20.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 °
 End: 65.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 1.0 s - Anode: Cu - WL1: 1.54056 - WL2: 1.54439
 38-1479 (*) - Eskolaite, syn - Cr2O3 - WL: 1.54056

FIGURA 23 B : Espectro obtido por difração de raios X, amostra R23S47F10N20.
 (T=1400°C)

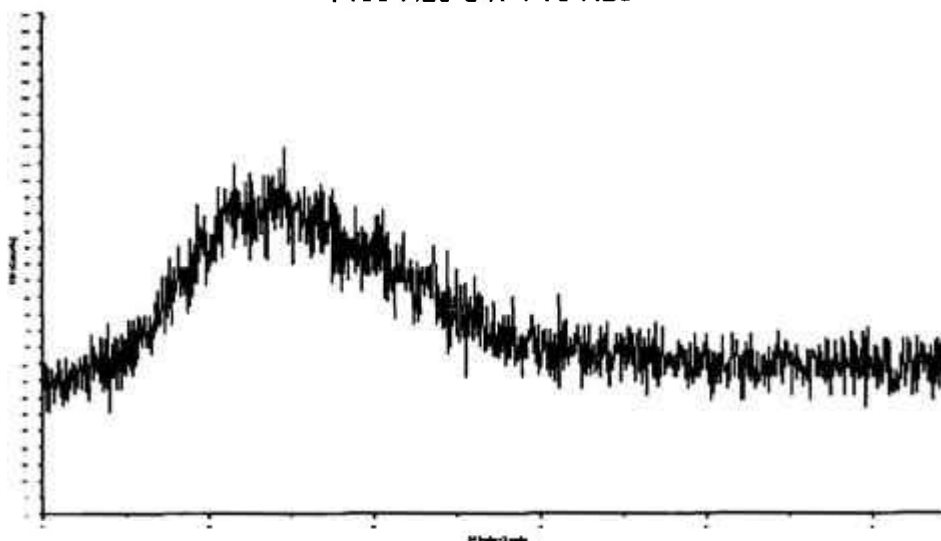
1450-R23-S47-F15_N15



c:\data\ipen\antonio agosto\15_n15.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 °
 End: 65.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 1.0 s - Anode: Cu - WL1: 1.54056 - WL2: 1.54439
 38-1479 (*) - Eskolaite, syn - Cr₂O₃ - WL: 1.54056

FIGURA 23 C : Espectro obtido por difração de raios X, amostra R23S47F15N15.
 (T=1450°C)

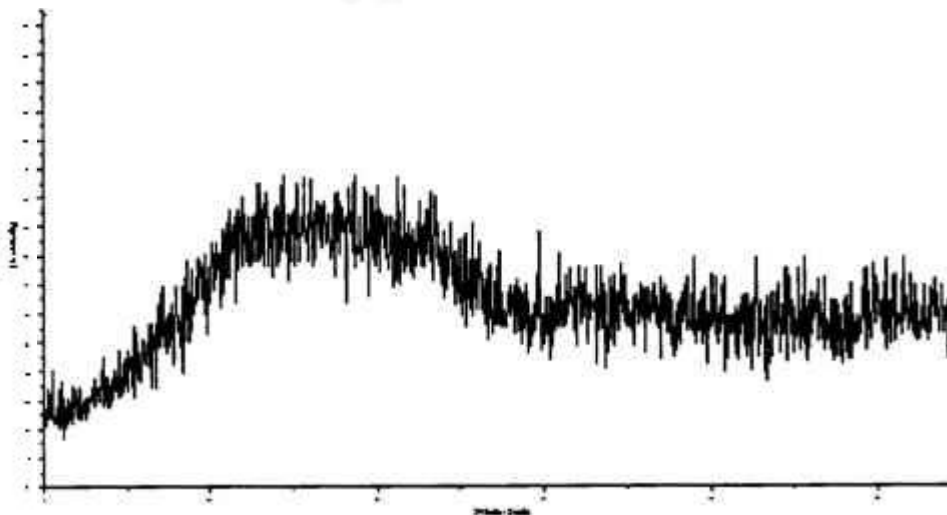
1450-R23-S47-F10-N20



c:\data\ipen\antonio agosto\145_r23_f10_n20.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 °
 End: 65.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 1.0 s - Anode: Cu - WL1: 1.54056 - WL2: 1.54439

FIGURA 23D : Espectro obtido por difração de raios X, amostra R23S47F10N20.
 (T=1450°C)

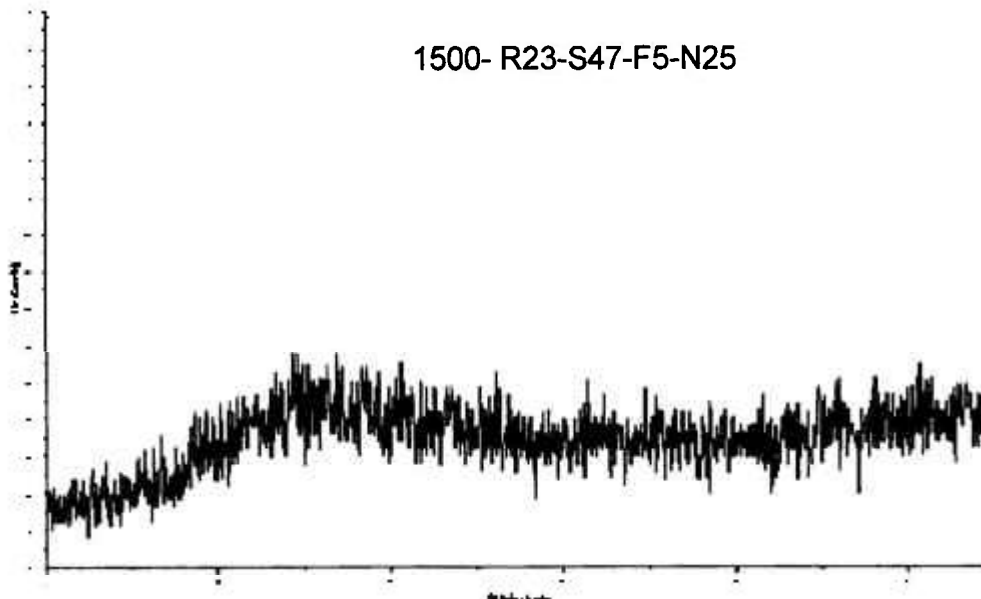
1450-R23-S47-F5-N25



c:\data\ipen\antonio agosto\i23_f5_n25.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 °
End: 65.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 1.0 s - Anode: Cu - WL1: 1.54056 - WL2: 1.54439

FIGURA 24A : Espectro obtido por difração de raios X, amostra R23S47F5N25.
(T=1450°C)

1500- R23-S47-F5-N25



c:\data\ipen\antonio agosto\i5_n25.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 °
End: 65.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 1.0 s - Anode: Cu - WL1: 1.54056 - WL2: 1.54439

FIGURA 24B : Espectro obtido por difração de raios X, amostra R23S47F5N25.
(T=1500°C)

5.4.3 Análises Térmicas

Os resultados das análises térmicas realizadas para os vidros obtidos são apresentados nas FIG. 25, 26, 27 e 28.

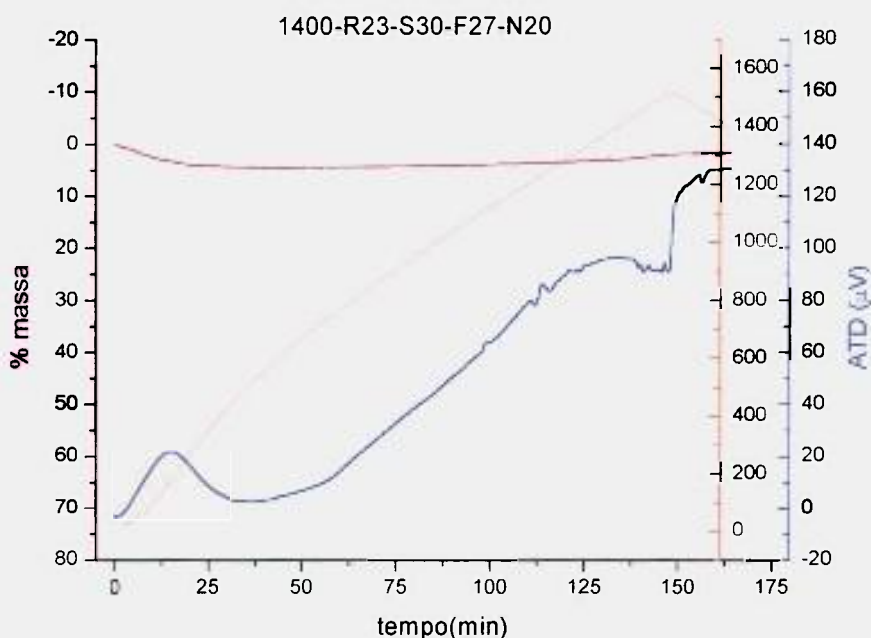


FIGURA 25: Resultados de ATD e ATG para a amostra contendo 23% de RSG, 30% SiO_2 , 27% feldspato e 20% Na_2O ($T=1400^\circ\text{C}$).

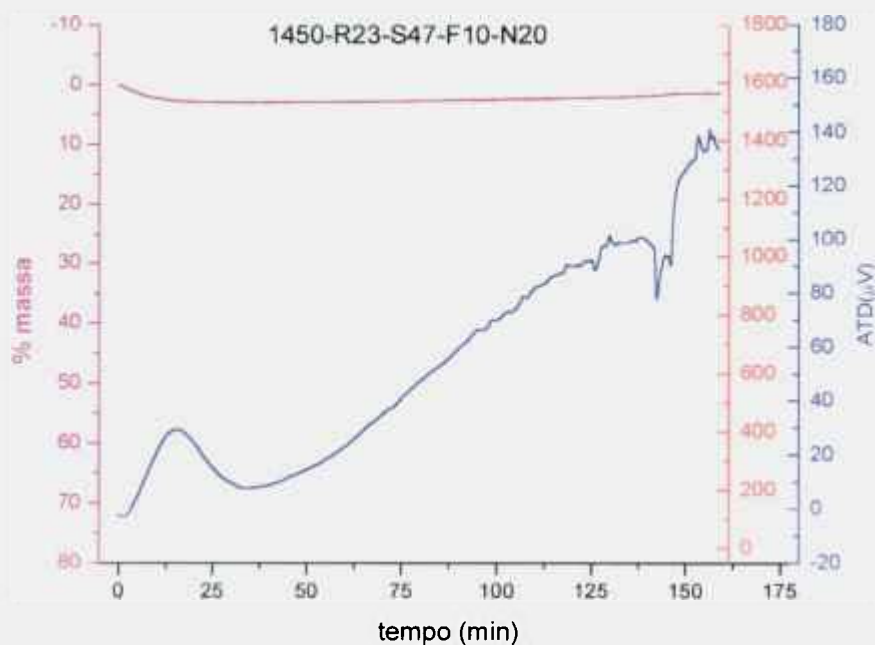


FIGURA 26: Resultados de ATD e ATG para a amostra contendo 23% de RSG, 47% SiO_2 , 10% feldspato e 20% Na_2O ($T=1450^\circ\text{C}$).

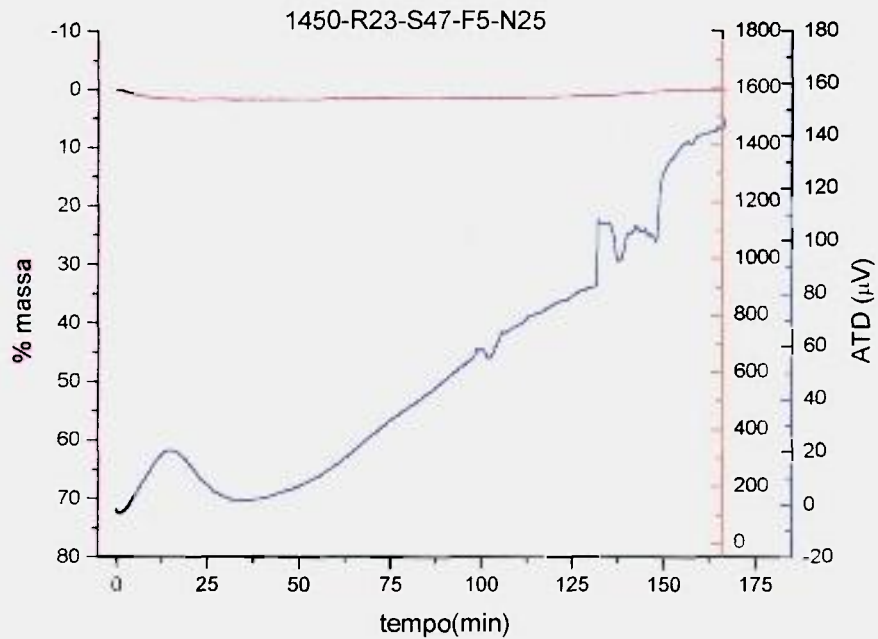


FIGURA 27 : Resultados de ATD e ATG para a amostra contendo 23% de RSG, 47% SiO_2 , 5% feldspato e 25% Na_2O ($T=1450^\circ\text{C}$).

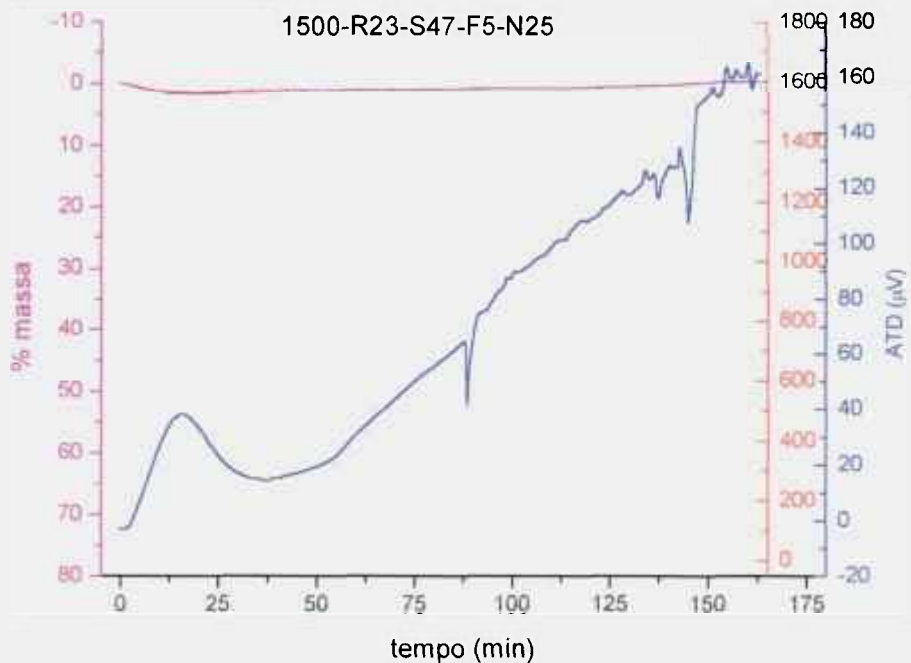


FIGURA 28 : Resultados de ATD e ATG para a amostra contendo 23% de RSG, 47% SiO_2 , 5% feldspato e 25% Na_2O ($T=1500^\circ\text{C}$).

De uma maneira geral, os termogramas mostram que ocorre perda inicial de massa até 150°C, devido provavelmente à umidade. Com o aumento da temperatura, observa-se que ocorre uma tendência a um aumento de massa no máximo de 2,0%. Observa-se que, para quase todas as composições analisadas, praticamente a diferença entre perda e ganho de massa registrado foi em torno de 0,8%. Este valor constante entre perda e ganho de massa pode estar relacionado tanto às oscilações do próprio aparelho ou mesmo à volatilização e deposição no cadinho ou na superfície da amostra de alguma espécie volátil.

Interessante observar-se que a amostra R23S47F10N20 (FIG.26), após a eliminação de umidade, praticamente manteve a massa constante até o final do ensaio. Este resultado é bastante indicativo da capacidade de incorporação do RSG apresentado por esta composição.

Continuando-se a análise dos termogramas, observa-se através das inclinações das curvas de ATD, que o início do intervalo de relaxamento das ligações ocorre entre 500°C e 700°C, variando pouco em função da composição e ocorrendo completamente até 1100°C. Em temperaturas da ordem de 1400°C, ocorre a fusão total dos vidros preparados.

Comparando-se os resultados do difratograma da FIG.23D com os resultados de análises térmicas para a composição R23S47F10N20 (FIG.26), esta não apresentou fase cristalina remanescente ou formada, conforme já mostrado no difratograma da FIG.23D, após fusão à temperatura de 1400°C, indicando que provavelmente o RSG adicionado a esta composição foi incorporado ao vidro.

Para a composição R23S47F5N25 (T=1450°C), FIG.27, nota-se o aparecimento de um pico endotérmico a 1200 °C, que pode estar relacionado com uma cristalização, conforme previsto no diagrama do sistema CaO-Na₂O-SiO₂ (FIG.22).

Comparando-se os resultados de ATD das FIG. 25 a 28, observa-se que a composição R23S47F10N20 apresenta um vidro com maior estabilidade até 1450°C quando comparado às demais composições, confirmando os resultados de difração de raios X apresentados no difratograma da FIG.23D.

5.4.4 Resistência química

Os vidros de composição R23S47F5N25 e R23S47F10N20 foram submetidos a ensaios de resistência ao ataque hidrolítico. Após fusão e vazamento em moldes metálicos de 10x10x100mm, seguido de recozimento a 500°C/3h. Após o resfriamento, foram cortadas e polidas seções quadradas de 1mm de espessura. O ensaio descrito no item 4.2.7.1 apresentou os seguintes resultados (TAB.11):

TABELA 11: Resultados dos ensaios de resistência ao ataque hidrolítico dos vidros em água à 80°C.

	COMPOSIÇÃO			
	R23S47F10N20		R23S47F5N25	
Tempo de imersão	Δm (%)	pH	Δm (%)	pH
Início	--	6,35	--	7,07
1 dia	0,05	6,75	0,004	6,99
3 dias	0,06	7,20	0,004	6,11
5 dias	0,05	7,93	0,009	--
14 dias	0,05	6,98	0,01	7,46

Os dados da TAB.11 mostram que as variações de massa apresentadas estão dentro do erro das medidas realizadas (5%) para estas condições de ensaio. Sendo estas variações não significativas mesmo após 14 dias de ensaio e observando-se que o pH também se manteve praticamente constante, também há uma forte indicação aqui de que não houve dissolução dos elementos aprisionados na matriz vítrea.

5.5 Obtenção de fritas e esmaltes

Utilizando-se a composição R23S47F10N20, escolhida por apresentar maior estabilidade até a temperatura de 1450°C, foram obtidas as fritas, vazando-se o vidro fundido em água na temperatura ambiente, sob agitação. Foram então moídas, até apresentarem dimensões menores que 75 μ m (peneira 200 mesh). Após a moagem, foi preparado o esmalte

cerâmico, baseando-se em uma composição comercial utilizada em esmaltes para revestimento cerâmico: 91,8% de frita, 8,0% de caulim e 0,2% de CMC (carboximetilcelulose) como dispersante. Tanto o caulim quanto o CMC foram gentilmente cedidos pelo SENAI.

O esmalte foi preparado fazendo-se a moagem e a homogeneização da mistura em meio aquoso. A suspensão de esmalte foi depositada sobre uma placa de alumina sinterizada, com o objetivo de verificar seu poder de cobertura e comportamento durante a queima. Após secagem em estufa (110°C/6h), a peça foi tratada termicamente a 1200°C / 1 hora, baseando-se nos dados apresentados no diagrama de equilíbrio para este sistema (FIG. 22) e nos resultados de ADT apresentados na FIG 26.

A FIG.29 mostra a peça seca antes da queima e a FIG.30 apresenta a peça após o tratamento térmico, com brilho intenso.

Desta forma, foi possível fabricar um esmalte cerâmico, com boa estabilidade ao ataque por hidrólise, contendo 23% de RSG classe II, incorporado em sua estrutura.



FIGURA 29 : Peça de alumina sinterizada, parcialmente recoberta com o esmalte, antes da queima.

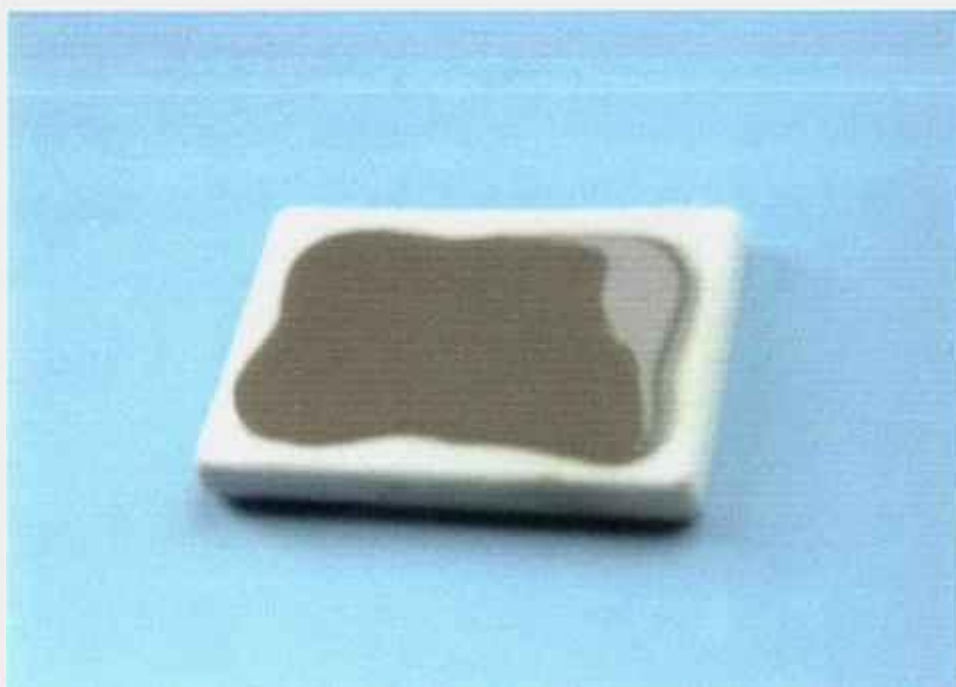


FIGURA 30: A mesma peça de alumina sinterizada, parcialmente recoberta com esmalte, após queima a 1200°C / 1 h.

6. CONCLUSÕES

Os estudos realizados com o RSG demonstraram que se trata de um resíduo com baixa solubilidade em água e apresenta seus componentes estáveis até a temperatura de 1400°C. Os procedimentos realizados neste estudo permitiram transformar o resíduo sólido galvânico classe II (não inerte) em classe III (inerte).

A utilização do diagrama de equilíbrio do sistema CaO-Na₂O-SiO₂ para o estudo do comportamento dos vidros obtidos com RSG foi um procedimento eficiente na formulação das composições, prevendo o comportamento de fusão das mesmas.

Entre as composições estudadas, as que demonstraram melhor comportamento de fusão e incorporação e resistência ao ataque hidrolítico foram as formuladas com 23 % de resíduo sólido galvânico, 47% de sílica, 5% de feldspato e 25% de óxido de sódio (R23S47F5N25, % em massa) e a composição apresentando 23 % de resíduo sólido galvânico, 47% de sílica, 10% de feldspato e 20% de óxido de sódio (R23S47F10N20, % em massa).

A adição de 23% de resíduo sólido galvânico em massa a uma estrutura de silicato constitui um porcentual bastante significativo em termos de integração de um resíduo não inerte em um produto, apresentando desta forma uma possibilidade de reintegrar os resíduos gerados novamente em um ciclo produtivo.

As composições estudadas apresentaram estabilidade quanto à perda de massa até suas temperaturas de fusão, destacando-se a composição contendo 23 % de resíduo sólido galvânico, 47% de sílica, 10% de feldspato e 20% de óxido de sódio (R23S47F10N20, % em massa), estável até a temperatura de 1450°C.

Os esmaltes obtidos a partir das fritas de composição contendo 23 % de resíduo sólido galvânico, 47% de sílica, 10% de feldspato e 20% de óxido de sódio (R23S47F10N20, % em massa), apresentaram um bom poder de cobertura e brilho, após queima à temperatura de 1200°C/1 h.

Obteve-se um esmalte cerâmico com 23% em massa de resíduo sólido proveniente de processos galvânicos industriais, totalmente incorporado, apresentando boa resistência ao ataque hidrolítico e com bom poder de cobertura.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudos de variação da coloração dos esmaltes obtidos em função da concentração dos constituintes do RSG.

Estudos de resistência do esmalte em meios agressivos ácidos e básicos.

APÊNDICE - A:

Planilha 1: Cálculo de porcentagem em massa de óxidos dos elementos majoritários presentes nas matérias primas, para a composição R23S47F5N25

COMPOSIÇÃO EM ÓXIDOS	SÍLICA (%em massa)	FELDSPATO (% em massa)	RSG (% em massa)	Na ₂ CO ₃ (% em massa)
SiO ₂	99,6	71,3	3,9	
Cr ₂ O ₃			18,5	
Na ₂ O	< 0,1	3,0		58,5
CaO	< 0,1	0,5	17,9	
K ₂ O	0,10	5,7	0,07	
Al ₂ O ₃	0,30	11,60	0,20	
MgO			7,1	
ZnO			15,4	
MnO	< 0,1	< 0,1	1,2	
Fe ₂ O ₃	< 0,1	0,6	6,3	
S			6,9	
F			1,7	
Cl			0,86	
P			0,03	
Pb			0,02	
Zr			0,15	

ÓXIDOS	% em massa	46,81 %	4,6 %	23 %	24,75 %
SiO ₂	50,99	46,81	3,28	0,9	
Cr ₂ O ₃	4,26			4,26	
Na ₂ O	14,62		0,14		14,48
CaO	4,14		0,023	4,12	
K ₂ O	0,33	0,05	0,26	0,02	
Al ₂ O ₃	0,72	0,14	0,53	0,05	
MgO	1,6			1,6	
ZnO	3,5			3,5	
MnO	0,28			0,28	
Fe ₂ O ₃	1,53		0,03	1,5	
S	1,6			1,6	
F	0,4			0,4	
Cl	0,2			0,2	
P	0,01			0,01	
Pb	0,01			0,01	
Zr	0,04			0,04	
Somatória		46,81 %	4,6 %	23 %	24,75 %
Pureza %		99,6	92		99
Base:100g		47g	5g	23g	25g

SiO₂= 63,7% Na₂O=23% CaO=13,3%

APÊNDICE - B:

Planilha 2: Cálculo de porcentagem em massa de óxidos dos elementos majoritários presentes nas matérias primas, para a composição R23S47F10N20

COMPOSIÇÃO EM ÓXIDOS	SÍLICA (%em massa)	FELDSPATO (% em massa)	RSG (% em massa)	Na ₂ CO ₃ (%em massa)
SiO ₂	99,6	71,3	3,9	
Cr ₂ O ₃			18,5	
Na ₂ O	< 0,1	3,0		58,5
CaO	< 0,1	0,5	17,9	
K ₂ O	0,10	5,7	0,07	
Al ₂ O ₃	0,30	11,60	0,20	
MgO			7,1	
ZnO			15,4	
MnO	< 0,1	< 0,1	1,2	
Fe ₂ O ₃	< 0,1	0,6	6,3	
S			6,9	
F			1,7	
Cl			0,86	
P			0,03	
Pb			0,02	
Zr			0,15	

ÓXIDOS	% em massa	46,81 %	9,2 %	23 %	19,8 %
SiO ₂	54,27	46,81	6,56	0,9	
Cr ₂ O ₃	4,26			4,26	
Na ₂ O	11,86		0,28		11,58
CaO	4,17		0,05	4,12	
K ₂ O	0,59	0,05	0,52	0,02	
Al ₂ O ₃	1,29	0,14	1,1	0,05	
MgO	1,6			1,6	
ZnO	3,5			3,5	
MnO	0,28			0,28	
Fe ₂ O ₃	1,6		0,1	1,5	
S	1,6			1,6	
F	0,4			0,4	
Cl	0,2			0,2	
P	0,01			0,01	
Pb	0,01			0,01	
Zr	0,04			0,04	
Somatória		46,81 %	9,2 %	23 %	19,8 %
Pureza %		99,6	92		99
Base:100g		47g	10g	23g	20g

SiO₂=66,6% Na₂O=19,6% CaO=13,8%

APÊNDICE - C:

Planilha 3: Cálculo de porcentagem em massa de óxidos dos elementos majoritários presentes nas matérias primas, para a composição

R23S47F15N15

COMPOSIÇÃO EM ÓXIDOS	SÍLICA (%em massa)	FELDSPATO (% em massa)	RSG (% em massa)	Na ₂ CO ₃ (%em massa)
SiO ₂	99,6	71,3	3,9	
Cr ₂ O ₃			18,5	
Na ₂ O	< 0,1	3,0		58,5
CaO	< 0,1	0,5	17,9	
K ₂ O	0,10	5,7	0,07	
Al ₂ O ₃	0,30	11,60	0,20	
MgO			7,1	
ZnO			15,4	
MnO	< 0,1	< 0,1	1,2	
Fe ₂ O ₃	< 0,1	0,6	6,3	
S			6,9	
F			1,7	
Cl			0,86	
P			0,03	
Pb			0,02	
Zr			0,15	

ÓXIDOS	% em massa	46,81 %	13,8 %	23 %	13,8 %
SiO ₂	57,55	46,81	9,84	0,9	
Cr ₂ O ₃	4,26			4,26	
Na ₂ O	11,99		0,41		11,58
CaO	4,22		0,1	4,12	
K ₂ O	0,87	0,05	0,8	0,02	
Al ₂ O ₃	1,79	0,14	1,6	0,05	
MgO	1,6			1,6	
ZnO	3,5			3,5	
MnO	0,28			0,28	
Fe ₂ O ₃	1,6		0,1	1,5	
S	1,6			1,6	
F	0,4			0,4	
Cl	0,2			0,2	
P	0,01			0,01	
Pb	0,01			0,01	
Zr	0,04			0,04	
Somatória		46,81 %	13,8 %	23 %	13,8 %
Pureza %		99,6	92,0		99,0
Base: 100g		47g	15g	23g	15g

SiO₂=67,2% Na₂O=19% CaO=13,8%

APÊNDICE - D:

Planilha 4: Cálculo de porcentagem em massa de óxidos dos elementos majoritários presentes nas matérias primas, para a composição R23S30F27N20

COMPOSIÇÃO EM ÓXIDOS	SÍLICA (%em massa)	FELDSPATO (% em massa)	RSG (% em massa)	Na ₂ CO ₃ (%em massa)
SiO ₂	99,6	71,3	3,9	
Cr ₂ O ₃			18,5	
Na ₂ O	< 0,1	3,0		58,5
CaO	< 0,1	0,5	17,9	
K ₂ O	0,10	5,7	0,07	
Al ₂ O ₃	0,30	11,60	0,20	
MgO			7,1	
ZnO			15,4	
MnO	< 0,1	< 0,1	1,2	
Fe ₂ O ₃	< 0,1	0,6	6,3	
S			6,9	
F			1,7	
Cl			0,86	
P			0,03	
Pb			0,02	
Zr			0,15	

ÓXIDOS	% em massa	29,9 %	24,8 %	23 %	19,8 %
SiO ₂	48,5	29,9	17,7	0,9	
Cr ₂ O ₃	4,26			4,26	
Na ₂ O	12,32		0,74		11,58
CaO	4,24		0,12	4,12	
K ₂ O	1,45	0,03	1,4	0,02	
Al ₂ O ₃	3,09	0,14	2,9	0,05	
MgO	1,6			1,6	
ZnO	3,5			3,5	
MnO	0,28			0,28	
Fe ₂ O ₃	1,6		0,2	1,5	
S	1,6			1,6	
F	0,4			0,4	
Cl	0,2			0,2	
P	0,01			0,01	
Pb	0,01			0,01	
Zr	0,04			0,04	
Somatória		29,9 %	24,8 %	23 %	19,8 %
Pureza %		99,6	92,0		99,0
Base: 100g		30g	27g	23g	20g

SiO₂=61,2% Na₂O=22% CaO=16,8%

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVEZ, F. O que está sendo feito com os resíduos industriais? *Rev. Saneamento Ambiental*, v.54, p.17-24, 1999.
2. BARBIERI, L; BONAMARTINI, A. C. & LANCELLOTTI, I. Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glasses-ceramics from municipal and industrial wastes, *Journal of the European Ceramic Society* v.20, p.2477-2483, 2000.
3. BOYD, D.C; DANIELSON.P.S. & THOMPSON, D.A. Glass, *Enciclopedia of Chemical Technology*. 14a. ed,v.12, p. 555-627, Kirk and Othmer, 1994.
4. CORRADI, A & LANCELLOTTI, I; Glass matrix composites from solid waste materials, *Journal of the European Ceramic Society*, v.21, p. 453-460, 2001.
5. CURSO SENAI / ECOLIFE, Controle Ambiental -Tratamento e Recuperação de Despejos Industriais, 1995.
6. DALTON, J.A; BOULT, K. A; CHAMBERLEIN; H.E. & MARPLES, J. A. C; The influence of metal oxides on the leach rate and crystallization behavior of the glasses". *Proceedings of the International Seminar on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification*; R.Oboj & E.Merz; p.515 - 532, 1981.
7. DAWSON, J.B; WILBURN, F.W; The use of Differential Thermal Analysis in the Study of the Thermal Properties of Glass, *Pilkington Bros. Ltd.*, s.d.
8. DUBRUL, L; *Le Verre*, Edit. *Federation des Industries du Verre*, Paris,sd.
9. FERRARIS, M; SALVO, M; SMEACETTO, F; AUGIER, L; BARBIERI, L. CORRADI, A & LANCELLOTTI, I; Glass matrix composites from solid waste materials, *Journal of the European Ceramic Society*, v.21, p. 453-460, 2001.
10. FURTADO, L.M.L; Preparação, caracterização e propriedades do sistema vítreo $Nb_2O_5-SiO_2-B_2O_3-MgO$, *Tese de doutorado*, USP / IQ, 1995.
11. HOWART, J.T; MASKELL, W; TURNER, W.E.S.; The rate of reaction between silica and sodium carbonate at different temperatures and the process of vitrification. *J.Soc.Glass.Technol.* v.17, p.25-49, 1933.
12. LIMA PEREIRA, R; Alternativas da indústrias para tratar seus resíduos, *Rev. Saneamento Ambiental* v.40, p.20-27, 1998.
13. MAHAN, BRUCE H; Química, um curso universitário, *Ed. E. Blucher*, 2a. ed, 1975.

14. MASKILL, W; WHITTING, G.H; TURNER, W.E.S. The reaction between calcium carbonate and silica. *J. Soc. Glass. Technol*, v.16, p.94 -110, 1932.
15. MOREY, G.W; BOWEN, N.L; The Ternary System Sodium Metasilicate–Calcium Metasilicate–Silica, *J. Soc. Glass Technol*. v.9, p. 226 -264, 1925.
16. NAVARRO, J.M.F; El Vidrio, Consejo Superior de Invest.Científicas / *Fundacion Centro Nacional del Vidrio*; Taravilla; Madris; 667pg, Espanha, 1991.
17. NOGUEIRA, C. & ALVES, F; Resíduos sólidos industriais – Qual é a melhor solução?, *Rev. Saneamento Ambiental*, v. 40, p.10 - 21, 1998.
18. OLDFIELD, L.F; The Differential Thermal Analysis of Simple Glass Batch Reactions. *Sympos. Sur la Fusion du Verre*, Bruxelles, 1958, p. 383 - 413, *Ed. Union Scient. Cont. du verre*, Charleroi, 1958.
19. PADILHA, A.F; *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*, Hemus Edít.Ltda,1997.
20. PAUL, A; *Chemistry of Glasses*, *Chapman and all*. Londres,Inglaterra, 1982.
21. REIS, SIGNO T; Estudo dos Mecanismos de Sinterização e Corrosão de Vidros à base de Fosfatos de Fe e Pb, *Tese de Doutorado*, IPEN / CNEN – SP, 1998.
22. ROCCA, ALFREDO C.C; IACAVONE, A. M. B; BARROTLI, A.J; *Resíduos Sólidos Industriais*, 2a.ed, p.13 -25 , 95-96; CETESB, 1993.
23. RODRIGUES, P; SUTO, A.J; LOPES, C & NETO, A.T; *Manual de Procedimentos ABCP*, 1989.
24. ROUSE,C.G; *Curso de tecnologia de fabricação de vidro*, EPUSP, *Anotações de aula*, 2000.
25. SOUZA SANTOS, PÉRSIO DE, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Volumes I,II e III, 2a.ed, *Ed E. Blüchner*, 1989.
26. WILBURN, F.W; THOMASSON, C.V. The applications of DTA and DTG to the study of reactions between glass making materials, part 1, The sodium-carbonate-silica system; *J. Soc. Glass. Technol* v.4, p.158 -175, 1958.
27. WILBURN, F.W; THOMASSON, C.V. The applications of DTA and DTG to the study of reactions between glass making materials, part 2, The sodium-carbonate-silica system with minor batch additions; *Phys.Chem. Glasses* v.1, p.52 - 69, 1960.
28. WILBURN, F.W; THOMASSON, C.V. The applications of DTA and DTG to the study of reactions between glass making materials, part 3, The sodium-carbonate-silica system; *Phys.Chem.Glasses* v.2, p.126-131, 1961.

29. WILBURN, F.W; METCALFE, S.A; WARBURTON, R.S; Differential Thermal Analysis, Differential Thermogravimetric Analysis and High Temperature Microscopy of Reactions between the major components of a sheet glass batch. *Glass Technol.* v.6, p.107-114, 1965.
30. YAMAMOTO, A; Detection of Characteristic Points of Commercial Glasses by DTA. *Proceedings of 1st International Conference on Thermal Analysis, Aberdeen,* v.9, p.6 - 9, 1965.