



# **PRODUÇÃO DE VIDROS SILICATOS A PARTIR DA CINZA DA CASCA DE ARROZ**

**MARIANA SILVA DE ARAUJO**

**São Paulo, dezembro de 2013.**

**MARIANA SILVA DE ARAUJO**

**PRODUÇÃO DE VIDROS SILICATOS A PARTIR DA CINZA  
DA CASCA DE ARROZ**

Monografia apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Tecnólogo em Materiais pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo.

**Orientadora:**

**Profª. Drª. Vanessa Duarte Del Cacho**

**São Paulo, dezembro de 2013.**

*À minha família e amigos, pelo apoio e amor incondicional mesmo em situações caóticas. Obrigada por me mostrarem que com amor e fé tudo é possível.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Profa. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho pela orientação, amizade e inspiração.

Aos ensinadores Davinson Mariano e Newton Saito, pelo incansável apoio e dedicação.

Aos colaboradores do LPCM da FATEC-SP, Silvano, Augusto e Thiago pelo auxílio na caracterização e processamento das amostras.

Aos colaboradores do LAP da FATEC-SP pela confecção do molde.

Ao IPEN pela realização do ensaio de composição química por fluorescência de raios-X e análise granulométrica por difração a laser.

Ao LSI da EPUSP pela realização das imagens de Microscopia eletrônica de varredura.

Ao CNPQ, pela bolsa de Iniciação Científica.

Aos meus pais, por todo suporte, devoção e confiança.

Aos meus avôs Antonio e Simão, e avó Maria, pela sabedoria e preocupação.

Ao meu irmão Marcos, pelo apoio e cumplicidade.

À minha tia e querida madrinha Selma, por tudo.

Aos amigos Caio, Caroline, Juliana, Yasmin, Jeferson, Amanda, Giovana, Daniella, sem os quais boa parte desta caminhada não seria possível.

E à todos aqueles que de alguma forma fizeram parte para que este sonho fosse concretizado.

*Algumas vezes o esperado simplesmente perde importância comparado ao inesperado.*

**- Meredith Grey**

## PRODUÇÃO DE VIDROS SILICATOS A PARTIR DA CINZA DA CASCA DE ARROZ

### RESUMO

*O presente trabalho tem como objetivo estudar o aproveitamento das cinzas provenientes da queima da casca de arroz (CCA), rejeito largamente encontrado no país. A CCA apresenta alto teor de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e vem sendo pouco explorada do ponto de vista da produção de vidros. Neste trabalho, foram desenvolvidos vidros a base de sílica, a partir da CCA, visando incrementar possíveis aplicações para esse resíduo, promovendo a substituição, ao menos parcial, do uso de matérias-primas por um subproduto industrial. Além disso, minimizar impactos ambientais, tanto em relação ao descarte do resíduo, bem como a extração de areia para fabricação de vidros. Para a fabricação das amostras foram utilizados, além do resíduo (CCA), fundentes e estabilizantes. Os resultados apresentados demonstram que a CCA é compatível quimicamente com o principal formador do vidro, a sílica, e pode ser substituída por este resíduo. A alta viscosidade do vidro é justificada pela incorporação da alumina do cadinho, comprovada através da técnica de fluorescência de raios X e pela excessiva perda de boro durante o processo de fusão evidenciada nas análises térmicas durante as reações de decomposição do vidro. A utilização da CCA previamente calcinada, diminuiu o tempo de fusão do vidro. A composição que obteve o melhor resultado foi de  $18\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $62\text{CCA}$ - $20\text{B}_2\text{O}_3$  (em % massa), pois apresentou menor temperatura de fusão e menor viscosidade.*

Palavras-chave: vidros; borossilicato, material amorfo, cinza da casca de arroz; CCA.

## Sumário

1. Introdução e Justificativas.....	12
2. Revisão Bibliográfica .....	14
2.1 Casca de Arroz.....	14
2.2 Cinza da casca de arroz (CCA) .....	14
2.3 Vidros .....	17
2.3.1 Vidros Silicatos .....	22
2.4 Influência da viscosidade na formação de vidros silicatos .....	25
3. Metodologia.....	27
3.1 Fabricação do Molde.....	27
3.2 Formulação dos vidros .....	27
3.3 Produção dos vidros.....	30
3.4 Técnicas de Caracterização dos Materiais .....	35
3.4.1 Perda ao fogo da CCA.....	35
3.4.2 Peneiramento.....	35
3.4.3 Difração de Raios X.....	35
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	37
3.4.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX) .....	37
3.4.6 Difração a Laser .....	38
3.4.7 Análise Térmica Diferencial (DSC) e Termogravimetria (ATG).....	39
4. Resultados e Discussões.....	42
4.1 Preparação das Matérias-Primas .....	42
4.2 Caracterização das Matérias-Primas.....	42
4.2.1 Difração de Raios X.....	42
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
4.2.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX) .....	50
4.2.4 Difração a Laser .....	52
4.2.5 Análise Térmica Diferencial (DSC) e Termogravimetria (ATG) .....	54

4.2.5.1	CCA .....	54
4.2.5.2	Carbonato de sódio .....	57
4.2.5.3	Ácido Bórico .....	59
4.3	Caracterização dos Vidros.....	61
4.3.1	Difração de Raios X.....	61
4.3.1.1	Vidro Borossilicato com CCA - 6 horas de fusão .....	61
4.3.1.2	Vidro Borossilicato com CCA - Calcinada .....	62
4.3.2	Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX) .....	62
4.3.3	DSC e ATG .....	63
4.3.3.1	Vidros de Borossilicato com CCA .....	63
5.	Conclusão .....	69
6.	Trabalhos Futuros .....	70

## Lista de Figuras

Figura 1. Depósito de CCA a céu aberto [14].....	15
Figura 2. Depósito a céu aberto (Estrada Vicinal) [15].....	16
Figura 3. Fluxograma das principais aplicações da CCA [16].....	17
Figura 4. Representação bidimensional do arranjo simétrico de um cristal (à esquerda) e de uma rede de vidro, caracterizada pela ausência de periodicidade (à direita)[18].....	18
Figura 5. Mudança de volume durante o resfriamento de um líquido (adaptado [22]).....	19
Figura 6. Curvas características da viscosidade em função da temperatura para os vidros comerciais [29]. ....	26
Figura 7. Molde em aço inox fabricado. ....	27
Figura 8. Vidro produzido a partir de reagentes comerciais. ....	28
Figura 9. Vidro produzido com sílica da CCA (esquerda) e com sílica metalúrgica (direita). ....	29
Figura 10. Sequência para a produção de vidro de borossilicato utilizando cadinho sem tampa.....	30
Figura 11. Vidro de borossilicato produzido a partir da CCA após 6 horas de fusão. ....	31
Figura 12. CCA após calcinação. ....	32
Figura 13. Imagem da CCA na forma bruta (esquerda) e após calcinação (direita).....	32
Figura. 14. Vidro de borossilicato produzido a partir da CCA calcinada após 2 horas de fusão. ....	33
Figura 15. Sequência para a produção de vidro de borossilicato utilizando cadinho com tampa.....	33
Figura 16. Vidro de borossilicato produzido a partir da CCA utilizando cadinho com tampa. ....	34
Figura 17. Desenho esquemático da Difração de Raios-X [32]. ....	36
Figura 18. Espalhamento da luz por partículas pequenas e grandes [33]. ....	39
Figura 19. Curvas de aquecimento da análise térmica diferencial [34]. ....	40
Figura 20. Curva DSC de um vidro [35].....	41
Figura 21. Difratograma da sílica metalúrgica.....	43
Figura 22. Difratograma da CCA. ....	44
Figura 23. Difratograma do calcário. ....	45
Figura 24. Difratograma do carbonato de sódio. ....	46
Figuras 25.1 e 25.2. Micrografias da CCA antes da calcinação e sua morfologia. ....	47
Figuras 26.1 e 26.2. Micrografias da CCA antes da calcinação e análise de tamanhos de partículas. ....	47
Figuras 27.1 e 27.2. Micrografias da CCA após calcinação a 1600°C. ....	48
Figuras 28.1 e 28.2. Micrografias da CCA após calcinação a 1600°C e análise tamanhos de partículas. ....	49

Figuras 29.1 e 29.2. Micrografias da sílica metalúrgica.....	49
Figura 30. Distribuição de tamanhos de partículas da CCA antes da perda ao fogo. ....	52
Figura 31. Distribuição de tamanhos de partículas da sílica metalúrgica. ....	53
Figura 32. Distribuição de tamanhos de partículas do calcário. ....	53
Figura 33. Curva DSC/ATG da CCA bruta. ....	55
Figura 34. Curva DSC/ATG da CCA após perda ao fogo.....	56
Figura 35. Curva DSC/ATG do carbonato de sódio.....	58
Figura 36. Curva DSC/ATG do ácido bórico. ....	60
Figura 37. Difratoograma do vidro de borossilicato com CCA (6 horas de fusão). ....	61
Figura 38. Difratoograma do vidro de borossilicato com CCA calcinada. ....	62
Figura 39. Curva DSC/ATG do vidro de borossilicato com CCA e 2h de fusão. ....	65
Figura 40. Curva DSC/ATG do vidro de borossilicato com CCA após 6 horas de fusão.....	67
Figura 41. Curva de DSC/ATG do vidro de borossilicato com a CCA calcinada. ....	68

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Comparativo da produção de arroz no Brasil [10]. .....	14
<b>Tabela 2.</b> Óxidos e suas cores características no vidro [26]. .....	22
<b>Tabela 3.</b> Composições de vidros Soda-Cal comuns comerciais [27]. .....	23
<b>Tabela 4.</b> Propriedades físicas dos vidros borossilicáticos [28]. .....	24
<b>Tabela 5.</b> Composição química da CAA (%massa) onde PF indica perda ao fogo. ....	51
<b>Tabela 6.</b> Composição química da sílica metalúrgica. ....	51
<b>Tabela 7.</b> Composição química da sílica fornecida pela Mineradora Industrial Jundu. ....	51
<b>Tabela 8.</b> Composição química dos vidros de borossilicato (% em massa). ....	62

## 1. Introdução e Justificativas

A reciclagem de resíduos sólidos industriais desempenha um importante papel na economia de matérias-primas brutas e na diminuição da poluição ambiental causada pelas indústrias. A principal justificativa na utilização destes resíduos é minimizar problemas ambientais e econômicos causados pela dificuldade das indústrias, no armazenamento ou disposição desses rejeitos. Como a indústria cerâmica utiliza grande quantidade de matérias-primas naturais, a incorporação desses materiais em bases argilosas ou vítreas será benéfica, pois diminuirá o consumo de matérias-primas, os custos, e os danos ao meio ambiente.

As propriedades de certos resíduos permitem a aplicação destes como novos materiais para diversos segmentos cerâmicos, em substituição parcial ou total da matéria-prima utilizada no material convencional. Desta forma, mostra-se bastante atrativo o desenvolvimento de materiais alternativos, de desempenho similar aos tradicionais, com custo possivelmente inferior e com a vantagem de dar uma destinação aos resíduos. No entanto, para que estes possuam propriedades competitivas com os materiais tradicionais, torna-se necessário o desenvolvimento de novos métodos de produção e sua caracterização.

Uma alternativa que vem se apresentando como mais comum para o reaproveitamento de resíduos sólidos é a geração de energia a partir da utilização desses resíduos em caldeiras de biomassa. Há alguns anos, quase todo esse material acabava sendo descartado de maneira inadequada, prejudicial. Hoje no Brasil, dentre as fontes renováveis de energia, a biomassa é responsável por aproximadamente 8% da energia elétrica, havendo nove usinas de biomassa operando apenas com casca de arroz [1].

No entanto, assim como em qualquer processo, este também gera resíduo. Por este motivo há tanto questionamento na chamada 'sustentabilidade', e com isso ocorrem problemas sobre o que fazer com as cinzas geradas através na queima.

Acredita-se que uma vez que haja tal tecnologia para a conversão em energia, deve-se apostar nisso, já que a matéria-prima é abundante na região e todo gás carbônico produzido na queima volta para o ciclo de carbono da biosfera terrestre. E em casos onde há a geração desta cinza, devem-se encontrar meios para torná-la viável de alguma forma para fins comerciais, fechando assim o ciclo da industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura.

Recentemente, têm sido desenvolvidos alguns trabalhos referente à reutilização de diferentes tipos de resíduos sólidos através de produção de vidros, pois além de poder eliminar compostos orgânicos que venham a ser perigosos, e muitas vezes metais pesados, obtém-se reduções consideráveis de volume (entre 40 e 90%)[2]. Na tentativa de melhorar as características dos materiais vítreos e na busca de soluções para a diminuição de seu custo, a introdução de matérias-primas alternativas constitui um importante segmento de pesquisas tecnológicas. Além disso, pode minimizar impactos ambientais, tanto em relação ao descarte do resíduo, bem como a extração de areia para fabricação de vidros.

Ressalta-se que apesar de haver alguns trabalhos reportados na literatura por uma vasta gama de resíduos sólidos industriais incorporados com sucesso em massas vítreas [2-4] não há divulgação na literatura referente à produção de vidros de silicatos contendo  $B_2O_3$  a partir do aproveitamento das cinzas provenientes da queima da casca de arroz (CCA). O presente trabalho propõe uma pesquisa tecnológica pioneira no desenvolvimento de vidros a base de sílica contendo  $B_2O_3$  com a incorporação da CCA. Prova desse ineditismo é que a literatura nacional apresenta apenas a fabricação de vitrocerâmicas à base de silicato de lítio utilizando casca de arroz [5]. Já a literatura internacional reportou apenas vidros de borato de bário e CCA [6] e vidros de borato de sódio com CCA [7] o que também motivou o estudo em questão.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Casca de Arroz

A casca representa o maior volume entre os subprodutos do beneficiamento do arroz, chegando, em média a 22% [8]. Sua utilização é bastante variada, porém como já mencionado anteriormente, seu principal uso é a geração de energia, por ser praticável do ponto de vista tecnológico, viável do ponto de vista econômico e ético do ponto de vista ambiental.

Propiciando temperaturas de até 1000°C [8], é usada na alimentação de fornalhas de secadores e das autoclaves da própria indústria arrozeira.

A produção de casca de arroz no mundo chega a mais de 80 milhões por ano. Isto representa, por exemplo, na Índia, a produção de 22 milhões de toneladas anuais, gerando  $200 \times 10^9$  MJ de energia [9]. Somente na região centro-sul do Brasil a produção de arroz referente à safra 2012/2013, foi de 10.550,2 mil toneladas [10].

A Tabela 1 mostra, conforme a CONAB (2013), um comparativo da produção do arroz nas diferentes regiões do Brasil para as safras 2011/12 e 2012/13.

**Tabela 1.** Comparativo da produção de arroz no Brasil [10].

Região	Produção (em mil toneladas)		VAR. %
	Safra 11/12	Safra 12/13	
<b>Norte</b>	947,3	965,8	2,0
<b>Nordeste</b>	769,0	1.041,0	35,4
<b>Centro-oeste</b>	744,0	660,0	(11,3)
<b>Sudeste</b>	154,6	135,1	(12,6)
<b>Sul</b>	8.984,1	9.260,1	3,1
<b>Norte-Nordeste</b>	1.716,3	2.006,8	16,9
<b>Centro-Sul</b>	9.883,2	10.055,2	1,7

### 2.2 Cinza da casca de arroz (CCA)

Se toda a casca de arroz disponível no país fosse queimada para geração de energia, a produção de cinza seria de aproximadamente 434 mil toneladas ao ano, uma vez que representa cerca de 20% do peso da casca [11].

Como a CCA possui um alto teor de sílica (aproximadamente 92%) e carbono residual da queima [12], não pode ser descartada no meio ambiente, uma vez que causa contaminação do solo.

Segundo a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) [13], apesar da CCA não ser um resíduo perigoso, necessita de um tratamento adequado para que não resulte em impactos ambientais negativos ao meio ambiente. Sendo assim, o descarte a céu aberto é inadequado, caso mantida nesses terrenos ou utilizada como adubo em lavouras, emite grandes quantidades de gás metano.

Abaixo estão imagens com exemplos de descartes inadequados da CCA no Brasil.



**Figura 1.** Depósito de CCA a céu aberto [14].



**Figura 2.** Depósito a céu aberto (Estrada Vicinal) [15].

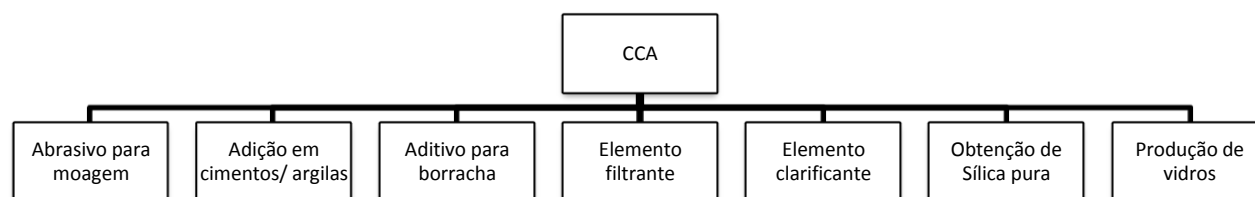
No entanto, essas mesmas propriedades dão à cinza a característica de um resíduo altamente valorizado, dependendo apenas da sua granulometria e pureza. Estudos vêm apresentando bons desempenhos da CCA em vários ramos industriais, tais como construção civil, cerâmica, eletrônica, indústria química, entre outros.

Desde a década de 20, vem sendo desenvolvidas pesquisas de âmbito científico empregando CCA principalmente na fabricação de concretos, devido ao fato se tornar facilmente pozolana, um produto silicoso ou sílico-aluminoso que a partir de reações gera o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal base para o processamento dos cimentos Portland. A CCA é classificada, junto com a sílica ativa, como pozolanas altamente reativas, que consistem essencialmente de sílica pura na forma não-cristalina [16].

Inobstante tantas pesquisas, o alto teor de sílica contido na CCA vem sendo pouco explorado do ponto de vista da incorporação em vidros.

Não só a CCA, como a maioria das cinzas e escórias dos resíduos sólidos, apresentam sílica ( $\text{SiO}_2$ ), óxido formador de rede vítrea, como composto majoritário e incluem também teores de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e outros óxidos minoritários, podendo ainda conter reduzidas quantidades de metais e ligas [17].

O Fluxograma abaixo mostra as principais aplicações da CCA nos diversos ramos industriais.



**Figura 3.** Fluxograma das principais aplicações da CCA [16].

### 2.3 Vidros

Os primeiros vidros utilizados pelo homem foram na verdade encontrados na natureza e não fabricados. Esses vidros chamados de naturais podem ser formados através de situações críticas, por exemplo, erupções vulcânicas, onde há a fusão de rochas seguida de uma solidificação extremamente rápida. Tais rochas possuem uma variedade de componentes, incluindo óxidos de metais de transição, entretanto a sílica é o seu maior constituinte.

Sua utilização data de 8000 a.C., quando começou a ser produzido pelos fenícios, porém mesmo se tratando de um material muito antigo, conceitos sobre sua fabricação são incertos. Até os últimos 300 anos, não havia um entendimento sobre sua formação, onde eram apenas seguidas 'receitas' para a fabricação. A técnica mais utilizada era o sopro, onde através de um tubo de ferro o vidreiro conseguia introduzi-lo no forno, retirar uma parte da massa fundida e soprar pela extremidade oposta, criando assim peças ocas. Tal técnica é utilizada até os dias atuais, porém novos métodos foram desenvolvidos proporcionando processos mais tecnológicos, e que em certas situações não há a necessidade de altas temperaturas, por exemplo o sol-gel, onde não há fusão, sendo um processo totalmente químico [18].

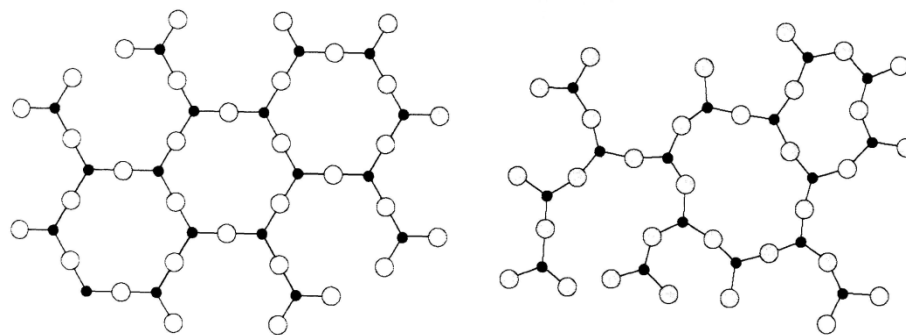
Outros processos como o de deposição química de vapor, conhecido como CVD, vêm sendo aprimorados nas últimas décadas e conquistando seu espaço no âmbito de cerâmica avançada [18].

Como já mencionado, seu entendimento se deu recentemente, levando em consideração seu tempo de existência, e sua própria definição é ainda discutida.

Várias foram as tentativas de definições para este material, principalmente após o século XIX. Inicialmente o vidro era definido através de conceitos baseados em viscosidade, de maneira que surgiu a definição de que “vidro é um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização”[19].

Muitas destas definições foram consideradas vagas e em 1932, Zachariasen, através do renomado artigo ‘The Atomic Arrangement in Glass’, traduzido como ‘O Arranjo Atômico em Vidros’, afirmou que na verdade não havia conhecimento concreto sobre o arranjo atômico dos vidros e firmou seu trabalho propondo que tal arranjo seria composto por “uma rede tridimensional estendida a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade”[20].

Assim como pode ser observado na figura 4, essa ausência de periodicidade seria em si a diferença entre um material cristalino e o vidro.



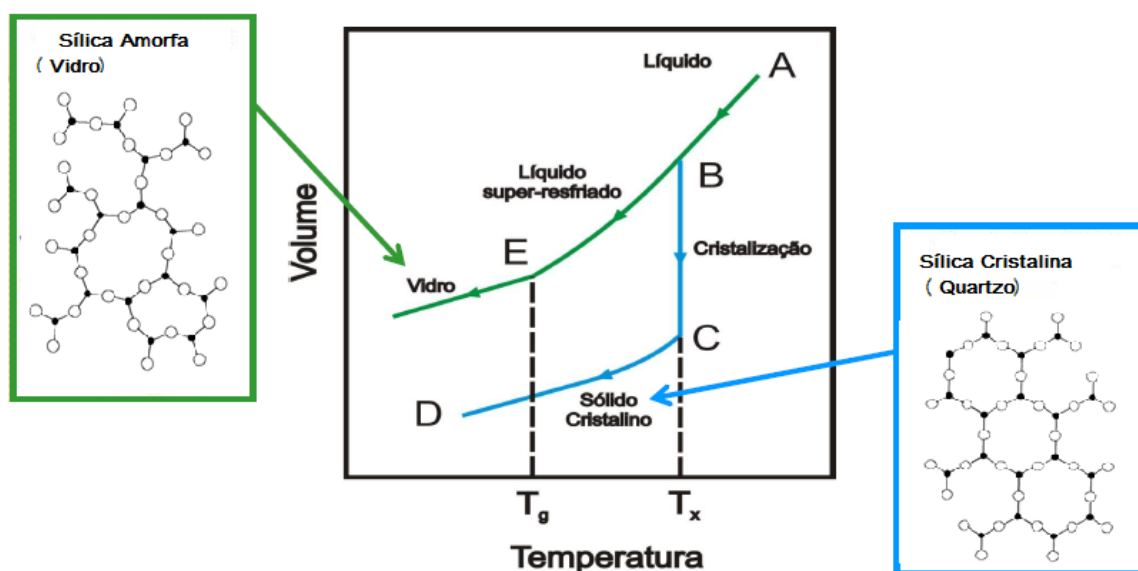
**Figura 4.** Representação bidimensional do arranjo simétrico de um cristal (à esquerda) e de uma rede de vidro, caracterizada pela ausência de periodicidade ( à direita)[18].

Desta forma ficou definido que “vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”. [19]

Com o desenvolvimento de novas técnicas foram necessárias atualizações desta definição, uma vez que os reagentes e produtos, utilizados e obtidos, fogem cada vez mais do clássico.

Gupta em seu artigo ‘Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids’ diz que há uma diferença entre material não-cristalino e sólido amorfo e que não devem ser encarados como sinônimos [21]. Assim por questões de termodinâmica, sua definição seria que ‘um vidro é um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea’ e, assim como Zachariasen, pode ser obtido “a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação” [20-21].

A formação de vidros tradicionais se dá através de fusão seguida de um resfriamento rápido, onde há uma variação considerável do volume. A figura 5 mostra tal variação em relação à temperatura, seus estados físicos e a diferença entre cristal e o vidro .



**Figura 5.** Mudança de volume durante o resfriamento de um líquido (adaptado [22]).

A figura 5 é um diagrama da variação da temperatura em relação ao volume, para a formação de vidros, cristais e líquidos. Onde  $T_x$  é a temperatura de fusão cristalina e  $T_g$ , a temperatura de transição vítrea.

Para ocorrer a cristalização é preciso um certo tempo para que os átomos se organizem e formem uma rede tridimensional periódica. O resfriamento rápido do vidro serve justamente para que não haja tempo suficiente para tal organização, passando assim pelo estado metaestável, região de equilíbrio termodinâmico onde pode ocorrer a cristalização, fazendo com que os átomos percam energia cinética antes de se ordenarem.

Não ocorrendo a cristalização, o líquido continuará em seu estado metaestável até atingir a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

A temperatura de transição vítrea é uma temperatura característica para vidros que representa o limite entre o estado vítreo e o viscoelástico. Apenas em temperaturas menores que a  $T_g$  é possível obter vidros. A determinação da  $T_g$  é importante para o tratamento térmico dos materiais uma vez que deve-se evitar valores próximos a ela para que não ocorra a cristalização.

O fato dos vidros não possuírem ordem de médio e longo alcance não significa que sua estrutura não seja bem definida.

Goldschmidt acreditava em sua teoria que a estrutura tetraédrica era essencial para a formação de vidros, já que naquela época eles eram feitos em sua maioria com sílica (composto tetraédrico). Assim, vidros com a fórmula geral  $R_nO_m$  formam-se mais facilmente quando a razão entre os raios do cátion e do oxigênio correspondem à um número de coordenação igual a 4 [23].

Com isso, Zachariasen tentou ampliar este conceito e explicar porque alguns números de coordenação favoreciam a formação de vidros [20]. De maneira que suas conclusões foram:

- Nenhum átomo de oxigênio deveria estar ligado a mais do que dois cátions da rede;
- O número de átomos de oxigênio que circundam o cátion seja pequeno;
- As estruturas poliédricas formadas por estes átomos devem compartilhar somente os vértices e nunca as arestas ou faces;
- Cada poliedro deve compartilhar, pelo menos, três vértices com outros poliedros.

Por último, Stanworth escreveu sobre vidros mistos (que possuem mais de um óxido) baseando-se na eletronegatividade dos cátions ligantes [24]. Assim os óxidos foram classificados em três tipos de acordo com o caráter da sua ligação.

Tais óxidos são:

- Formadores de Rede: Cátions que possuem ligação com caráter 50% covalente e 50% iônica com o oxigênio.
- Modificadores de Rede: Cátions com baixa eletronegatividade, apresentando ligações com caráter fortemente covalente.
- Intermediários: Cátions que não possuem por si só características formadoras de vidros, mas que ao serem misturados à formadores típicos, podem fazer a substituição na rede.

Com esses conceitos bem definidos, havia entretanto, outras características peculiares relacionadas aos vidros, como por exemplo sua coloração. Desde as primeiras fabricações notaram-se diferenças quanto a essa característica. Essa variação ocorria devido às matérias-primas utilizadas, que diferem em sua composição conforme a região. Mais especificamente, estavam diretamente relacionadas com os óxidos presentes em tais matérias-primas.

Principalmente os óxidos que possuem em sua fórmula metais de transição, possuem cores características que manifestam-se após a fusão.

Além da importância estética, a cor dos vidros podem proporcionar a filtração de certos comprimentos de onda que possam afetar de alguma maneira o produto armazenado. Segundo a Abividro, um vidro pode permitir a passagem de luz visível sem que radiação infravermelha penetre, evitando aquecimentos ou até mesmo perdas de produtos [25].

A tabela abaixo mostra algumas cores que podem ser obtidas na fabricação de vidros e o óxido responsável por tal coloração.

**Tabela 2.** Óxidos e suas cores características no vidro [26].

<b>Compostos</b>	<b>Cor</b>
Óxido de ferro	Verde, marrom
Óxido de manganês	Âmbar escuro, ametista, incolor
Óxido de cobalto	Azul escuro
Cloreto de ouro	Vermelho rubi
Compostos de selênio	Tons vermelhos
Óxidos de carbono	Âmbar, marrom
Mistura de manganês cobalto e ferro	Negro
Óxidos de antimônio	Branco
Óxidos de urânio	Verde amarelado (brilha no escuro)
Compostos de enxofre	Âmbar, marrom
Compostos de cobre	Azul claro, vermelho
Compostos de estanho	Branco
Chumbo com antimônio	Amarelo

### **2.3.1 Vidros Silicatos**

Com uma ampla variação de tipos e composições para a produção de vidros, estes foram agrupados em famílias, de forma que a mais conhecida é a dos silicatos devido à sua vasta comercialização e processamento simples, além de possuírem grande estabilidade química e alta transparência.

Os vidros silicatos são ainda separados em quatro grupos principais chamados de soda-cal, borossilicatos, aluminossilicatos e silicato com chumbo.

Os vidros soda-cal são de longe os mais baratos e utilizados dentre os vidros comercializados. Produtos como, vidros de janela, lâmpadas incandescentes e fluorescentes são produzidos a partir de tal composição, ajustadas conforme as aplicações específicas.

Sua considerável utilização deve-se à sua boa estabilidade química, alta resistividade elétrica e boa transmissão óptica na região do visível. Com o coeficiente de expansão térmica relativamente alto ( $\sim 100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ), com relação aos outros vidros do grupo, apresenta baixa resistência ao choque térmico [19,27].

Enquanto o vidro formado apenas por sílica possui propriedades desejáveis como baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência ao choque térmico (estabilidade dimensional) e alta resistência química, o seu alto ponto de fusão ( $>1700^{\circ}\text{C}$ ) se torna um empecilho, aumentando o custo final do produto devido à utilização de fornos específicos (altas temperaturas) e maior custo de energia. O desenvolvimento do vidro soda-cal representa o benefício das propriedades da sílica pura juntamente com um menor custo de produção que a grande demanda exige [19,27].

A adição de carbonato de sódio influencia diretamente na temperatura de fusão, diminuindo-a significativamente. Porém seu uso em excesso causa uma desestabilização da estrutura do vidro, podendo afetar entre outros fatores, sua durabilidade química. Substituindo-o em parte por carbonato de cálcio, obtêm-se propriedades aceitáveis para aplicações de consumo além de proporcionar uma temperatura de fusão em torno de  $1500^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente 25% menor do que a de vidros de sílica pura [19,27].

A Tabela 3 mostra as composições de vidros soda-cal comerciais mais utilizadas.

**Tabela 3.** Composições de vidros Soda-Cal comuns comerciais [27].

Componentes (% em massa)	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
<b>Janelas</b>	73	14	-	4	9	0.1	0.1	-
<b>Recipientes</b>	74	13	0.3	0.2	11	1.5	0.04	0.2
<b>Lâmpadas Inscandescentes</b>	72	16	1	4	3	2	-	-

Outros efeitos resultantes destas adições estão relacionados às ligações interrompidas devido à diferença de valência dos compostos. A presença de sódio e cálcio na sílica faz com que ocorra um número alto de vacâncias de oxigênio, ou falhas na conectividade da rede. Essas vacâncias causam uma redução significativa na viscosidade e temperatura de transição vítrea do vidro, quando comparado ao de sílica fundida, podendo variar de  $550$  a  $580^{\circ}\text{C}$ . O coeficiente de expansão térmica, que também está relacionado à quantidade de vacâncias, aumenta conforme o número dessas falhas tornando-o um vidro mais

suscetível à fratura por choque térmico. A combinação de uma baixa temperatura de transição vítrea e um baixo coeficiente de expansão térmica proporciona um material com uma boa performance térmica.

Outra mudança notável nas propriedades em relação aos vidros de sílica fundida é a condutividade elétrica. Na maioria dos vidros a condutividade é resultado da difusão de íons monovalentes sobre a influência de um campo elétrico aplicado, uma vez que a sílica possui apenas níveis de impureza de íons monovalentes, sua resistividade elétrica é muito alta. Porém com a adição de sódio ao vidro essa resistividade diminui.

Do mesmo modo, os vidros borossilicáticos são produzidos em diferentes composições e são geralmente escolhidos por possuir boa resistência ao choque térmico, durabilidade química e maior resistividade elétrica do que os vidros soda-cal. A melhora na resistência ao choque térmico deve-se a um menor coeficiente de expansão térmica. E quanto as outras duas, a ausência de íons monovalentes móveis.

A composição mais conhecida é vendida pelo nome Pyrex®, possuindo 81% SiO<sub>2</sub>, 13% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4% Na<sub>2</sub>O e 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em massa. É bastante utilizado para fabricação de vidrarias de laboratório por ser resistente ao ataque químico, além de resistir tanto à altas como baixas temperaturas. Pode ser também utilizado no processo de armazenamento de resíduos nucleares, os quais são contidos através da vitrificação, isolando assim compostos prejudiciais como metais pesados [17].

**Tabela 4.** Propriedades físicas dos vidros borossilicáticos [28].

Propriedades	Valores
Coeficiente de expansão térmica	$32,5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Ponto de deformação	510°C
Ponto de recozimento	560°C
Ponto de amolecimento	821°C
Densidade	2,23 g/cm <sup>3</sup>
Módulo de Young	$6,4 \times 10^3 \text{ Kg/mm}^2$
Temperaturas limite	490°C (Serviço extremo)
	230°C (Serviço normal)
Choque térmico máximo	160°C

Já o óxido de alumínio, atua como óxido modificador, essencial para manter a estabilidade da rede, e é utilizado quando requer uma boa resistência mecânica além de refratariedade e estabilidade química. Por outro lado, quando presente em mais de 10% da composição, sua incorporação diminui o índice de dilatação e aumenta consideravelmente a viscosidade e a tensão superficial durante a fusão, fazendo com que a temperatura e o tempo de processamento sejam maiores. Assim, sua fabricação é mais complexa e por isso o aluminossilicato perde em popularidade para os vidros soda-cal e borossilicatos [19,27].

Por fim, temos ainda os silicatos com chumbo, popularmente conhecidos como "vidros ao chumbo", estes contêm em sua composição teores próximos a 20%. Não são resistentes ao choque térmico e geralmente são utilizados para a fabricação de peças artesanais devido ao brilho que o chumbo confere. Apesar de possuírem temperatura de processamento bem menor do que os outros vidros, é o que necessita de maiores cuidados durante a sua fabricação devido ao óxido de chumbo ser tóxico [19,27].

Por ser um metal de transição e possuir diferentes números de coordenação, o chumbo acaba desempenhando mais de uma função quando na rede cristalina. Além de ser um modificador de rede, tem influência direta sobre propriedades mecânicas e na própria coloração do vidro [19,27].

## **2.4 Influência da viscosidade na formação de vidros silicatos**

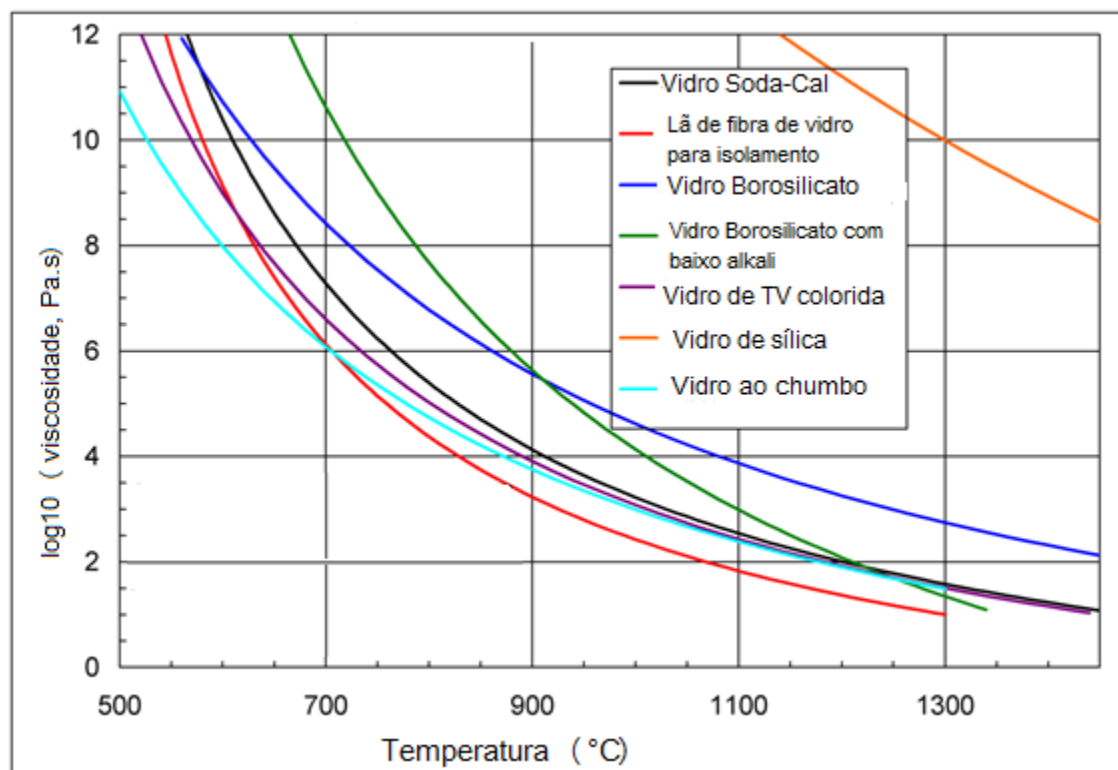
Dentre as inúmeras propriedades, a viscosidade é considerada de extrema importância, principalmente por proporcionar parâmetros de processo como condições de fusão e temperaturas de trabalho.

A viscosidade é uma propriedade caracterizada pela resistência ao escoamento que um fluido oferece quando é submetido a um esforço tangencial. No caso do vidro, durante o resfriamento há um aumento contínuo da viscosidade até chegar na  $T_g$ , onde ocorre a mudança de fase. Entretanto, os próprios compostos que formam o vidro apresentam alta viscosidade mesmo em temperaturas próximas a de fusão. Desta forma atuando, em temperatura próximas a  $T_g$ , como um "sólido elástico".

Além disso, está diretamente relacionada à composição escolhida. Como já comentado anteriormente, a utilização de óxidos fundentes (ex: dióxido de sódio) gera a "quebra" da conectividade da rede, gerando vacâncias de oxigênio que acabam reduzindo a viscosidade. Por outro lado, sabe-se que quanto maior o teor de sílica presente na

composição, maior a viscosidade e temperatura de fusão do processo, devido à quebra de ligações necessitarem de mais energia.

A Figura 6 nos mostra a diferença entre as temperatura necessárias para que haja condição de trabalho para a produção de vidros comerciais.



**Figura 6.** Curvas características da viscosidade em função da temperatura para os vidros comerciais [29].

É possível observar que, por exemplo, ao contrário dos vidros com 100% de sílica (curva laranja), os vidros soda-cal e borossilicatos (curvas preta e verde, respectivamente) possuem temperatura de trabalho bem menores, ou seja, necessitam de uma menor temperatura para a conformação do vidro.

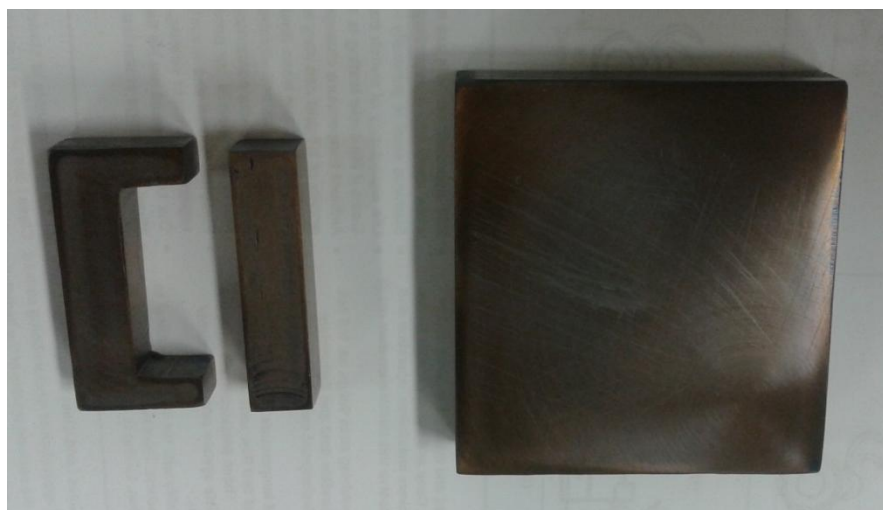
Quanto maior a viscosidade, maior o tempo necessário para a homogeneização do fundido, por conta da falta de mobilidade dos átomos. A mesma linha de pensamento é adotada para possíveis defeitos volumétricos como bolhas e estrias, que ocorrem quando a viscosidade é tão elevada que durante a fusão não permite a liberação dos gases gerados através das matérias-primas e a reação completa entre as mesmas.

### 3. Metodologia

#### 3.1 Fabricação do Molde

A fabricação do molde foi realizada utilizando a fresa disponível no Laboratório de Apoio à Pesquisa da FATEC-SP seguindo o desenho desenvolvido para o projeto, considerando um vidro final de 10x30 mm. Para a fabricação do molde foi utilizado aço inoxidável martensítico cedido pela empresa Texima S.A. Indústria de Máquinas.

A figura 7 apresenta o molde em aço inox confeccionado, com as dimensões previamente estabelecidas.



**Figura 7.** Molde em aço inox fabricado.

#### 3.2 Formulação dos vidros

A cinza de casca de arroz utilizada neste trabalho foi cedida pela empresa TECSOL que utiliza a casca do arroz como fonte de energia elétrica para suas instalações. A sílica utilizada para a produção de vidros similar aos comerciais foi doada pela mineradora Jundu.

Os fundentes utilizados foram o carbonato de sódio em pó da Sigma Aldrich com 99,9% de pureza e o ácido bórico do laboratório Synth.

O objetivo inicial do trabalho foi obter a vitrificação do resíduo sem a adição de fundentes e/ou estabilizadores. Porém, devido ao seu alto teor de sílica, seria necessária uma temperatura muito elevada para que se conseguisse fundir e fazê-lo escoar.

Para desenvolver vidros que pudessem ser comparáveis e viáveis comercialmente, optou-se então pela fabricação de vidros soda-cal, por apresentarem um menor custo de produção e grande demanda comercial.

Segundo a literatura, os vidros soda-cal apresentam no mínimo 70% em massa de sílica (71-74%), sendo o restante, carbonato de sódio (12-17%) e carbonato de cálcio (5-12%) [27].

Assim, foram também realizadas composições químicas para vidros de borossilicatos, os quais apresentam menor temperatura de fusão e menor viscosidade.

Para a produção dos vidros borossilicáticos foi escolhida a composição mais utilizada que corresponde a  $62\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}18\text{Na}_2\text{CO}_3$  (em % massa), onde obteve-se amostras com a substituição total da sílica pela CCA.

A figura 8 apresenta o vidro produzido para referência, sem a CCA, e portanto feito com a sílica da Mineradora Jundu. No entanto, a massa vítrea produzida não permitiu o escoamento devido à alta viscosidade.



**Figura 8.** Vidro produzido a partir de reagentes comerciais.

Considerando a composição química esperada da CCA, que atuaria como fonte de sílica, inicialmente foram preparadas diferentes composições de vidros soda-cal. Foi adicionado carbonato de sódio em diferentes quantidades a fim de diminuir ao máximo o ponto de fusão.

Por outro lado, ao adicionar quantidades consideráveis de carbonato de sódio, há a desestabilização da rede, deixando o vidro mais reativo. Deste modo foi acrescentado calcário (carbonato de cálcio) à formulação, produzindo um vidro soda-cal de mesma composição comercial.

Levando em conta que o resíduo apresenta uma redução de no mínimo 40% em volume durante o processo de fusão [17], as massas dos reagentes utilizadas visaram o preenchimento quase completo dos cadinhos.

Após a produção de algumas amostras, observou-se que tais composições apresentavam uma alta viscosidade, impedindo o escoamento da massa fundida para o molde e gerando defeitos como bolhas e estrias. Foi observado também, a ausência de transparência e coloração heterogênea nas amostras produzidas que podem ser justificadas por reações incompletas durante a fusão. Desta forma, optou-se por aumentar o tempo de fusão.

A figura 9 apresenta imagens dos vidros produzidos com a CCA e seus respectivos defeitos atribuídos ao período insuficiente de fusão e alta viscosidade da massa fundida.



**Figura 9.** Vidro produzido com sílica da CCA (esquerda) e com sílica metalúrgica (direita).

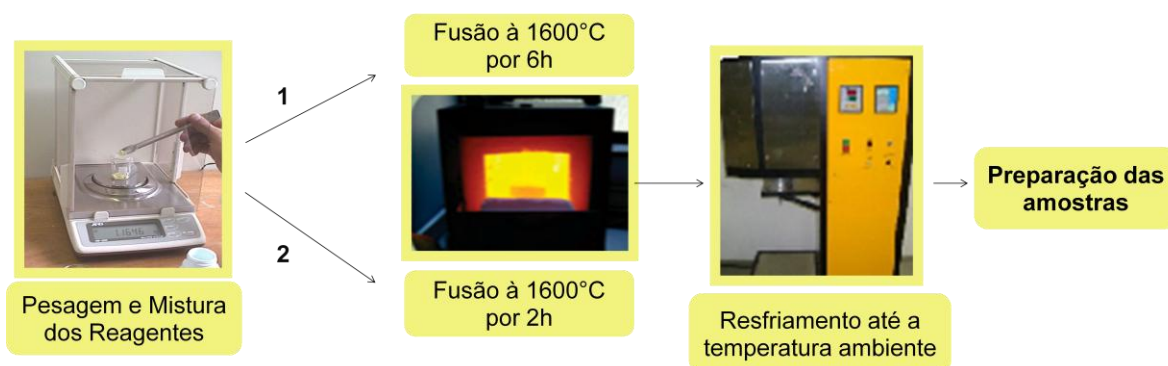
### 3.3 Produção dos vidros

As matérias-primas foram devidamente separadas e pesadas em balança analítica. Sua mistura foi realizada em um almofariz de ágata e transferida para os cadinhos de alta alumina com teor de pureza de 99%.

Para a produção dos vidros soda-cal foi utilizada inicialmente uma temperatura de fusão de 1400°C por duas horas e 550°C para o tratamento térmico com taxa de 10°C/min. Este tratamento térmico é realizado por duas horas para melhorar a estabilidade do vidro pelo alívio das tensões térmicas geradas, como decorrência da alta velocidade de resfriamento que pode gerar defeitos no vidro, como o aparecimento de trincas e fraturas.

Todavia, devido ao forno utilizado para fusão ser do tipo ‘elevador’, sabe-se que há uma variação considerável de temperatura até o momento de verter o vidro. Portanto, foi utilizada a temperatura máxima do forno, equivalente a 1600°C. Para continuidade do trabalho e conforme mencionado anteriormente, foi então adotada a composição de vidros de borossilicatos com a temperatura de fusão a 1600°C seguindo diferentes rotas que serão expostas a seguir.

As misturas dos vidros borossilicáticos, foram adaptadas e seguiram a sequência da figura 10.



**Figura 10.** Sequência para a produção de vidro de borossilicato utilizando cadinho sem tampa.

Seguindo pela rota 1, após a pesagem e mistura dos reagentes, ocorre a fusão a 1600°C por 6 horas. Apesar destes parâmetros proporcionarem amostras satisfatórias, que apresentaram transparência e homogeneidade, a viscosidade da massa fundida ainda permaneceu alta, não permitindo o escoamento para o molde, deixando o produto no próprio cadinho de alumina. A figura 11 apresenta a imagem do vidro produzido no cadinho de alumina.



**Figura 11.** Vidro de borossilicato produzido a partir da CCA após 6 horas de fusão.

Seguindo pela rota 2, ocorreu a fusão, porém pelo período de 2 horas. Esta redução no tempo de fusão deve-se ao fato de utilizar como matéria prima, a CCA já previamente calcinada a 1600°C por 6 horas.

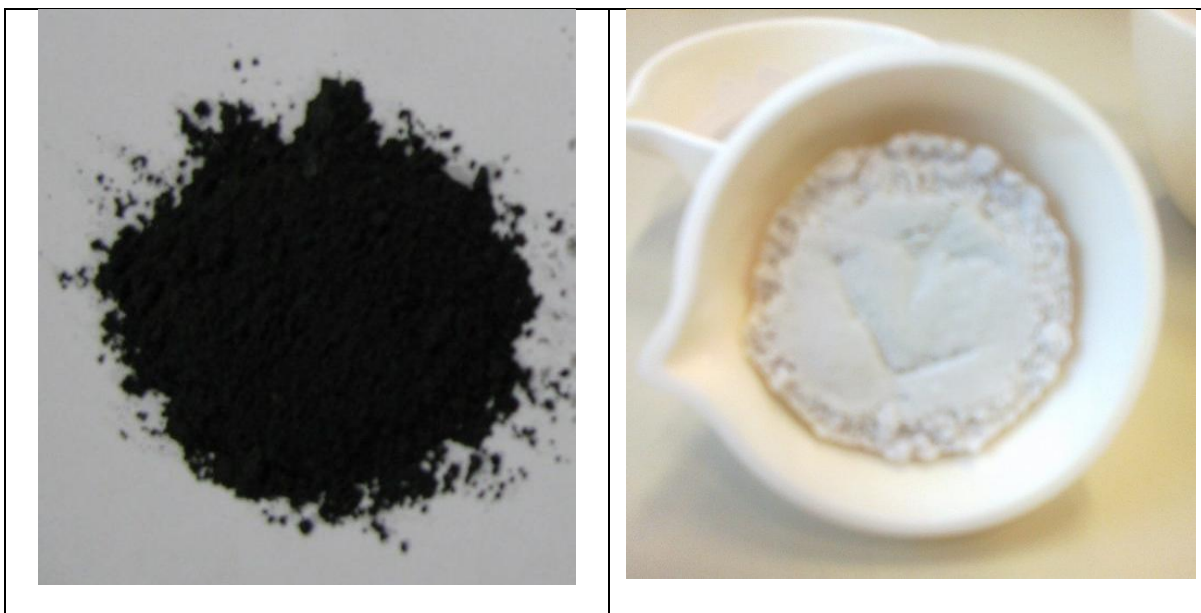
A figura 12 mostra a CCA após o processo de calcinação. Pode-se observar que a mesma muda completamente, inclusive sua coloração, tornando-se rosada e após desaglomeração em almofariz e pistilo gera um pó fino, assim como sua forma bruta.

Esta calcinação representa um processo chamado de requieima, que por um período de algumas horas, com ou sem suprimento de ar, a CCA originalmente escura, pode ser clareada com sucesso [30].



**Figura 12.** CCA após calcinação.

A cor da cinza é variável conforme a presença de impurezas, o processo de combustão e as transformações estruturais ocorridas no material, decorrentes da variação da temperatura de queima. A CCA tende a ter a cor preta devido à presença de carbono residual. Quanto mais escura maior o teor de carbono, indicando a presença de matéria orgânica não queimada [30].



**Figura 13.** Imagem da CCA na forma bruta (esquerda) e após calcinação (direita).

A figura 14 apresenta o vidro de borossilicato produzido com a CCA calcinada após a fusão de 2 horas. Observa-se um vidro com homogeneidade de transparência mesmo utilizando um tempo reduzido de fusão.



**Figura. 14.** Vidro de borossilicato produzido a partir da CCA calcinada após 2 horas de fusão.

Apesar destes parâmetros proporcionarem amostras satisfatórias, que apresentaram transparência e homogeneidade, a viscosidade da massa fundida ainda permaneceu alta, não permitindo o escoamento para o molde, deixando o produto no próprio cadinho de alumina.

Assim, novos parâmetros foram estabelecidos para que uma terceira rota fosse criada para obter sucesso no escoamento. Esta nova rota pode ser visualizada na sequência da figura 15.



**Figura 15.** Sequência para a produção de vidro de borossilicato utilizando cadinho com tampa.

Tendo em vista a redução da viscosidade para permitir o escoamento, minimizou-se a eliminação do boro durante a fusão, pois este possui uma baixa pressão de vapor, tendo como temperatura de sublimação 1500°C [31] e é facilmente perdido para o ambiente.

Desta forma, o processo foi realizado com o cadinho fechado e como pode ser observado no fluxograma da figura 15, foi realizado antes da fusão, um intervalo de 12 minutos na temperatura de 500°C, para uma maior interação entre as matérias-primas e reação do boro. Para esta rota, foi utilizada também como matéria-prima, a CCA já calcinada, por isso a fusão foi mantida por apenas uma hora, tempo suficiente para homogeneização dos compostos.

O molde utilizado foi previamente lixado com o auxílio de lixas d'água de granulação 600 para a eliminação de resíduos superficiais. Um forno elétrico resistivo foi utilizado para o pré- aquecimento do molde.

É importante que o molde esteja na temperatura de tratamento térmico no momento de verter o vidro, pois caso contrário, ocorrerá um elevado choque térmico podendo causar trincas no mesmo. O líquido foi vertido para o molde e imediatamente transferido para o forno de tratamento térmico.

A retirada do vidro foi realizada apenas quando o forno atingiu a temperatura ambiente. A figura 15 mostra o vidro obtido após tratamento térmico, evidenciando um processo de fusão homogêneo. Não houve a formação de defeitos visuais como trincas e estrias, e o vidro ficou incolor e transparente conforme o esperado.



**Figura 16.** Vidro de borossilicato produzido a partir da CCA utilizando cadinho com tampa.

### **3.4 Técnicas de Caracterização dos Materiais**

#### **3.4.1 Perda ao fogo da CCA**

Esta técnica é utilizada para ter uma ideia aproximada da quantidade de matéria volátil ou não volátil presente nas amostras. Neste caso, a CCA foi submetida à temperatura de 700°C por 6 horas a fim de eliminar possíveis matérias orgânicas e umidade presentes. O forno utilizado foi o EDG-3P-S 1800, com taxa de aquecimento de 10°C/min do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP.

O material foi pesado em uma balança analítica antes e após a queima para determinar sua perda em porcentagem em massa.

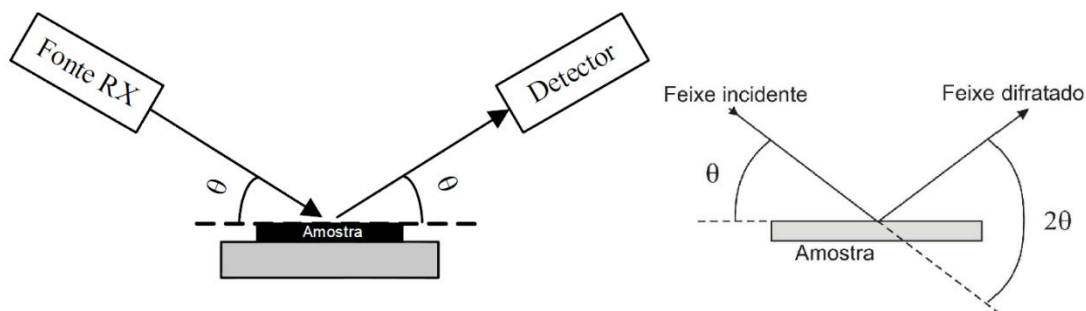
#### **3.4.2 Peneiramento**

Tanto a sílica metalúrgica como a CCA passaram por processo de peneiramento para que obter uma compatibilidade de granulometria, onde se utilizou a peneira vibratória do LPCM da FATEC-SP, por 10 minutos em velocidade média e peneiras com abertura de 75, 106, 150 e 210  $\mu\text{m}$ .

Esta etapa consiste apenas em um beneficiamento físico para que seja possível trabalhar com os materiais de maneira mais homogênea e também poder realizar caracterizações específicas. Trata-se portanto, de um processo de seleção granulométrica que dará base ao conhecimento do tamanho médio dos grãos das misturas.

#### **3.4.3 Difração de Raios X**

Esta técnica é realizada para determinar parâmetros cristalográficos e a estrutura cristalina. A radiação incide sobre a superfície formando um ângulo ( $\theta$ ) com a normal. A intensidade da radiação difratada é medida também a um ângulo ( $\theta$ ) em relação à normal da amostra, ou seja, um ângulo  $2\theta$  em relação ao feixe incidente, como é mostrado na figura 16. O resultado da varredura fica registrado na forma de um diagrama de intensidade versus ângulo de varredura.



**Figura 17.** Desenho esquemático da Difração de Raios-X [32].

O método de análise consiste na exposição do material a um feixe de raio monocromático incidente sobre a amostra, posicionada num ângulo  $\theta$  variado continuamente. Os ângulos nos quais ocorrem as intensidades máximas de difração são relacionados com a distância interplanar entre os planos de difração do material de análise por meio da Lei de Bragg, que expressa a condição para a reflexão da seguinte forma:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente,  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  o ângulo incidência. As distâncias interplanares encontradas auxiliam na indexação dos picos. Com auxílio de cartas, podem ser determinados os planos cristalográficos de crescimento dos filmes e a identificação da estrutura cristalina do material. Os raios difratados são detectados e convertidos em um sinal elétrico, que gera o gráfico no programa do computador.

Pode-se avaliar a cristalinidade do material pelos picos encontrados. Caso não haja picos significativos, o material pode ser considerado amorfo.

A difração de raios X foi realizada no LPCM da FATEC-SP. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Miniflex II, aplicando uma radiação característica de  $\text{Cu } K_{\alpha}$  com tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. Foi utilizado ângulo de varredura  $2\theta$  entre 2 e 100 °. O passo utilizado foi de 0,05° e o tempo de contagem de 1 s.

A análise dos dados foi feita no programa X'Pert HighScore, versão 2.1. As fichas de difração são provenientes da JCPDS – International Centre for Diffraction Data.

#### **3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz à qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de diferença de potencial permite a variação da aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

As análises de MEV foram feitas no equipamento Nova NanoSEM da Fei Company no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). Foi utilizada uma fita de carbono para realizar o contato elétrico dos pós analisados.

#### **3.4.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX)**

O espectrômetro de fluorescência de raios X é um instrumento que determina quantitativamente (percentuais em massa) os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos. Quando o feixe de raios X incide sobre um material, os elétrons mais internos (camada K) dos átomos e dos íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar que material está sendo observado.

A técnica de fluorescência de raios X não é destrutiva. Elementos mais pesados, que possuem mais subníveis de energia, são mais fáceis de serem detectados por este método. Os raios X produzidos são coletados por um detector, e interpretados por conversão da energia radiativa em sinais elétricos. O gráfico gerado é uma sucessão de picos correspondentes a cada elemento químico, embora a altura desses picos não corresponda, necessariamente, a sua proporção em massa. As porcentagens de massa de cada material são calculadas segundo modelos previamente programados e fornecidas ao software.

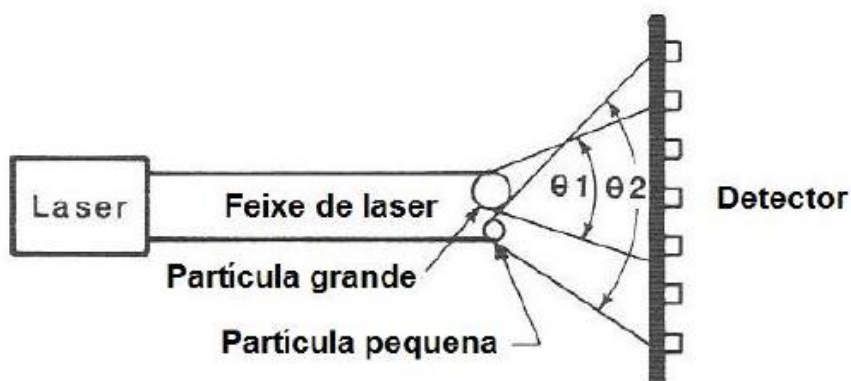
As amostras foram submetidas à análise em um Espectrômetro de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva, modelo EDX-720, da Shimadzu. A medida foi realizada em vácuo, abrangendo uma área da amostra de 10 mm<sup>2</sup> com tempo de leitura de aproximadamente 30 segundos e colimador de 3 mm. As medidas foram feitas no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN).

#### **3.4.6 Difração a Laser**

A técnica de difração a laser proporciona o conhecimento do tamanho de grãos e a distribuição do tamanho de partícula a partir de um histograma representando a porcentagem em peso que cada fração possui em relação à massa total da amostra.

O método de espalhamento de luz, também chamado de Difração Fraunhofer, consiste em atingir as partículas em um meio fluido com um laser que possua um comprimento de onda menor do que o diâmetro das partículas em questão. Quando o feixe de luz (laser) atinge uma quantidade de partículas, parte desta luz é espalhada, parte é absorvida e outra transmitida.

Através de lentes, fotodetectores e um microprocessador, a luz espalhada será captada e transformada de energia para distribuição volumétrica das partículas, considerando que tais partículas possuem formato esférico. O princípio do método é que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho de partícula, conforme ilustrado na figura 18.



**Figura 18.** Espalhamento da luz por partículas pequenas e grandes [33].

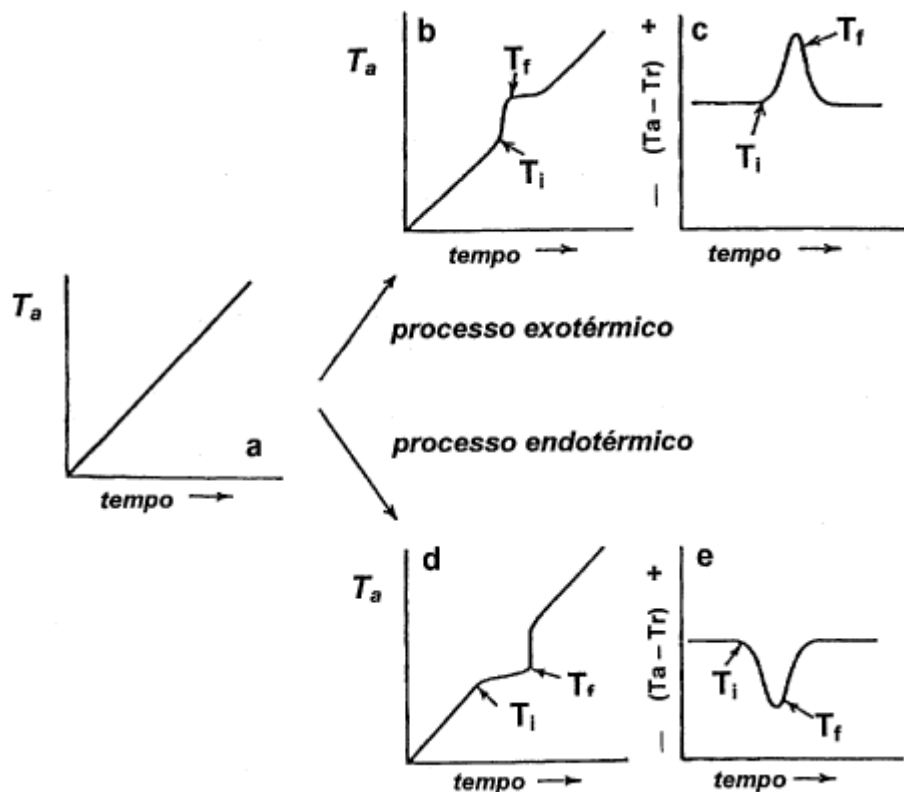
As amostras foram submetidas a análise de difração a laser utilizando como agente dispersante o pirofosfato de sódio e como fluido a água. Esta análise foi realizada em um granulômetro a laser do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN).

#### **3.4.7 Análise Térmica Diferencial (DSC) e Termogravimetria (ATG)**

A ATG é uma técnica experimental extremamente útil, principalmente para o estudo de vidros. Através dela é possível identificar transformações físicas e químicas, ou qualquer transição que envolva troca de calor.

A técnica em si trata-se de uma medição contínua que permite a comparação da temperatura entre a amostra a ser estudada e uma de referência inerte termicamente. Desta forma, a diferença entre essas temperaturas, é na verdade uma função que dá origem a uma curva. Assim, as trocas de calor causam mudança na linha de base desta curva e picos exotérmicos ou endotérmicos.

No gráfico, os picos endotérmicos podem ser associados a reações de fusão como também reações de decomposição ou dissociação. Já os exotérmicos são associados a mudança de fase cristalina.

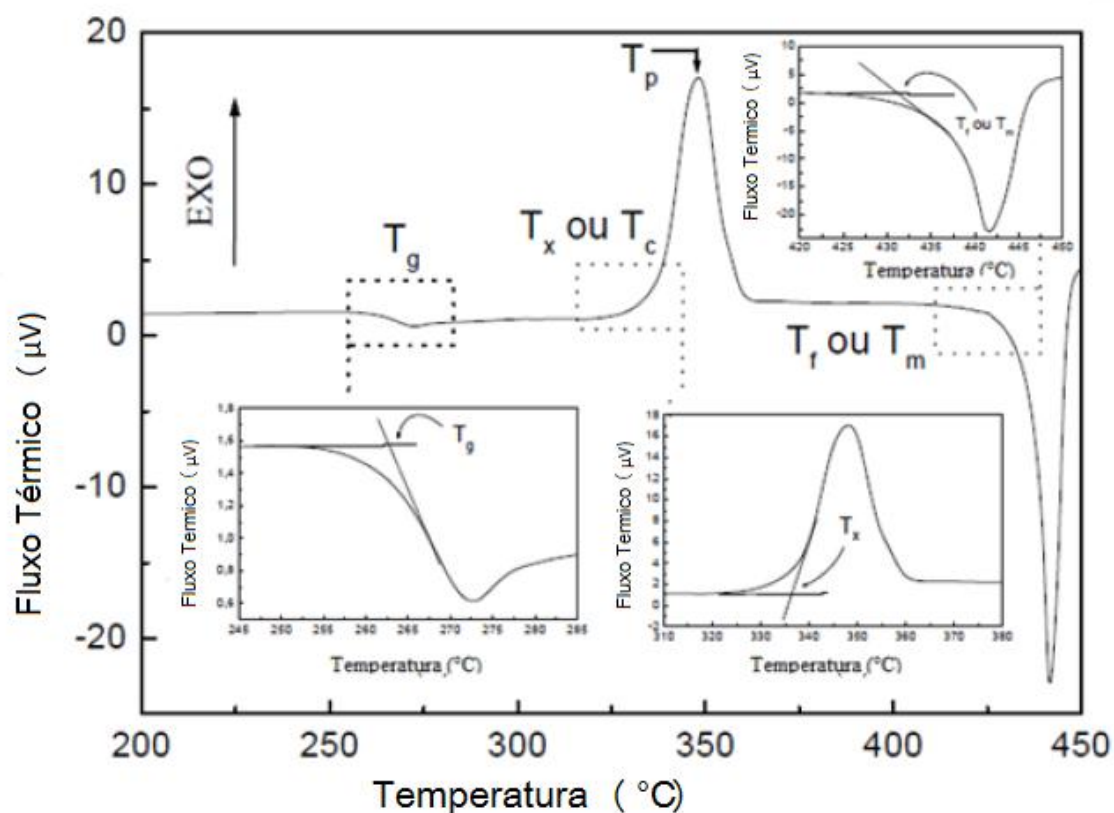


**Figura 19.** Curvas de aquecimento da análise térmica diferencial [34].

Através da figura 19, é possível observar as curvas de aquecimento quando não ocorre nenhum evento térmico (a), quando ocorre processo exotérmico (b), idem b, porém para sistema térmico diferencial (c), quando ocorre processo endotérmico (d) e idem d, porém para sistema térmico diferencial (e).

Os sistemas térmicos diferenciais possuem três termopares: um em contato com a amostra, outro em contato com o material de referência e um terceiro em contato direto com as estruturas do forno, de maneira que transmitem um  $\Delta T$ , enquanto o outro termopar registra a temperatura do forno.

A figura 20 mostra um exemplo de um gráfico obtido através da análise térmica diferencial realizada em um vidro e os pontos onde podem ser observadas três transformações que ocorrem normamente nesses materiais. São elas temperaturas como de transição vítrea ( $T_g$ ), que corresponde a mudança na linha de base, um pico exotérmico causado pela cristalização, obtendo a temperatura de início de cristalização ( $T_x$  ou  $T_c$ ) e seu pico ( $T_p$ ). Por último, existe um pico endotérmico que corresponde à fusão do material ( $T_f$  ou  $T_m$ ) [35].



**Figura 20.** Curva DSC de um vidro [35].

Associado à análise diferencial, pode-se realizar a termogravimetria que revela a perda de massa conforme a variação de temperatura. Para estas análises, foi utilizado um equipamento LabSys Evo, do LPCM da FATEC-SP, capaz de realizar ambas análises durante o ensaio e desta forma fornecer duas curvas que permitem relacionar transições que envolvem troca de calor com perda ou ganho de massa.

## **4. Resultados e Discussões**

### **4.1 Preparação das Matérias-Primas**

Durante a preparação das matérias-primas obteve-se frações granulométricas menores que 75  $\mu\text{m}$  para a CCA e 106  $\mu\text{m}$  para a Sílica Metalúrgica.

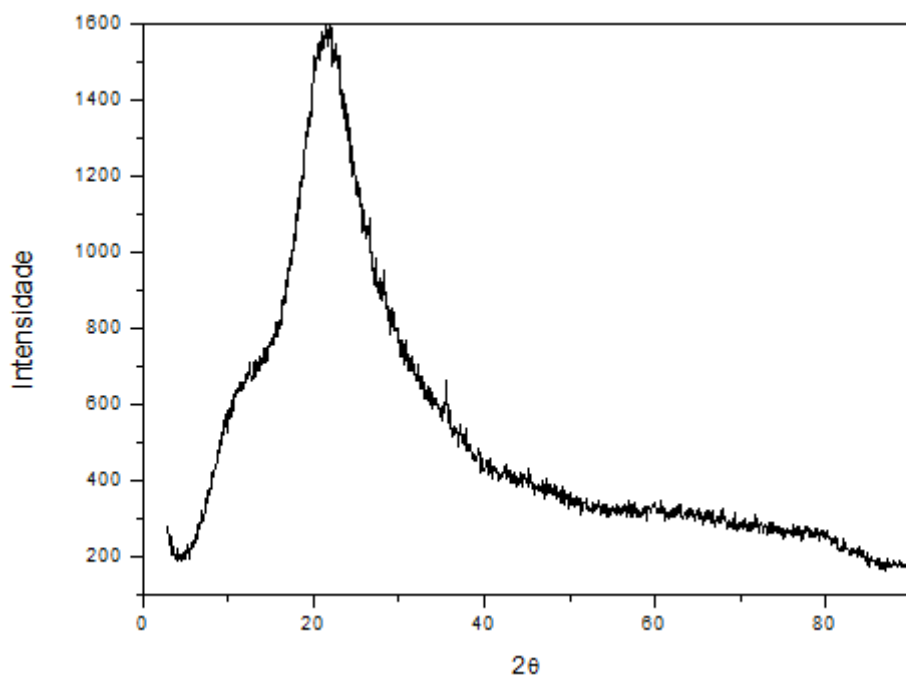
Após a análise de perda ao fogo, para eliminação de matérias orgânicas contidas na CCA, constatou-se uma perda de 9% em massa.

### **4.2 Caracterização das Matérias-Primas**

#### **4.2.1 Difração de Raios X**

São apresentados a seguir os resultados dos difratogramas das matérias-primas utilizadas para avaliação da sua fase cristalina, quando existente.

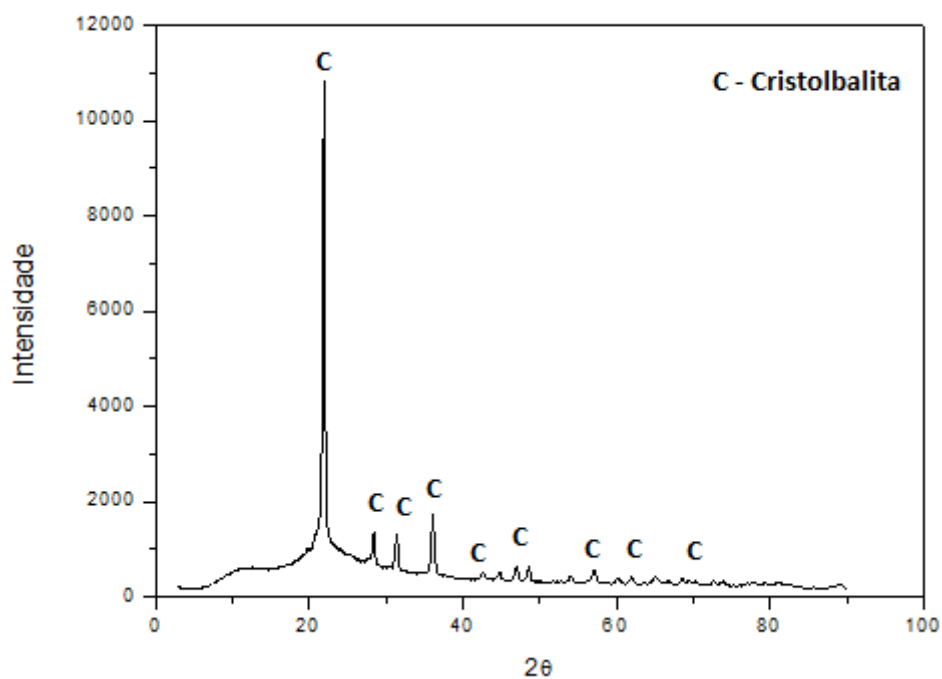
A figura 21 apresenta o difratograma da sílica metalúrgica utilizada para preparação do vidro, antes da substituição total da sílica por CCA.



**Figura 21.** Difratograma da sílica metalúrgica.

A sílica doada passou por processo de eletrofusão seguida de resfriamento, portanto é amorfa. Como pode ser observado em seu difratograma, não há picos característicos de fases cristalinas, e o material apresenta uma estrutura amorfa predominante devido a formação de fase vítrea.

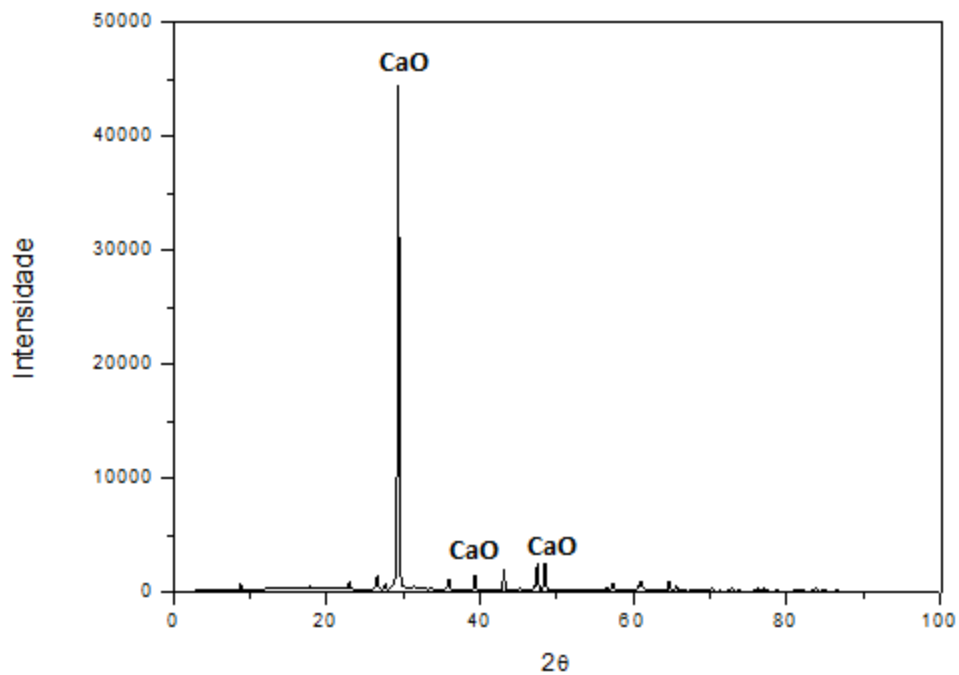
A figura 21 apresenta o difratograma da cinza da casca de arroz (CCA) incorporada ao vidro.



**Figura 22.** Difratoograma da CCA.

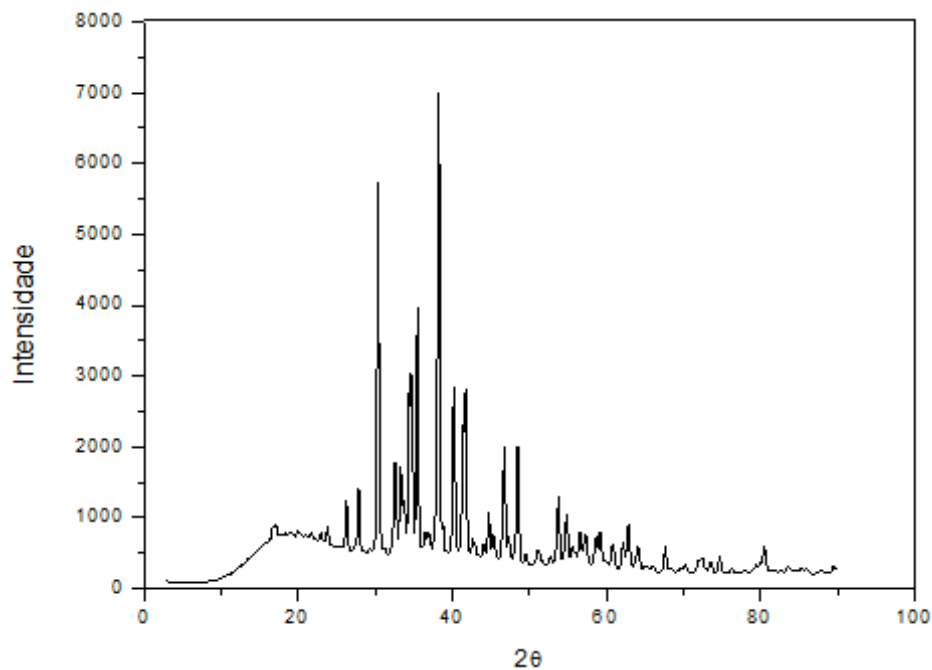
Analizando o difratograma da CCA da figura 22, observa-se que a sílica encontrada está na forma de cristobalita (picos correspondem a presença de uma das fases cristalinas polimórficas da sílica). Este resultado já era esperado, uma vez que a queima da casca de arroz ocorre em temperaturas favoráveis para a formação desta fase da sílica [16].

A figura 22 apresenta o difratograma do calcário (carbonato de cálcio) utilizado na fabricação dos vidros soda-cal e borossilicatos.



**Figura 23.** Difratoograma do calcário.

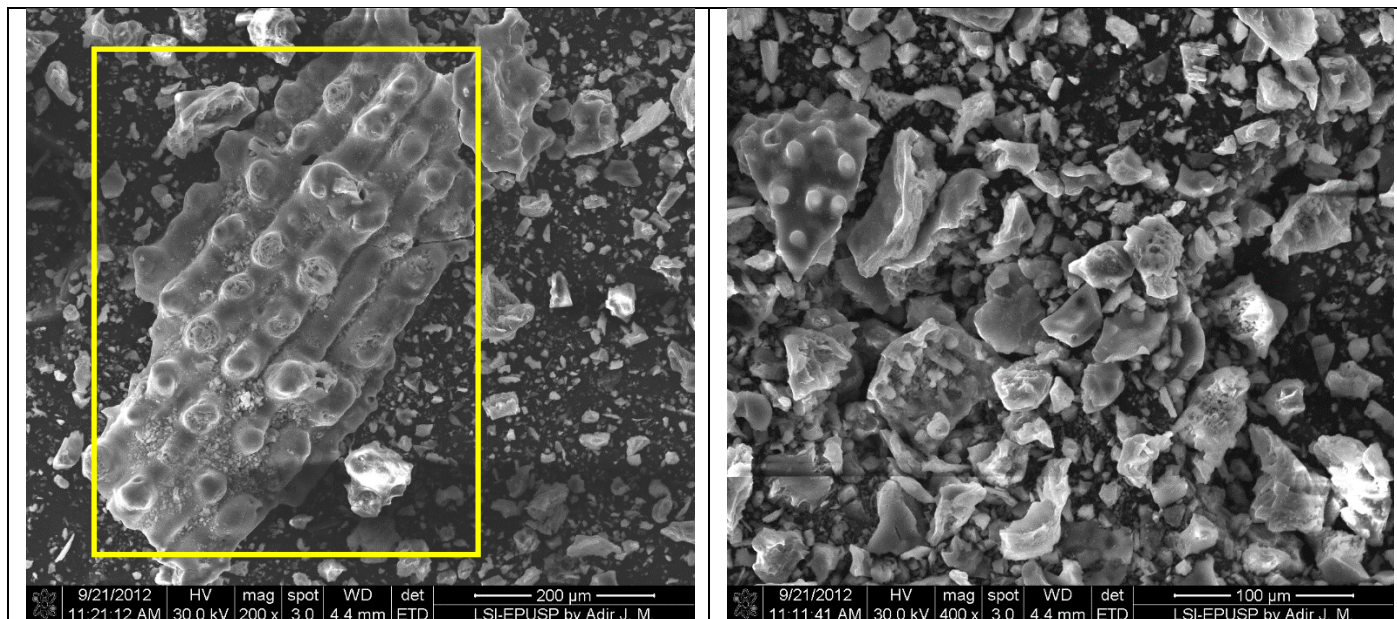
Observando o difratograma do calcário utilizado na figura 23, observa-se que todos os picos representativos são referentes ao óxido de cálcio comprovando uma pureza elevada do produto. O mesmo pode-se constatar sobre o carbonato de sódio, no difratograma da figura 24.



**Figura 24.** Difratoograma do carbonato de sódio.

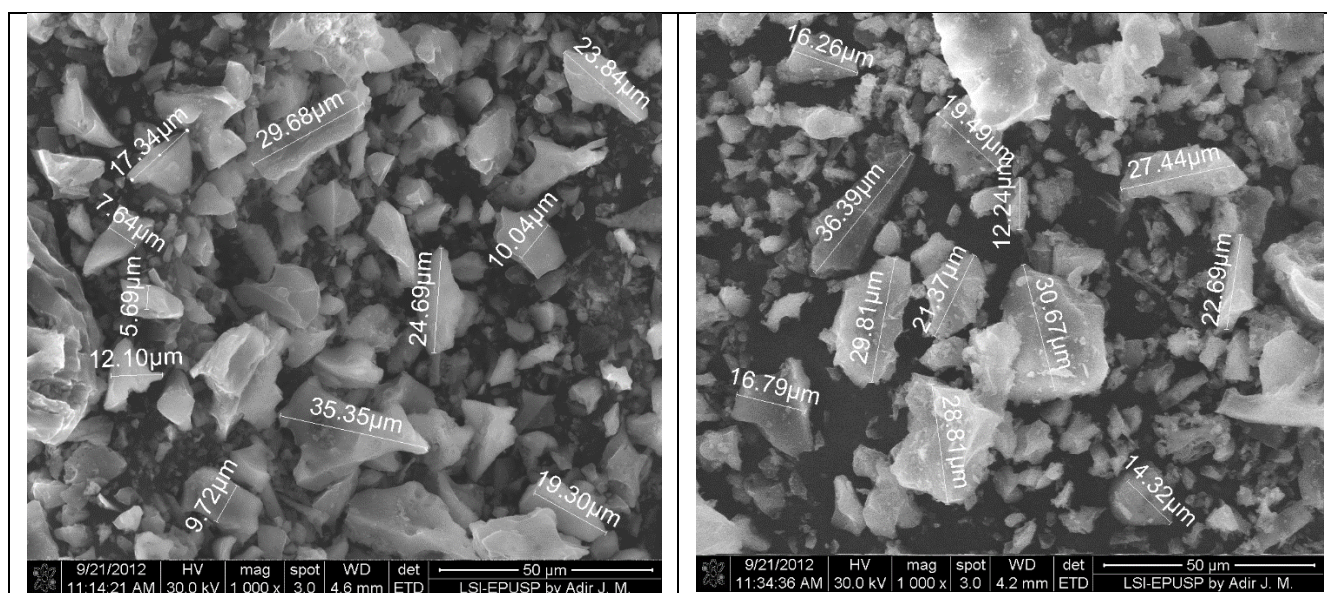
#### **4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A seguir serão apresentadas as micrografias realizadas em MEV das matérias-primas utilizadas na produção dos vidros soda-cal e borossilicato. As imagens das figuras 25.1 a 26.2 correspondem a CCA antes do processo de calcinação a 1600°C. As imagens das figuras 26.1 a 28.2 correspondem a CCA após o processo de calcinação.



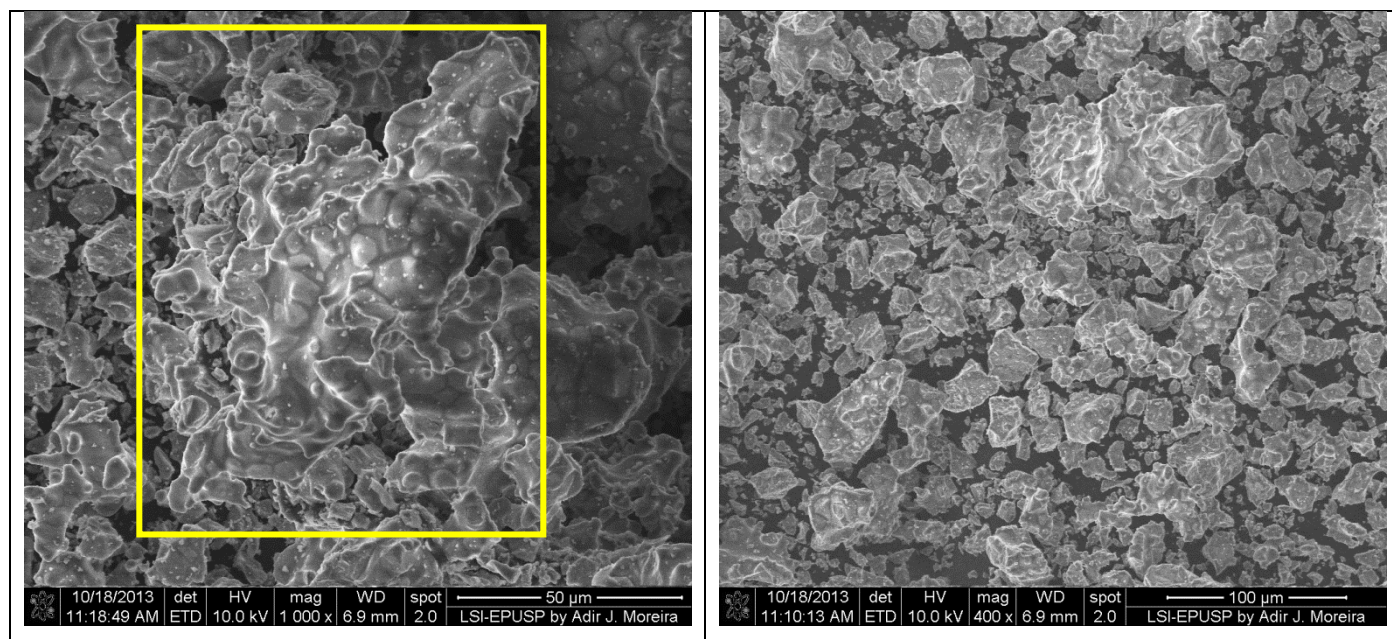
**Figuras 25.1 e 25.2.** Micrografias da CCA antes da calcinação e sua morfologia.

De acordo com as micrografias da CCA apresentadas nas figuras 25.1 e 25.2, a morfologia das partículas mostrou-se irregular, sendo que, é nítida a presença de extremidades angulosas e pontiagudas. A rugosidade observada na partícula destacada da figura 25.1, provém do formato natural da casca de arroz [36].



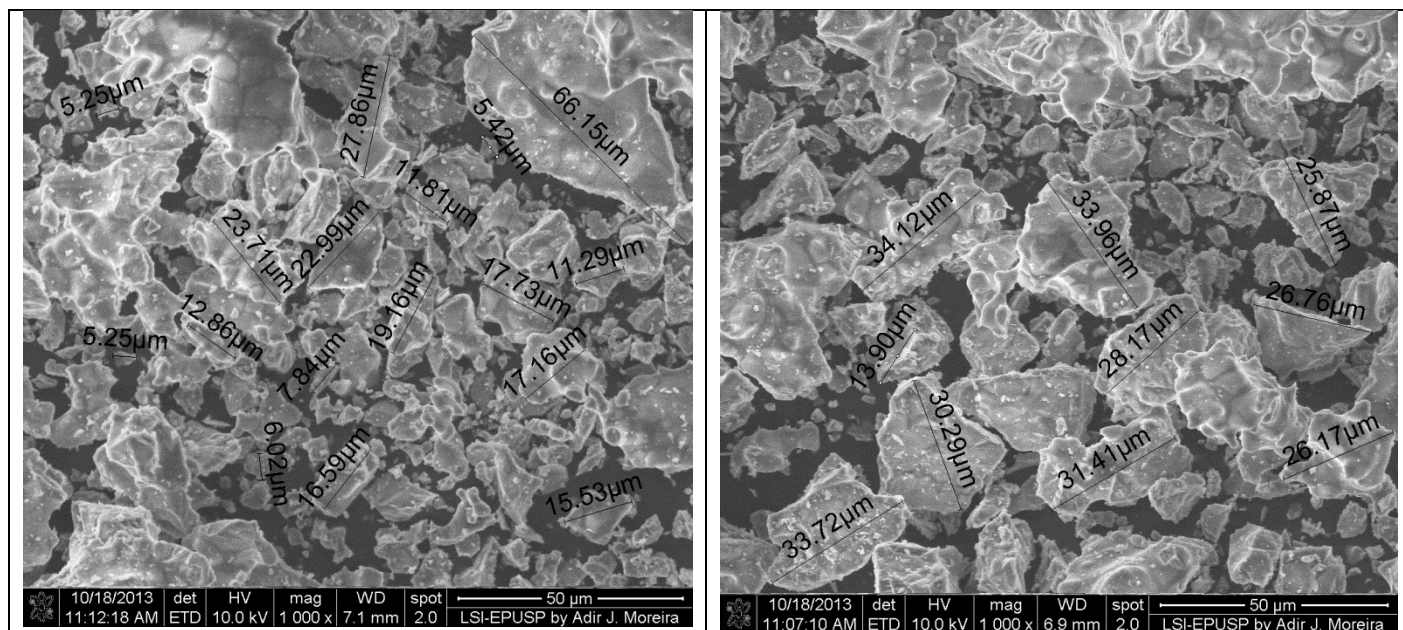
**Figuras 26.1 e 26.2.** Micrografias da CCA antes da calcinação e análise de tamanhos de partículas.

As micrografias das figuras 26.1 e 26.2, apresentam as dimensões das partículas de CCA que se encontram aproximadamente entre 10 e 30  $\mu\text{m}$ . Estes valores estão de acordo com a distribuição do tamanho de partícula obtida pela técnica de difração a laser, cujos resultados serão apresentados posteriormente.



**Figuras 27.1 e 27.2.** Micrografias da CCA após calcinação a 1600°C.

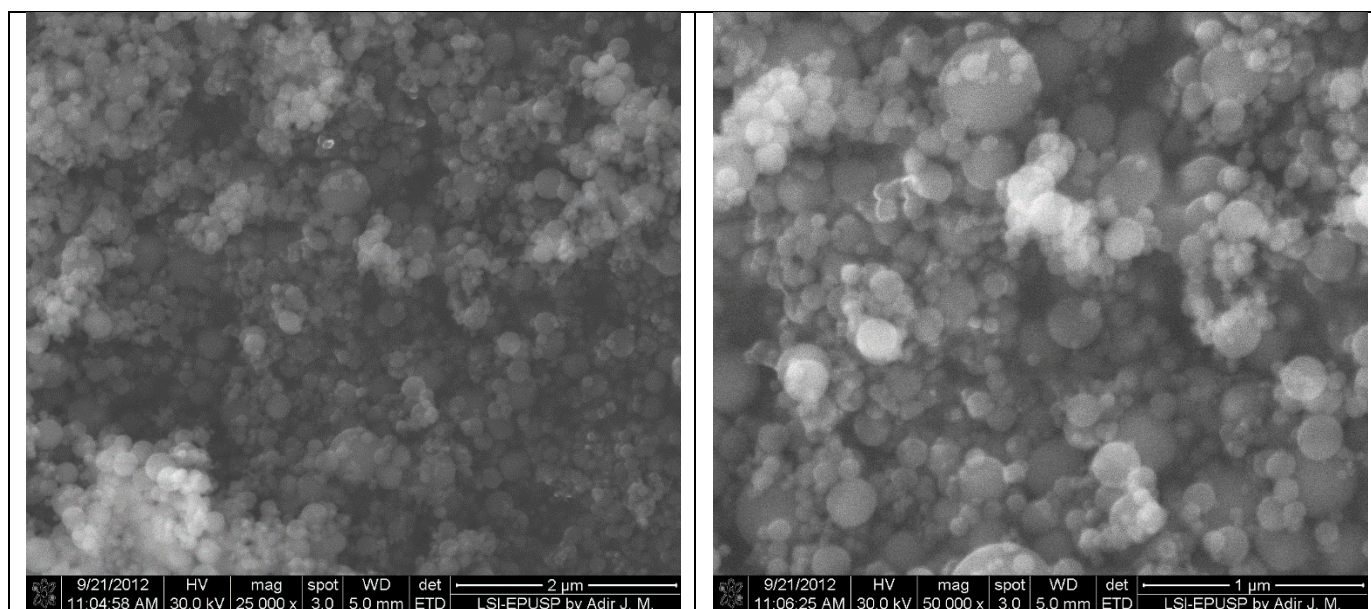
Observando e comparando as micrografias antes e após a calcinação, nota-se que a morfologia permece irregular, porém as extremidades foram arredondadas e suavizadas, sendo menos angulosas e pontiagudas. A rugosidade natural ainda pode ser observada na figura 27.1.



**Figuras 28.1 e 28.2.** Micrografias da CCA após calcinação a 1600°C e análise tamanhos de partículas.

Além disso, ao analisar os tamanhos das partículas nas figuras 28.1 e 28.2, constatamos que a faixa de tamanho permaneceram inalteradas (aproximadamente entre 10 e 30 µm), quando comparada com a CCA não calcinada.

A CCA calcinada, pelo baixo teor de carbono, é mais reativa que aquela com alto teor de carbono, antes da calcinação, indicando que o carbono livre presente pode ser prejudicial à da CCA [30].



**Figuras 29.1 e 29.2.** Micrografias da sílica metalúrgica.

As micrografias da sílica metalúrgica, figuras 29.1 e 29.2, revelaram que as partículas apresentam uma morfologia uniforme, de formato arredondado.

#### **4.2.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX)**

A composição química (% em massa) das matérias-primas foram analisadas através da técnica de fluorescência de raios X e os resultados estão apresentados nas tabelas 5 e 6.

Primeiramente foi determinada a perda ao fogo da CCA através da sua calcinação a 700°C por 2 horas. A quantidade de carbono presente na composição, é na verdade, determinada pela perda ao fogo, uma vez que a técnica utilizada não permite detectar elementos leves, com massa molecular muito pequena, como é o caso do carbono.

**Tabela 5.** Composição química da CAA (%massa) onde PF indica perda ao fogo.

%	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	ZnO	Rb <sub>2</sub> O	SrO	PF
<b>CCA</b>	87,413	1,865	0,652	0,417	0,234	0,104	0,006	0,004	0,003	0,001	9,300

Como comentado anteriormente, a CCA possui alto teor de sílica, podendo variar conforme sua origem entre 74 e 94%. Através das análises pode-se confirmar tal característica e observar a existência de outros óxidos importantes para a formação de vidros.

**Tabela 6.** Composição química da sílica metalúrgica.

%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CuO	ZnO	Br	SrO
<b>SM</b>	95,818	2,522	1,006	0,385	0,158	0,066	0,028	0,005	0,005	0,005	0,001

A sílica metalúrgica apresentou uma pureza satisfatória para a produção de vidros. Possuindo aproximadamente 96% de sílica, e outros componentes minoritários, que são óxidos que ajudam na própria formação dos vidros.

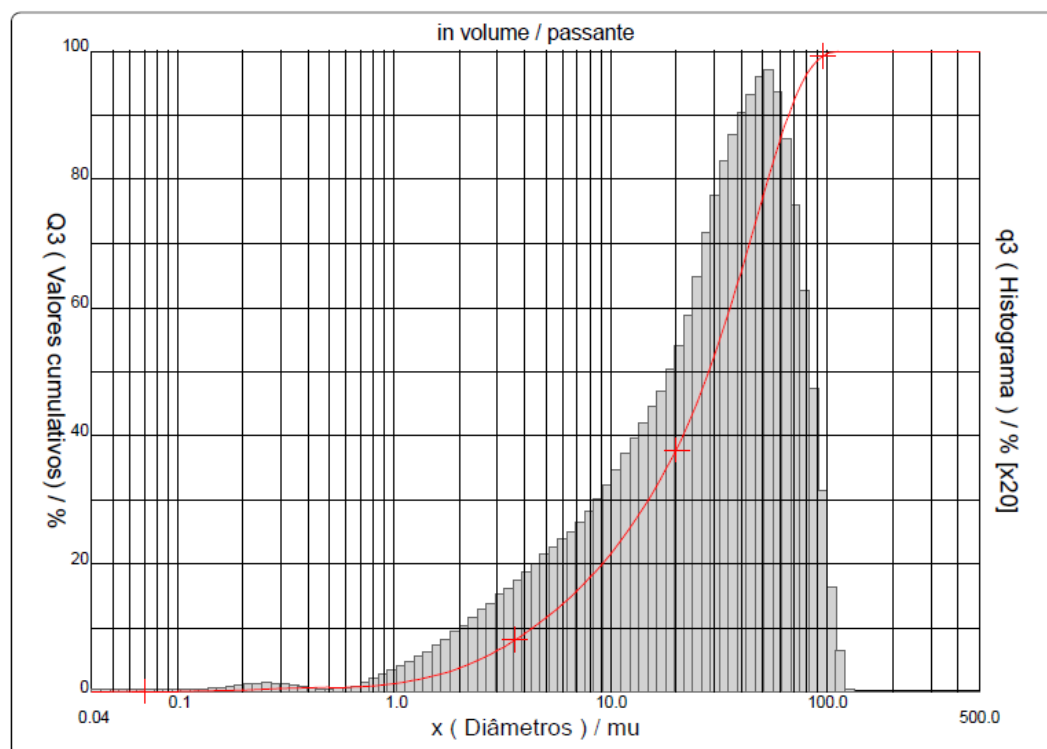
**Tabela 7.** Composição química da sílica fornecida pela Mineradora Industrial Jundu.

%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Sílica</b>	99,500	0,073	0,034

A sílica fornecida pela empresa Jundu apresentou alta pureza, como pode ser observado na análise química da tabela 7. Esta sílica se apresenta ideal para a fabricação de vidros.

#### 4.2.4 Difração a Laser

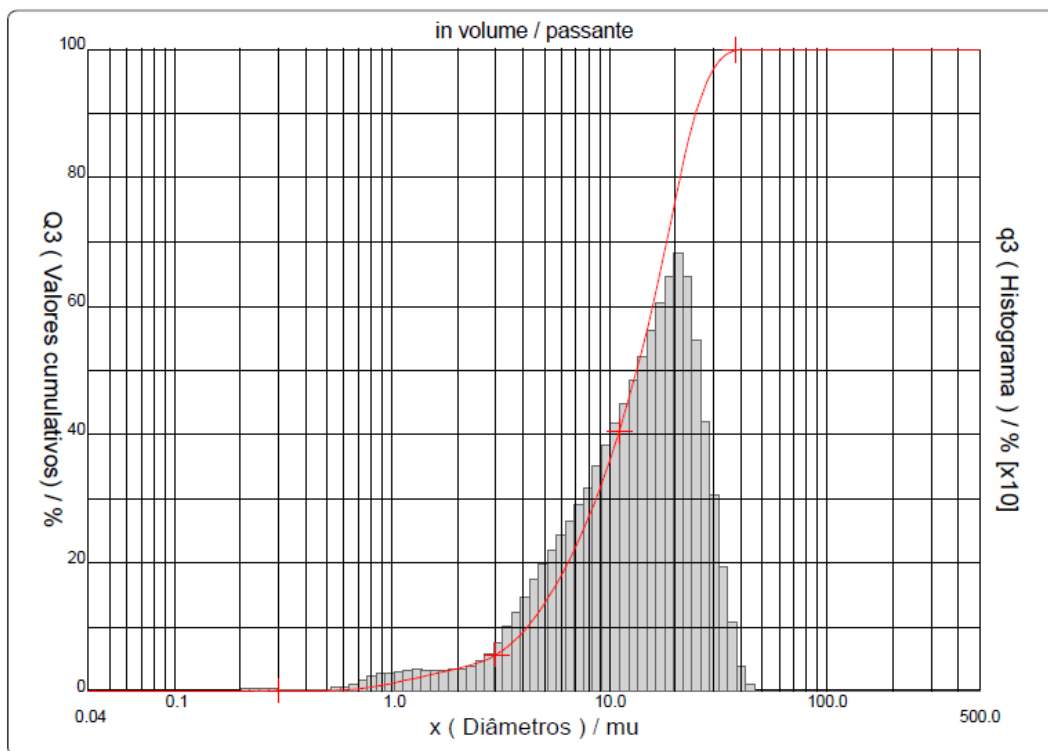
A figura 34 apresenta o resultado de distribuição granulométrica obtido para a CCA usada na fabricação dos vidros.



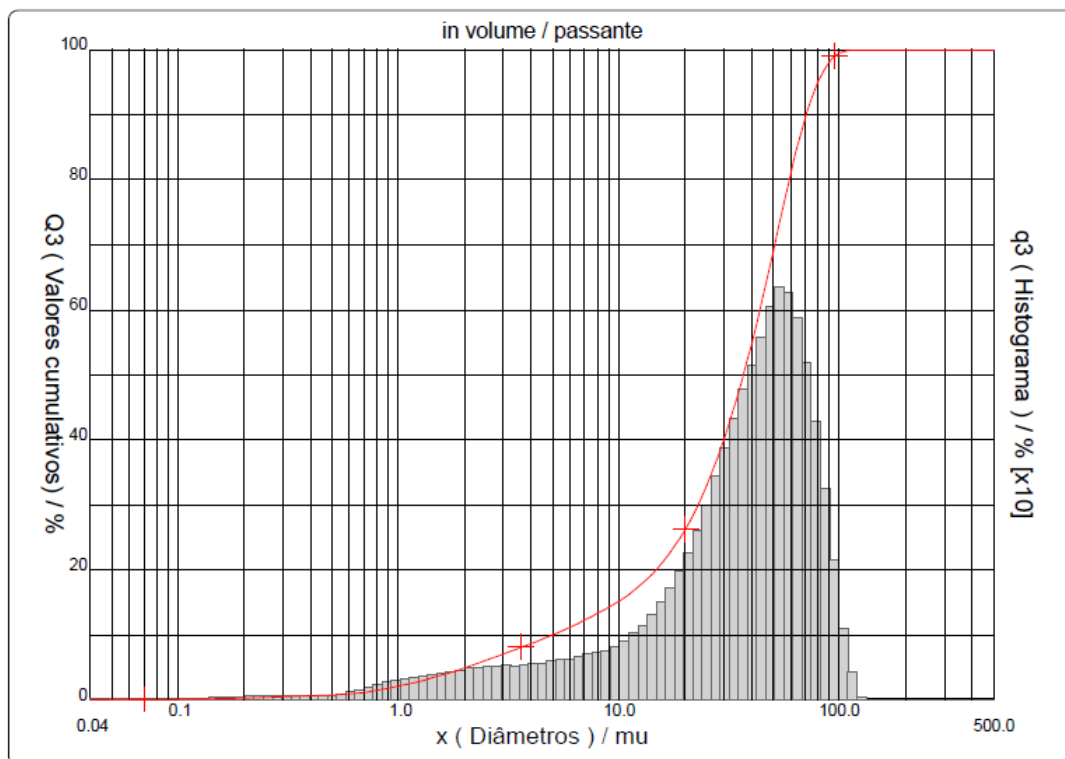
**Figura 30.** Distribuição de tamanhos de partículas da CCA antes da perda ao fogo.

A análise granulométrica da CCA apresentou a variação no diâmetro das partículas com resultados entre 1,0 e 100  $\mu\text{m}$  e diâmetro médio de aproximadamente 32  $\mu\text{m}$ . Este valor de granulometria média está de acordo o tamanho de partícula observado nas micrografias da CCA apresentadas anteriormente.

As figuras 31 e 32 apresentam as análises granulométricas da sílica e do calcário, respectivamente.



**Figura 31.** Distribuição de tamanhos de partículas da sílica metalúrgica.



**Figura 32.** Distribuição de tamanhos de partículas do calcário.

A análise granulométrica da figura 31 mostrou que as partículas do sílica metalúrgica apresentam diâmetros que variam entre 1,0 e 50  $\mu\text{m}$  com diâmetro médio de aproximadamente 14  $\mu\text{m}$ . Para o calcário, os diâmetros variaram entre 1,0 e 100  $\mu\text{m}$  com valor de granulometria média de 38  $\mu\text{m}$ . Partículas com dimensões diminutas (menores que 100  $\mu\text{m}$ ), podem facilitar a fusão do vidro, em função da maior área superficial de contato entre as partículas.

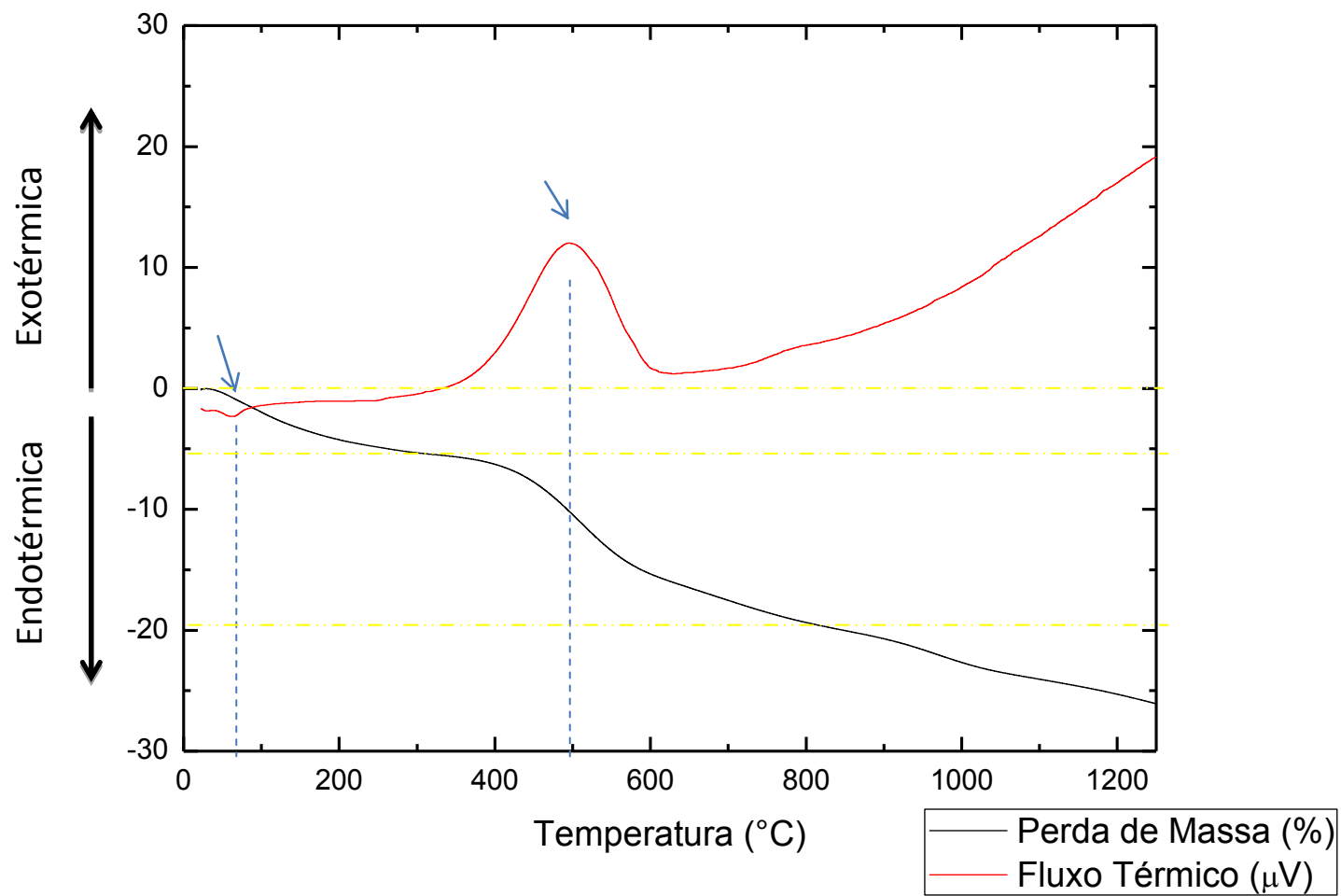
#### **4.2.5 Análise Térmica Diferencial (DSC) e Termogravimetria (ATG)**

A seguir, são apresentadas as análises térmicas obtidas das matérias-primas utilizadas para a fabricação dos vidros.

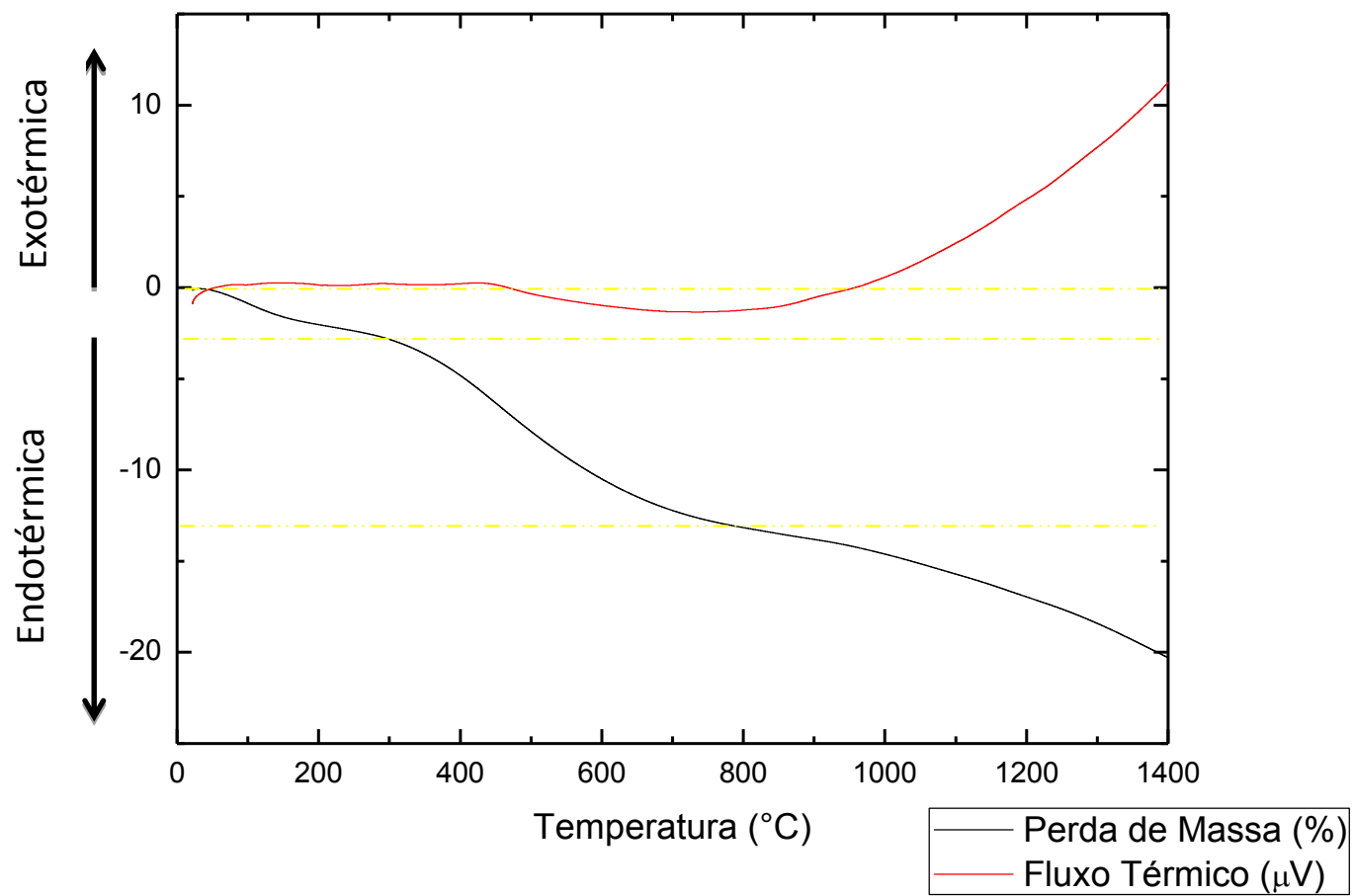
##### **4.2.5.1 CCA**

A figura 33 mostra a curva obtida da DSC e ATG para a CCA bruta e a figura 34, para a CCA após a perda ao fogo realizada a 700°C.

Na análise térmica da CCA bruta da figura 33, nota-se a presença de um pequeno pico endotérmico próximo a 100°C, que está relacionado à liberação da água adsorvida superficialmente no material, correspondendo à uma perda de massa em torno de 5%. Já entre 300°C e 600°C, observa-se a maior perda de massa (~15%), devido a eliminação de água constitucional, materiais voláteis e combustão do carbono [37]. Tal reação de combustão é evidenciada na DSC a partir de um pico exotérmico. Além disso, não há evidência de nenhum pico característico relacionado à alguma transformação de fase.



**Figura 33.** Curva DSC/ATG da CCA bruta.

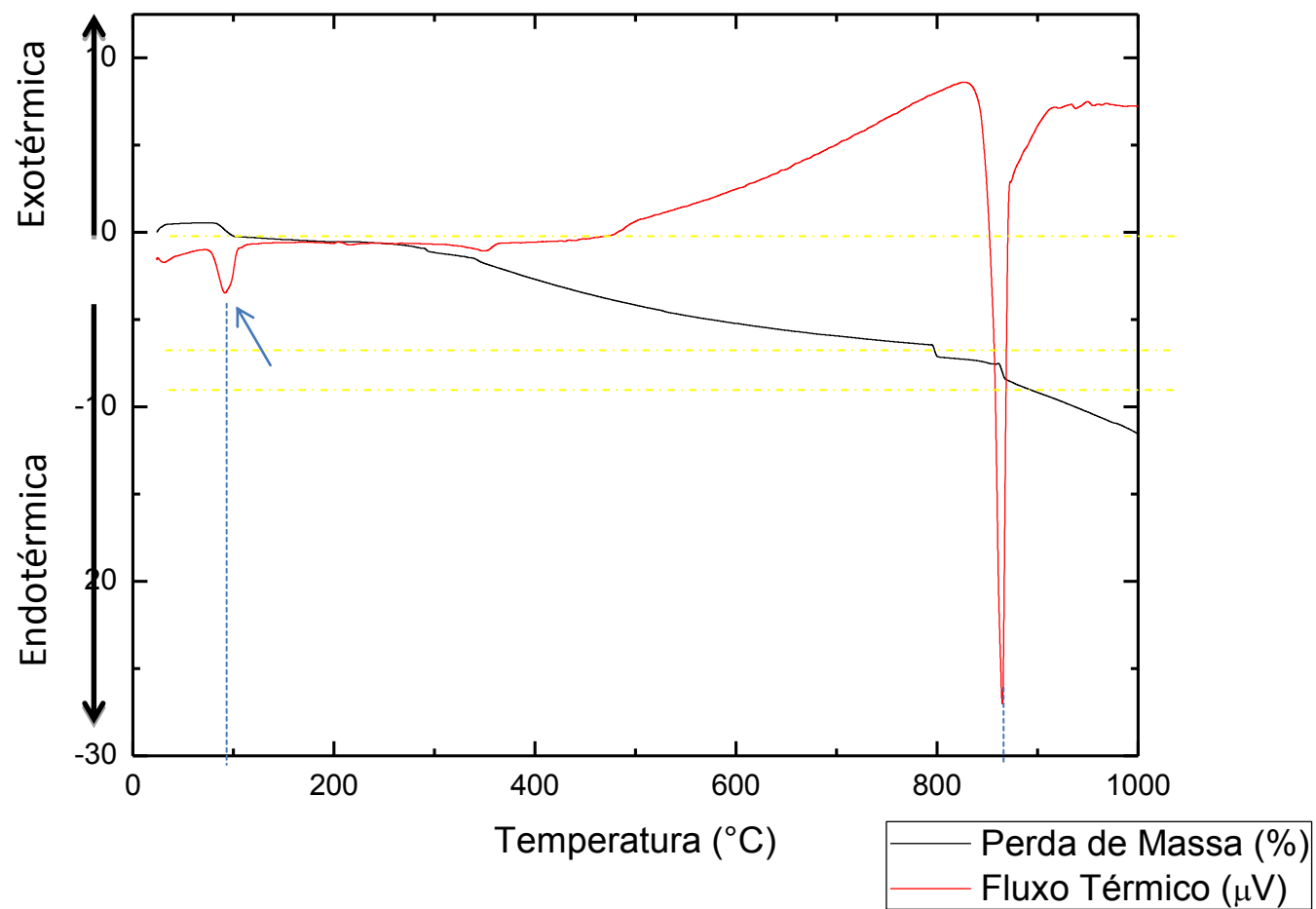


**Figura 34.** Curva DSC/ATG da CCA após perda ao fogo.

Já na análise térmica da CCA após perda ao fogo, figura 34, notamos que o pico exotérmico presente na análise da CCA bruta em torno de 500°C referente à combustão do carbono, não é observado na CCA após a perda ao fogo. Isto deve-se ao fato de que como a perda ao fogo foi realizada a 700°C, esta reação a 500°C já ocorreu. A maior perda de massa ocorre também na faixa de temperatura entre 300°C e 600°C, porém um pouco menor (~10%), devido à eliminação prévia da água superficial e outros compostos orgânicos durante a perda ao fogo.

#### **4.2.5.2 Carbonato de sódio**

A figura 35 mostra a curva DSC e ATG para o carbonato de sódio. Pode-se observar novamente um pico endotérmico próximo a 100°C referente à água adsorvida superficialmente. Próximo a 850°C, outro pico endotérmico é observado, porém bem evidenciado. Este pico é característico da decomposição do material, que está associado à uma pequena perda de massa [38]. Com a ATG foi possível observar que a perda de massa é aproximadamente de 12%.



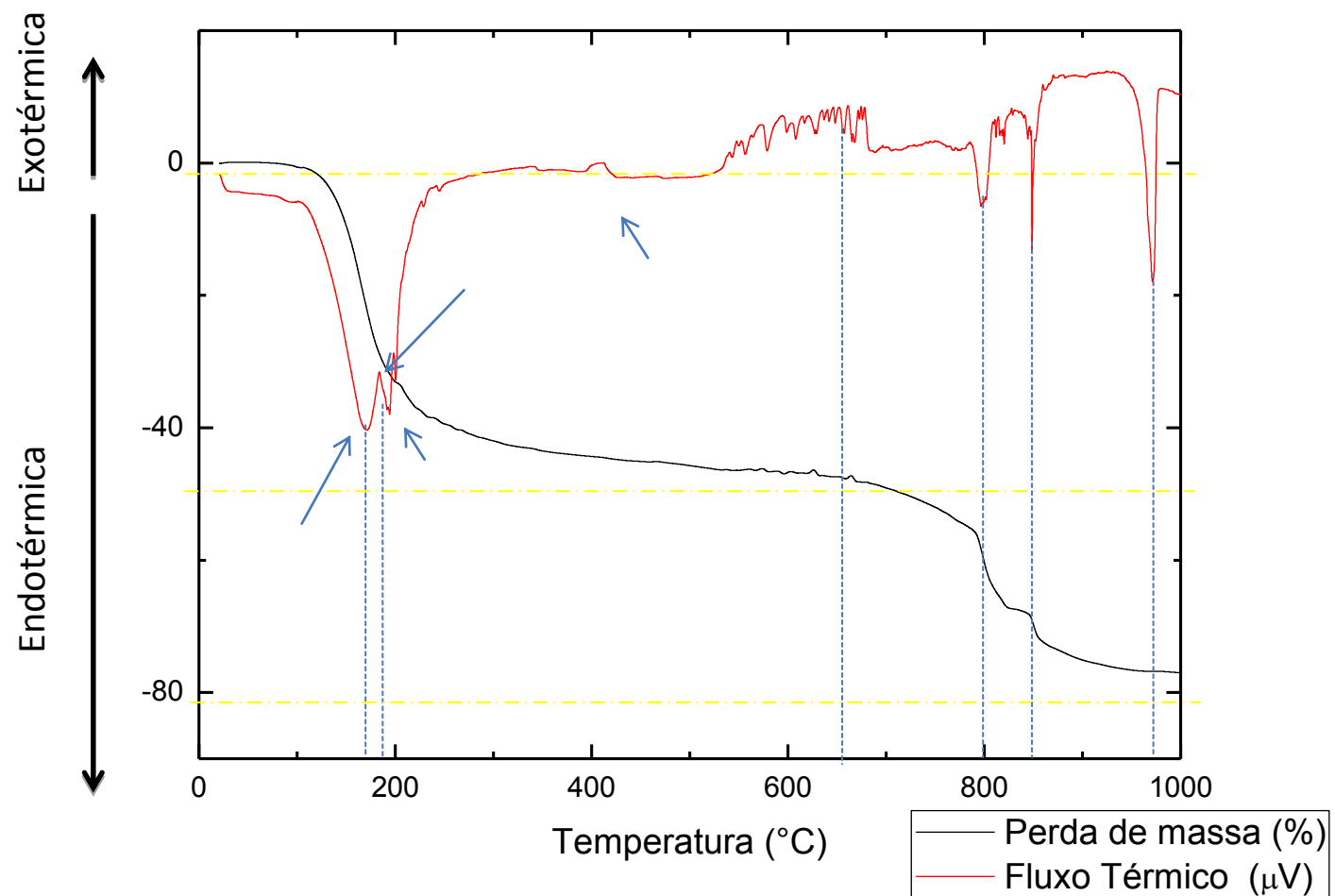
**Figura 35.** Curva DSC/ATG do carbonato de sódio.

#### 4.2.5.3 Ácido Bórico

A figura 36 mostra a curva DSC e ATG para o ácido bórico. Observando a ATG, nota-se que até 500°C há uma perda de aproximadamente 45% em massa, e que até 1000°C, atinge uma perda de massa muito elevada de 77%.

A DSC mostra que a desidratação do ácido até 100°C não é acompanhada da perda de massa, porém revela dois pequenos picos endotérmicos e um exotérmico entre 150°C e 200°C. O primeiro pico endotérmico é referente à fusão do ácido em torno de 169°C, que ao fundir, se transforma em um composto intermediário designado ácido metabórico,  $\text{HBO}_2$ , observado no pico exotérmico. Este composto funde a aproximadamente 200°C, transformando-se em trióxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) [31].

A fusão do  $\text{B}_2\text{O}_3$  ocorre em torno de 450°C sem perda de massa considerável. Entretanto, a partir de 650°C nota-se alguns picos endotérmicos, associados à uma perda de massa em torno de 30%, devido à perda do boro, liberado em altas temperaturas decorrente da sua baixa pressão de vapor [31].



**Figura 36.** Curva DSC/ATG do ácido bórico.

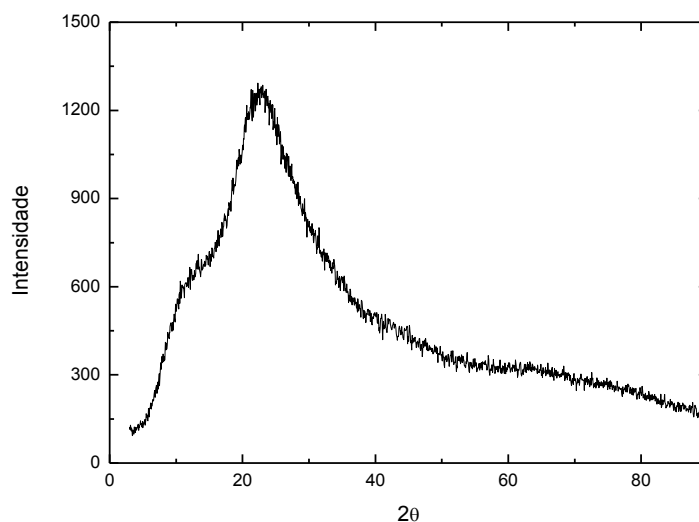
## 4.3 Caracterização dos Vidros

### 4.3.1 Difração de Raios X

São apresentados a seguir os difratogramas dos vidros produzidos para avaliação da existência de possíveis fases cristalinas ou confirmação de uma estrutura predominante amorfa.

#### 4.3.1.1 Vidro Borossilicato com CCA - 6 horas de fusão

A figura 41 apresenta o difratograma do vidro de borossilicato com CCA, após um processo de fusão de 6 horas.

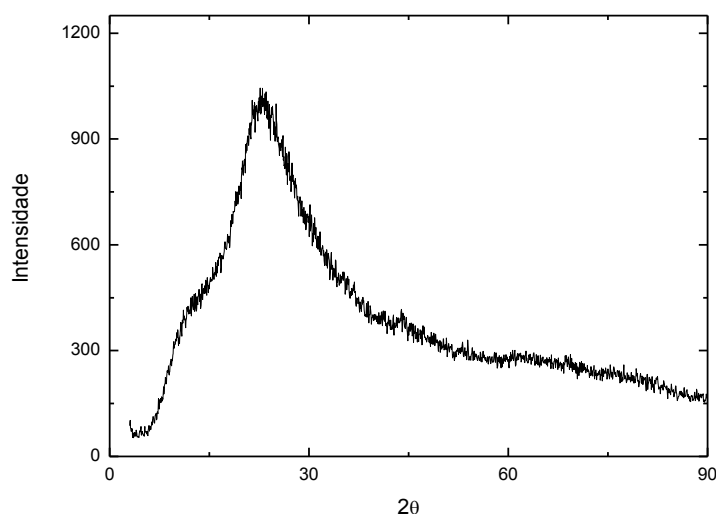


**Figura 37.** Difratograma do vidro de borossilicato com CCA (6 horas de fusão).

Conforme observado no difratograma da figura 37, não há picos característicos de fases cristalinas e o material se apresenta predominantemente na fase vítrea.

#### 4.3.1.2 Vidro Borossilicato com CCA - Calcinada

A figura 38 apresenta o difratograma do vidro de borossilicato com CCA previamente calcinada.



**Figura 38.** Difratograma do vidro de borossilicato com CCA calcinada.

Como pode ser observado no difratograma da figura 38, novamente não há picos característicos de fases cristalinas e o material se apresenta predominantemente amorfo.

#### 4.3.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX)

A composição química dos vidros obtidas através da técnica de fluorescência de raios X é apresentada na tabela 8.

**Tabela 8.** Composição química dos vidros de borossilicato (% em massa).

%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Calcinada</b>	62,316	10,497	6,088	0,506	0,365	0,157	0,067	0,006	20,000
<b>6h fusão</b>	55,375	17,633	5,928	0,383	0,501	0,128	0,048	0,004	20,000

A partir da análise química, observou-se a incorporação considerável de alumina proveniente do cadinho na composição do vidro, com maior percentual de incorporação para o vidro com período de fusão de 6 hs. Isto ocorreu pelo fato do boro ter um átomo pequeno e interagir facilmente com a rede do cadinho. Além disso, períodos mais longos de fusão permitiram um percentual maior de incorporação da alumina.

A quantidade de boro presente na composição da tabela 8, foi na verdade, fixada pelo valor de formulação no vidro, e não corresponde a um valor medido pela técnica, pois o EDX não permite detectar elementos de pequeno peso atômico, como o boro.

Com tais considerações e levando em conta a dificuldade encontrada quanto ao escoamento dos vidros, sabe-se que o aumento da viscosidade da massa fundida ocorreu não só devido a alumina incorporada, mas também a quantidade de boro perdida durante o processo de fusão do vidro, não mensurado pelo EDX. Isto foi comprovado através das análises térmicas, que evidenciaram a perda de boro durante as reações de decomposição do vidro.

#### **4.3.3 DSC e ATG**

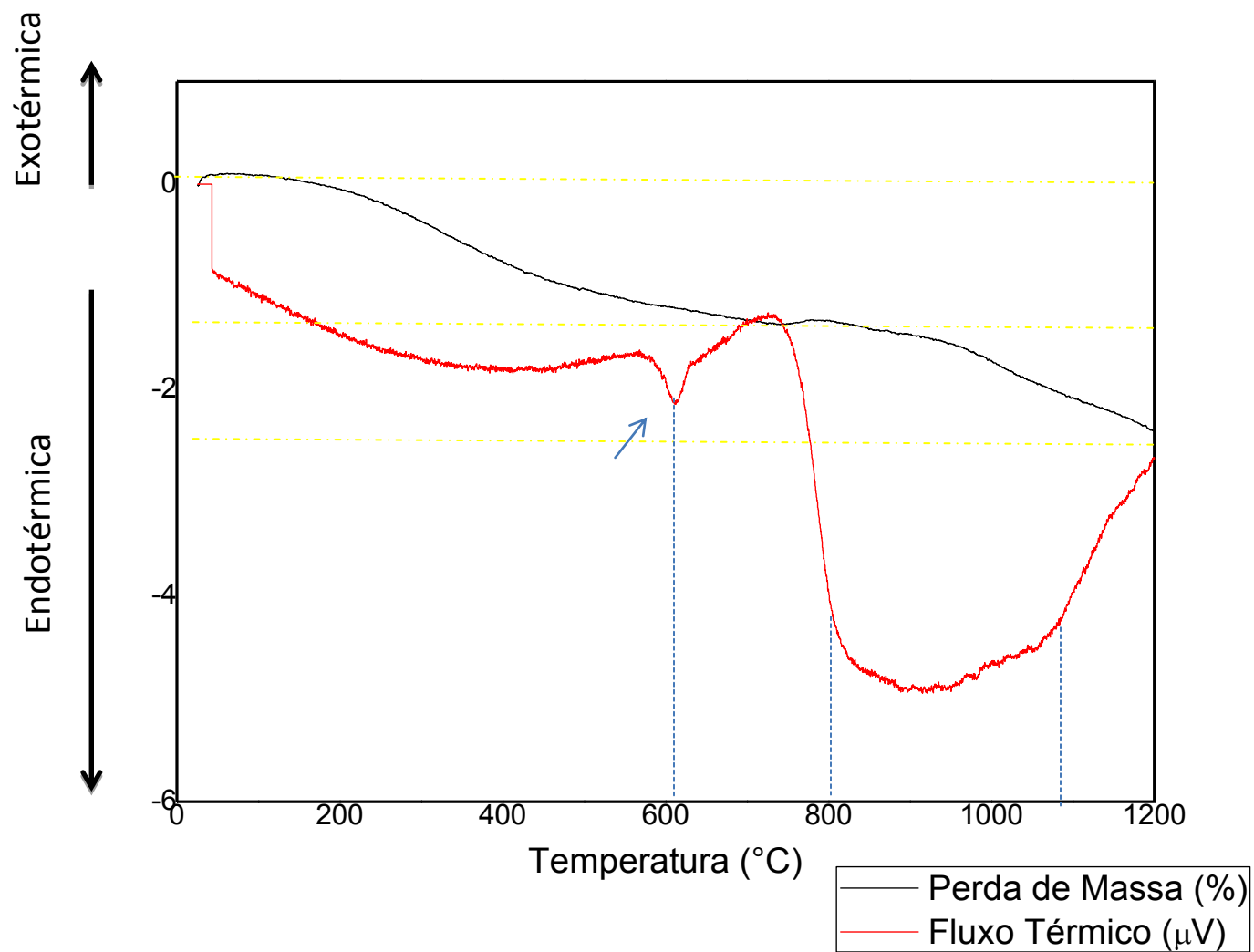
A seguir, são apresentadas as análises térmicas realizadas nos vidros e nos reagentes da composição de borossilicato com a incorporação da CCA. Estas amostras foram trituradas em almofariz e pistilo para obter o material de análise na forma de pó. Neste caso, durante a análise térmica ocorreu um processo de refusão. Mas, a fim de reproduzir e identificar os eventos térmicos e transformações ocorridas durante a fusão, as análises térmicas foram repetidas com a mistura dos reagentes do vidro. Sendo assim, os pós cristalinos da composição do vidro foram homogeneizados e analisados até a temperatura de fusão do vidro.

##### **4.3.3.1 Vidros de Borossilicato com CCA**

O termograma da figura 39 refere-se à DSC e ATG, do vidro de borossilicato com CCA e 2h de fusão.

Observando a ATG da figura 39, o vidro de borossilicato com a CCA apresentou redução de aproximadamente 3% em massa. Sua DSC apresentou um pico endotérmico próximo a 600°C e outro entre 800°C e 1050°C associado a fusão do carbonato de sódio presente na composição [38].

Com a curva obtida na DSC, foi possível calcular a temperatura de transição vítrea do vidro ( $T_g$ ) que encontra-se em torno de 800°C.



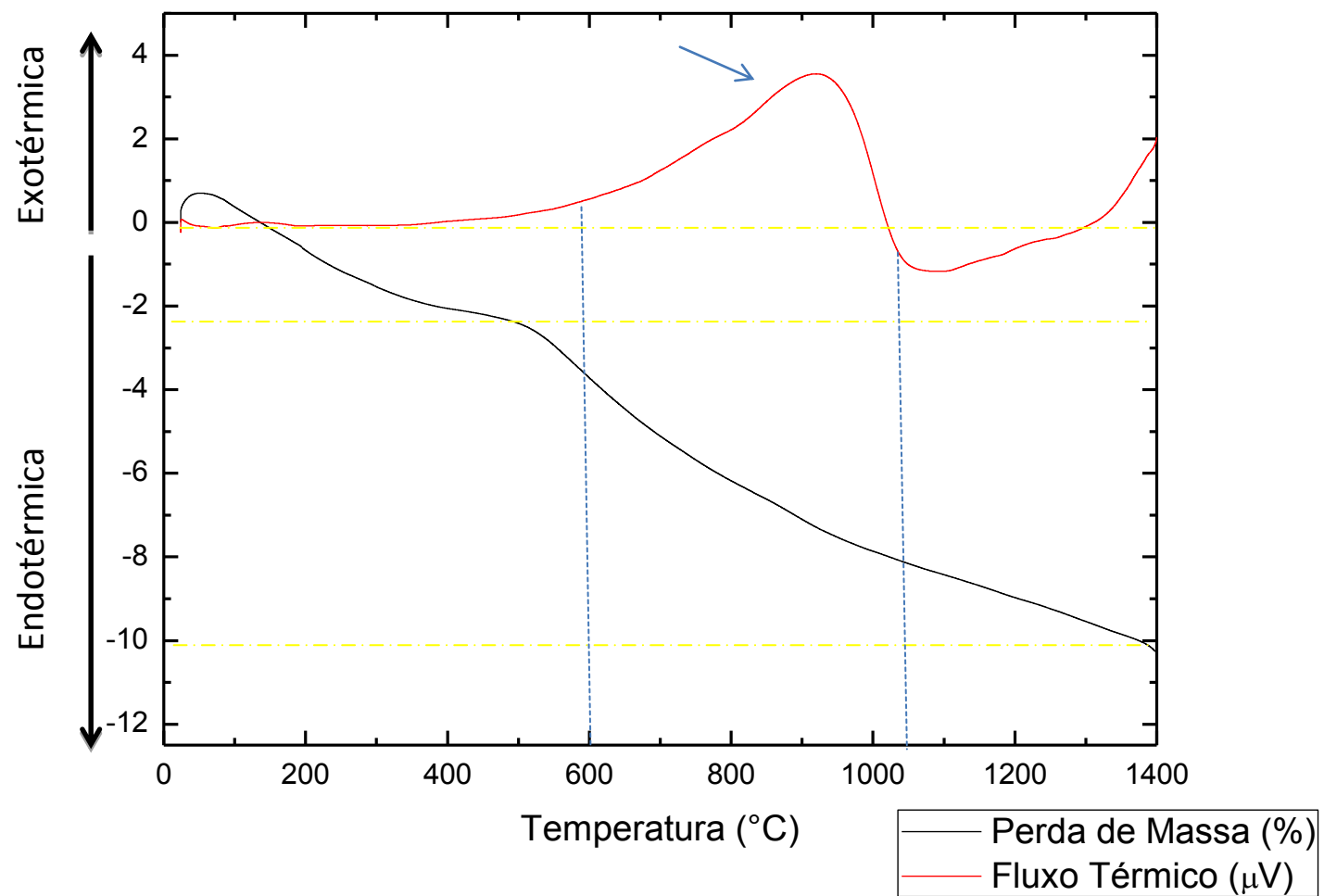
**Figura 39.** Curva DSC/ATG do vidro de borossilicato com CCA e 2h de fusão.

A figura 40 mostra a curva DSC e ATG do vidro de borossilicato com CCA produzido com 6 h de fusão. A curva ATG do vidro apresentou uma redução de aproximadamente 11% em massa. Analisando sua DSC, observou-se um pico exotérmico largo, entre 600 e 1050°C, associado a uma perda de massa (em torno de 8%). Este pico endotérmico é referente a cristalização da fase cristobalita da sílica [37].

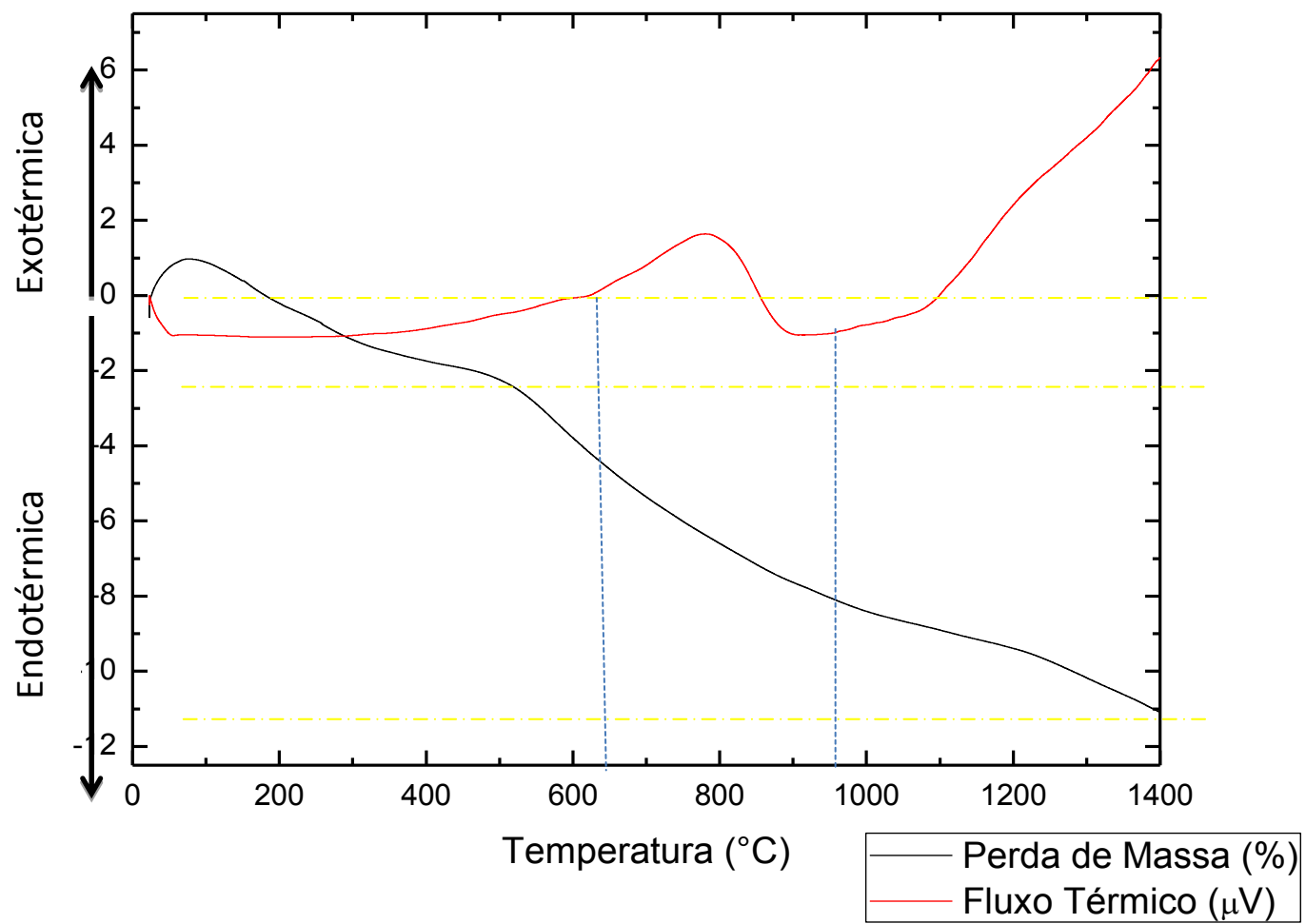
Com a curva obtida na DSC, foi possível calcular a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do vidro que encontra-se em aproximadamente 999°C.

Similar a análise anterior, a curva DSC e ATG do vidro de borossilicato com CCA calcinada é apresentada na figura 41. Neste caso, a curva ATG do vidro apresentou uma perda de massa de 12%. O mesmo pico exotérmico referente à cristalização da sílica pode ser observado, porém em uma faixa de temperatura menor, entre 600°C e 900°C.

O valor da T<sub>g</sub> para o vidro com CCA calcinada foi de aproximadamente 850°C, inferior a T<sub>g</sub> do vidro produzido com 6 h de fusão. O intervalo de transição vítrea depende em maior grau da quantidade de óxidos formadores e modificadores. Neste caso, o processo mais longo de fusão, pode ter ocasionado em uma maior perda de óxido de boro no vidro, já que este apresenta baixas temperatura de fusão e pressão de vapor. Portanto, uma menor concentração de boro pode ter causado o aumento da temperatura de transição vítrea do vidro produzido com 6 h de fusão.



**Figura 40.** Curva DSC/ATG do vidro de borossilicato com CCA após 6 horas de fusão.



**Figura 41.** Curva de DSC/ATG do vidro de borossilicato com a CCA calcinada.

## 5. Conclusão

Este trabalho apresentou os resultados experimentais de vidros a base de sílica produzidos através do aproveitamento da cinza da casca do arroz (CCA), um rejeito da indústria do arroz, que pode se tornar verdadeiramente útil na fabricação de diferentes materiais, já que são produzidos em grandes quantidades no país.

Apresentamos a metodologia adotada para a fabricação de vidros silicatos a partir da cinza da casca do arroz (CCA) com a adição de fundentes e estabilizantes. A utilização destes foi necessária, pois o alto teor de sílica exige uma temperatura muito elevada para a fusão do resíduo. Assim, foi adicionado carbonato de sódio para diminuir o ponto de fusão, e ácido bórico, como fonte de trióxido de boro, para melhorar a estabilidade química e também ajudar a diminuir o ponto de fusão e viscosidade.

Conclui-se que a melhor composição a ser trabalhada é a do vidro borossilicático, os quais apresentam menor temperatura de fusão e menor viscosidade.

As matérias-primas analisadas mostraram uma distribuição de tamanho de partículas na faixa de 1 a 100µm que são satisfatórias para o processo de fusão do vidro.

A compatibilidade química da CCA com a composição do vidro foi comprovada através da técnica de fluorescência de raios X (EDX) que demonstrou a existência de óxidos importantes para a formação do vidro.

Considerando a dificuldade encontrada quanto ao escoamento dos vidros, constatou-se que o aumento da viscosidade da massa fundida ocorreu não só devido a alumina incorporada, mas também a quantidade de boro perdida durante o processo de fusão do vidro. Isto foi comprovado através das análises térmicas, que evidenciaram a perda de boro durante as reações de decomposição do vidro.

Constatou-se que o processo de fusão realizado com cadinho tampado permitiu a redução da viscosidade, pois evitou uma eliminação rápida do boro durante a fusão. A utilização da CCA previamente calcinada diminuiu o tempo de fusão do vidro.

Portanto, a tentativa da incorporação da CCA em vidros silicatos foi satisfatória para a produção de vidros borossilicáticos, permitindo a incorporação de 62% em massa de resíduo na composição do vidro. A composição que obteve melhores resultados foi a de  $18\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}62\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$  (em % massa), onde toda a fonte de sílica foi substituída pela CCA.

## 6. Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, podemos citar:

- Aumentar a porcentagem de incorporação da CCA no vidro de borossilicato;
- Produção de novas amostras seguindo a metodologia mais adequada para realizar a conformação do vidro;
- Caracterização das amostras produzidas para avaliação das propriedades químicas como teste de resistência hidrolítica, resistência ao ataque ácido e básico;
- Caracterização das amostras produzidas para avaliação da propriedade de resistência ao choque térmico;
- Comparar os resultados obtidos com os vidros de borossilicatos comerciais, visando avaliar o potencial de emprego industrial do vidro com a incorporação do resíduo.

## 7. Referências Bibliográficas

[1] ANEEL. **Matriz de Energia Elétrica**. 2012. Disponível em:

<<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.asp>> Acesso em Dezembro de 2013.

[2] MARÇAL, Rubens L. S. B. **Fabricação de Vidros Especiais a partir de Resíduos da Indústria de Rochas Ornamentais**. Rio de Janeiro, 2011.

[3] SILVA, Antonio C. da., **Incorporação de Resíduo Galvânico em Vidro Silicato obtido a partir de Finos de Sílica**. São Paulo, 2004.

[4] BABISK, Michelle Pereira. **Desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais** / Michelle Pereira Babisk. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2009.

[5] SANTOS, Felipe Antunes, **Vitrocerâmica à base de silicato de lítio para uso como material dentário utilizando casca de arroz como fonte alternativa de sílica**. Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência na área de concentração: Materiais Aplicados ao Meio Ambiente. São Paulo, 2013.

[6] TUSCHAROEN, S., KAEWKHAO, J., LIMSUWAN, P., CHEWPRADITKUL, W., **Structural, Optical and Radiation Shielding Properties of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rice Husk Ash Glasses e Development of Barium Borosilicate Glass Using Rice Husk Ash: Effect of BaO**. Procedia Engineering, v. 32, p. 734–739, 2012.

[7] ISMAIL, S. A., EZZ-ELDIN, F. M., **Corrosion behaviour of vitrified rice husk ash**. Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A, v. 45, nº 5, p. 220-226, Outubro, 2004.

[8] ] HOFFMANN, R., **Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz**. São Paulo, 2006.

[9] NATARAJAN. E. et al. **Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification**.

- [10] CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira: grãos**, Quarto levantamento, janeiro 2013 / Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília: Conab, 2013.
- [11] CHUNGSANGUNSIT, T. **Enviromental Profile of Power Generation from Rice Rusk in Thailand**. 2004.
- [12] HOFFMANN, R., JAHN, S. L., BAVARESCO, M., SARTORI, T. C. **Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte**.
- [13] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR nº10.004.
- [14] POUHEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com visitas a produção de cimento composto e/ou pozolânico**. 2006. 320f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.
- [15] SANTOS, S. **Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos**. 1997. 113f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1997.
- [16] SERRANO, Antonio G. S., **Incorporação de Cinzas de Casca de Arroz em Argila Vermelha**. 2012.
- [17] FIGUEIREDO, C. F. M. L., ALENDouro, M. S. J. G., MONTEIRO, R. C. C., FERRO M. C., FERNANDES, M. H. V. **Reciclagem de resíduos sólidos urbanos incinerados por vitroceramização**.
- [18] ALVEZ, O. L.; Gimenez, I. F.; Mazali, I, O. **Vidros**, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Edição especial – Maio 2001.
- [19] SHELBY, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.
- [20] ZACHARIASSEN, W. H., **The atomic arrangement in glass** , *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54 (10), pp 3841–3851
- [21] GUPTA, P.K. **Non-crystalline solids: Glasses and Amorphous solids**. *J. Non-Cryst. Solids*, vol.195, p. 158-164, 1996.
- [22] CACHO, Vanessa D. D. C., **Introdução aos Materiais Vítreos**. Tecnologia dos Materiais, slide 26. Agosto, 2013.

[23] GOLDSCHMIDT, V.M., **Crystal structure and chemical constitution.**, Trans. Faraday Soc., vol. 25, p. 253-283, 1929.

[24] STANWORTH, J. E., AMER, J. Ceram. Soc.,54 (1971)

[25] ABVIDRO – Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro.

<<http://www.abividro.org.br/>> Acesso em Dezembro de 2013.

[26] HELMENSTINE, A. M.. **Colored Glass Chemistry**. About: Chemistry.

<<http://chemistry.about.com/cs/inorganic/a/aa032503a.htm>> Acesso em Dezembro de 2013.

[27] VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of inorganic Glasses**, London Academic Press, 1994.

[28] CORNING. **Properties of Pyrex®, Pyrexplus® and Low Actinic Pyrex Code 7740 Glasses.**

<[www.corning.com/lifesciences](http://www.corning.com/lifesciences)> Acesso em Dezembro de 2013.

[29] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**". John Wiley & Sons, New York. (2007).

[30] NETTO, Rafael Mantuano, **Materiais Pozolânicos**, Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Construção Civil da Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, dezembro de 2006.

[31] CASTRO, Angela Regina Mattos de, **Estudo e otimização do Processo de Obtenção de Carbetos de Boro por Redução Carbotérmica**, Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Nuclear. São Paulo, 1989.

[32] Cacho, Vanessa Duarte Del, **Produção e Caracterização de Guias de Onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica**, Escola Politécnica da USP, São Paulo, março de 2010.

[33] REED, J. S. **Principles of ceramics processing**; New York, John Wiley & Sons; 1995.

[34] BERNAL, Cláudia, COUTO, Andréa Boldarini, BREVIGLIERI, Susete Trazzi, CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes, **Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais**. Quím. Nova vol.25 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2002.

- [35] PEREIRA, Rodrigo. **Caracterização Estrutural e Elétrica de Vidros Silicatos de Lítio dopados com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Mato Grosso como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Física. Mato Grosso, 2012.
- [36] DELLA V P., KUHN I., HOTZA D. **Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica**. Cerâmica Industrial, v.10, n°02, páginas 22-25. São Paulo Março/Abril, 2005.
- [37] DELLA V P., KUHN I., HOTZA D. **Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica**. Quim. Nova v.29, n°06, 778-782, 2001.
- [38] MAIA, Alessandra D. S., OSORIO, Viktoria K. L., **Decomposição térmica do bicarbonato de sódio – do processo solvay ao diagrama tipo ellingham**. Quim. Nova, Vol. 26, No. 4, 595-601, 2003.
- [39] PIQUERO, T., VINCENT, H., VINCENT, C., BOUIX, J. **Influence of Carbide Coatings on the oxidation behavior of carbon fibers**. Pergamon, outubro, 1994.