



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Bauru



THAIS SAMIRA SOUZA DIAS

**VITROCERÂMICA: CRISTALIZAÇÃO CONTROLADA DE VIDROS
OBTIDOS A PARTIR DE CINZA DE BIOMASSA**

Presidente Prudente – SP
2023

THAIS SAMIRA SOUZA DIAS

Vitrocerâmica: cristalização controlada de vidros obtidos a partir de cinza de biomassa

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, sob a orientação da Profa. Dra. Agda Eunice de Souza.

Presidente Prudente – SP
2023

D541v	Dias, Thais Samira Souza Vitrocerâmica: cristalização controlada de vidros obtidos a partir de cinza de biomassa / Thais Samira Souza Dias. -- Presidente Prudente, 2023 65 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente Orientadora: Agda Eunice de Souza 1. Cinza de caldeira. 2. Vidro. 3. Cristalização. 4. Vitrocerâmica. 5. Gehlenita. I. Título.
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO DA PESQUISA NA SOCIEDADE

Este trabalho mostra a viabilidade de uso de cinza de caldeira, resultante da queima da madeira, na produção de vidros e vitrocerâmicas. A cinza composta de sílica, pode substituir materiais naturais, como a areia, para a produção de vidros silicatos. Estes vidros, quando aquecidos de forma controlada, resultam em materiais vitrocerâmicos, cujas características principais são baixa porosidade e alta resistência.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE THAIS SAMIRA SOUZA DIAS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 27 dias do mês de fevereiro do ano de 2023, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de THAIS SAMIRA SOUZA DIAS, intitulada **VITROCERÂMICA: CRISTALIZAÇÃO CONTROLADA DE VIDROS OBTIDOS A PARTIR DE CINZA DE BIOMASSA**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia - Unesp/Câmpus de Ilha Solteira, Prof. Dr. ELTON APARECIDO PRADO DOS REIS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharias e Arquitetura / Centro Universitário Antônio Eufrásio de Toledo. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADA _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por iluminar os meus passos e meu caminho e por estar sempre de mãos dadas comigo por onde quer que eu vá e pela luz dele sempre estar presente para que eu tivesse saúde e forças para concluir esta dissertação. Agradeço a minha mãe Maria de Fatima Souza Dias por sempre ter me apoiado ao longo de toda a minha trajetória e ainda mais por não ter permitido que eu desistisse de realizar e alcançar os meus sonhos por mais que a vida tenha colocado tantos obstáculos e desafios e por se fazer presente sempre comigo ao longo desta jornada. Ao meu noivo Marcelo Trepiche por todo amor, carinho e suporte oferecido em momentos que eu desanimava e pensava até mesmo em desistir por oferecer o seu ombro amigo nos momentos mais difíceis dessa caminhada, por ter tido tanta paciência e sabedoria para me ajudar em todos esses anos. Obrigada por tudo, essa conquista não é só minha, é nossa e espero que você esteja sempre presente em todas elas. Te amo.

Agradeço a Prof. Dra. Agda Eunice por ter me recebido tão bem desde a primeira vez que a conheci e por ter aceitado me orientar ao longo desses anos, pela sabedoria e resiliência em sempre fazer o melhor por mim, pelos momentos difíceis que passei e ela me ofereceu todo suporte, ajuda e esteve sempre disposta a me orientar, auxiliar e se aproximar e por todo apoio dado para o desenvolvimento e execução deste trabalho e por ter tido toda a paciência para me orientar nas mais diversas situações, uma ótima orientadora, uma pessoa de um coração único e de uma didática e sabedoria admiráveis que levarei como exemplo para toda a minha vida e que sempre esteve à disposição para ajudar em tudo que eu precisasse.

Agradeço a um amigo muito especial e querido, Luis Fernando dos Santos, pois foi ele que me apoiou desde o início a fazer parte deste grupo de pesquisa, ele que apresentou todos os caminhos para que eu conseguisse participar do processo seletivo do mestrado, que me apresentou aos colegas do laboratório LCGRS e especialmente os professores Silvio Rainho Teixeira e a minha orientadora Agda Eunice, por ter sempre acreditado em mim quando muitas vezes eu mesma não acreditava, por me ajudar a realizar os experimentos para conseguir obter meus resultados, por ter indicado artigos e ter sempre me apoiado ao longo desta jornada permitindo que eu não desistisse de realizar e alcançar os meus sonhos.

Aos amigos e companheiros do grupo LCGRS/LAMAC: Gleyson que me ajudou a obter os vidros, e Renata pelas dicas maravilhosas que ela me ofereceu, as quais com certeza me permitiram conhecer muito sobre o incrível mundo dos vidros e a todos os companheiros e amigos do LCRRS pelo excelente convívio, risadas sempre dadas e ajuda com as medições.

Ao Professor Dr. Sílvio Rainho Teixeira, eu agradeço por ter aberto as portas do LaMaC para mim.

Ao programa de pós-graduação POSMAT, UNESP, CDMF e ao LabMMev pelas imagens do MEV e a todos os funcionários da instituição.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Dias, T. S. S. Vitrocerâmica: cristalização controlada de vidros obtidos a partir de cinza de biomassa. Dissertação de Mestrado. 64f (2022). Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Campus de Presidente Prudente, SP.

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos materiais vítreos e cerâmicos, obtidos a partir de uma composição baseada no diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Foi utilizado, como fonte de sílica, uma cinza, proveniente da queima do eucalipto usado na alimentação de caldeiras para geração de energia de uma empresa de papel e celulose. A cinza de caldeira foi caracterizada por meio de espectrometria de fluorescência de Raios X (FRX), para determinar sua composição química, difratometria de Raios X (DRX), para a identificação das fases cristalinas e análise térmica (TG), para evidenciar as reações térmicas associadas à desidratação e decomposição dos compostos presentes no material. O vidro foi obtido por meio do processo de fusão/resfriamento (melt-quenching), fundido na temperatura de 1450°C . As amostras vítreas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), para determinar as temperaturas de transição vítrea e de cristalização de fases e difratometria de Raios X (DRX), para identificar a sua estrutura amorfa. Foram preparadas pastilhas com o vidro pulverizado, as quais foram tratadas termicamente nas temperaturas de 970 , 990 , 1074 e 1120°C por 1h, para obtenção do material vitrocerâmico. A fase, identificada por DRX, foi a Gehlenita, com duas estruturas cristalinas coexistindo na amostra. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelam regiões cristalinas em meio à matriz vítrea com uma microestrutura lamelar, porém, sem morfologia geometricamente definida. Também, não foi observada nas imagens de MEV nenhuma distinção morfológica ou microestrutural das diferentes fases identificadas por DRX, sugerindo que ambas as fases de Gehlenita coexistem sem distinções aparentes, no material vitrocerâmico. Os melhores resultados de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente foi para a amostra vitrocerâmica sinterizada a 990°C , cujos valores foram, respectivamente, $0,1\%$, $0,29\%$ e $2,89\text{g/cm}^3$.

Palavras-chave: Cinza de caldeira, vidro, cristalização, vitrocerâmica, Gehlenita.

Dias, T. S. S. Glass-ceramics: controlled crystallization of glasses obtained from biomass ash. Masters dissertation. 64f (2022). São Paulo State University (UNESP) – Presidente Prudente, SP.

ABSTRACT

In this work a vitreous and a glass-ceramic material were produced, obtained from a composition based on the ternary diagram $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. As a source of silica, ash from the burning of eucalyptus was used to feed the boiler for the energy generation of a pulp and paper company. The boiler ash was characterized by X-Ray fluorescence spectrometry (XRF) to determine its chemical composition, X-Ray diffractometry (XRD) to identify the crystalline phases, and thermal analysis (TG) to show the reactions' thermal effects associated with dehydration and decomposition of the compounds present in the material. The glass was obtained through the melt-quenching process, melted at a temperature of 1450°C . The glass was characterized by differential scanning calorimetry (DSC) to determine the glass transition and phase crystallization temperatures and X-ray diffractometry (XRD) to identify its amorphous structure. Tablets were prepared with pulverized glass, which was thermally treated at temperatures of 970, 990, 1074 and 1120°C for 1h, to obtain the glass-ceramic material. The phase, identified by XRD, was Gehlenite, with two crystal structures coexisting in the sample. Scanning electron microscopy (SEM) images reveal crystalline regions in the midst of the glassy matrix with a lamellar microstructure, but without geometrically defined morphology. In addition, no morphological or microstructural distinction was observed in the SEM images of the different phases identified by XRD, suggesting that both phases of Gehlenite coexist without apparent distinctions, in the glass-ceramic material. The best results for water absorption, apparent porosity and apparent specific mass were for the glass-ceramic sample sintered at 990°C , whose values were, respectively, 0.1%, 0.29% and 2.89g/cm^3 .

Keywords: Boiler ash, glass, crystallization, glass-ceramics, Gehlenite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Os 10 países com maior produção mundial de celulose em 2015.....	5
Figura 2 – Processo Kraft utilizado em algumas indústrias de papel e celulose.....	6
Figura 3 – Cinza de caldeira com combustão incompleta, com alto teor de carbono.....	8
Figura 4 – Cinza de caldeira com combustão ruim, alto teor de carbono.....	9
Figura 5 – Reciclagem de resíduos sólidos da empresa Suzano – Limeira/SP.....	10
Figura 6 – Briquetes fabricados com cinzas de eucalipto.....	11
Figura 7 – Variação do volume específico de um vidro e de um material cristalino em função da temperatura.....	13
Figura 8 – Variação da viscosidade em função da Temperatura de um vidro sodo-cálcico.....	15
Figura 9 – Representação da unidade básica do Tetraedro de Silício.....	17
Figura 10 – – Estrutura de um vidro de sílica pura (a) e do quartzo (b).....	18
Figura 11 – Os óxidos e sua interferência nas características dos vidros.....	20
Figura 12 – Representação gráfica da variação de energia em função do raio de um núcleo.....	21
Figura 13 – Representação do crescimento de cristais nas formas NG, SD e 2D.....	23
Figura 14 – Processo de Sinterização e Cristalização de um vidro pulverizado.....	24
Figura 15 – Vitrocerâmicas preparadas com resíduos de granito e mármore.....	26
Figura 16 – Vitrocerâmicas produzidas com escória de aciaria.....	27
Figura 17 - Diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$	28
Figura 18 - Pesagem das pastilhas pelo método de Arquimedes.....	33
Figura 19 – Difratoograma de raios X da Cinza de Caldeira.....	36
Figura 20 – Análise termogravimétrica da cinza de eucalipto.....	37
Figura 21 – Difratoograma de Raios X do vidro (fritas) pulverizado.....	38
Figura 22 – Análise térmica por DSC do vidro.....	39
Figura 23 – Difratoograma de raios X das pastilhas tratadas a 970 e 990°C.....	40
Figura 24 - Difratoograma de raios X das pastilhas tratadas a 1075 e 1120°C.....	41
Figura 25 - Panorama geral da superfície da amostra de vitrocerâmica tratada a 990 °C.....	42
Figura 26 - Imagens da morfologia da fase cristalina da amostra de vitrocerâmica tratada a 990 °C.....	43

Figura 27 - Imagens da morfologia da fase cristalina da amostra de vitrocerâmica tratada a 1120 °C.....	44
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição da mistura para obtenção do vidro.....	29
Tabela 2. Constantes numéricas para diferentes óxidos (%) para vidro de silicato.....	29
Tabela 3. Composição química em óxidos da cinza obtida por análise de FRX.....	35
Tabela 4. Composição química por FRX das vitrocerâmicas e do vidro.....	39
Tabela 5. Resultados das propriedades físicas das pastilhas vitrocerâmicas.....	42

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	4
3.1 O uso da madeira de Eucalipto e Pinus pelas indústrias de papel e celulose	4
3.1.1 Processo Kraft da indústria de papel e celulose	5
3.1.2 Resíduos de Processo Kraft.....	7
3.1.3 Cinza de Caldeira	8
3.1.4 Disposição dos Resíduos Gerados	9
3.1.5 Reutilização dos Resíduos Sólidos da indústria de Papel e Celulose	10
3.2 Vidros	12
3.2.1 Definição de Vidro	12
3.2.2 Comportamento do vidro como um líquido em função da temperatura	12
3.2.3 Viscosidade	15
3.2.4 Formação de vidros óxidos	16
3.2.5 Influência dos óxidos na formação e nas propriedades dos vidros	18
3.3 Processo de Cristalização	20
3.3.1 Nucleação	20
3.3.2 Crescimento dos Cristais	22
3.3.3 Cristalização controlada.....	23
3.4 Vitrocerâmicas	24
4.1 Preparação do vidro e da vitrocerâmica	28
4.2 Caracterizações	30
4.2.1 Análise química por FRX	30
4.2.2 Identificação de fases por DRX	31
4.2.3 Comportamento térmico por DSC e TG.....	31
4.2.4 Ensaio Físicos.....	32
4.2.4.1 Porosidade Aparente (PA)	32
4.2.4.2 Absorção de Água (AA).....	33
4.2.4.3 Massa Específica Aparente (MEA)	33
4.2.5 Análise de microestrutura por MEV	34

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
	5.1 Caracterização do Resíduo – Cinza de Caldeira	35
	5.1.1 Composição química por FRX	35
	5.1.2 Identificação de fases por DRX	36
	5.1.3 Comportamento térmico por DSC e TG	36
	5.2 Caracterização do Vidro	37
	5.2.1 Identificação de fases por DRX	37
	5.2.2 Comportamento térmico por DSC e TG	38
	5.3 Caracterização do Material Vitrocerâmico	39
	5.3.1 Composição química por FRX	39
	5.3.2 Identificação de fases por DRX	40
	5.3.4 Análise das propriedades físicas das vitrocerâmicas	41
	5.3.5 Análise da microestrutura por MEV	42
6	CONCLUSÕES	45
	REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

O vidro existe em sua forma natural desde que a crosta terrestre se consolidou como resultado principalmente do resfriamento do líquido magmático expelido por vulcões (SETZ e SILVA, 2019). O vidro, descoberto acidentalmente a cerca de 6 mil anos pelos egípcios, sempre teve um papel fundamental no desenvolvimento econômico, social e no bem-estar da humanidade. Os termômetros, barômetros, microscópios, telescópios e muitos outros dispositivos úteis foram essenciais durante e após a revolução científica do século XVII (BOLT, 2017).

Atualmente, vários tipos de vidros com características distintas podem ser produzidos como resultados de inúmeras possibilidades de composição de óxidos, processos produtivos utilizados, ou mesmo pelos requisitos da aplicação a que devem atender.

Mediante cristalização controlada de determinados vidros, é possível produzir materiais vitrocerâmicos (ou vitrocerâmicas). Estes últimos, por sua vez, consistem de um material com propriedades aprimoradas, como, por exemplo, alta resistência (não sendo, porém, totalmente inquebráveis), baixa condutividade elétrica, dilatação térmica, porosidade (CADIOLI e BAITELO, 2009). Essas propriedades permitem que as vitrocerâmicas possam ser empregadas na fabricação de ossos e dentes artificiais e placas de modernos fogões elétricos (cooktops) (ZANOTTO, 2010).

As vitrocerâmicas podem ser produzidas usando compostos sintéticos ou naturais, ou, também, usando materiais alternativos, como alguns resíduos sólidos industriais (ZANOTTO, 2010; FERREIRA, 2002).

É inevitável que as indústrias gerem resíduos de diversos tipos e quantidades (DEMIR, 2005). Dentre os muitos resíduos gerados pelo setor industrial, estão, por exemplo, as cinzas de biomassa que alimentam caldeiras para produção de energia na própria empresa, que por sua vez, são materiais potenciais para a produção de vidros e vitrocerâmicas. As cinzas de caldeira provenientes da queima da madeira ou produtos da madeira (casca, cavaco, pó de serra, etc.) são ricas em sílica (SiO_2), que é um óxido formador de rede vítrea (vidro). Com isso, a produção de vidros é considerada uma solução promissora para o tratamento e valorização desse tipo de resíduo. Para a produção de vidros a partir de resíduos (ou outros materiais) à base de sílica, é comum empregar o processo de vitrificação. A vitrificação envolve a conversão do material em um vidro de silicato estável e homogêneo, usando um

tratamento térmico até o ponto de fusão. Neste processo, é comum adicionar à composição inicial outros óxidos que auxiliam a formação estável do vidro. A vitrificação, advinda do processo de fusão de um material, é, portanto, amplamente aceita como o método mais seguro para tratar resíduos perigosos e convertê-los em materiais resistentes à lixiviação. A vitrificação permite a decomposição de componentes orgânicos perigosos, imobiliza os metais pesados na rede de vidro e promove uma drástica redução de volume (MONTEIRO, 2006; ALENDouro, 2004).

Uma das desvantagens da vitrificação é o alto consumo de energia durante o processo de fusão. Para reduzir o custo total da produção por vitrificação é possível melhorar a tecnologia de fusão por meio da otimização do processo, ou seja, diminuir a temperatura de fusão pela adição de compostos ou óxidos adequados. Como resultado, o vidro obtido por vitrificação gera um produto final comercializável de valor agregado (COLOMBO, 2003).

Este trabalho mostra, portanto, um estudo sobre a produção e caracterização de vitrocerâmica obtida a partir de um tratamento térmico controlado de vidros produzidos com um resíduo sólido industrial resultante da queima de biomassa em caldeira, denominado cinza de caldeira. Este resíduo é composto principalmente de óxido de silício (SiO_2), juntamente com pequenas quantidades de alguns óxidos modificadores (K_2O , Na_2O , CaO , MgO) que promovem a formação do vidro. O conhecimento das características físicas, químicas, mineralógicas e térmicas do resíduo foi essencial para adaptar a composição inicial a ser vitrificada, além de otimizar as propriedades finais do vidro e vitrocerâmica produzidos com esta cinza de caldeira.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter um material vitrocerâmico a partir da cristalização controlada de vidros preparados com cinza de caldeiras como fonte de sílica.

2.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, foram traçados como objetivos específicos:

- Caracterizar a cinza de caldeira quanto a sua composição química, mineralógica e comportamento térmico;
- Preparar uma composição para obtenção do vidro utilizando o sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, tendo a cinza de caldeira como fonte de sílica;
- Caracterizar o vidro obtido pelo processo de fusão-resfriamento;
- Proporcionar um tratamento térmico controlado no vidro processado para obtenção da vitrocerâmica;
- Caracterizar a vitrocerâmica obtida quanto às propriedades físicas visando aplicações na construção civil.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O uso da madeira de Eucalipto e Pinus pelas indústrias de papel e celulose

O cultivo do eucalipto no Brasil, teve início por volta de 1903, quando Navarro de Andrade, um imigrante europeu, trouxe diversas mudas para plantio na região sudeste. Inicialmente, o principal objetivo do plantio de eucalipto era utilizá-lo no desenvolvimento de ferrovias, localizadas na região sul e sudeste. (SANTIAGO, 2013). Entretanto, com o passar dos anos esse cenário mudou, tanto na expansão do plantio como para seu mercado consumidor.

Além do eucalipto, iniciou-se o cultivo do pinus para atender a demanda de diversos seguimentos industriais. Outro fato relacionado ao seu cultivo está associado à sua fibra. O pinus apresenta um tipo de fibra mais longa e mais leve, ocasionando menos desgastes de ferramentas de corte, quando comparado ao eucalipto (ABRAF, 2012).

No Brasil o plantio de eucalipto e pinus ocupam um total de 6,5 milhões de hectares, sendo 74,8% destinados ao cultivo de eucalipto e 25,2% ao pinus. Vale ressaltar que o setor produtor de papel e celulose possui 71,2% da área cultivada (ABRAF, 2012).

Dentre o mercado consumidor para ambos os cultivos, estão as siderúrgicas, indústrias de painéis e móveis, setores da bioenergia, da construção civil e de papel e celulose.

Destes segmentos, a indústria de papel e celulose merece destaque, uma vez que gera no país muitos empregos, matéria prima e produtos destinados tanto à exportação, quanto ao consumo interno. Devido a esse fato, o mesmo dispõe ao país uma receita elevada, altos investimentos no setor, além de uma grande representatividade na economia nacional (GEDF - CD/FIEP, 2016).

Mundialmente, a indústria de celulose possui características que as diferem de outros setores, como por exemplo, o desenvolvimento tecnológico de alto nível, espaços industriais com uma capacidade produtiva elevada, além de possuir um vasto território de plantio próprio de eucalipto e pinus (ABRAF, 2012).

A Figura 1 apresenta os dez países que em 2015 foram considerados os principais produtores de celulose a nível mundial. Somando a produção desses

países, no ano mencionado, geraram mais de 82% da celulose mundial (FAO, 2016). Note que o Brasil ocupa a quarta posição neste ranking mundial de produção.

Figura 1 – Os 10 países com maior produção mundial de celulose em 2015



Fonte: (GEDF-CD/FIEP, 2016) obtido de FAQ (2016)

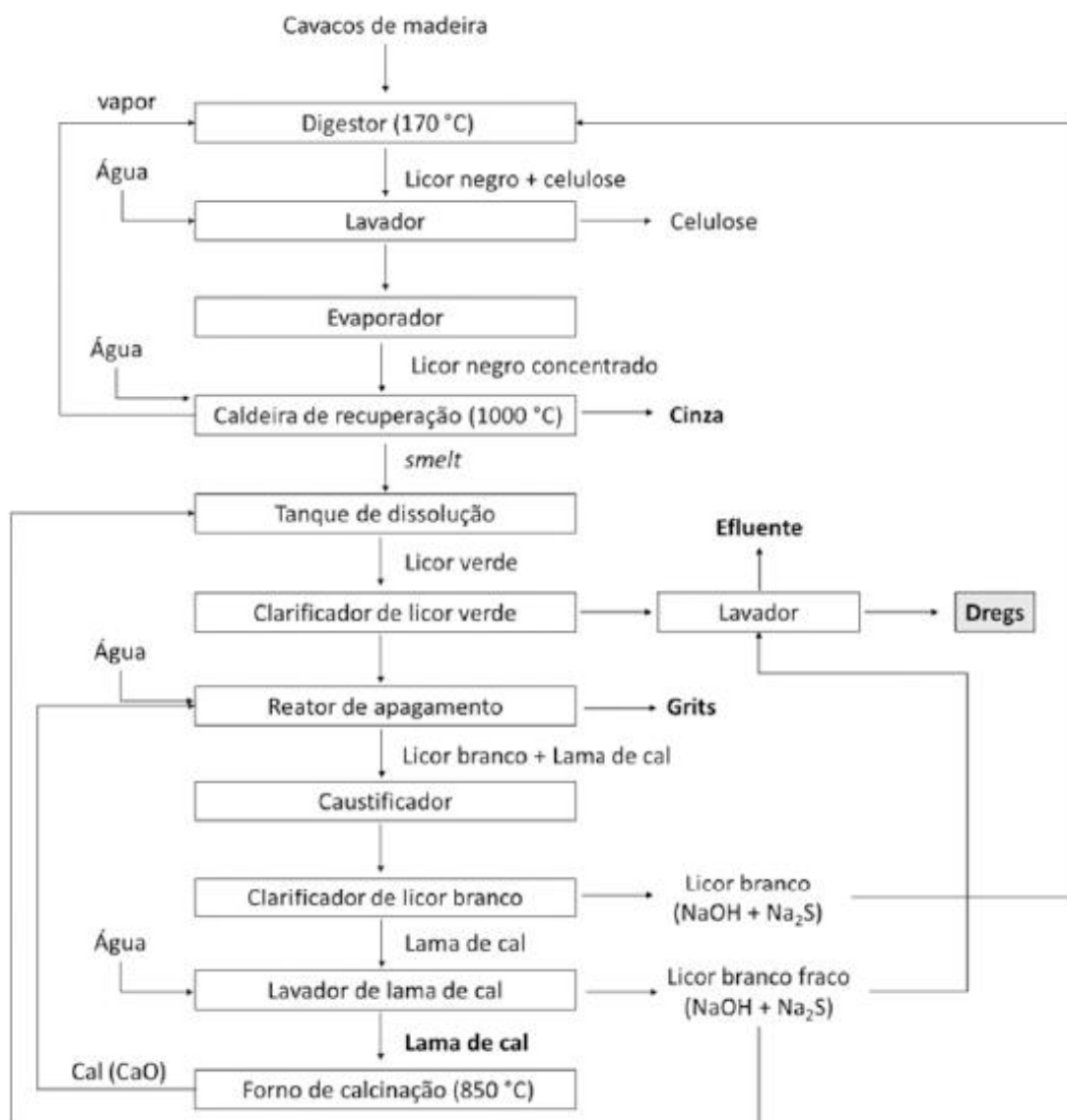
Apesar do crescimento desse setor industrial ser bem atrativo devido a fatores econômicos, o mesmo gera diferentes tipos de resíduos em seu processo produtivo. O mais utilizado pelas indústrias brasileiras é conhecido como processo Kraft (FOELKEL, 2011).

3.1.1 Processo Kraft da indústria de papel e celulose

O processo Kraft, atualmente, é a principal técnica aplicada na obtenção da celulose. No Brasil a implementação do processo Kraft está associada aos diferentes benefícios que este processo apresenta, tais como, máxima eficiência energética, mínimas perdas químicas, além de 97% dos reagentes químicos serem recuperados (SJOHOLM, 1999; FOELKEL, 2009; FOELKEL, 2011).

No processo Kraft, as principais etapas são, descascamento da madeira, picagem de cavacos, cozimento por meio de um digestor, depuração, lavagem, clarificador de licres e secagem as quais são apresentados na Figura 2 (FOELKEL, 2011; RODRIGUES et al., 2019).

Figura 2 - Processo Kraft utilizado em algumas indústrias de papel e celulose



Fonte: Rodrigues, 2019.

O principal objetivo do processo Kraft, conforme mostra a Figura 2, consiste em obter fibras com o mínimo de degradação. Nota-se que durante o processo são inseridos o hidróxido de sódio (NaOH), o sulfeto de sódio (Na₂S) e o CaO com a finalidade de otimizar o processo (SJOHOLM, 1999; FOELKEL, 2009; RODRIGUES et al., 2019).

Durante o cozimento da madeira nos digestores são produzidos resíduos e substâncias no estado líquido, denominados licor negro e celulose. Posteriormente estas substâncias passam pelo processo de lavagem e evaporação. No evaporador o licor negro se torna licor negro concentrado devido ao elevado teor de sólidos

presentes. Em sequência, o licor negro concentrado é queimado em caldeiras de recuperação originando as cinzas de caldeira (SJOHOLM, 1999; SILVA, 2019).

No o decorrer das etapas de produção da celulose, diferentes resíduos sólidos, líquidos e gasosos são produzidos, como pode-se observar nos destaques do fluxograma da Figura 2. Por isso, é essencial um gerenciamento destes com o intuito de prevenir problemas ambientais futuros, por exemplo, poluição atmosférica decorrentes da emissão de dióxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, material particulado e compostos orgânicos tóxicos (cloros e sulfetos de hidrogênio) bem como em razão da disposição inadequada e posterior lixiviação dos seus resíduos. Como exemplo do risco associado a essa indústria relembramos o acidente ocorrido na cidade de Cataguases (MG) em 2003, quando houve o rompimento de uma barragem de resíduos derivados no processo Kraft com consideráveis danos ambientais e financeiros (SILVA, 2019).

3.1.2 Resíduos de Processo Kraft

É considerado resíduo toda matéria que sobra de algum processo, seja ele para produzir, transformar, utilizar ou consumir. Esse resíduo pode ser reciclado imediatamente ou posteriormente, pois não possui valor de mercado.

A CETESB (CETESB, 2008) menciona em suas normas que a origem dos resíduos sólidos das indústrias de papel e celulose, como grits, dregs, lama de cal e cinza de caldeira, independente das quantidades e composições químicas, está diretamente relacionada ao tipo de processo utilizado, assim como o desempenho industrial, na produção de papel, baseado na extração da celulose da madeira, ou até mesmo da reciclagem.

De acordo com a NBR 10.004 os resíduos sólidos, como aqueles gerados no processo kraft pela indústria de papel e celulose, podem ser encontrados no estado sólido e semi-sólido resultante de processos indústrias, comercial, hospitalar, agrícola, serviços, doméstico e de varrição (SJOHOLM, 1999).

3.1.3 Cinza de Caldeira

Segundo Moro (1994), os resíduos de celulose, lama de cal e cinza de caldeira são produzidos em elevada quantidade. Em geral, o setor produz, aproximadamente, 48 toneladas de resíduos para 100 toneladas de celulose extraída (BELLOTE, 1998).

A cinza de caldeira é um resíduo gerado durante a etapa de queima da madeira, ou seja, é a parte inorgânica que restou da combustão (BELLOTE, 1998; SILVA et al. 2019).

Quando o processo de queima não é adequado, diferentes teores de carbono presentes nessas cinzas são verificados. A Figura 3 mostra uma cinza com baixo teor de carbono (entre 0,3 e 3%), o que está diretamente relacionado à eficiência da caldeira durante a queima. Neste caso a combinação da temperatura com a atmosfera, promove uma melhor queima do material, resultando em uma menor quantidade de carvão, ou seja, CO₂. Já a Figura 4 exibe uma cinza com alto teor de carbono (acima de 10%). Vale ressaltar que um elevado teor de carbono nas cinzas revela uma combustão incompleta e por consequência ocasionará um aumento no volume gerado deste resíduo sólido (FOELKEL, 2009; FOELKEL, 2011).

Figura 3 – Cinza de caldeira com combustão adequada, com baixo teor de carbono.



Fonte: (Foelkel, 2011).

Figura 4 – Cinza de caldeira com combustão incompleta, com alto teor de carbono.



Fonte: (Foelkel, 2011).

Os tipos de elementos químicos presentes nas cinzas, assim como suas quantidades estão relacionados ao tipo de madeira, solo do cultivo, processo aplicado para extração da celulose e a eficiência do processo térmico utilizado na queima (SILVA et al. 2019; LÖVGREN, 2012).

Nas cinzas de caldeiras estão comumente contidos Ca, Si, Al, Ti, Fe, Mg, Na, K, S e P, como dito, em diferentes quantidades. Devido a esse fato, problemas ambientais relacionados ao seu descarte incorreto devem ser evitados, uma vez que, esses elementos químicos em excesso prejudicam o solo, lençóis freáticos e consequentemente as plantas e animais (SILVA et al. 2019; MAEDA et al., 2007).

3.1.4 Disposição dos Resíduos Gerados

Segundo as normas e leis ambientais vigentes no Brasil, os resíduos sólidos gerados pelo setor de papel e celulose devem ser depositados em aterros industriais licenciados ou da própria empresa (Figura 5). Entretanto, o aterro não deve ser apenas licenciado, mas, é importante ser qualificado também. Já houve relatos de empresas que enfrentaram problemas com os órgãos ambientais reguladores. Mesmo tendo depositados seus resíduos sólidos em aterros licenciados, houve contaminação de águas subterrâneas como consequência de vazamentos de percolados, rompimento do aterro e perda de resíduos perigosos ao solo. Uma vez que, o meio ambiente é impactado de maneira nociva os responsáveis pelas empresas geradoras do resíduo,

assim como os proprietários do aterro e a instituição pública que cedeu a licença do aterro, são culpados e punidos de acordo com a lei (FOELKEL, 2011).

Além destes problemas de poluição ambiental, existem outros, como, por exemplo, o alto custo relacionado ao transporte do resíduo e as taxas de deposição nos aterros industriais certificados. Diante desses problemas, o gerenciamento destes resíduos é extremamente importante. Neste contexto, se inclui o investimento para promover e financiar estudos e técnicas para o uso ou reciclagem desses resíduos sólidos. A Figura 5 mostra um exemplo de reciclagem de resíduos sólidos na cidade de Limeira/SP.

Figura 5 – Reciclagem de resíduos sólidos da empresa Suzano – Limeira/SP



Fonte: Foelkel, 2011.

3.1.5 Reutilização dos Resíduos Sólidos da indústria de Papel e Celulose

Uma das aplicações, mais comuns, das cinzas de caldeira é como substratos de plantas. Segundo FOEKL (2011) as cinzas proporcionam, se aplicada na proporção adequada, um enriquecimento do solo, além de equilibrar os níveis de pH.

SILVA (2019) utilizou em seu trabalho cinzas oriundas da queima de madeira de eucalipto na fabricação de briquetes (Figura 6). Seu estudo mostrou que esse material possui propriedades caloríficas capaz de gerar energia de maneira sustentável e viável economicamente.

Figura 6 – Briquetes fabricados com cinzas de eucalipto



Fonte: Silva et al., 2019.

Já Rodrigues et al. (2020) estudaram a incorporação do dregs (resíduo inorgânico) gerado na fabricação de celulose, em uma argila caulinítica para a fabricação de cerâmica. Os autores concluíram que a substituição parcial de argila por dregs foi satisfatória dentro de determinadas proporções. Nesta mesma linha, Mymrin (2020) avaliaram a performance de compósitos produzidos com dregs, grits e lama de cal, do processo kraft da indústria de papel e celulose, juntamente com resíduo de concreto e da produção de cal. O compósito produzido apresentou propriedades físicas e mecânicas que permitem aplicações como blocos, tijolos e materiais para pavimentação.

Zhang e co-autores (2020) relataram o uso dos resíduos gerados pela indústria de papel e celulose, como filler, na preparação de compósitos verdes à base de polietileno linear de alta e baixa densidade e de alto peso molecular. Segundo os autores, os resíduos promovem a cristalização, aumentando a estabilidade térmica, as tensões de tração, a rigidez e a elasticidade dos compósitos.

Outro destino para estes resíduos sólidos (grits e lama de cal) é na fabricação de material vitrocerâmico. Silva et al. (2020) em seu trabalho transformou os resíduos grits e lama de cal (ricos em CaO) provenientes das indústrias de papel e celulose juntamente com um resíduo das indústrias de fundição, conhecido como areia descartada de fundição (rica em SiO_2), em materiais vítreos e, posteriormente, em vitrocerâmicos. Ribeiro e co-autores (2010) já haviam relatado a produção de vidros usando cinzas de caldeira das indústrias de papel e celulose. Arita (2022) usaram a cinza volante como adsorvedores no tratamento de águas residuais resultante do processo produtivo do papel e celulose (ARITA, 2022).

3.2 Vidros

Os seres humanos nem sempre foram os responsáveis pela fabricação do vidro. Alguns tipos de rochas quando fundidas a elevadas temperaturas, são solidificadas rapidamente podendo formar vidros naturais (obsidiana). As erupções vulcânicas podem ser a causa desse cenário. Os vidros formados pela natureza permitiram aos homens fabricar utensílios de corte para caça e para defesa, durante a idade da Pedra. As propriedades pertencentes aos vidros naturais fizeram com que esses materiais fossem valorizados com o decorrer do tempo. Inclusive, os egípcios os consideraram preciosos e foram achados em adereços nas urnas e embutidos em máscaras mortuárias dos antigos Faraós (ALVES, 2001).

3.2.1 Definição de Vidro

Durante séculos o vidro vem sendo estudado e com o progresso dos conceitos envolvendo a cinética e a termodinâmica colocaram esses materiais em patamares superiores, ou seja, em evolução. TAMMANN (1933) foi um dos primeiros pesquisadores a estudar os vidros. Em seu trabalho é mencionado que os vidros possuem uma forma não-cristalina, além de defini-lo como um sólido (VOGEL, 1992).

Muitas definições foram formuladas por diversos pesquisadores durante anos, entretanto a mais atual foi proposta por ZANOTTO e MAURO (2017) onde sugeriram que:

“O vidro é um estado condensado da matéria, não cristalino e fora do equilíbrio termodinâmico, que exhibe o fenômeno de transição vítrea (T_g). A estrutura do vidro é semelhante à de um líquido super-resfriado que o originou, e ele relaxa espontaneamente em direção ao estado líquido super-resfriado, cristalizando-se após um tempo infinitamente longo”

A seguir, serão abordados detalhes sobre o estado vítreo, incluindo conceitos sobre líquido super-resfriado e sobre o fenômeno de transição vítrea exibida por estes materiais.

3.2.2 Comportamento do vidro como um líquido em função da temperatura

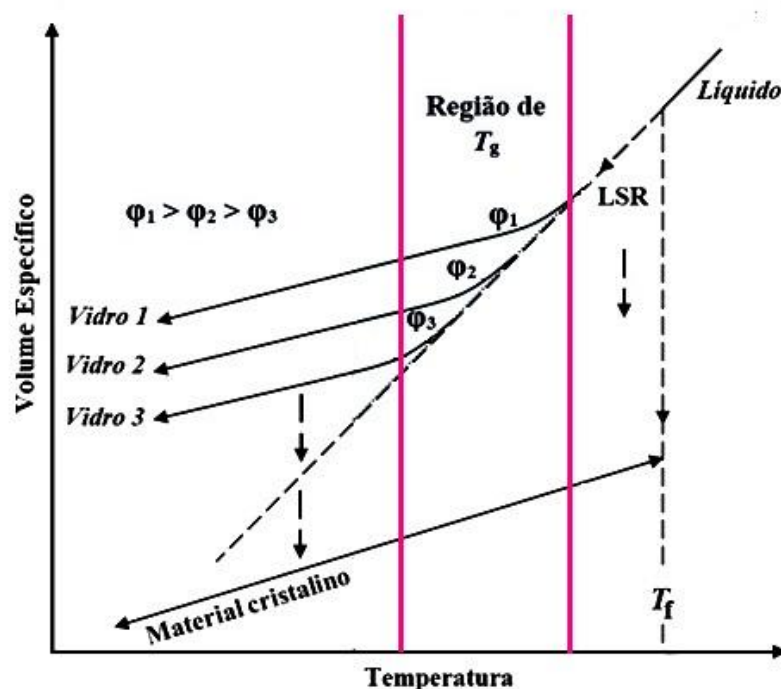
Os materiais, em sua totalidade, apresentam temperaturas características de

fusão, por exemplo, a água possui uma temperatura de fusão (T_f) de 0°C , enquanto o alumínio, de 660°C (AKERMAN, 2000).

Os vidros também possuem uma T_f característica, uma vez que, a mesma está associada à composição química dos materiais precursores. Isso significa que, acima da T_f o material encontra-se no estado líquido e abaixo desta temperatura, o material será um sólido (ALVES et al., 2001; AKERMAN, 2000).

A Figura 7 mostra o comportamento do volume de um líquido conforme ocorrem variações na sua temperatura. Esta figura será analisada supondo que este líquido possui em sua composição elementos químicos que favoreçam a formação de estrutura vítrea ou cristalina.

Figura 7 - Variação do volume específico de um vidro e de um material cristalino em função da temperatura.



Fonte: (Zanotto e Mauro, 2017; Cassar, 2014) adaptado pelo autor.

Primeiramente, tem-se um líquido, que só existe acima da T_f . Dizemos que este líquido é estável termodinamicamente, ou seja, está em equilíbrio. Esse mesmo líquido apresenta alta mobilidade atômica, efetuando movimentos de translação, rotação e vibração (ZANOTTO e MAURO, 2017; AKERMAN, 2000).

Ao ser resfriado, os átomos que compõem o líquido começam a perder sua mobilidade. Ao atingir a T_f , dois caminhos podem ser percorridos. No caminho tracejado sobre o ponto T_f , ocorre uma expressiva redução do volume, pois os átomos

presentes nesse material começam a se ordenar periodicamente, iniciando o processo de cristalização (ZANOTTO e MAURO, 2017). Segundo AKERMAN (2000), T_f é a máxima temperatura que líquido e cristais podem coexistir. Seguindo pelo mesmo caminho e com um contínuo resfriamento tem-se um material cristalino, que apresenta uma estrutura com átomos ordenados que se repetem em períodos regulares e com mobilidade atômica limitada, ou seja, apresentam apenas a liberdade para vibrarem na rede periódica.

Por outro lado, o líquido pode ser resfriado rapidamente, de modo que não haja tempo para promover a organização atômica. Neste caso, o líquido passará pela T_f assumindo um estado de líquido super-resfriado (LSR) que é termodinamicamente metaestável, ou seja, qualquer variação no sistema iniciará o processo de cristalização. O líquido super-resfriado também apresenta uma inclinação da curva exibindo uma diminuição do volume devido à perda de mobilidade atômica. Nesta etapa, os átomos não têm tempo suficiente para se deslocarem e iniciar o processo de cristalização. Além disso, com a diminuição da temperatura a viscosidade aumenta drasticamente até chegar a um ponto onde os átomos cessam sua mobilidade. Esse ponto é conhecido como transição vítrea (ZANOTTO e MAURO, 2017; AKERMAN, 2000).

Teoricamente, a transição vítrea (T_g) é um fenômeno ligado à mobilidade atômica. De acordo com Gupta (1995) este fenômeno é uma característica intrínseca dos materiais vítreos. A T_g não está associada a uma temperatura fixa, mas a uma região onde transformações cinéticas ocorrem. Em outras palavras, alterações da velocidade de resfriamento ou aquecimento do material modificam esta região (SHELBY, 2005). Na Figura 7, pode-se observar esta variação conforme o material é resfriado em diferentes taxas de resfriamento, indicadas por φ_1 , φ_2 e φ_3 . Logo, a transição vítrea é uma região que está diretamente relacionada ao resfriamento do material e à sua composição química.

Abaixo da região de T_g , tem-se um material com um arranjo atômico “congelado”, desordenado periodicamente, que compõe a estrutura vítrea, ou seja, o estado vítreo é obtido abaixo da T_g , sob condições de resfriamento rápido. Acima da T_g , tem-se um líquido super-resfriado em um estado metaestável, com mobilidade atômica reduzida, também sem organização estrutural.

As setas tracejadas, indicando uma mudança do LSR e do estado vítreo em direção ao material cristalino, mostram que, em ambos os casos, pode ocorrer

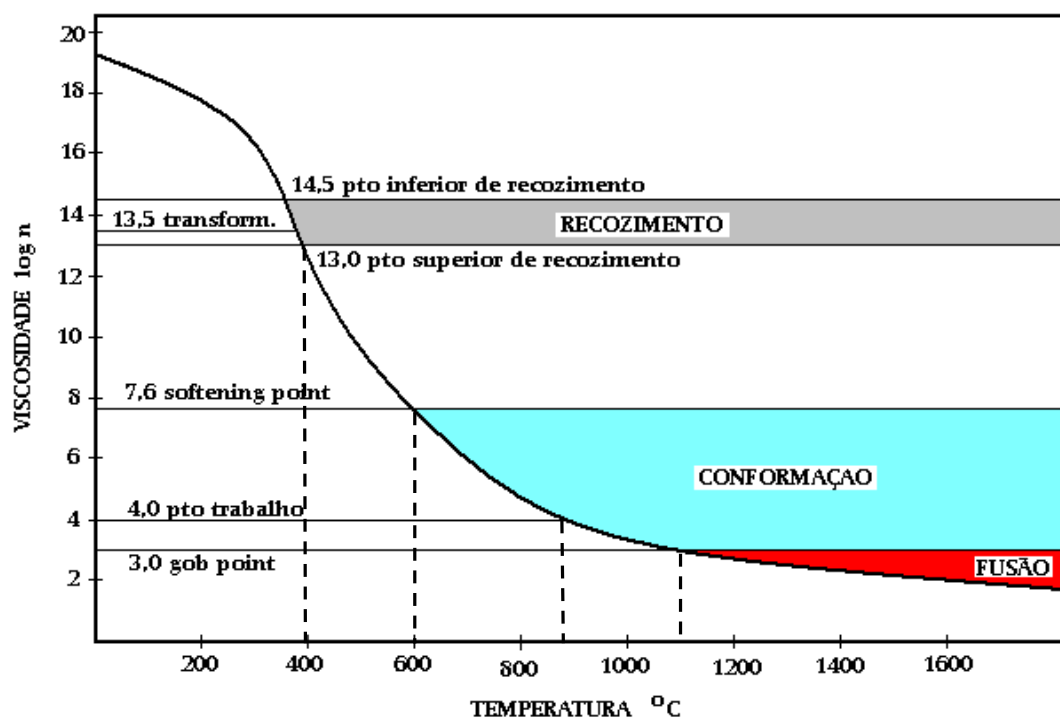
relaxações estruturais que direcionam a uma organização atômica, buscando o estado de menor energia, gerando, naturalmente, uma estrutura cristalina. Em outras palavras, o vidro tende a se cristalizar em um intervalo de tempo indeterminado, como propôs ZANOTTO e MAURO (2017).

3.2.3 Viscosidade

No processo de conformação do vidro, uma das características importantes que deve ser considerada durante a moldagem, é a viscosidade (η), que pode ser medida em Poise (P) (no sistema CGS) ou Pa.s (no SI). Portanto, a conformação de um vidro está relacionada à sua composição e temperatura. Se uma destas variáveis sofrerem alterações, a viscosidade também será alterada (AKERMAN, 2000).

A Figura 8 mostra o comportamento da viscosidade em função da variação da temperatura de um vidro comum, composto de sódio e cálcio, comumente denominado soda-cal.

Figura 8 – Variação da viscosidade em função da Temperatura de um vidro sodo-cálcico.



Nota-se que acima de 1100°C (fusão) o vidro se comporta como um líquido, apresentando maior fluidez. Quando a temperatura começa a diminuir, encontra-se a

temperatura de trabalho que define a região onde o vidro pode ser moldado (conformação). Neste ponto, o vidro apresenta uma viscosidade $\log(\eta) = 4$ Poise. Com o decorrer da etapa de conformação o vidro tem um aumento da viscosidade, pois está sendo esfriado, até chegar a um ponto onde não será possível conformá-lo devido a sua rigidez. Seguindo com a diminuição da temperatura, em 600°C localiza-se o *softening point*, ou ponto de amolecimento. Em temperaturas menores que este ponto o vidro encontra-se no estado sólido, a viscosidade obtida é da ordem de $\log(\eta) = 7,6$ Poise e com isso não é mais possível conformá-lo. Por fim, tem-se o recozimento. Neste ponto, a uma temperatura abaixo de 400°C , a viscosidade varia entre 13 e 14,5 Poise. O recozimento é um processo aplicado aos vidros para eliminar tensões adquiridas durante o resfriamento rápido (AKERMAN, 2000).

Vale lembrar que a viscosidade varia com o tempo e com a composição química do vidro. Logo, os pontos fixos mostrados na Figura 8 podem ter seus valores deslocados de acordo com estes fatores (NAVARRO, 2003).

3.2.4 Formação de vidros óxidos

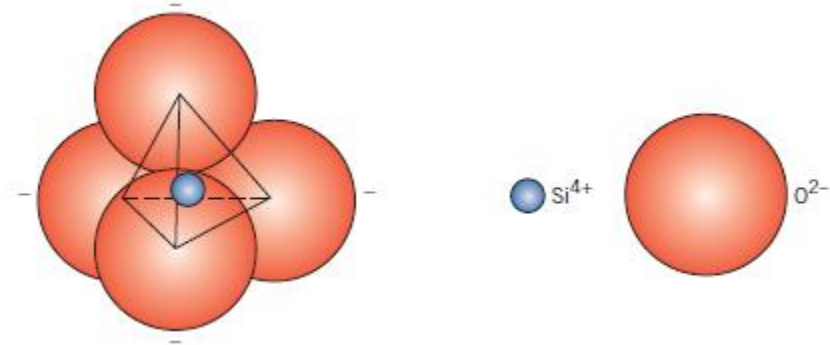
Existem diferentes teorias explicando como uma estrutura vítrea é formada. Entretanto, será abordada aquelas mais conhecidas e relevantes para o material em estudo, uma vez que, o vidro preparado neste trabalho, é composto de óxidos formadores da rede vítrea.

A primeira teoria aqui abordada, sobre a formação de vidros, é teoria proposta por Goldschmidt, em 1926, que explica como os vidros à base de óxidos se formam. De acordo com essa teoria, os critérios envolvidos na formação destes materiais obedecem à fórmula estrutural A_mO_n , e está relacionada com a configuração espacial dos átomos. Segundo Goldschmidt existe uma relação entre o raio do cátion A (r_c) e o raio do ânion O (r_o), visto que, os óxidos que formam a estrutura vítrea devem exibir uma razão entre eles dentro de um intervalo entre 0,2 e 0,4. Esses valores estão associados às coordenações triangulares e tetraédricas que um formador da rede vítrea pode assumir (SHELBY, 2005).

Por exemplo, os vidros silicatos (compostos de SiO_2) constituem-se de unidades básicas conectadas. Estas unidades são os tetraedros de silício expondo uma configuração na qual um átomo de silício se encontra no centro e os quatro

átomos de oxigênio estão localizados nos vértices do tetraedro, como mostra a Figura 9.

Figura 9 – Representação da unidade básica do Tetraedro de Silício



Fonte: (Callister, 2012).

No entanto, o critério de Goldschmidt falha para alguns óxidos. Nestes casos, a razão dos raios do cátion e do ânion atendem ao critério, mas esses compostos não formam estrutura vítrea, como é o caso do BeO (SHELBY, 2005; NAVARRO, 2003).

Outro critério bem conhecido sobre a formação de redes vítreas, é a denominada Regra de Zachariasen. No ano de 1932 Zachariasen expôs em sua pesquisa algo que facilitou a compreensão da estrutura contida nos materiais vítreos. Foi notado por ele que as características mecânicas dos vidros e suas respectivas fases cristalinas eram parecidas, sugerindo que suas energias estruturais também seriam parecidas.

Houve um debate do porquê cristais e vidros continham átomos dispostos de forma diferente, e de maneira simples, Zachariasen mostrou que os materiais vítreos apresentavam ausência de ordem e regularidade atômica (Zachariasen, 1932).

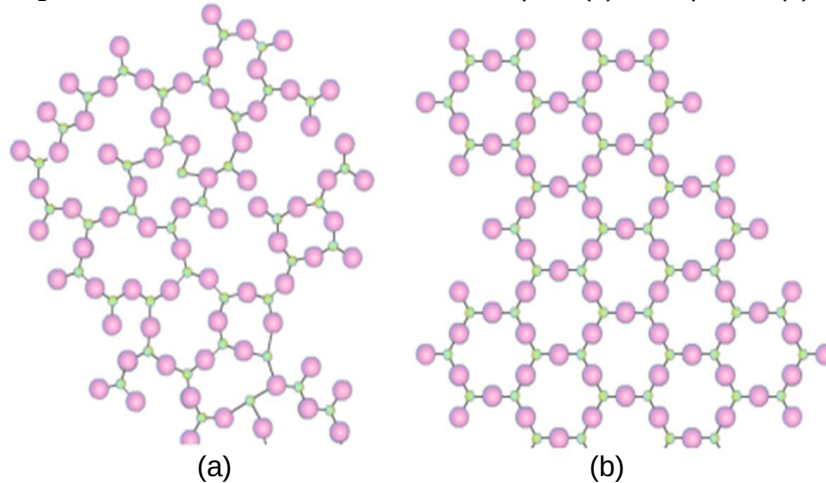
Posteriormente, a hipótese levantada pelo pesquisador foi chamada de Teoria da Rede Aleatória, defendendo um modelo de estrutura atômica tridimensional, aleatória e sem repetição em intervalos regulares. Devido à aleatoriedade da rede, sugeria-se que a energia estrutural de um vidro era levemente maior que aquela apresentada por uma estrutura cristalina correspondente, ocasionando nos vidros uma estrutura aberta (ZACHARIASEN, 1932; VARSHNEYA e MAURO, 2019).

Segundo Zachariasen (1932), um oxigênio não pode se conectar com mais de dois cátions. Além disso, o número de coordenação entre o átomo localizado no centro e o oxigênio deve ser 4 (tetraédrica) ou 3 (triangular). As unidades estruturais

(poliedros) somente compartilham vértices. E por fim, uma rede tridimensional só é originada a partir da ligação de três vértices de cada unidade estrutural.

Em vidros de sílica pura, representada na Figura 10(a), ou em um material cristalino de mesma composição, como o quartzo ilustrado pela Figura 10(b), as regras sugeridas por Zachariasen são evidenciadas (CALLISTER, 2012).

Figura 10 – Estrutura de um vidro de sílica pura (a) e do quartzo (b).



Fonte: (Callister, 2012).

3.2.5 Influência dos óxidos na formação e nas propriedades dos vidros

A teoria de Zachariasen é válida para óxidos que são aptos a formar uma rede vítrea. No entanto, um vidro pode ser formado por múltiplos óxidos, no qual, alguns deles não obedecem às regras de Zachariasen e, portanto, não participam da formação da estrutura básica para formação da rede vítrea. Dessa forma, cada tipo de óxido que compõe o vidro, exerce uma função específica e, por isso, é classificado em grupos distintos, comumente denominados formadores, intermediários ou modificadores de rede (SETZ e SILVA, 2019).

Os óxidos formadores de rede (ou vitrificantes) são aquele que, como já mencionado, atendem aos critérios de Zachariasen e são capazes de formar uma rede vítrea sem a necessidade de outro óxido na estrutura, embora comportem a presença deles na estrutura. Estes óxidos são chamados de formadores primários. Em geral, os óxidos formadores de rede formam ligações covalentes entre o cátion e o oxigênio (ligações fortes, que exigem altas energias de ligação, maiores que 370 kJ/mol). Como exemplos de óxidos formadores primários de rede, podemos citar o conhecido SiO_2 , o B_2O_3 , e o Al_2O_3 .

Os óxidos intermediários, também denominados como formadores secundários, são aqueles capazes de formar a rede vítrea somente se estiverem associados a um formador primário. Com raras exceções, esse grupo é composto de óxidos que possuem mais de uma coordenação, como o Al_2O_3 . Neste caso, o Al pode assumir uma coordenação tetraédrica ou trigonal, dependendo do seu estado de valência. Com isso, a energia de ligação cátion-oxigênio pode ser menor que aquela apresentada por um formador primário.

Os óxidos modificadores de rede são aqueles que atuam na compensação de cargas na rede vítrea, podendo contribuir com a continuidade da rede vítrea ou não, dependendo da valência do cátion. Os cátions que compõe os óxidos modificadores de rede possuem energia de ligação mais baixa (abaixo de 200 kJ/mol). Essa característica atribui a alguns óxidos uma função importante na rede vítrea, ou seja, a presença de um óxido modificador de rede diminui a energia de ligação entre o cátion e o oxigênio, contribuindo, portanto, com a diminuição da temperatura de fusão do vidro. Por isso, os modificadores de rede também são denominados de fundentes. Alguns óxidos modificadores de rede na matriz vítrea agem como estabilizantes. Neste caso, embora auxiliem na redução da temperatura de fusão, os estabilizantes podem melhorar a resistência química, elevar o índice de refração, aumentar a dureza e reduzir o coeficiente de dilatação térmica. São exemplos de óxidos modificadores de rede o CaO, PbO, MgO, Na_2O e K_2O (SETZ e SILVA, 2019).

A presença de diferentes tipos de óxidos, sejam formadores ou modificadores, bem como a quantidade inserida na composição do vidro, altera suas propriedades.

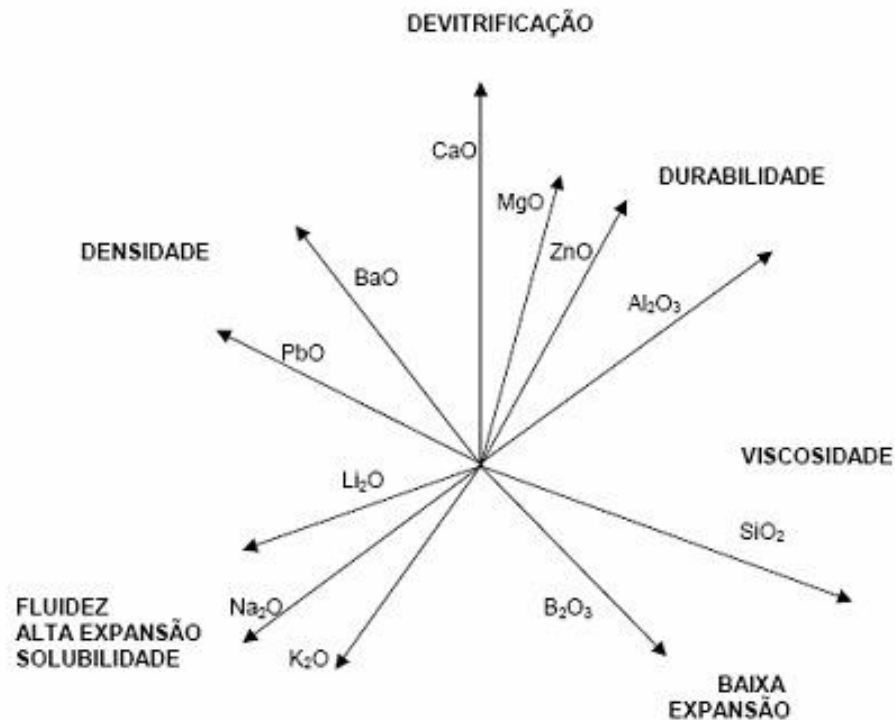
As propriedades dos vidros são dependentes de como os átomos estão dispostos em suas estruturas, assim como em outros materiais não vítreos. No entanto, essas estruturas dependem de determinadas condições, sendo a principal delas, a composição química (AKERMAN, 2000; SHELBY, 2005).

A Figura 11 exibe como a presença de alguns óxidos na composição pode modificar as propriedades dos vidros.

Nota-se, por exemplo, que o óxido de sódio (Na_2O), em quantidades elevadas na composição de um vidro, aumenta a fluidez, expansão e solubilidade, por se tratar de um modificador. Por outro lado, diminui a durabilidade do vidro. O óxido de alumínio Al_2O_3 eleva a viscosidade e durabilidade. Além disso, o Al_2O_3 pode ser encontrado, em uma estrutura vítrea, no lugar do silício, pois é um óxido que pode assumir o papel de formador de rede (primário ou secundário) ou de modificador de rede

(estabilizante). Isso ocorre após um desequilíbrio de carga, e para isso, o mesmo equilibra a carga em excesso na estrutura. O óxido de cálcio (CaO) também auxilia no aumento da viscosidade, por ser um estabilizante. Porém, quando presente em excesso na matriz vítrea, o CaO favorece a cristalização (AKERMAN, 2000; SHELBY, 2005).

Figura 11 – Os óxidos e sua interferência nas características dos vidros



Fonte: (Akerman, 2000).

3.3 Processo de Cristalização

O processo de cristalização é constituído por duas etapas sendo a primeira a nucleação, que pode ser homogênea ou heterogênea, seguida pelo crescimento de cristais.

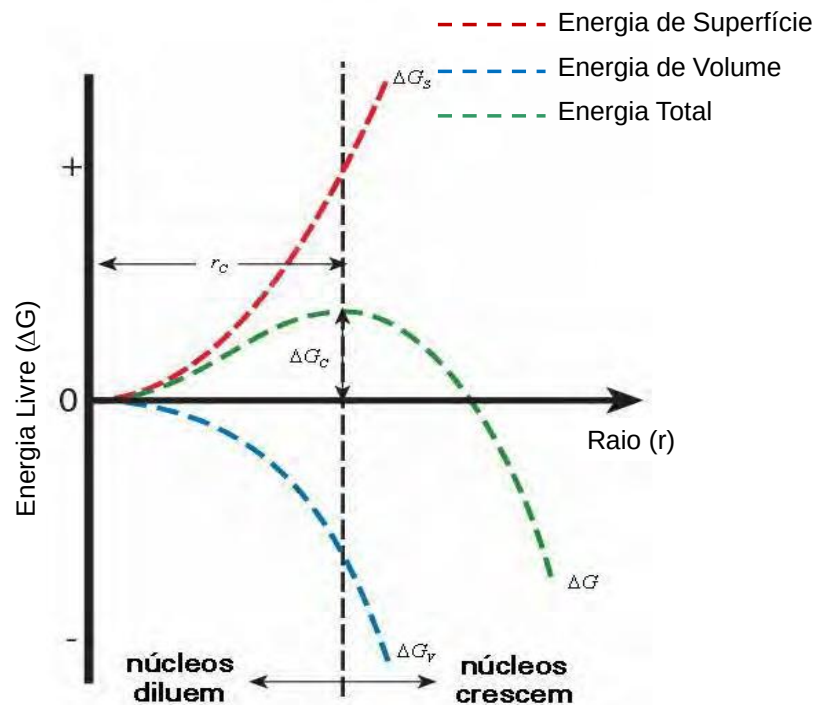
3.3.1 Nucleação

De maneira simplificada a nucleação ocorre devido às variações de energia livre no sistema (ΔG). Ou seja, quando átomos encontram regiões termodinamicamente favoráveis formam um aglomerado de partículas denominadas

embriões. Se esses embriões atingem um tamanho maior que r_c , teoricamente conhecido como raio crítico (r_c), ocorrerá a formação de um núcleo. O raio crítico para formação de um núcleo pode ser, teoricamente, determinado pela equação (1), na qual r_c é o raio crítico, indicando que a nucleação pode ser iniciada a partir desse valor, ΔG_v a variação da energia livre de volume e γ a tensão superficial, que está relacionada à variação da energia livre por unidade de área superficial (ΔG_s) (CASSAR, 2014; NASCIMENTO 2004). Com base nesta equação, a formação de um núcleo apto a crescer está diretamente relacionada a um balanço energético entre a superfície e o volume do embrião formado, como ilustra a Figura 12.

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (1)$$

Figura 12 – Representação gráfica da variação de energia em função do raio de um núcleo



Após o núcleo ser formado inicia-se o processo de cristalização. Por outro lado, se o embrião não atingir o r_c , este será diluído na matriz vítrea por ser termodinamicamente instável (CASSAR, 2014; NASCIMENTO, 2004).

Como dito anteriormente, a nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. Na homogênea, os núcleos ocorrem em regiões aleatórias do vidro possuindo pontos preferenciais, tanto na superfície quanto no volume do material. De maneira distinta,

a nucleação heterogênea acontece em regiões preferenciais sendo estas impurezas, contorno de grão, bolhas, trincas, dentre outras (Mozzi & Warren, 1969; Wright & Thorpe, 2013; Nascimento 2004).

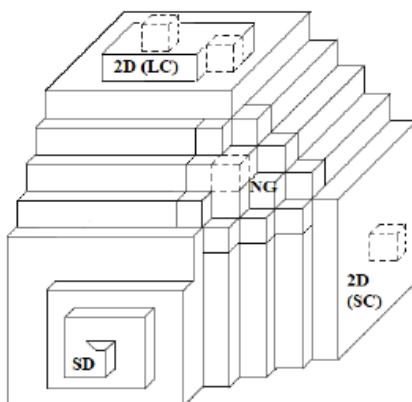
Em geral, a nucleação heterogênea é mais comum, tendo em vista a presença natural de defeitos na matriz vítrea. Quando se trata de processos industriais, é usual incorporar aos vidros, componentes conhecidos como agentes nucleantes, que irão auxiliar a nucleação de fases incompatíveis com a matriz vítrea. São exemplos de agentes nucleantes óxidos como TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , dentre outros (SETZ e SILVA, 2019).

3.3.2 Crescimento dos Cristais

O processo de crescimento dos cristais em matriz vítrea ocorre abaixo da temperatura de fusão, se e somente se, um ou mais núcleos estiverem formados. Dito isto, as partículas se aderem continuamente na interface do núcleo em crescimento e essa incorporação pode ser explicada através de três modelos (CASSAR, 2014; NASCIMENTO, 2004), como mostra a Figura 13:

- i) No Crescimento Normal (NG) a interface líquido/cristal apresenta imperfeições. Como não há regiões preferenciais, as partículas se adsorvem nos pontos de irregularidades.
- ii) O Crescimento por Discordância em Espiral (SD) revela que a interface líquido/cristal é lisa, mas existem defeitos em dimensão atômica, favorecendo o crescimento em espiral.
- iii) Já no Crescimento por Nucleação Superficial Secundaria (2D) a interface líquido/cristal é lisa e sem imperfeições em nível atômico e o crescimento pode ocorrer de duas formas. Em primeiro lugar, tem-se o crescimento camada por camada (SC), onde uma camada de cristais cresce e, posteriormente, outra camada surge. Em segundo, há o crescimento polinúcleos (LC), no qual, antes da camada de cristais recobrir a superfície ocorre a formação de outro núcleo crescendo consecutivamente com a primeira (CASSAR, 2014).

Figura 13 – Representação do crescimento de cristais nas formas NG, SD e 2D



Fonte: (Correa & Castro, 2021).

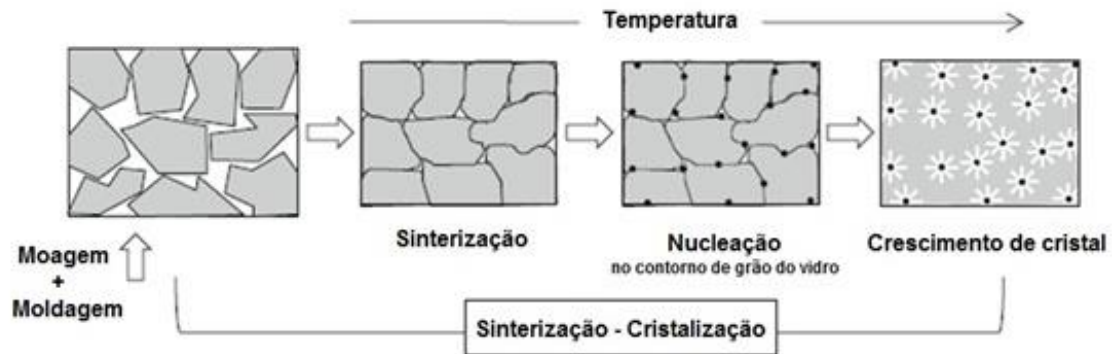
3.3.3 Cristalização controlada

Os materiais vitrocerâmicos são tradicionalmente produzidos pela cristalização no volume, entretanto, uma opção muito utilizada na sua fabricação envolve o método da sinterização de vidros em pó (CADIOLI e BAITELO, 2009).

A sinterização dos vidros em pó acontece por fluxo viscoso. Esse processo possui dois estágios, a princípio as partículas se reorganizam e coalescem, exibindo um pescoço entre elas. Nesta etapa inicia-se um escoamento viscoso indo ao encontro das regiões de contato entre as partículas ocasionando uma conexão entre os poros. Por fim, o material mostra uma rede de poros isolados que durante tratamento térmico tende a diminuir (RABINOVICH, 1985; CLARK e REED, 1986).

Essa rota está representada na Figura 14. Em geral o vidro fabricado pelo método de fusão e resfriamento é moído e peneirado na obtenção de um pó fino. Posteriormente o pó é compactado e submetido a tratamento térmico para realizar o processo de sinterização e cristalização. Esses tratamentos são efetuados entre T_g e T_f do material vítreo. Um fato interessante da sinterização de pó de vidro está associado ao processo de tratamento térmico, pois o mesmo ocorre em temperaturas menores se comparadas ao processo de sinterização por difusão no estado sólido (Cadioli e Baitelo, 2009). Durante a sinterização a elevada área superficial favorece a nucleação, uma vez que, sua superfície está repleta de imperfeições, uma delas é o contorno de grão. Por fim o crescimento dos cristais é iniciado.

Figura 14 – Processo de Sinterização e Cristalização de um vidro pulverizado



Fonte: (Casasola, 2011).

Além do método de cristalização controlada do vidro pulverizado para obtenção de vitrocerâmicas, existem ainda, o tratamento térmico controlado em vidros pré-conformados e a cristalização controlada durante o resfriamento do líquido fundido. Neste trabalho, é utilizado o método de cristalização controlada do vidro em pó, ocasionada por fluxo viscoso.

3.4 Vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas tem grande importância científica e tecnológica. Foram descobertas por volta de 1930, por um pesquisador francês, que realizava pesquisa sobre vidros, e acabou esquecendo algumas garrafas de vidro dentro forno. No dia seguinte descobriu que essas garrafas estavam opacas, e que havia ocorrido um processo de cristalização controlada. A partir das impurezas que se encontravam na superfície do vidro, nuclearam cristais e cresceram em direção ao interior das garrafas, tornando-as opacas. Esse processo foi, então, denominado de cristalização (CADIOLI e BAITILO, 2009).

Já no final dos anos 50, o pesquisador norte-americano Donald Stookey, da empresa Corning Glass, conduzia pesquisas com vidros fotocromáticos, os quais escurecem com a luz, pois têm minúsculos cristais de prata dispersos, quando percebeu que havia deixado, por esquecimento, um par de lentes de óculos durante toda a noite num forno aquecido. Essas lentes ficaram opacas, completamente cristalizadas, pois haviam se transformado em outro material, muito mais resistente, que ele acabou chamando de vitrocerâmica (*glass-ceramics*). Nesse caso fortuito, a prata atuou como agente nucleante (STOOKEY, 1954).

Além de produzir vitrocerâmicos usando compostos naturais ou sintéticos, é possível produzir vitrocerâmicas a partir da cristalização de vidros preparados com resíduos industriais.

Teixeira et al (2014) já haviam preparado vidros e vitrocerâmicas usando cinza de cana de açúcar. O material vitrocerâmico obtido a partir deste resíduo apresentou a Wollastonita como fase cristalina principal, exibindo dureza da ordem de 5,44 GPa, compatíveis com pedras naturais (TEIXEIRA, 2014). Silva et al. (2020) produziram vidros e vitrocerâmicas a partir da areia descartada da indústria de fundição juntamente com resíduos gerados no processo de produção de papel e celulose. Neste caso, as vitrocerâmicas produzidas apresentam a presença de três fases cristalinas, com predominância do grupo Wollastonita. A densidade dos materiais alcançou $2,5 \text{ g/cm}^3$ e absorção de água variando de 0,2 a 0,8% (SILVA, 2020). Em outro trabalho, foi mostrado que a escória da indústria de fundição também apresenta condições para produção de vidros e vitrocerâmicas (LEME, 2021).

Há vários outros trabalhos na literatura que mostram a preparação de vitrocerâmicas usando vidros residuais para diversas aplicações. Owwoye et al (2021), por exemplo, prepararam vitrocerâmicas usando um resíduo de vidro soda-cal-sílica (sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) juntamente com agentes nucleantes (TiO_2 , ZnO e ZrO_2). Os autores conseguiram, com sucesso, produzir uma vitrocerâmica bio-inerte que pode ser usada para odontologia restauradora, apresentando dureza da ordem de 6,4 GPa, superior a outros vitrocerâmicos para a mesma aplicação encontrados na literatura. Costa et al (2020) prepararam espumas vitrocerâmicas, sinterizadas entre 750 e 850°C, a partir de vidro de garrafas com a adição de bentonita como plastificante, usando moldes de espuma de poliuretano. As espumas vitrocerâmicas podem ser aplicadas em filtração, isolamento acústico e térmico, bem como aplicações de suporte catalítico. Outros trabalhos sobre preparação de espumas vitrocerâmicas usando outros tipos de resíduos, também estão disponíveis, como aqueles à base de cinzas de incineração ou de resíduos industriais (ZHANG, 2020), vidro soda-cal e casca de ovo (SAPARUDDIN, 2020), resíduo de polimento de porcelana e cinza de carbono residual (GUO, 2016), resíduo de vidro com escória de alto forno (LI, 2021), dentre outros.

LUO (2022) preparou vitrocerâmicas a partir da cristalização de vidros preparados com resíduo de granito, cuja composição química era predominantemente SiO_2 e Al_2O_3 e mármore, com CaO em quantidades maiores em sua composição

química. Os autores prepararam dois tipos de vitrocerâmicas em temperaturas variando de 850 a 1050°C, sendo uma pertencente ao sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e outra, ao sistema CaO-MgO-SiO_2 , para o qual usou a adição de um composto MgO . Os autores mostraram que foi possível obter as fases desejadas nos materiais vitrocerâmicos, que chegaram a apresentar propriedades mecânicas da ordem de 140 MPa e microdureza de até 10 GPa, para as amostras contendo MgO . A Figura 15 mostra as vitrocerâmicas preparadas pelos autores.

Figura 15 – Vitrocerâmicas preparadas com resíduos de granito e mármore



Fonte: Adaptado de Luo et al., 2022.

Li (2022) prepararam, por um único processo térmico, vitrocerâmicas usando cinza volante proveniente da incineração de resíduos (rica em CaO) juntamente com rejeitos de carvão (com predominância de Al_2O_3 e SiO_2) e rejeitos de chumbo-zinco (com composição química majoritária de SiO_2 e CaO). Os autores mostraram que as vitrocerâmicas foram preparadas com uma redução de temperatura prevista pelo diagrama ternário do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Uma das composições avaliadas pelos autores resultou em uma vitrocerâmica com resistência à compressão de 255MPa.

Ferreira (2002) produziram vidros e posteriormente vitrocerâmicas utilizando escória de aciaria. O vidro foi produzido utilizando uma mistura contendo 60% em peso de escória, 35% areia e 5% Na_2O (após fusão a 1350°C). A Figura 16 mostra o vidro e a vitrocerâmica preparada pelos autores. Segundo estes autores, possível produzir placas de vidros e vitrocerâmicas suficientemente grandes para utilização como revestimento em construção civil.

Figura 16 – Vitrocerâmicas produzidas com escória de aciaria



Fonte: (Ferreira et al., 2002).

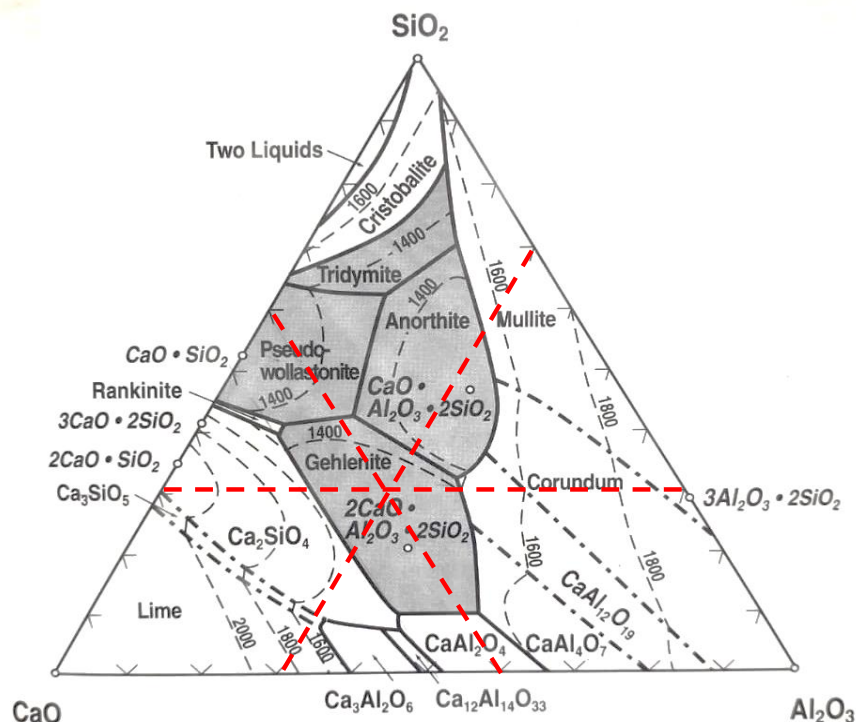
4 METODOLOGIA

4.1 Preparação do vidro e da vitrocerâmica

A cinza foi coletada na caldeira de uma empresa produtora de papel e celulose com fibra de eucalipto, localizada em Três Lagoas, MS. A cinza foi passada em peneira com malha 170 mesh (menor que 88 μm) e caracterizadas por difratometria de Raios X (DRX), fluorescência de Raio X (FRX) e análise térmica (DSC/TG).

A partir dos resultados de FRX, foi feita uma mistura de cinza (como fonte de SiO_2) com óxido de cálcio comercial (CaO) e alumina (Al_2O_3) para obtenção do vidro. A porção de cada composto foi determinada com o auxílio do diagrama de fases SiO_2 - CaO - Al_2O_3 (Figura 17), visando obter a fase Gehlenita na vitrocerâmica, após o tratamento térmico controlado. Os cálculos foram realizados de acordo com a estequiometria da fase Gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A Tabela 1 apresenta a quantidade em massa da mistura que foi utilizada para a obtenção do vidro.

Figura 17 - Diagrama de fase do sistema SiO_2 - CaO - Al_2O_3 .



Fonte: (Hölland & Beall, 2002).

Tabela 1: Composição da mistura para obtenção do vidro.

Composto	Percentual (estequiométrico)	Massa (g)
Cinza (resíduo fonte de SiO ₂)	30%	28,180
CaO (comercial)	40%	19,409
Al ₂ O ₃ (comercial)	30%	14,795
Total	100%	62,384

Fonte: O autor

A temperatura de fusão do vidro foi estimada utilizando o método de Chengyu e Ying (1983) para valores abaixo de 1500°C.

Vale ressaltar que este método utilizado para determinar a temperatura de fusão é válido apenas para vidros silicatos. Ele fornece uma expressão empírica, descrita pela equação (2), que permite determinar a temperatura de fusão para a composição desejada de acordo com as porcentagens de massa de óxidos presentes (Tabela 2).

$$T_m = 1400 + C_i.P_i + \dots C_n.P_n. \quad (2)$$

Na equação (2), C_i ($i = 1, 2, \dots, n$) são as constantes associadas dos componentes da mistura e P_i são as frações (%) de óxidos.

Tabela 2: Constantes numéricas para diferentes óxidos (%) para vidro de silicato.

Óxidos	Constantes Numéricas e Conteúdo		
SiO₂	3.6 (> 75 %)	3.6 (70 – 75 %)	4.4 (60 – 70 %)
	5.1 (50 – 60 %)	5.5 (40 – 50 %)	5.9 (30 – 40 %)
Al₂O₃	3.0 (> 20 %)	4.5 (15 – 20 %)	5.5 (10 – 15 %)
	6.0 (5 – 10 %)	6.5 (< 5 %)	
B₂O₃	- 5.0 (> 15 %)	- 6.0 (15 -10 %)	- 7.0 (< 10 %)
CaO		- 5.0	
MgO		- 3.0	
PbO	- 3.5 (> 60 %)	- 4.0 (15 – 60 %)	- 3.5 (< 15 %)
BaO	- 3.0 (> 15 %)	- 3.9 (10 – 15 %)	- 4.5 (< 10 %)
ZnO	- 5.0 (> 5 %)	- 3.5 (< 5 %)	
SrO		- 5.0	
Li₂O		- 12.0	
Na₂O	- 10.0 (> 15 %)	- 11.0 (< 15 %)	
K₂O	- 9.0 (> 15 %)	- 10.0 (5 – 15 %)	

Fonte: (Chengyu e Ying, 1983).

A temperatura determinada pelo método de Chengyu e Ying (1983) para o vidro silicato preparado a partir da cinza de caldeira foi de 1467°C. A mistura foi colocada em cadinho de alumina (5 cm de diâmetro por 10 cm de altura) e levada ao forno (SERVIFOR-1700°C, modelo SF-M220605) para fusão. O processo de fusão foi realizado a partir da temperatura ambiente, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min até a temperatura calculada (1467°C), na qual foi mantida por uma hora. Posteriormente, o cadinho de alumina foi retirado e o líquido foi vertido rapidamente em um recipiente contendo água destilada, para que ocorresse o resfriamento rápido do vidro (fritas) sem passar por processos de cristalização (processo melt-quenching).

As fritas de vidro obtidas foram pulverizadas em um moinho com painéis e discos de alumina, com agitação orbital da marca Marconi, modelo MA 360 por um período de, aproximadamente, 5 minutos, posteriormente passados na peneira com abertura de 0,088 mm (170 mesh). O vidro pulverizado foi caracterizado por DRX, FRX e DSC.

Uma parcela do pó foi utilizada para confeccionar pastilhas de 1 cm de diâmetro e massa igual a 0,5 g, utilizando uma prensa manual uniaxial Shimadzu e 20 kN de força, aplicada por 3 min. Estas pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico controlado em temperaturas em torno dos picos de cristalização observado nos resultados de DSC (970°C e 1074°C). O tratamento térmico foi feito usando um forno Mufla EDG-2000, com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 60 minutos, para obtenção de um material vitrocerâmico. As pastilhas tratadas foram caracterizadas por DRX, para determinar as fases cristalinas e por FRX para observação da composição química da vitrocerâmica.

4.2 Caracterizações

4.2.1 Análise química por FRX

A análise química por fluorescência de Raios X, de caráter qualitativo-quantitativo, foi feita em vácuo de modo a garantir a averiguação precisa da composição em óxidos das amostras. A fonte de radiação primária utilizada foi um cátodo de Ródio (Rh) incidida em colimador de 5 mm de diâmetro. A amostra foi acomodada em uma cápsula de material polimérico, retida por um myler na parte inferior. Para garantir que a análise fosse realizada em vácuo, mesmo com a amostra

em pó, outro myler foi acomodado na parte superior, tendo este um pequeno orifício para garantir a condição proposta. Foi utilizado um equipamento Shimadzu, modelo XRF-7000 com capacidade de varredura de Sódio (Na) ao Escândio (Sc) e de Alumínio (Al) ao Urânio (U), pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT – UNESP.

4.2.2 Identificação de fases por DRX

A Difractometria de Raios X (DRX) corresponde a uma das principais técnicas de caracterização das fases cristalinas presentes em materiais vitrocerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A análise por DRX foi realizada para identificar a presença das fases cristalinas presentes nos materiais estudados. As análises foram feitas com amostras em pó (inicialmente a cinza e, posteriormente, o vidro), dispostas em porta amostras de alumínio. O equipamento utilizado foi um difratômetro Shimadzu, modelo DRX-6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) e $\text{CuK}\alpha_2$ ($\lambda = 1.5444\text{\AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30mA, com varredura angular de 10° a 90° (2θ) e velocidade de $2^\circ/\text{minuto}$. Este equipamento pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT – UNESP.

Os picos foram analisados usando o banco de dados cristalográficos JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data), pertencente ao software do equipamento.

4.2.3 Comportamento térmico por DSC e TG

Análise térmica consiste em um grupo de técnicas nas quais as propriedades físicas (térmicas) de um material são medidas, enquanto a amostra é submetida a uma variação de temperatura. As técnicas de análise térmica permitem obter informações a respeito da variação de massa, água estrutural, ponto de fusão, ponto de ebulição, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc.

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e análise

Termogravimétrica (TG) foram utilizadas para caracterizar o vidro pulverizado, visando, principalmente, a determinação da temperatura (ou temperaturas) de cristalização. Foi utilizado um equipamento TA Instruments, SDT-Q600, pertencente ao LCGRS – FCT/UNESP. Aproximadamente 15 mg do pó de vidro foi colocado em um cadinho de alumina e outro cadinho, também de alumina, foi usado como referência. A varredura foi realizada da temperatura ambiente até 1200°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e com fluxo de ar (100 ml/min).

4.2.4 Ensaios Físicos

As pastilhas vitrocerâmicas tratadas a 990 e 1120°C foram caracterizadas quanto à absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente, utilizando o método de Arquimedes, cujos cálculos são amparados pela NBR 10545-3.

4.2.4.1 Porosidade Aparente (PA)

As pastilhas tratadas termicamente a 990 e 1120°C foram pesadas em balança digital analítica com precisão de 0,1 mg. Para a determinação dos ensaios físicos, foi utilizado o Método de Arquimedes. Para isso, as pastilhas foram submersas em água destilada fervente por um período de 2 horas e em seguida mantido por mais 22 horas submerso em água a temperatura ambiente.

A porosidade aparente (PA) é a porcentagem do volume de poros abertos das pastilhas em relação ao seu volume total, calculada pela equação (3). Para tanto, foi medida a massa das pastilhas imersos em água utilizando o método de Arquimedes e uma balança hidrostática.

$$PA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3)$$

Na equação (3), M_u é a massa do corpo úmido (em g) após retirado da submersão, M_s representa a massa da pastilha seco após estufa e M_i , a massa do corpo imerso em água.

Figura 18 - Pesagem das pastilhas pelo método de Arquimedes



Fonte: O autor

4.2.4.2 Absorção de Água (AA)

O ensaio de absorção de água (AA) foi realizado de acordo com a NBR 15270 (ABNT, 2005), sendo que o índice de absorção expressa a porcentagem de água absorvida pelas pastilhas. O índice de absorção de água foi determinado utilizando a equação (4):

$$AA (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (4)$$

Na equação (4), M_u e M_s representam a massa úmida e a massa seca de cada pastilha, respectivamente, expressas em gramas.

4.2.4.3 Massa Específica Aparente (MEA)

A massa específica aparente (MEA) é a razão da massa pelo volume. Entretanto, pode-se determinar a MEA por meio da equação (5).

$$MEA (g/cm^3) = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (5)$$

Na equação (5), M_s representa a massa da pastilha seca após estufa, M_u a massa do corpo úmido e M_i a massa do corpo imerso em água. Todas as massas utilizadas na expressão devem estar na unidade de medida gramas (g).

4.2.5 Análise de microestrutura por MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou *Scanning Electron Microscopy* (SEM) é uma técnica versátil, disponível para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. É uma técnica que permite alcançar aumento muito superior ao da microscopia óptica. Na microscopia eletrônica, a área a ser analisada é irradiada por um feixe de elétrons ao invés da luz visível, como ocorre na microscopia óptica.

A técnica de MEV foi utilizada para observar a região vítrea e a morfologia da fase cristalina do material vitrocerâmico. Para isso o material foi submetido a ataque químico com solução aquosa e 0,5% de ácido fluorídrico (HF) por 60 segundos.

As imagens de MEV foram obtidas usando um equipamento Carl Zeiss, EVO LS15, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Microscopia da FCT-UNESP. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do Resíduo – Cinza de Caldeira

5.1.1 Composição química por FRX

Na Tabela 3 são apresentados os valores percentuais dos óxidos que constituem a composição química da cinza de caldeiras submetida à análise de FRX.

Tabela 3. Composição química em óxidos da cinza obtida por análise de FRX.

Óxidos	%
SiO₂	62,75
CaO	15,38
Al₂O₃	-
Fe₂O₃	2,57
SO₃	3,21
K₂O	2,53
MgO	-
Outros	1,62
PF	11,94

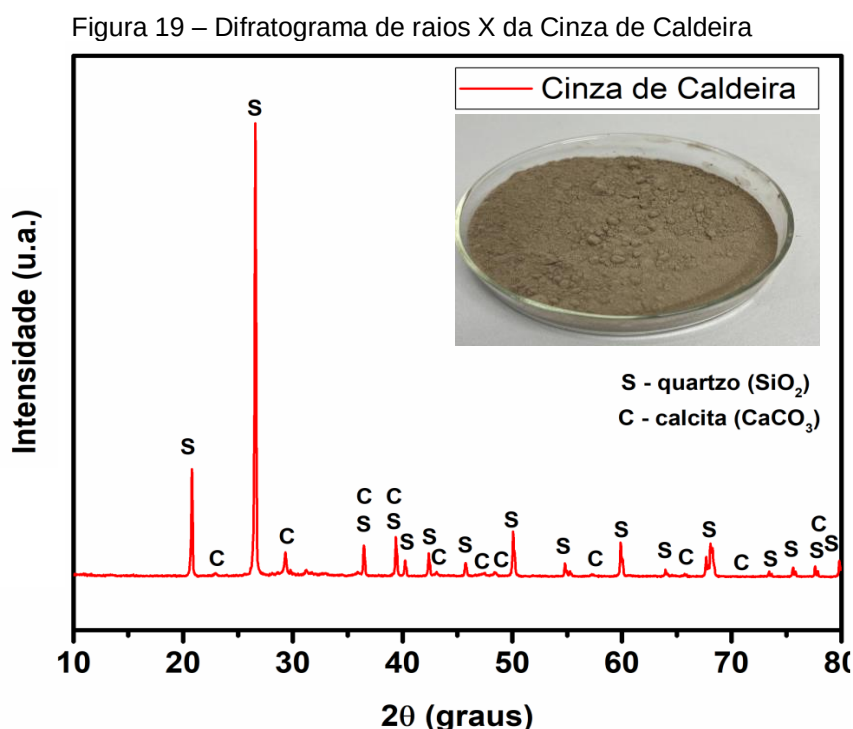
Fonte: O autor

Os resultados mostram que o óxido de silício (SiO₂), compõe majoritariamente a amostra, com cerca de 62,75% da massa total da cinza, seguido pelo óxido de cálcio (CaO), com 15,38%. Com quantidades menores, encontram-se o trióxido de enxofre (SO₃), com 3,21%, o óxido de ferro (Fe₂O₃) com 2,57% e o óxido de potássio (K₂O) com 2,53%. Existe, ainda, a presença de outros óxidos, porém, com concentrações inferiores a 1,6% em peso da amostra. É importante salientar que o alto teor de sílica presente na cinza caracteriza-a como um material potencialmente importante para produção de vidros silicatos, tendo em vista que o SiO₂ corresponde ao óxido formador da rede de um material vítreo. Além disso, a composição química da cinza de caldeira, pode variar de acordo com a espécie de madeira utilizada, as diferentes partes incineradas e as impurezas minerais provenientes dos aditivos utilizados no processo industrial (MIKKANEN, 2001, AYOBANI, 2021)

5.1.2 Identificação de fases por DRX

A Figura 19 mostra o difratograma de Raios X da cinza de caldeira (imagem inserida). Foram identificados picos característicos da fase quartzo (JCPDS 89-8938) e calcita (JCPDS 86-2341), confirmando os dados obtidos na análise química por FRX, mostrada na Tabela 3. Vale ressaltar que a calcita se apresenta na forma cristalina de carbonato de cálcio (CaCO_3), porém está associada à presença do CaO , identificado na FRX, uma vez que, nesta análise não é possível identificar o elemento carbono. Da mesma forma, o quartzo presente está associado ao SiO_2 identificado na análise química desta amostra.

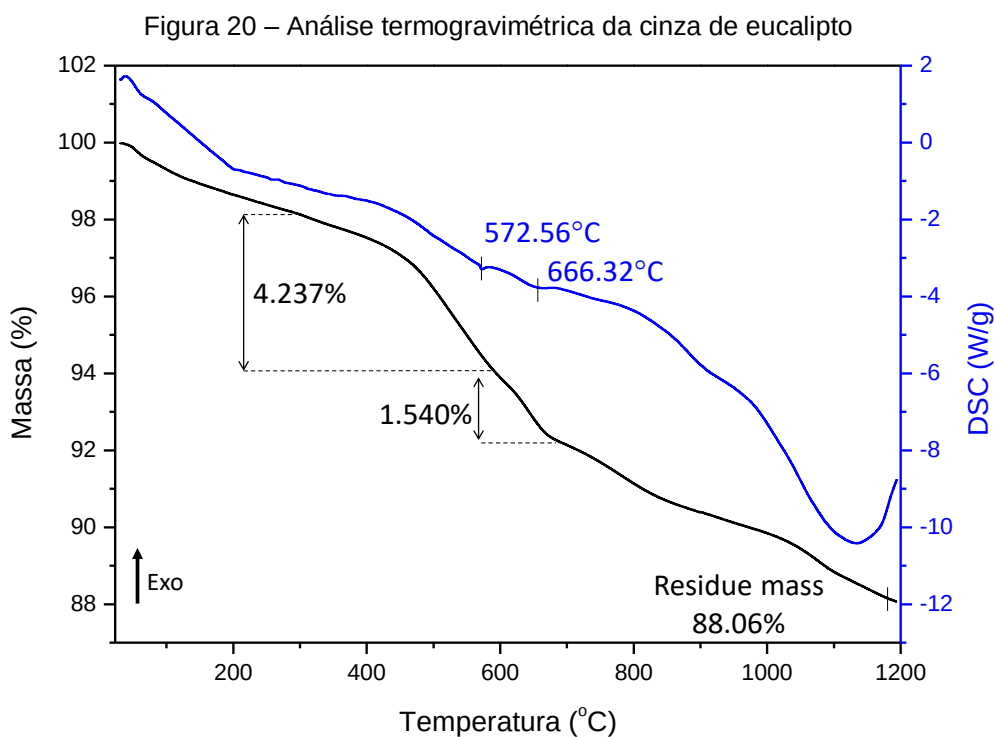
As fases cristalinas presentes nestas cinzas estão relacionadas à temperatura e tempo de queima. Normalmente, quando a temperatura de queima é maior que 900°C , a sílica amorfa presente nos resíduos é transformada em sílica cristalina (LE BLOND, 2010).



5.1.3 Comportamento térmico por DSC e TG

A Figura 20 mostra o fluxo de calor (DSC) e a análise termogravimétrica (TG) da amostra de cinza.

Uma perda de massa inicial ocorre até 200°C devido à umidade presente na amostra. Outra perda de massa relevante foi observada entre 300 e 700°C, que pode estar associada à degradação de matéria orgânica remanescente no resíduo e, também, da calcita presente na cinza. A perda de massa da calcita pode estar associada ao suave pico endotérmico em torno de 666°C, na curva de DSC. Karunadasa et al. (2019) fizeram um estudo sobre a decomposição térmica da calcita em óxido de cálcio, mostrando que a decomposição da calcita ocorre mais rapidamente entre 700 e 800°C. Entretanto, essa decomposição inicia-se de forma lenta em temperaturas ligeiramente menores que 700°C. O pico endotérmico observado em torno de 573°C corresponde a transição reversível do quartzo α para o quartzo β (NAVARRO, 2003).

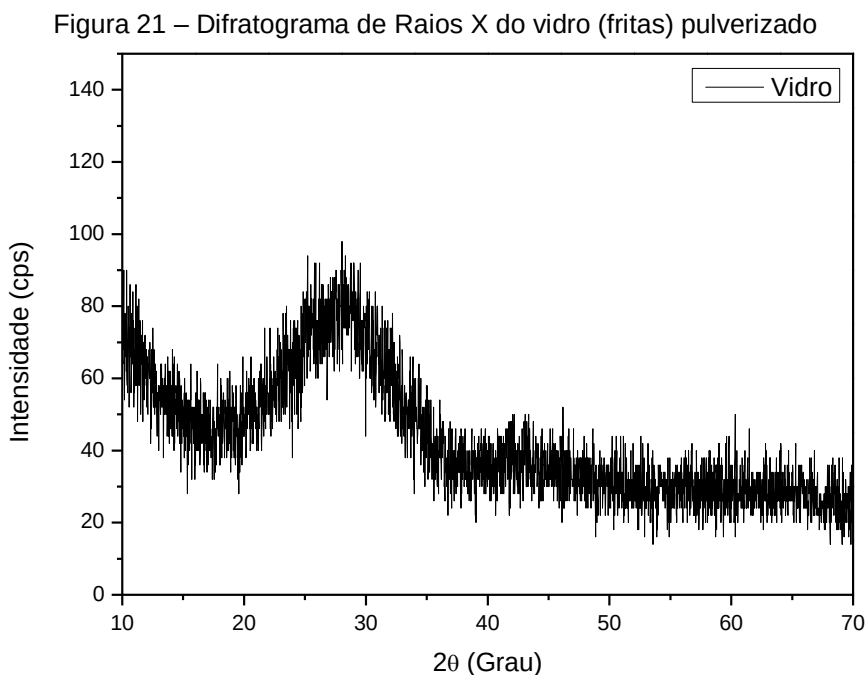


5.2 Caracterização do Vidro

5.2.1 Identificação de fases por DRX

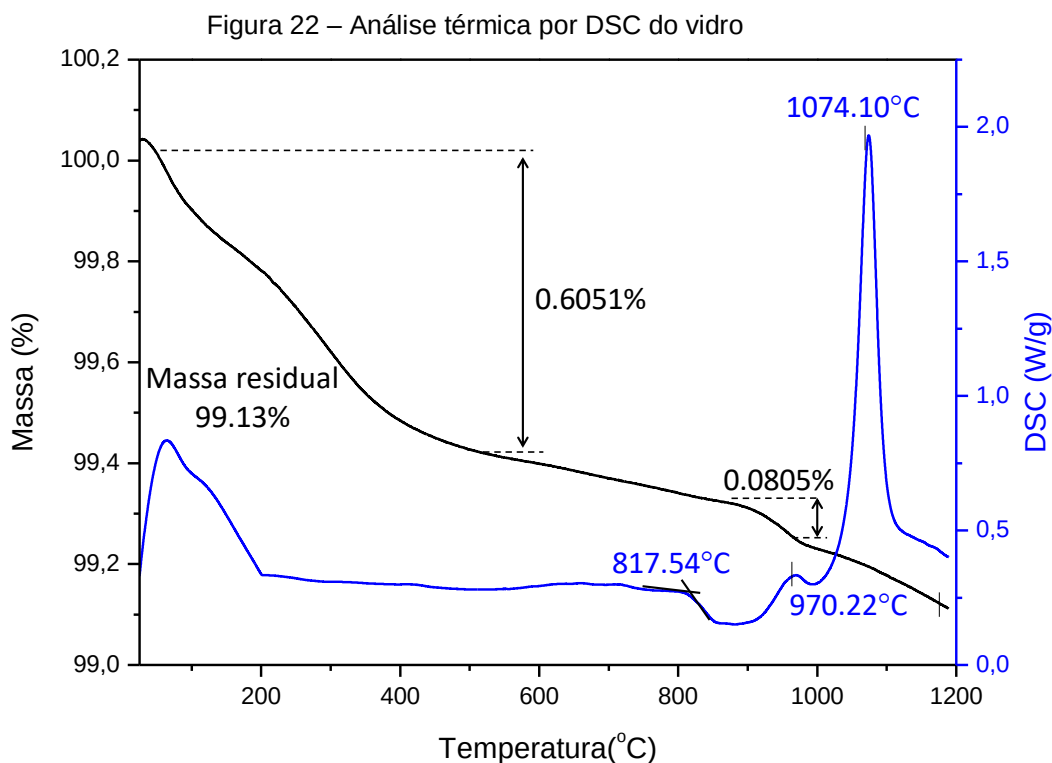
O resultado de DRX do vidro é mostrado na Figura 21. É observada uma banda larga em torno de 30° (2 θ) no vidro (fritas) que está associada à fase amorfa de vidros que possuem o SiO₂ como formador de rede. Os vidros não apresentam uma ordem

atômica periódica e, por isso, o difratograma desses materiais mostra esse perfil (TEIXEIRA, 2014).



5.2.2 Comportamento térmico por DSC e TG

Os dados da análise de DSC (Figura 22) mostram o comportamento térmico do vidro, tratado até 1200°C. Na temperatura próxima a 817°C, é observada uma variação na curva de DSC, que corresponde à temperatura de transição vítrea (T_g) da amostra. No intervalo entre 850 e 900°C é esperado o processo de nucleação da nova fase a ser formada na matriz vítrea, cujo crescimento dos cristais inicia-se em torno de 900°C. A temperatura do pico de cristalização máxima (T_c) é observado em 1074°C na curva de DSC. Porém, há evidência de um suave pico em 970°C indicando que o processo de cristalização pode ter iniciado nesta faixa de temperatura e sugerindo que a cristalização pode ter ocorrido em dois momentos distintos na amostra.



5.3 Caracterização do Material Vitrocerâmico

5.3.1 Composição química por FRX

A Tabela 4 apresenta valores percentuais dos óxidos das vitrocerâmicas tratadas entre 970°C e 1120°C, além de mostrar a composição do vidro obtido pelo processo fusão-resfriamento.

Tabela 4. Composição química por FRX das vitrocerâmicas e do vidro

Óxidos	Vidro pó	Vitrocerâmica tratada a 970°C	Vitrocerâmica tratada a 990°C	Vitrocerâmica tratada a 1074°C	Vitrocerâmica tratada a 1120°C
Al₂O₃	40,517	40,636	39,846	40,162	40,382
SiO₂	28,743	29,515	29,224	29,127	29,558
CaO	28,189	27,669	28,497	28,419	28,150
Outros	2,551	2,180	2,433	2,292	1,910

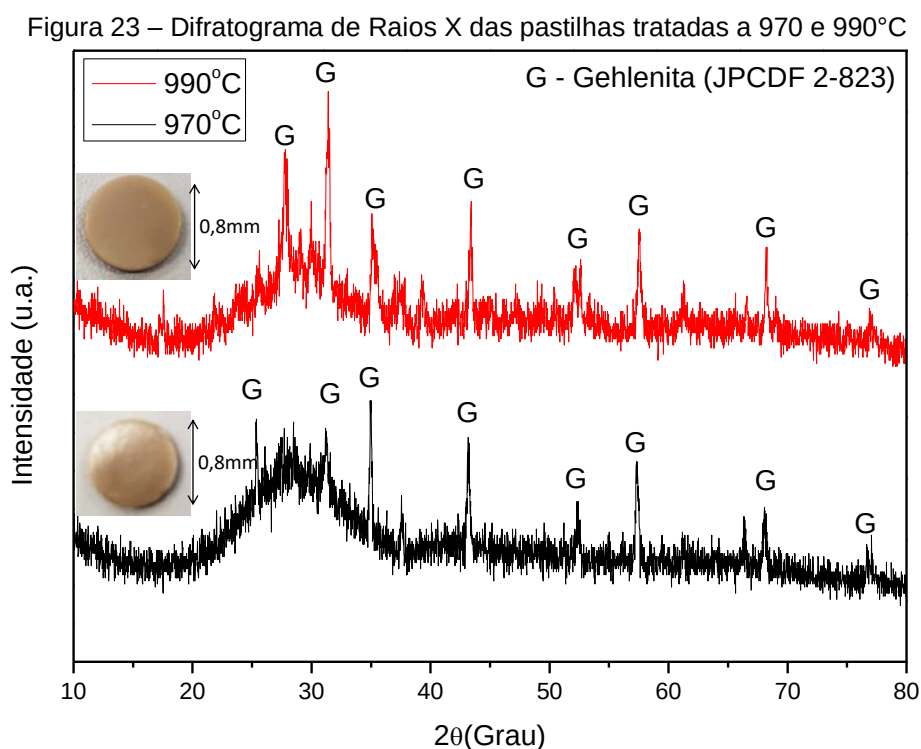
Fonte: O autor.

Observa-se que os constituintes majoritários do vidro obtido e das vitrocerâmicas são o óxido de alumínio (Al₂O₃), seguido do óxido de silício (SiO₂) e

óxido de cálcio (CaO), como esperado. Pode-se observar que a composição obtida para o vidro varia em relação à composição inicial estabelecida pelo diagrama de fases ternário ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$), mostrado na Figura 17. Essa variação pode ter sido decorrente da corrosão do cadinho de alumina utilizada para fusão do vidro, o que ocasionou um aumento percentual do Al_2O_3 na amostra. Embora tenha ocorrido esta variação na composição do vidro, ainda é esperada a obtenção da fase desejada inicialmente (Gehlenita) tendo em vista que a composição final se encontra dentro da região esperada no diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$.

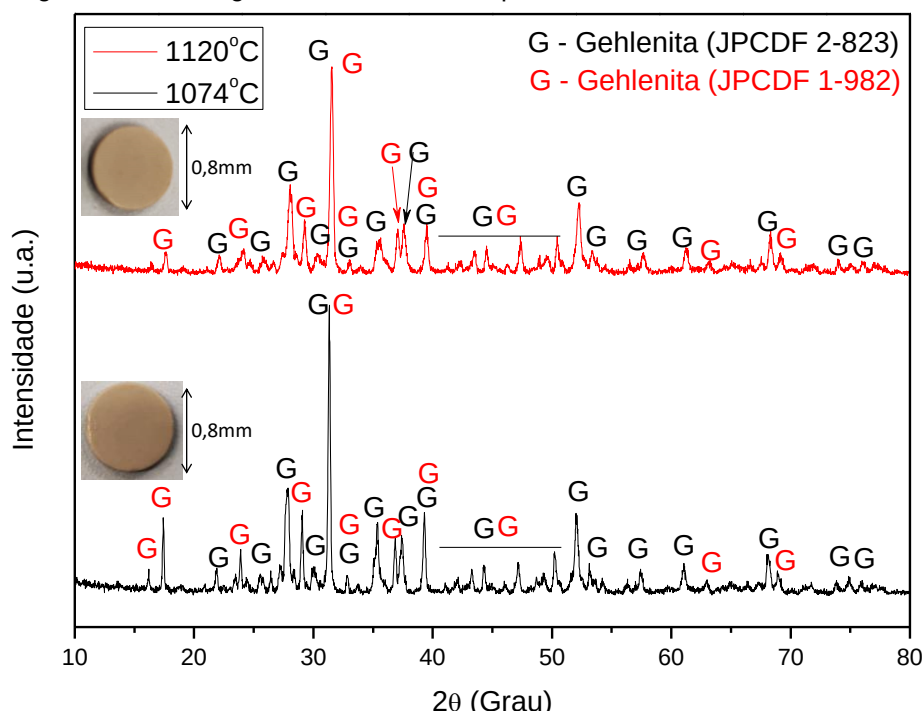
5.3.2 Identificação de fases por DRX

O difratograma de Raios X das pastilhas tratadas termicamente em torno do primeiro pico de cristalização observado na análise térmica, ou seja, na temperatura de 970°C e 990°C é mostrado na Figura 23. Observa-se a presença de picos de baixa intensidade correspondendo ao início da cristalização da fase Gehlenita ($2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) (JPCDF 2-823). Também é observada uma banda amorfa em torno da posição $2\theta = 30^\circ$, indicando que o material ainda não foi totalmente cristalizado nestas temperaturas. As imagens das pastilhas vitrocerâmicas tratadas à 970 e 990°C estão inseridas na Figura 23.



Já no difratograma das pastilhas tratadas termicamente a 1074°C e 1120°C (Figura 24) os picos correspondentes à fase Gehlenita ficam mais evidentes e o halo que caracteriza a fase amorfa diminui, quando comparado àquele da Figura 24. Este resultado mostra, portanto, a formação predominante da Gehlenita que, aparentemente, cristalizou-se com duas estruturas cristalinas diferentes, uma tetragonal, identificada pela ficha JPCDF 2-823 e outra, com estrutura desconhecida, identificada pela ficha 1-982. As imagens das pastilhas tratadas à 1074 e 1120°C estão inseridas na Figura 24, correspondente ao respectivo difratograma.

Figura 24 - Difratograma de Raios X das pastilhas tratadas a 1075 e 1120°C



5.3.4 Análise das propriedades físicas das vitrocerâmicas

A Tabela 5 mostra os resultados de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e massa específica aparente (MEA), obtidos pelo método de Arquimedes, das vitrocerâmicas tratadas à 990°C e 1074°C. Também, é apresentado os valores da densidade volumétrica (DV), determinada pelas dimensões apresentadas pelas pastilhas vitrocerâmicas. No trabalho de Li et al (2020), a densidade das pastilhas vitrocerâmicas contendo Gehlenita, também obtidas pelo método de Arquimedes, variam de 2,74 a 2,77 g/cm³ (diminuem com aumento do teor

de Al_2O_3 na relação $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$). Li et al (2022), encontraram, pelo mesmo método, vitrocerâmicas (preparadas com cinzas volantes de cinzas volantes de incineração de resíduos sólidos municipais (MSWI) e rejeitos de chumbo-zinco) com AA de 0,27% e MEA de $2,76 \text{ g/cm}^3$. Em outros estudos realizados pelo nosso grupo, vitrocerâmicas preparadas com resíduo da indústria de fundição e de papel, apresentaram MEA da ordem de $2,5 \text{ g/cm}^3$ e AA menor que 0,5% (SILVA, 2020). Os valores de DA e PA encontrados em nossos trabalhos são compatíveis com aqueles apresentados pelas vitrocerâmicas Cryston®, utilizadas para revestimento na construção civil. Também, com os produtos Fotoceram® e Fotoform®, produzidas pela Corning Glass Works, EUA, os quais são materiais fotossensíveis à radiação UV e, ainda compatíveis com as vitrocerâmicas MACOR®, produzidas pela Corning Inc., USA, utilizadas para fabricação de equipamentos e isolantes, importantes para o setor aeroespacial e aeronáutica (HÖLAND, 2002). Todos estes materiais possuem variações de composição e, conseqüentemente, de fases cristalinas, quando comparados ao nosso, além de outras propriedades que não foram discutidas aqui, já que não foram foco do nosso trabalho.

Tabela 5. Resultados das propriedades físicas das pastilhas vitrocerâmicas

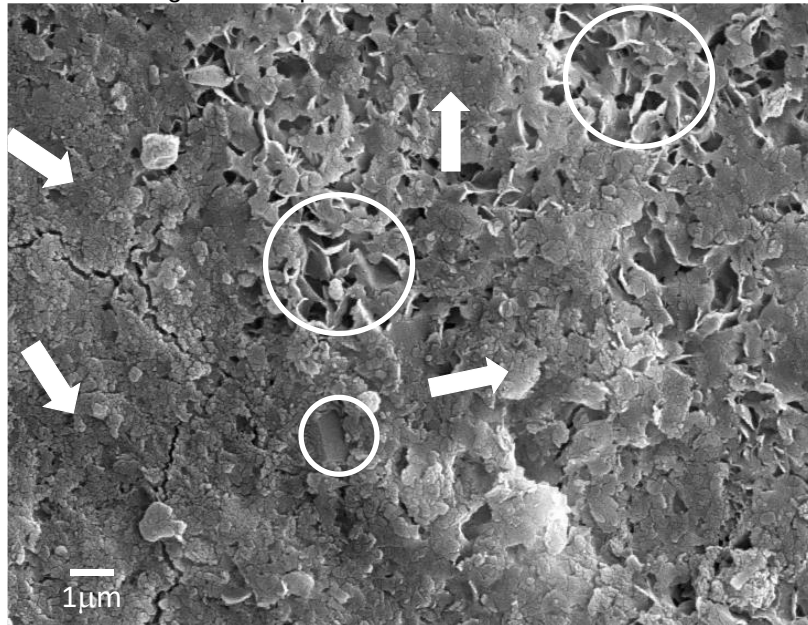
Amostra vitrocerâmica	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm^3)	DV (g/cm^3)
990°C	0,10	0,29	2,89	2,66
1074°C	0,26	0,74	2,82	2,68

Fonte: O autor

5.3.5 Análise da microestrutura por MEV

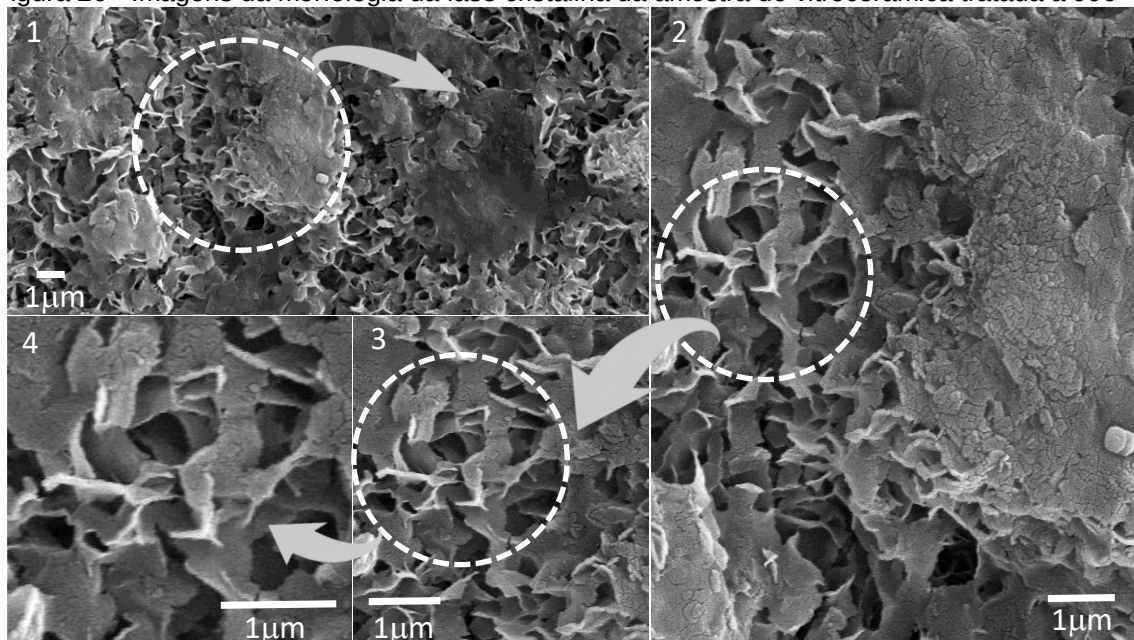
A Figura 25 mostra um panorama da superfície da pastilha vitrocerâmica tratada a 990°C. Nesta Figura, pode-se observar regiões que caracterizam a fase vítrea da amostra, indicadas pelas setas. Estas regiões mostram defeitos como trincas e rugosidades que podem ter sido decorrentes do ataque químico desta superfície. As trincas podem ter sido decorrentes, também, do processo de prensagem utilizado para o preparo inicial das pastilhas. São observadas, ainda, outras regiões, aparentemente encobertas pela fase vítrea, indicadas pelos círculos. Estas regiões parecem registrar a fase cristalina da amostra que, dentro deste panorama, não sofrem variações morfológicas.

Figura 25 - Panorama geral da superfície da amostra de vitrocerâmica tratada a 990°C



A Figura 26 mostra ampliações de outras regiões observadas na superfície da amostra tratada a 990°C.

Figura 26 - Imagens da morfologia da fase cristalina da amostra de vitrocerâmica tratada a 990°C

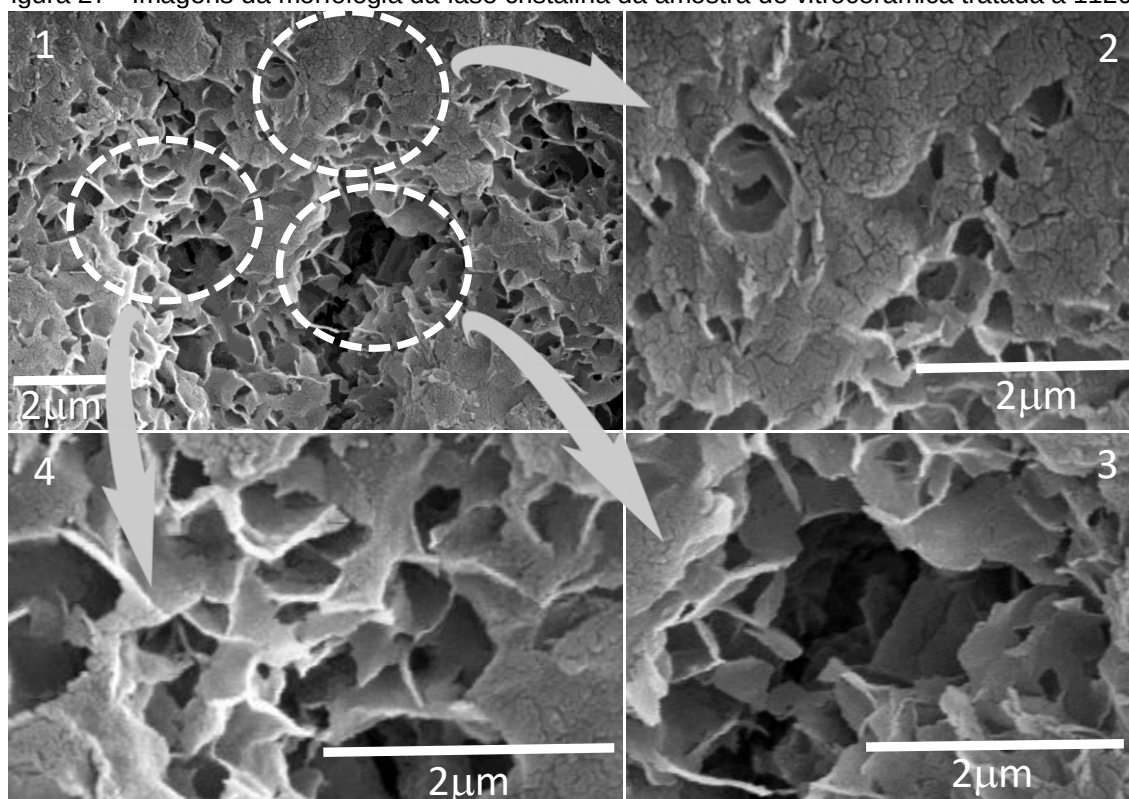


Das regiões ampliadas (1, 2 e 3) na Figura 26, é possível verificar a presença de placas constituídas, aparentemente, da união de partículas menores, sem uma

geometria definida. Sua aparência corresponde a placas lamelares com orientações aleatórias ao longo da área observada, que podem corresponder à fase Gehlenita. Além disso, a ampliação 4 sugere que essas placas também apresentam defeitos na superfície, que, por sua vez, podem ser os detritos da fase vítrea retirada durante o tratamento químico.

A Figura 27 mostra a superfície da pastilha vitrocerâmica tratada a 1120°C após ataque químico com HF, que auxilia na remoção da região vítrea, realçando a presença das placas cerâmicas e da porosidade. A superfície é semelhante à amostra tratada a 990°C, a qual mostra regiões que indicam a fase vítrea, caracterizada por superfícies defeituosas aparentemente sobreposta à região lamelar (ampliação 2). A região lamelar, por sua vez, com a mesma aparência da amostra tratada a 990°C, parece estar presente por toda a superfície da amostra. As regiões mais internas (ampliação 3), aparentemente, não possuem tantos defeitos na superfície, quando comparadas àquelas mais expostas (ampliação 4). Estas regiões lamelares (que podem corresponder à fase cristalina) com maiores defeitos nas superfícies das placas podem, ainda, terem a matriz vítrea residual na interface cristalina.

Figura 27 - Imagens da morfologia da fase cristalina da amostra de vitrocerâmica tratada a 1120°C



Também, não foram observadas morfologias distintas para a região cristalina. Isso indica que esta região não separa as fases cristalinas diferentes da Gehlenita,

levando a concluir que estas fases coexistem no material vitrocerâmico numa mesma morfologia.

6 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que foi possível obter o vidro, preparado a partir da cinza de caldeira, como fonte de sílica. O vidro preparado pelo método fusão-resfriamento apresentou estrutura característica de materiais amorfos. Além disso, o tratamento térmico controlado em pastilhas preparadas com o pó deste vidro, resultou em um material vitrocerâmico contendo a Gehlenita como fase cristalina em meio à matriz vítrea. Esta fase, pré-determinada inicialmente usando o diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, para elaboração da composição química do vidro, apresentou-se com duas estruturas cristalinas concomitantes. Imagens de MEV da superfície da vitrocerâmica, após ataque químico com HF, revelou uma microestrutura com aparência lamelar, porém, sem morfologia geométrica definida. Também, não houve indícios de separação das fases Gehlenita em morfologias diferentes, sugerindo que ambas as estruturas coexistem na matriz vítrea sem distinção aparente. Os resultados de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente permitem atribuir ao material vitrocerâmico obtido, aplicações em diversos setores, incluindo a construção civil, desde que outras características sejam melhor avaliadas e consideradas. Os resultados apresentados neste trabalho, mostraram, portanto, a viabilidade técnica de produção de vitrocerâmicas com fases pré-determinadas, utilizando resíduo de biomassa, amplamente gerado por diversas indústrias ao redor do mundo.

REFERÊNCIAS

- ABNT NBR ISO 10545-3 Placas cerâmicas Parte 3: Determinação da absorção de água, porosidade aparente, densidade relativa aparente e densidade aparente. Rio de Janeiro, 2020
- AKERMAN, M. Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. CETEV - Centro Técnico de Elaboração do Vidro, Saint-Gobain, Vidros Brasil, p. 14-65, 2000.
- ARITA, S.; KRISTIANTI, D.; KOMARIAH, L.N. Effectiveness of biomass-based fly ash in pulp and paper liquid waste treatment. South African Journal of Chemical Engineering 41, 79–84, 2022.
- ALENDouro, S.J.G.; MONTEIRO, R.C.C.; FIGUEIREDO, C.F.M.L.; MARTINS, R.M.S.; SILVA, R.J.C.; FERRO, M.C.; FERNANDES, M.H.V. Microstructural characterization and properties of a glass and a glass–ceramic made from municipal incinerator bottom ash, Mater. Sci. Forum, 455–456, 827–830, 2004.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Revista Química Nova na Escola, Edição Especial, Fevereiro, Maio, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS – ABRAF. Anuário estatístico da Abraf 2012, ano base 2011. Brasília, 2012. Disponível em: <<http://www.ipef.br/estatisticas/relatorios/anuario-abraf12-br.pdf>>. Acesso em: 20 de Julho de 2022.
- BELLOTE, A. F. J.; SILVA, H. D.; FERREIRA, C. A.; ANDRADE, G. C. Resíduos da Indústria de Celulose em Plantios Florestais. Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo, n. 37, p. 99-106, Jul./Dez. 1998.
- BOLT, M. “Glass: The eye of science,” Int. J. Appl. Glas. Sci., vol. 8, no. 1, pp. 4–22, 2017.
- BONI, M.R.; D’APRILE, L.; DE CASA, G. Environmental quality of primary paper sludge, J. Hazard. Mater. 108, 125–128, 2004.
- CADIOLI, L.P.; BAITILO, L.G. Materiais Cerâmicos: um estudo sobre vitrocerâmico. Revista de Ciências Exatas e Tecnologia, v.4, n.4, p. 147-161, 2009.
- CALLISTER, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. 8.ed. Rio de Janeiro, 2012.
- CASASOLA, R.; RINCÓN, J. M. A.; ROMERO, M. Glass–ceramic glazes for ceramic tiles: a review. Journal of Materials Science, 47, p. 553-582, 2011.

CASSAR, D. R. Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de dióxido e diborato de lítio. Tese, Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos, 2014.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Guia técnico ambiental da indústria de papel e celulose – série P + L. São Paulo, 2008.

COLOMBO, P.; BRUSATIN, G.; BARDO, E.; SCARINCI, G. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 7, 225–239, 2003.

CORREA, V.F.; CASTRO, F. J. First-order phase transformation at constant volume: a continuous transition? **Entropy**, v. 24, n. 1, p. 31, 2021.

COSTA, F.P.; MORAIS, C.R.S.; RODRIGUES, A.M. Sustainable glass-ceramic foams manufactured from waste glass bottles and Bentonite. *Ceramics International* 46, 17957–17961, 2020.

CHENGYU, W.; YING, T. Calculation of the melting temperatures of silicate glasses, *Glass Technology* 24 (5), p. 278-282, 1983.

CHUANWEI, L; PENG PENG, Z; DONGWEI, L. Study on low-cost preparation of glass–ceramic from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash and lead–zinc tailings. *Construction and Building Materials* 356 (2022) 129231. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129231>

CLARK, T. J; REED, J.S. Kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powders. *J. Am. Ceramic. Society*, v.69, p. 837-46, 1986.

DEMIR, I.; BASPINAR, M.S.; ORHAN, M. Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production, *Build. Environ.* 40, 1533–1537, 2005.

FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (s.d.): Disponibiliza dados estatísticos referente ao cenário mundial de celulose e papel; Acesso em 2022

FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D.; SCUDELLER, L. A. M. Nano vitrocerâmica de escória de aciaria. *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 731-735, 2002.

FOELKEL, C. Individualização das fibras da madeira do eucalipto para a produção de celulose kraft. 2009. Disponível em: <
http://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados/Individualiza%C3%A7%C3%A3o%20das%20fibras%20da%20madeira%20do%20Eucalipto%20para%20a%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20celulose%20Kraft.pdf>. Acesso em: 15 Julho 2022.

FOELKEL, C. Resíduos sólidos industriais do processo de fabricação de celulose Kraft de eucalipto. Parte 05: Resíduos Minerais. ABTCP, São Paulo, 2011.

GEDF-CD/FIEP - Federação das Indústrias do Estado do Paraná, Acesso em 2022. Panorama Setorial Indústria de celulose, papel, embalagens e artefatos de papel, 2016.

GOLDSCHMIDT, V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Skrifter Norske Videnskaps. Matematisch – Naturwiss. Akad, Oslo, p. 67, 1926.

GUERRINI, I.A.; VILLAS BOAS, R.L; GONCALVES, J.L.M. Use of industrial residues on eucalypt plantations in Brazil, in: C.L. Henry, R.B. Harrison, B. Bastian (Eds.), The Forest Alternative: Principles and Practice of Residual Use, v.1, 1st ed., College of Forest Resources, University of Washington, Seattle, pp. 218–224, 2000.

GUO, Y.; ZHANG, Y.; HUANG, H.; MENG, X.; LIU, Y.; TU, S.; LI, B. Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent. Construction and Building Materials 125, 1093–1100, 2016.

GUPTA, P.K. Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids. Journal of Non-Crystalline Solids, v.195, p.158-164, 1995.

HÖLAND, W.; BEALL, G. Glass – Ceramic Technology. The American Ceramic Society, Ohio, USA, 2002.

JORDAN, M.; SANCHEZ, M.A.; PADILLA, L.; CÉSPEDES, R.; OSSES, M.; GONZÁLEZ, B. Kraft Mill residues effects on monterey pine growth and soil microbial activity, J. Environ. Qual. 31, 1004–1009, 2002.

KOHOBHANGE S.P. KARUNADASA; C.H. MANORATNE, H.M.T.G.A. PITAWALA, R.M.G. RAJAPAKSE. Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction. Journal of Physics and Chemistry of Solids 134 (2019) 21–28

LE BLOND, J.S., HORWELL, C.J., WILLIAMSON, B.J., OPPENHEIMER, C. Generation of crystalline silica from sugarcane burning. Journal of Environmental Monitoring, v. 12, p.1459-70, 2010.

LI, C.; ZHANG, P.; LI, D. Study on low-cost preparation of glass–ceramic from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash and lead–zinc tailings. Construction and Building Materials 356, 129231, (2022).

LI, M.; ZHENG, F.; XIAO, Y.; GUAN, Y.; WANG, J.; ZHEN, Q.; Y, Y. Utilization of residual heat to prepare high performance foamed glass-ceramic from blast furnace slag and its reinforce mechanism. Process Safety and Environmental Protection 156, 391–404, 2021.

LÖVGREN, L. Roll pelletizing of ash - Cost efficient handling and improved product with accelerated carbonatization. In Proceedings of Conference on Ash Utilization 2012: Ashes in a Sustainable Society, Stockholm, Sweden, 25–27 January 2012.

LUO, Y.; BAO, S.; ZHANG, Y. Recycling of granite powder and waste marble produced from stone processing for the preparation of architectural glass–ceramic. *Construction and Building Materials* 346, 128408, 2022.

MAEDA, S.; SILVA, H.D.; MAGALHÃES, W.L.E. Aplicação de Cinza de Biomassa Florestal para Plantio de Pinus taeda em Latossolo e Cambissolo de Piraí do Sul, PR. *Comunicado Técnico*, 198, 1-6, 2007.

MYMRIN, V.; PEDROSO, C.L.; PEDROSO, D.E.; AVANCI, M.A.; MEYER, S.A.S.; ROLIM, P.H.B.; ARGENTA, M.A.; PONTE, M.J.J.; GONÇALVES, A.J. Efficient application of cellulose pulp and paper production wastes to produce sustainable construction materials. *Construction and Building Materials* 263, 120604, 2020.

MONTEIRO, R.C.C.; ALENDOURO, S.J.G.; FIGUEIREDO, F.M.L.; FERRO, M.C.; FERNANDES, M.H.V. Development and properties of a glass made from MSWI bottom ash. *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2) 130–135, 2006.

MOO-YOUNG JR., H.K.; ZIMMIE, T.F. Waste minimization and reuse of paper sludges in landfill covers: a case study, *Waste Manage. Res.* 15, 593–605, 1997.

MORO, L. Utilização da "cinza" de biomassa florestal como fonte de nutrientes em povoamentos puros de Eucalyptus grandis. *Dissertação de Mestrado*. Piracicaba: ESALQ, 1994.

MOZZI, R.L.; WARREN, B.E. The structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography* 2, 1969.

NASCIMENTO, M.L.F. Problemas correntes sobre nucleação, crescimento de cristais e difusão em vidros. *Tese, Ciência e Engenharia de Materiais*. São Carlos, 2004.

NAVARRO, J.M.F. *El Vidrio*. 3 Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Artegraf S.A. Madrid, 2003.

NAVARRO, J.M.F. *El Vidrio*. 3ª. Edição. Artegraf S.A. Madrid, Espanha (2003) p.131

OWOEYE, S.S.; ABEGUNDE, S.M.; FOLORUNSO, D.O.; ADIGUN, B.O.; KINGSLEY, U. Microstructure, phase and physical evaluation of non-bioactive wollastonite glass-ceramic prepared from waste glass by sintering method. *Open Ceramics* 5, 100062, 2021.

RABINOVICH, E. M. Preparation of Glass by Sintering. *J. Mater. Sci.* v. 20(12), p. 4259-4297, 1985.

RIBEIRO, A.S.M.; MONTEIRO, R.C.C.; DAVIM, E.J.R.; FERNANDES, M.H.V. Ash from a pulp mill boiler—Characterisation and vitrification. *Journal of Hazardous Materials* 179, 303–308 (2010)

RODRIGUES, L. R.; SAGRILLO, V. P. D.; REIS, A. S. Efeito das condições de queima na estabilização de um resíduo rico em CaCO_3 em massa argilosa. *Cerâmica*, 66, p. 314-320, 2020.

RODRIGUES, L.R.; RODRIGUES, E.R.; ALBANI, C.B.; REIS, A.S.; LOUZADA, D.M.; SAGRILLO, V.P.D. Resíduo do processo Kraft (dregs) como matéria-prima alternativa para cerâmica vermelha. *Cerâmica*, 65, 2019.

SILVA, S.P.; AKASAKI, J.L.; SANCHES, A.O. Reaproveitamento do resíduo da madeira de eucalipto (RME) para a produção de energia sustentável. III Simpósio Brasileiro Online de Gestão Urbana. 27 a 29 de Novembro de 2019.

SANTIAGO, F. L.S. Aproveitamento de resíduos florestais de *Eucalyptus spp* na indústria de fabricação de celulose para geração de energia térmica e elétrica. 2013. 109 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2013.

SAPARUDDIN, D.I.; HISHAMA, N.A.N.; AZIZA, S.A.; MATORI, K.A.; HONDA, S.; IWAMOTO, Y.; ZAID, M.H.M. Effect of sintering temperature on the crystal growth, microstructure and mechanical strength of foam glass-ceramic from waste materials. *J. Mater. Res. Technol.* 9(3):5640–5647, 2020.

SETZ, L.F.G.; SILVA, A.C.O processamento cerâmico sem mistério. Editora Edgard Blucher. 256p. São Paul, 2019.

SILVA, L.M.S. Utilização de areia descartada de fundição e resíduos inorgânicos de indústria de papel e celulose – grits e lama de cal – na produção de materiais vitrocerâmicos. 2019. 107p. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Presidente Prudente, 2019.

SILVA, L.M.S.; MAGALHÃES, R.S.; MACEDO, W.C.; SANTOS, G.T.A.; ALBAS, A.E.S.; TEIXEIRA, S.R. Utilization of discarded foundry sand (DFS) and inorganic waste from cellulose and paper industry for the manufacture of glass-ceramic materials. *Cerâmica*. 66: p.413-420, 2020.

SHAO, Y.; QUI, J.; SHAH, S.S. Microstructure of extruded cement-bonded fiber board, *Cement Concrete Res.* 31, 1153–1161, 2001.

SHELBY, J.E. *Introduction to Glass Science and Technology*. 2º ed. 2005.

SJOHOLM, E. Characterization of Kraft pulps by size-exclusion chromatography and Kraft lignin samples by capillary zone electrophoresis. 1999. 82 p. Thesis (Chemical Engineering PhD) - Royal Institute of Technology, Stockholm, 1999.

STOOKEY, D. S. Vidro fotossensivelmente opacificável . Patente US n. 2.684.911, 27 jul. 1954

TAMMANN, G. Der glaszustand. [S.l.]: Leopold Voss Verlag, Leipzig, Alemanha, 1933.

TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, A.E.; CARVALHO, C.L.; REYNOSO, V.C.S.; ROMERO, M.; RINCÓN, J.M. Characterization of a wollastonite glass-ceramic material prepared using sugar cane bagasse ash (SCBA) as one of the raw material. *Materials Characterization*, 98, p.209–214, 2014.

VARSHNEYA, A.K.; MAURO, J.C. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. (Elsevier, 2019). doi:10.1016/C2017-0-04281-7.

VOGEL, W.H.S. *Glass — Nature, Structure and Properties*. [S.l.]: Springer-Verlag, Wiley Online Library, 1992.

WRIGHT, A.C.; THORPE, M.F. Eighty years of random networks. *physica status solidi (b)* **250**, (2013).

ZACHARIASEN, W.H. The Atomic Arrangement In Glass. *Journal of the American Chemical Society* **54**, 1932.

ZANOTTO, E.D. A bright future for glass-ceramics, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 89, No. 8, 2010.

ZANOTTO, E.D.; MAURO, J.C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, p. 490–495, 2017.

ZHANG, J.; LIU, B.; ZHAO, S.; SHEN, H.; LIU, J.; ZHANG, S. Preparation and characterization of glass ceramic foams based on municipal solid waste incineration ashes using secondary aluminum ash as foaming agent. *Construction and Building Materials* 262, 120781, 2020.

ZHANG, Q.; KHAN, M.U.; LIN, X.; YI, W.; LEI, H. Green-composites produced from waste residue in pulp and paper industry: A sustainable way to manage industrial wastes. *Journal of Cleaner Production* 262, 121251, 2020.

ZUHAO LI, FENG HE, WENTAO ZHANG, JUNLIN XIE. STRUCTURE AND PROPERTIES OF GLASS-CERAMICS FROM BLAST FURNACE SLAG WITH DIFFERENT Al_2O_3/SiO_2 RATIO. *Ceramics-Silikáty* 65 (2), 187-197 (2021)