

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Júlio de Mesquita Filho

Programa de Pós Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais

THARIANY SANCHES LEME

**DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICO  
UTILIZANDO ESCÓRIA DE FUNDIÇÃO**

Presidente Prudente – SP

2019

THARIANY SANCHES LEME

# **DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICO UTILIZANDO ESCÓRIA DE FUNDIÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), sob a orientação da Profa. Dra. Agda Eunice de Souza Albas.

Presidente Prudente – SP

2019

Leme, Thariany Sanches.  
Desenvolvimento de vitrocerâmico utilizando escória  
de fundição / Thariany Sanches Leme, 2019  
78 f. : il.

Orientadora: Agda Eunice de Souza Albas

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual  
Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia,  
Presidente Prudente, 2019.

1. Escória. 2. Vidro. 3. Vitrocerâmico. 4.  
Cinética de cristalização. I. Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. II.  
Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de THARIANY SANCHES LEME, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 31 dias do mês de outubro do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) FCT - Campus de Presidente Prudente - Unesp, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de THARIANY SANCHES LEME, intitulada **DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICO UTILIZANDO ESCÓRIA DE FUNDIÇÃO**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final:        APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS

Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY

Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA

*Agda E. Souza*  
*Rafael Zadorosny*  
*Silvio Rainho Teixeira*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente pelo dom da vida, por ter me dado saúde, força e sabedoria ao longo desses anos.

Agradeço aos meus pais por ter me ensinado o alicerce de chegar até aqui, pelo apoio e incentivo de nunca desistir por mais difícil seja o caminho.

Agradeço a toda minha família, que deram apoio para a concretização desta nova etapa.

Agradeço a minha orientadora, Agda Eunice de Souza Albas por todas as oportunidades, pela orientação, amizade, dedicação, paciência, apoio e confiança demonstrados durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup>. Silvio Rainho Teixeira, pela paciência, confiança e experiências compartilhadas.

Agradeço aos membros da banca que se dispuseram a ler, corrigir e discutir cada ponto desta dissertação de forma tão cuidadosa.

Agradeço a todos os colegas de laboratório e pesquisa pela constante colaboração, em especial ao Gleyson Tadeu e Renata Magalhães.

Agradeço aos alunos de Pós-graduação que caminharam junto comigo nesta jornada, em especial Renata Magalhães, Leila Maria e Luis Fernando pela amizade conquistada, apoio e diversão durante os momentos de convivência.

Agradeço a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

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

## RESUMO

Neste trabalho, vidro e material vitrocerâmico foram obtidos a partir de uma composição baseada no diagrama ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , utilizando escória de ferro fundido, provenientes de empresas de fundição, e, cal hidratada (comercial). A escória foi caracterizada através 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 presente no material. O vidro foi obtido através do processo de fusão/resfriamento (melt-quenching), fundido na temperatura de  $1450^\circ\text{C}$ . Foram caracterizados através de: calorimetria exploratória diferencial (DSC), para determinar as temperaturas de transição vítrea e de cristalização e difratometria de raios X (DRX), para identificar a sua estrutura amorfa. O estudo da cinética de cristalização do vidro foi realizado através de métodos cinéticos não isotérmicos baseados na descrição teórica formulada por Johnson-Mehl-Avrami (JMA). Estes métodos descrevem os processos de nucleação e cristalização utilizando dados provenientes da curva de DSC. O estudo cinético teve início com a obtenção do material vitrocerâmico tratado termicamente à  $900^\circ\text{C}$  por 1,5h e identificação das fases cristalinas formadas, utilizando DRX. Considerando a formação de três fases cristalinas, os parâmetros cinéticos foram determinados a partir dos ajustes dos dados de DSC, pelos métodos de Kissinger, Augis-Bennett, e, Matusita e Sakka. O melhor ajuste resultou em três picos de cristalização. A energia de ativação ( $E_a$ ) do processo de cristalização foi obtida usando os modelos de Kissinger, Augis-Bennett. Os resultados de  $E_a$  mostram irrelevantes variações comparando os métodos utilizados, porém o fator de correlação ( $r$ ) da reta pelo método de Augis-Bennett é ligeiramente melhor que pelo modelo de Kissinger. O índice de Avrami ( $n$ ) foi determinado através da equação modificada de Kissinger. Os valores do índice de Avrami para o pico I e III indica uma taxa de nucleação crescente, para o pico II indicando uma taxa de nucleação decrescente. O mecanismo de crescimento dos cristais ( $m$ ) foi determinado de acordo com o método de Matusita e Sakka, indicando um crescimento tridimensional, caracterizado por partículas poliédricas com diferentes morfologias.

**Palavras chave:** vidro, vitrocerâmica, escória, cinética, cristalização.

## ABSTRACT

In this work, glass and glass-ceramic materials were obtained from a composition based on the ternary diagram  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  using cast iron slag from foundry companies and hydrated lime (commercial). The slag was characterized by: X-ray fluorescence (XRF) to determine its chemical composition; X-ray diffractometry (XRD), to the crystalline phases identification and thermal analysis (TG), to show the thermal reactions associated with dehydration and decomposition of the compounds present in the material. The glass was obtained by melt quenching at  $1450^\circ\text{C}$ . They were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) to determine glass transition and crystallization temperatures and X-ray diffraction (XRD) to identify their amorphous structure. The study of crystallization kinetics was performed by non-isothermal kinetic methods based on the theoretical description formulated by Johnson-Mehl-Avrami (JMA). These methods describe the nucleation and crystallization processes using data from the DSC data. The kinetic study began by obtaining heat-treated glass-ceramic material, at  $900^\circ\text{C}$  for 1.5h, and identifying the crystalline phases formed using XRD. Considering three crystalline phases formation, the kinetic parameters were determined from the DSC data adjustments by the Kissinger, Augis-Bennett, and Matusita and Sakka methods. The best fit resulted in three crystallization peaks. The activation energy ( $E_a$ ) of the crystallization process was obtained using the Kissinger and Augis-Bennett models. The  $E_a$  results show irrelevant variations comparing the methods used, but the correlation factor ( $r$ ) of the line by the Augis-Bennett method is slightly better than the Kissinger model. The Avrami index ( $n$ ) was determined by the modified Kissinger equation. Avrami index values for peak I and III indicate an increasing nucleation rate, for peak II indicating a decreasing nucleation rate. The crystal growth mechanism ( $m$ ) was determined according to the Matusita and Sakka method, indicating a three-dimensional growth, characterized by polyhedral particles with different morphologies.

**Keywords:** glass, glass-ceramics, slag, kinetics, crystallization.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> (a) Moldes confeccionados; (b) Vazamento do metal fundido no molde.....	6
<b>Figura 3.2.</b> Variação do volume específico de um vidro e de um material cristalino em função da temperatura .....	14
<b>Figura 3.3.</b> Intervalo da transição vítrea em que $\beta$ é a taxa de resfriamento onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$ .....	15
<b>Figura 3.4.</b> Curva característica da variação da viscosidade de um vidro sodo-cálcio em função da temperatura .....	17
<b>Figura 3.5.</b> Regiões de temperatura características do vidro .....	18
<b>Figura 3.6.</b> Unidade básica da rede tetraédrica de sílica .....	19
<b>Figura 3.7.</b> A) composto cristalino hipotético; B) forma vítrea do composto .....	20
<b>Figura 3.8.</b> Funções relativas dos óxidos nos vidros .....	23
<b>Figura 3.9.</b> Representação esquemática da energia livre em função do raio crítico ( $r^*$ ) a partir do qual o embrião cristalino passa a ser um núcleo estável .....	25
<b>Figura 3.10.</b> Variação da velocidade de nucleação e crescimento dos cristais em função da temperatura .....	27
<b>Figura 3.11.</b> Transformação do vidro em vitrocerâmico, (A) formação do núcleo; (B) crescimento dos cristais; (C) microestrutura do material vitrocerâmico .....	34
<b>Figura 4.1.</b> Diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	39
<b>Figura 5.1.</b> DRX da mistura das escórias .....	46
<b>Figura 5.2.</b> Termograma de TG e DTG da cal hidratada .....	47
<b>Figura 5.3.</b> Termograma de TG da mistura das escórias .....	48
<b>Figura 5.4.</b> Termograma (DSC) $25^\circ\text{C}/\text{min}$ do vidro .....	49
<b>Figura 5.5.</b> Difratoograma de raio X do material; (a) vítreo. (b) vitrocerâmico .....	50
<b>Figura 5.6.</b> Diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$ .....	51
<b>Figura 5.7.</b> Picos de Cristalização ( $T_p$ ) para diferentes taxas de aquecimento .....	52
<b>Figura 5.8.</b> Deconvolução dos picos de DSC da amostra vitrocerâmica em diferentes taxas de aquecimento: (A) $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ; (B) $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; (C) $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ; (D) $25^\circ\text{C}/\text{min}$ ; (E) $30^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	53
<b>Figura 5.9.</b> Representação gráfica da energia de ativação pelos métodos Kissinger e Bennett: (A) Pico I; (B) Pico II; (C) Pico III .....	55



**Figura 5.10.** Imagem de MEV do material vitrocerâmico tratada a 900°C por 1,5h  
..... 58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Valores de n para diversas condições para transformações de fase ..	31
<b>Tabela 3.2.</b> Valores de n e m para vários mecanismos de cristalização .....	33
<b>Tabela 4.1.</b> Composição da mistura para obtenção do vidro .....	39
<b>Tabela 4.2.</b> Constantes numéricas para diferentes óxidos (%) para vidros de silicato .....	40
<b>Tabela 5.1.</b> Análise química por FRX da mistura das escórias .....	45
<b>Tabela 5.2.</b> Análise química por FRX da cal hidratada .....	47
<b>Tabela 5.3.</b> Análise química por FRX do material vitrocerâmico .....	49
<b>Tabela 5.4.</b> Picos de cristalização para as curvas de DSC obtidas a partir da deconvolução em diferentes taxas de aquecimento .....	54
<b>Tabela 5.5.</b> Valores $E_a$ e R obtido por diferentes métodos .....	56
<b>Tabela 5.6.</b> Valores de (n) utilizando energias de ativação por diferentes métodos .....	56
<b>Tabela 5.7.</b> Valores de (m) utilizando energia de ativação e o índice de Avrami pelos diferentes métodos.....	57

# Sumário

<b>1- Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2- Objetivos .....</b>	<b>3</b>
<b>3- Revisão da literatura</b>	
3.1 Indústrias de fundição no Brasil .....	4
3.2 Etapas do processo de fundição de ferro .....	5
3.3 Escória .....	6
3.3.1 Escória de Alumínio .....	8
3.3.2 Escória de Aciaria .....	9
3.3.3 Escória de Ferro Fundido .....	9
3.4 Vidro .....	10
3.4.1 Definição .....	11
3.4.2 Transição vítrea .....	12
3.4.3 Viscosidade .....	15
3.4.4 Regiões de temperaturas características dos vidros .....	17
3.5 Teoria estrutural para formação do vidro .....	18
3.5.1 Critérios de Goldschmidt .....	18
3.5.2 Regras de Zachariasen .....	20
3.6 Influências dos óxidos nas propriedades dos vidros .....	22
3.7 Mecanismo de Cristalização .....	23
3.7.1 Nucleação .....	24
3.7.2 Crescimento de cristais .....	26
3.8 Cinética de Cristalização .....	27
3.8.1 Tratamento Isotérmico .....	28
3.8.2 Tratamento Não Isotérmico .....	30
3.9 Vitrocerâmica .....	33
3.9.1 Definição e Características .....	34
3.9.2 Sinterização de materiais vitrocerâmicos .....	36

<b>4- Materiais e Métodos</b>	
4.1 Materiais .....	38
4.2 Métodos .....	38
4.2.1 Análise Química .....	41
4.2.2 Difractometria de Raios X .....	42
4.2.3 Análise Térmica .....	42
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	43
4.2.5 Cinética de Cristalização .....	44
<b>5- Resultados e Discussões</b>	
5.1 Caracterização da Amostra .....	45
5.1.1 Análise Química .....	45
5.1.2 Difractometria de Raios X .....	46
5.1.3 Análise Térmica .....	46
5.2 Caracterização do Material Vitrocerâmico .....	48
5.2.1 Análise Química .....	48
5.2.2 Análise Térmica .....	49
5.2.3 Difractometria de Raios X .....	50
5.2.4 Cinética de Cristalização .....	51
<b>6- Conclusões .....</b>	<b>59</b>
<b>7- Referências .....</b>	<b>60</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O setor de fundição tem grande importância no desenvolvimento industrial, sendo um dos pedestais da industrialização de um país. Apesar de ser considerado um dos maiores contribuidores para a reciclagem de metais, já que sucatas de aço, ferro e de alumínio são refundidas em novos produtos, também são considerados como geradores de resíduos sólidos (MORAES, 2010).

A escória de ferro fundido é um destes resíduos gerados, que, por sua vez, possuem potencial para serem utilizados na fabricação de novos materiais ou como agregados para a produção de materiais já existentes no mercado. Com base na sua composição química, rica em silício, a escória é utilizada neste trabalho como matéria prima essencial na produção de materiais vítreos e vitrocerâmicos.

No Brasil, pouco se pesquisa sobre o processo de conversão deste resíduo em materiais vitrocerâmicos, o que seria uma boa alternativa para utilização do resíduo, já que se é produzida grande quantidade de escória. Além disso, esse processo de conversão é bem-sucedido em outros países (FRANCIS, 2004).

Materiais vitrocerâmicos são materiais policristalinos com presença de fase amorfa residual, obtidos a partir da cristalização controlada de vidros (RINCÓN, 1996). No entanto, a transformação de vidro em vitrocerâmica ocorre em dois estágios, que envolvem a nucleação e o crescimento de cristais na matriz vítrea por meio do tratamento térmico adequado. O estudo destas etapas é importante para desenvolver vitrocerâmica com propriedades e aplicações desejadas (NAVARRO, 2003; SHELBY, 2005).

Também, o interesse pelo estudo da cinética de cristalização em materiais vítreos tem aumentado durante os últimos anos, uma vez que tais estudos

possibilitam avaliar a otimização de tratamentos térmicos de cristalização e a transformação do vidro em vitrocerâmica (FERREIRA, 2002). Além disso, a cinética de cristalização pode ser descrita através de modelos cinéticos apropriados, que propiciam a obtenção de parâmetros, importantes para a compreensão do processo de nucleação, cristalização e crescimento de cristais em um vidro, para obtenção do material vitrocerâmico.

Neste contexto, o presente trabalho teve como finalidade investigar a cinética de cristalização do vidro obtido a partir da escória de fundição, para a produção de um material vitrocerâmico.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Obter material vitrocerâmico a partir da cristalização controlada de vidros preparados com escória de fundição, como fonte de sílica.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar escória de fundição quanto à sua composição química e comportamento térmico;
- Preparar composições para obtenção de vidros utilizando escória e cal hidratada;
- Tratar termicamente o vidro para obtenção da vitrocerâmica;
- Caracterizar a vitrocerâmica;
- Estudar a cinética de cristalização do vidro para caracterizar as fases vitrocerâmicas obtidas.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO NO BRASIL

No Brasil, a primeira casa de fundição surgiu por volta de 1580, em São Paulo, e era destinada à fundição do ouro extraído das minas do Jaraguá e arredores. No decorrer do século XVIII, muitas casas de fundição foram criadas em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Bahia. A fundição de ferro passou a ser feita a partir do século XVII, e, devido à demanda por ferrovias e portos, impulsionou, por muito tempo, o desempenho das fundições. Dessa forma, os pátios de reparo das companhias ferroviárias e os estaleiros passaram a ter as mais bem equipadas oficinas metalúrgicas do país. Mais tarde, com a chegada da indústria automotiva o setor de fundição ganhou grande valor cumprindo um importante papel no desenvolvimento da indústria nacional (BNDS, 2011). A fundição é definida como um processo metalúrgico que consiste em obter um produto sólido a partir de uma liga metálica no estado líquido, mediante o preenchimento de um molde cuja cavidade apresenta dimensões similares às da peça que se deseja produzir. As peças obtidas por fundição são utilizadas em grandes quantidades em equipamentos de transporte, construção, máquinas operantes, dentre outras (CHIAVERINI, 1986).

Atualmente, a indústria de fundição é dividida de acordo com a composição dos metais a serem fundidos, e no tipo de processo utilizado. Em relação à composição química dos metais, os fundidos utilizados são classificados como ferrosos, aço e não ferrosos. Os metais ferrosos são ligas de ferro com carbono, contendo teores de carbono superiores a 2%. Já o aço é uma liga de ferro-carbono contendo valores inferiores a 2% de carbono em sua composição. Entre os metais



não ferrosos, estão presentes os fundidos em alumínio, zinco, cobre e magnésio. O alumínio apresenta uma grande importância comercial. No Brasil cerca de 90% dos fundidos não ferrosos são produzidos em alumínio (TAKATA, 2002; BNDS, 2011).

Segundo dados da ABIFA (2017), o Brasil tem 1167 empresas de fundição, que empregam cerca de 50 mil pessoas, 40% delas atuando com a fundição de ferro, 21% com fundição de alumínio e 14%, com aço. Outros 25% das companhias trabalham com metais não ferrosos, tais como, cobre, zinco e magnésio. A escolha do tipo do processo de fundição é fundamental na definição do acabamento e das propriedades mecânicas das peças a serem produzidas. Pode ser classificado quanto à natureza do molde, sendo ele não metálico ou metálico. (MORO, 2007; BNDS, 2011). O molde não metálico envolve o uso de areias base para a sua confecção (areia verde, argila, resinas, etc.) e é largamente empregado na indústria devido a sua simplicidade tecnológica. Por outro lado, os moldes metálicos são feitos geralmente em aço ou ferro fundido e apresentam uma alta vida útil comparado com os não metálicos. Porém, o seu uso é restrito para fundidos de metais cuja temperatura de fusão seja menor que a do aço ou ferro, podendo ser utilizados somente para a produção de peças em alumínio, magnésio, zinco, chumbo e zinco (MORO, 2007).

### 3.2 ETAPAS DO PROCESSO DE FUNDIÇÃO DE FERRO

O processo de fundição de ferro utilizando moldes não metálicos inicia-se com a confecção dos moldes (**Figura 3.1(a)**), no qual o metal fundido é colocado para que se obtenha a peça desejada. Em seguida, ocorre a confecção do macho (macharia), feito de refratário, o qual é um dispositivo que tem a finalidade de formar os vazios, furos e reentrâncias da peça. São colocados nos moldes antes que eles

sejam fechados para receber o metal líquido. Após a fusão do metal, ocorre o preenchimento do molde (**Figura 3.1 (b)**) e, depois da solidificação e do resfriamento, a peça final é retirada do molde que passará por um ciclo de reaproveitamento (MORO, 2007).

**Figura 3.1:** (a) Moldes confeccionados; (b) Vazamento do metal fundido no molde



(a)

(b)

Fonte: (MORO, 2007)

Atualmente, o processo de fundição é visto como uma contribuição para a sociedade, utilizando toda espécie de sucata metálica, transformando-a em bens de consumo. Por outro lado, também é vista como geradora de grandes quantidades de resíduos sólidos potencialmente contaminantes. Entre estes, estão a escória e as areias usadas no processo de confecção dos moldes (DIEH, 1996).

### 3.3 ESCÓRIA

O termo escória vem do latim *scoria* e do grego *skória* (resíduo silicoso), que se forma juntamente com a fusão de metais, sem valor agregado (BALTAZAR, 2001). O nome “escória” é aplicado ao material fundido em altas temperaturas. Ela é obtida por reações químicas que ocorrem na matéria-prima com função de agregar

as impurezas oxidadas do processo, separando-as do banho metálico (RESENDE, 2010).

Sua composição química pode variar segundo a matéria-prima utilizada, processo de produção, forma de resfriamento e seu armazenamento (RODRIGUES, 2007). Dentre seus constituintes principais estão presentes óxidos simples como: óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (FREITAS, 2018). Outra definição está contida na NBR 5019/82, em que diz ser um produto líquido ou pastoso, produzido durante operações pirometalúrgicas, geralmente contendo silício, que se torna sólido à temperatura ambiente.

A utilização da sucata é uma das principais causas associadas à geração de escória por três principais motivos: (1) sucata que não fundiu totalmente; (2) oxidação da sucata no forno e (3) impurezas provenientes da sucata, que acabam queimando no forno. Grande parte dos motivos de sua geração estão relacionados à qualidade da sucata (composição da liga, forma, densidade, quantidade de impurezas entre outros), que muda conforme as condições de mercado.

A remoção da escória do forno após o processo de fundição ocorre por diferença de densidade, ou seja, ela é retida por meio de um material refratário com maior densidade que a escória, mas menor que do banho metálico. Após a sua separação, elas são normalmente armazenadas em locais a “céu aberto” por alguns meses, submetido às todas as formas de condições atmosféricas, ocorrendo uma solidificação na forma cristalina. O armazenamento e disposição destes resíduos em terrenos abertos ocorre, na maioria das vezes, devido às dificuldades de as empresas conseguirem destiná-los à aterros industriais, já que é considerado um recurso muito caro. Os aterros industriais têm sido feitos em terrenos cada vez mais

afastados dos centros industriais, encarecendo o transporte para a empresa. Outros fatores que aumentam os custos desta disposição são as operações de manutenção e controle necessários em aterros industriais (FREITAS, 2018).

De acordo com a composição química das ligas metálicas ferrosas, não ferrosas e aços utilizados no processo de fundição, são gerados diferentes tipos de escórias. Entre elas estão a escória de ferro, de aciaria e de alumínio.

### 3.3.1 ESCÓRIA DE ALUMÍNIO

A escória de alumínio é gerada após a fusão do alumínio, durante a qual é formada uma camada de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), produto da reação do metal líquido com o oxigênio oriundo do vapor d'água e umidade presentes no ambiente. Essa camada é relativamente impermeável e sua espessura está relacionada com a temperatura em que o metal está sendo submetido. Temperaturas crescentes, acima do ponto de fusão do alumínio, originam espessuras maiores de óxido de alumínio. Havendo distúrbio dessa camada, expondo o alumínio novamente às condições de umidade do ambiente, nova camada é formada, gerando assim maior quantidade de óxido de alumínio, ou seja, maior volume de escória (ABAL, 2005).

Teoricamente, a escória deveria ser composta somente por óxido de alumínio e outros óxidos de metais fundidos que compõem a liga, principalmente óxidos de magnésio em ligas de alumínio/magnésio. No entanto, a escória é composta de óxidos e alumínio metálico. Práticas inadequadas são responsáveis pelo incremento de alumínio metálico na escória, bem como a forma de manusear a escória após sua retirada do forno (FILLETI, 2002; ABAL, 2005). Segundo ARAUJO (2001), a escória de alumínio pode ser empregada como agente expensor junto à massa de cimento, cal e areia para produção de bloco de concreto celular. Neste tipo de material, o pó

de alumínio é substituído pela escória, possibilitando a fabricação de blocos de concreto autoclavado (BCCA).

### 3.3.2 ESCÓRIA DE ACIARIA

A escória de aciaria é proveniente do processo de transformação do ferro gusa líquido, e/ou sucata, em aço. Trata-se de uma oxidação seletiva de várias impurezas. Essa transformação é obtida através da adição do óxido de cálcio (CaO) e fluorita (CaF<sub>2</sub>), à carga metálica (gusa líquido e/ou sucata) para dessulfurar o aço líquido. A fusão e o refino da carga se processam por meio de reações de oxidação das impurezas do aço, tais como, silício, fósforo, enxofre e redução do teor de carbono. Os tipos e quantidades dos óxidos presentes na escória de aciaria também dependem do tipo de matéria-prima utilizada, do tipo de aço que se pretende obter, e até mesmo do tipo de forno e de seu revestimento (MACHADO, 2000).

Segundo Albuquerque (ALBUQUERQUE, 2004), as escórias de aciaria apresentam grande versatilidade em suas potenciais aplicações, podendo ser aproveitadas em diversos setores, dependendo da aplicação: na fabricação de cimento Portland modificado, como agregados de concreto, em subleito rodoviário ou lastro de ferrovias, dentre outros.

### 3.3.3 ESCÓRIA DE FERRO FUNDIDO

A escória de ferro fundido, resíduo referente à porção sobrenadante no banho líquido de ferro fundido, é proveniente da manufatura do ferro gusa, também conhecido como ferro de primeira fusão. O ferro gusa constitui a melhor matéria-prima, por ser fonte de carbono e silício, em geral, mais homogêneo e mais denso e,

por isso, favorece a dissolução da sucata de aço (NETO, 2014). A composição química da escória de ferros fundidos constitui-se principalmente de óxidos como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ . A alumina é proveniente do desgaste do refratário; a sílica, também do refratário e da areia aderente aos materiais da carga; e, o  $\text{CaO}$  provém da adição de calcário (MORAES, 2010). Segundo Peruffo (PERUFFO, 2013), a escória proveniente de ferro fundido pode ser utilizada como coproduto na construção civil, na fabricação de blocos de concreto para pavimentação. Em seu estudo, foi constatado uma uniformidade na massa e nas dimensões dos blocos. Perante a resistência à compressão, os blocos obtiveram valores satisfatórios, próximos ou superiores aos blocos referenciais. Já a resistência ao desgaste à abrasão, os blocos obtiveram valores plausíveis, com o desgaste muito inferior ao desgaste normal de uma peça de concreto para pavimentação.

### 3.4 VIDRO

A partir do final do século XIX, novas composições começaram a se desenvolver, dando origem a uma ampla variedade de famílias de vidros para aplicações cada vez mais especiais. De acordo com a natureza química dos seus componentes, os vidros podem ser classificados como orgânicos e inorgânicos (ALVES, 2001; NAVARRO, 2003).

Os vidros orgânicos mais conhecidos são os polímeros (polietileno, poliestireno, etc.) e os copolímeros conhecidos como (poliamida, poliésteres, etc.), (NAVARRO, 2003, SHELBY, 2005). Já os vidros inorgânicos são divididos em grupos de óxidos e não óxidos. O grupo de não óxidos corresponde aos elementos pertencentes à família dos calcogênios (6A) e halogênios (7A). O grupo dos óxidos é considerado o de maior importância comercial, além de fazer parte dos principais

formadores de rede vítrea de interesse científico e técnico. Entre eles estão:  $\text{Si}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{AsO}_5$ , etc (NAVARRO, 2003; SHELBY 2005).

Dentro da classe de vidros inorgânicos não óxidos, também se destacam os vidros metálicos. Estes surgiram no início dos anos sessenta e suas aplicações na eletroeletrônica se sucederam até os dias atuais. Com o desenvolvimento das pesquisas nesse campo, vidros metálicos de grandes volumes foram obtidos, principalmente por grupos de pesquisadores japoneses e americanos. São utilizados em indústrias de consumo eletrônicos, indústrias de esportes, dentre outras (SHELBY, 2005; CASTRO, 2009).

#### 3.4.1 DEFINIÇÃO DE VIDRO

O termo vidro vem do latim *vitrum*, refere-se a um dos materiais mais antigos conhecidos pela humanidade (MOREY, 1945). Apesar da evolução tecnológica da indústria dos vidros, a palavra vidro tem vários significados na linguagem cotidiana, podendo ser um material frágil e transparente. Já na linguagem científica, apresenta várias controvérsias quanto à sua definição. Morey (MOREY, 1945) define o vidro como uma substância inorgânica, em uma condição análoga àquela de seu estado líquido e como consequência de uma mudança reversível em sua viscosidade durante o resfriamento. Ele atinge um grau de viscosidade alta o suficiente para ser considerado rígido para fins práticos. Já para ASTM – American Society for Testing and Materials, o termo vidro refere-se a um produto inorgânico fundido que foi resfriado até um estado rígido, sem experimentar cristalização. Segundo Navarro (NAVARRO, 2003), a comissão de terminologia da academia Russa de ciências estabelece uma denominação do vidro, como um sólido amorfo obtido por um resfriamento da massa fundida.

As definições citadas implicam num conceito específico e limitam-se às denominações de vidros como produto inorgânico e como sólido amorfo. Por outro lado, sólido não-cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas tais como: vidros e sólidos amorfos GUPTA (1996). Para Gupta (GUPTA, 1996), sólidos não-cristalinos seriam todos aqueles materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria de longo alcance e periodicidade. Considerando-se o aspecto termodinâmico, um sólido não-cristalino seria um vidro quando este apresentasse o fenômeno de transição vítrea. Logo, sólidos amorfos seriam sólidos não cristalinos que não exibissem a transição vítrea. No entanto, vários autores adotam a definição de vidro como sendo um sólido não cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea (ZARZYCKI, 1991; SHELBY, 2005; DEUBENER, 2018).

Esta definição enfatiza o fenômeno da transição vítrea presente nos materiais vítreos, diferenciando-os de outros materiais também amorfos, independente da maneira em que o vidro é obtido.

### 3.4.2 TRANSIÇÃO VÍTREA ( $T_g$ )

Transição vítrea é o intervalo de temperatura em que se tem início a chamada relaxação estrutural. Esta, por sua vez, ocorre quando algumas propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica começam a manifestar um comportamento diferente do padrão verificado até então. A relaxação estrutural ocorre em consequência do desimpedimento dos movimentos das cadeias umas em relação às outras (movimento translacional) (COSTA, 2010). Quando se aquece um vidro acima da faixa de temperatura de transição vítrea, ele passa a apresentar um



comportamento viscoelástico. Este comportamento se refere a um estado em que o material responde elasticamente a uma força aplicada sobre ele. Tal resposta não é instantânea, devido à presença de uma viscosidade considerável. Neste estado, entretanto, é possível o escoamento das cadeias formadas (ALVES, 2001). Já o estado vítreo caracteriza-se por uma impossibilidade de ocorrer os comportamentos elástico ou plástico do material. Ou seja, o material está mais propenso a quebrar quando sujeito a uma força.

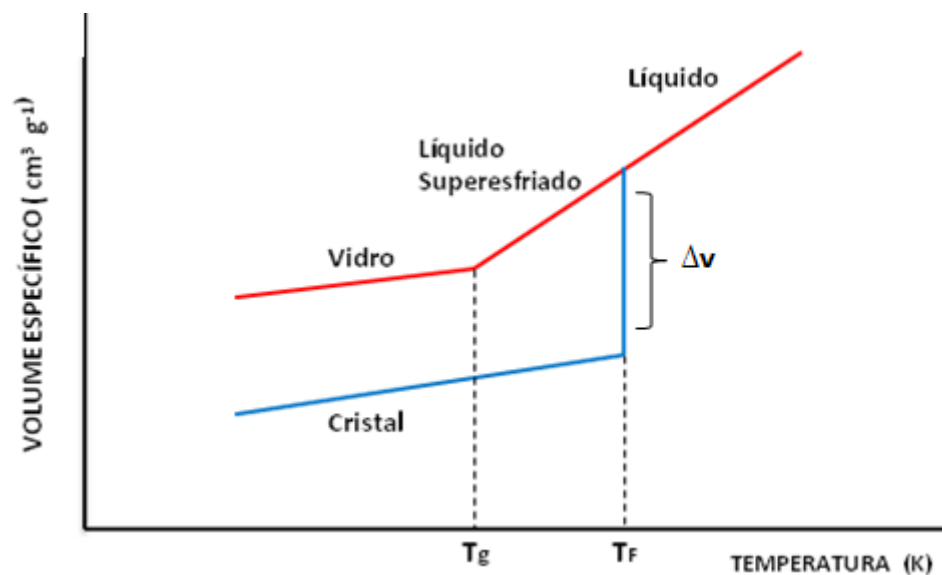
Tradicionalmente, os vidros são obtidos através do processo de fusão/resfriamento, conhecido, também, como *melt-quenching*. Este método envolve a fusão dos materiais, seguido do resfriamento rápido do fundido.

De acordo com a **Figura 3.2**, percebe-se como o volume específico de um material varia com a temperatura. Observa-se que um líquido, em uma temperatura elevada, é estável ao atingir a temperatura de fusão ( $T_f$ ). Durante o processo de resfriamento (abaixo de  $T_f$ ) é observada uma diminuição de volume específico, e nesse mesmo ponto, o material fundido pode adquirir características diferentes. Na  $T_f$ , o líquido pode passar pelo processo de cristalização, em que os átomos dispõem de um tempo suficiente para se ordenar, ocasionando em uma brusca queda do volume específico. Neste caso, ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante se contrai novamente, na subsequente diminuição da temperatura, tornando a variação do volume específico menor do que no estado líquido (ARAUJO, 1997; CASSAR, 2014).

Por outro lado, o líquido pode não passar pelo processo de cristalização, dependendo da taxa de resfriamento e, continuar resfriando, causando uma diminuição do volume e um aumento da viscosidade do líquido. A diminuição da temperatura provoca a contração do líquido superesfriado, até a uma certa

temperatura  $T_g$  (temperatura de transição vítrea), a partir da qual, o líquido solidifica-se em um estado não ordenado. O coeficiente angular da curva decresce, passando a se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. A viscosidade do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui. A  $T_g$  pode ser entendida como a menor temperatura em que ainda se observa movimento molecular estrutural. Abaixo da  $T_g$ , a viscosidade aumenta fazendo com que os átomos percam sua mobilidade estrutural. Essa mudança na curva de esfriamento marca a passagem do líquido superesfriado para o estado vítreo (AKERMAN, 2000; COSTA, 2010).

**Figura 3.2:** Variação do volume específico de um vidro e de um material cristalino em função da temperatura.

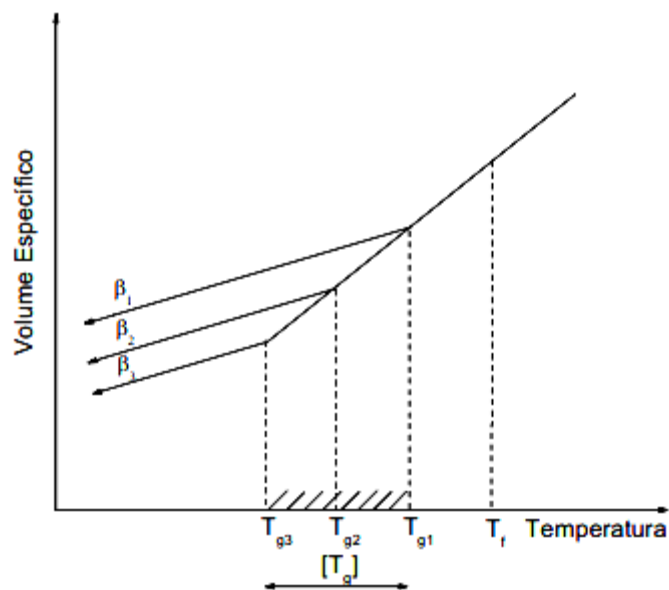


Fonte: Adaptado de (NAVARRO, 2003).

Entretanto, a  $T_g$  não é fixa, ela varia de acordo com a taxa de resfriamento ( $\beta$ ). O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar o valor de  $T_g$  para temperaturas mais elevadas, enquanto um resfriamento lento desloca o  $T_g$  para baixas temperaturas,

como visto na **Figura 3.3**. Por esta razão é preferível substituir a temperatura  $T_g$  por um intervalo de transição vítrea, em que o limite inferior e o superior são definidos, respectivamente, pelas taxas mais baixa e mais alta do resfriamento usado (ARAUJO, 1997).

**Figura 3.3:** Intervalo da transição vítrea em que  $\beta$  é a taxa de resfriamento onde  $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$



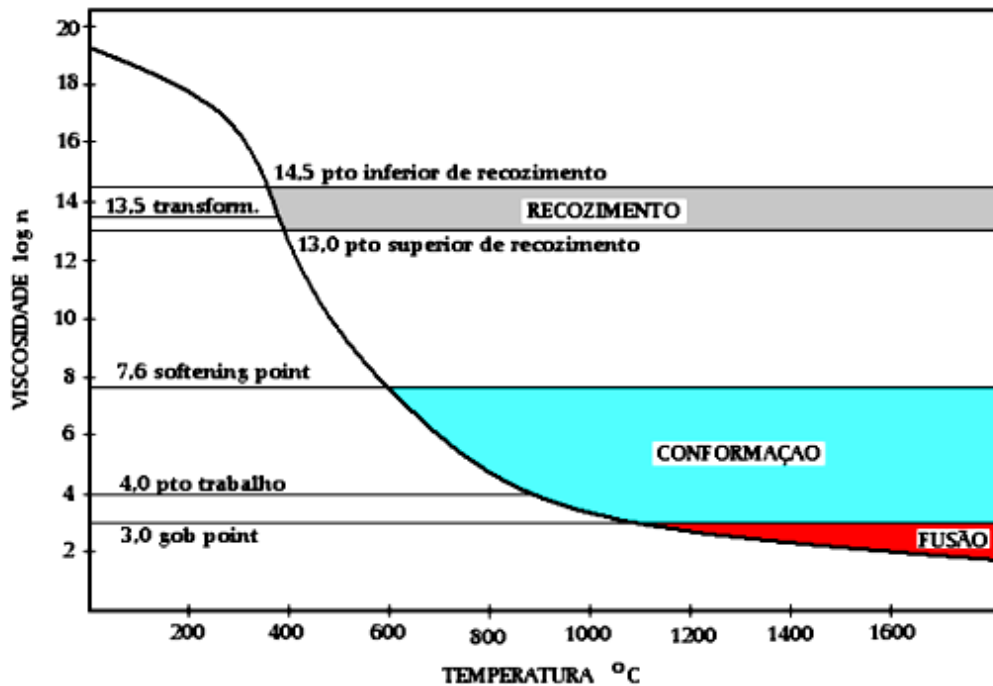
Fonte: (ARAUJO, 1997).

### 3.4.3 VISCOSIDADE

A viscosidade ( $\eta$ ) de um vidro depende de sua composição, na qual é considerada uma das propriedades mais importantes do ponto de vista tecnológico, pois é empregada na composição e conformação do vidro. A viscosidade determina o comportamento dos vidros dentro de uma ampla faixa de temperatura e seu conhecimento fornece a temperatura de fusão, a temperatura de recozimento, os pontos de amolecimento e de trabalho (NAVARRO, 2003).

A **Figura 3.4** ilustra uma curva característica da variação da viscosidade, em escala logarítmica, de um vidro sodo-cálcio, em função da temperatura. Observa-se que, à medida que a temperatura diminui, a viscosidade aumenta, resultando num congelamento progressivo do líquido e, portanto, na sua solidificação. Em temperaturas elevadas, perto da fusão, acima de 1100°C, o vidro se possui uma fluidez elevada, estando assim, em estado líquido. Já em temperaturas próximas à de conformação, conhecido como temperatura de trabalho, o vidro possui um comportamento visco-elástico, apresentando uma viscosidade da ordem de  $\log \eta = 4$  Poise, conveniente para início de diversas operações de conformações. Durante o processo de conformação, o vidro vai se esfriando e ficando mais viscoso. Ao se chegar à forma final desejada ele deve estar viscoso o bastante para não continuar a fluir, pois se isso ocorrer ele escoar e se perde a forma necessária. Por outro lado, ele não pode ficar demasiadamente viscoso enquanto se realiza a conformação, pois fica difícil de trabalhar e pode se chegar a um ponto no qual ele já esteja rígido, antes de atingir a forma desejada (AKERMAN, 2013). Temperaturas inferiores ao *softening point*, ou ponto de amolecimento (cuja viscosidade é da ordem de  $\log \eta = 7,6$  Poise), o vidro encontra-se rígido (sólido elástico), impossibilitando sua conformação (PAUL, 1990; AKERMAN, 2000). Para valores de viscosidade da ordem de  $\log \eta = 13$  Poise, é possível eliminar tensões residuais adquiridas no processo de resfriamento. Para viscosidades desta ordem, encontra-se uma faixa de temperatura correspondente à difusão atômica que passa a ser satisfatoriamente rápida, ocasionando relaxação no material (AKERMAN, 2000).

**Figura 3.4:** Curva característica da variação da viscosidade de um vidro sodo-cálcio, em função da temperatura.



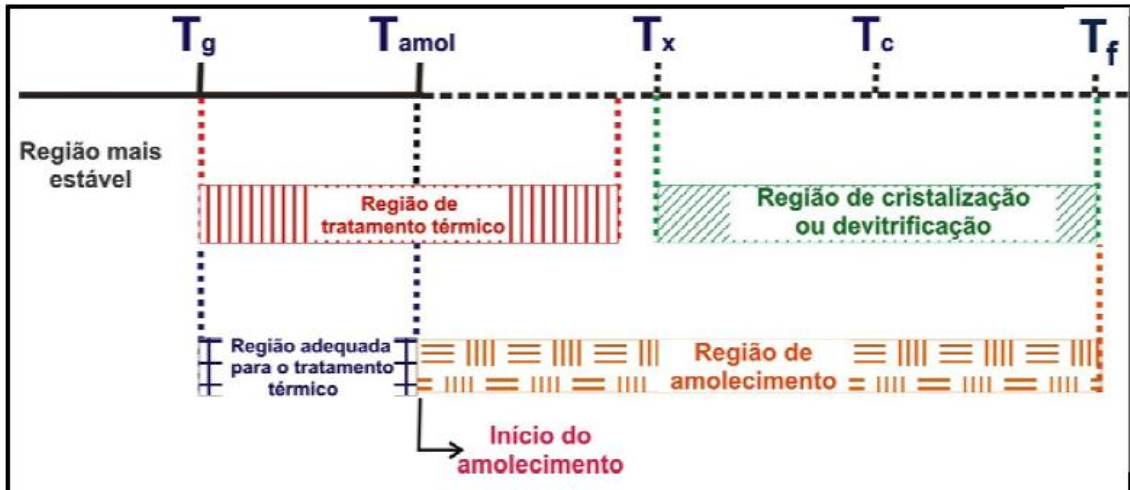
Fonte: (AKERMAN, 2000).

#### 3.4.4 REGIÕES DE TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS

A **Figura 3.5** representa as regiões de temperaturas características dos vidros. Pode-se observar que a região mais estável do vidro (estado sólido), se encontra antes da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Observa-se, também, que a região adequada para o tratamento térmico se inicia na  $T_g$  e termina entre a temperatura de amolecimento ( $T_{amol}$ ) e a temperatura do início do pico cristalização ( $T_x$ ) (COSTA, 2010). A partir da região da temperatura de amolecimento, o vidro pode ser manuseado sem que ocorra uma deformação permanente. Na região  $T_x$ , pode ocorrer o processo de nucleação ou nucleação e crescimento de cristais simultaneamente. Entre  $T_x$  e  $T_f$  (temperatura de fusão), observa-se a região de

cristalização, em que  $T_c$  corresponde à região de temperatura correspondente à cristalização do vidro.

**Figura 3.5:** Regiões de temperatura características do vidro



Fonte: (COSTA, 2010).

### 3.5 TEORIA ESTRUTURAL PARA A FORMAÇÃO DO VIDRO

Para explicar, com sucesso, a formação dos vidros, as teorias estruturais foram as primeiras a serem desenvolvidas e deram origem a vários “critérios de vitrificação”.

#### 3.5.1 CRITÉRIO DE GOLDSCHMIDT

A primeira teoria proposta para interpretar, de forma cristalóquímica, o fenômeno de formação de vidros óxidos, foi por Goldschmidt, em 1929. Goldschmidt propôs que o critério para vitrificação de óxidos simples, com fórmula estrutural  $A_mO_n$ , está relacionado às limitações geométricas que condicionam uma

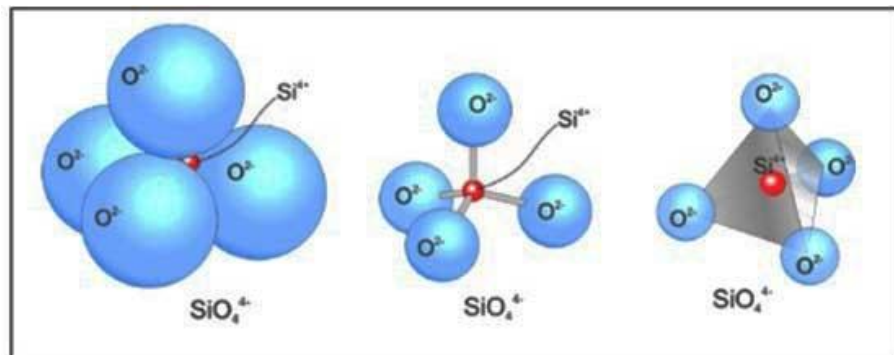
determinada configuração espacial dependente da relação entre o raio do cátion A ( $r_c$ ) e o raio do ânion O ( $r_o$ ), com o qual se coordenam (SHELBY, 2005).

Para óxidos formadores de vidro, essa razão deveria estar entre 0,2 e 0,4, intervalo correspondente às coordenações triangulares e tetraédricas. Calculando o número máximo de ânions que poderiam circundar um cátion, Goldschmidt concluiu que o pré-requisito para a formação do vidro é que o óxido possuísse a configuração tetraédrica (SHELBY, 2005).

Os vidros de silicatos, por exemplo, a unidade básica de silício é o tetraedro silício-oxigênio, nas quais cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênios maiores, localizados nos vértices do tetraedro, conforme representado na

**Figura 3.6.**

**Figura 3.6:** Unidade básica da rede tetraédrica de sílica.



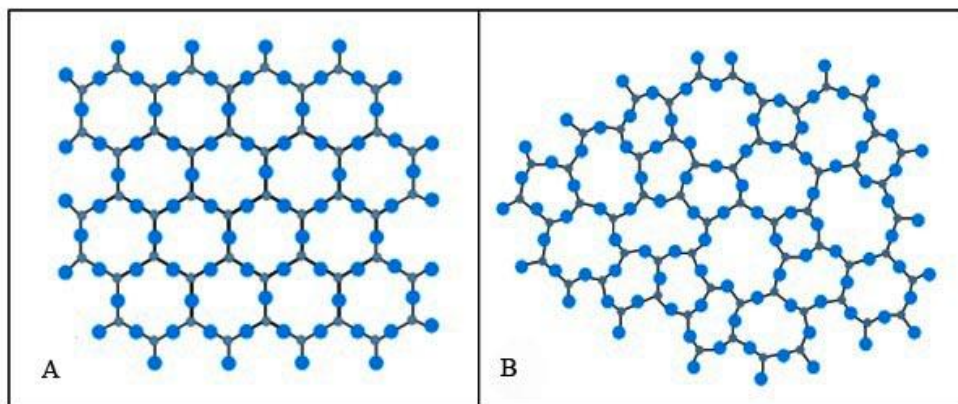
Fonte: (AVANCINI, 2016).

Contudo, uma análise mais completa de diferentes casos mostra que o critério de Goldschmidt é inadequado, uma vez que existem óxidos como o BeO, que satisfaz o critério da razão dos raios iônicos, porém não são formadores de rede vítrea (SHELBY, 2005).

### 3.5.2 REGRAS DE ZACHARIASEN

No ano de 1932, Zachariasen ampliou as ideias de Goldschmidt, no qual observou que os óxidos que formavam um vidro exibiam a capacidade de formar cadeias, com coordenação tetraédrica conectada entre si pelo vértice. Desde modo, Zachariasen propôs que o fator dominante de diferenciação de um vidro e de um cristal seria a presença ou ausência de simetria e periodicidade em uma rede tridimensional. A **Figura 3.7** ilustra as diferenças entre a estrutura de um cristal e a de um vidro, tal como propostas por Zachariasen (ZACHARIASEN, 1932; NAVARRO, 2003).

**Figura 3.7:** Representação esquemática de um: A) composto cristalino hipotético e B) forma vítrea do mesmo composto.



Fonte: (ALVES et al, 2001).

Sendo assim, Zachariasen desenvolveu regras que adotaram critérios para a formação de um vidro óxido de fórmula geral  $A_mO_n$ , tais quais: (1) nenhum átomo de oxigênio pode estar ligado com mais de dois cátions; (2) o número de coordenação do cátion da cadeia do oxigênio tem que ser baixa, ou seja, 3 para coordenação triangular ( $B_2O_3$ , por exemplo) ou 4 para a tetraédrica ( $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ , por exemplo); (3)



os poliedros de oxigênio deveriam ser ligados pelos vértices, não pelas arestas ou faces; (4) pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros (caráter tridimensional) (ZACHARIASEN, 1932; ARAUJO, 1997; NAVARRO, 2003).

Zachariassen ainda designou os óxidos que participam da estrutura vítrea, como formadores de rede vítrea. Os cátions que proporcionam a ruptura das ligações do poliedro, foram, então, denominados como modificadores da estrutura vítrea, e para os íons que, por si só, não formam vidros com facilidade, mas que, misturados aos cátions formadores, podendo substituí-los na rede, deu-se o nome de intermediário (NAVARRO, 2003).

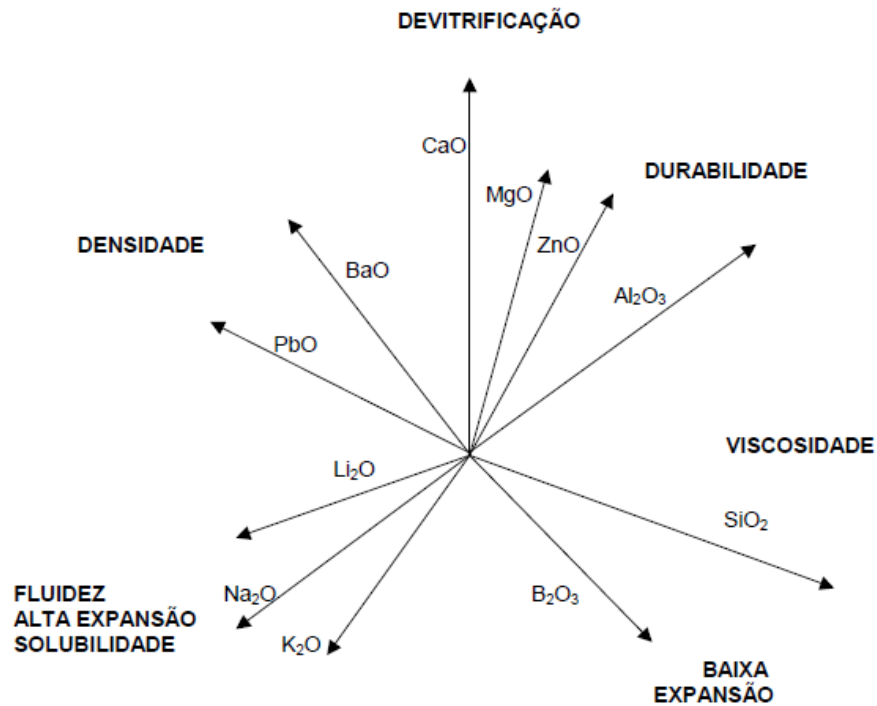
Formadores de rede são, portanto, cátions responsáveis por formar a rede vítrea, nos quais estes e os íons oxigênicos encontram-se ligados entre si. Os formadores de rede são elementos que podem substituir o sílcio e, igualmente, formar a rede vítrea. Por isso, eles são denominados formadores primários, podendo ser citados, como por exemplo, o B, Ge, P e Sb, além do Si (NAVARRO, 2003; AVANCINI, 2016). Os elementos intermediários de rede, são os elementos que por si só não formam vidros com facilidade, mas que, misturados aos cátions formadores, podem substituí-los na rede e agir como formadores a própria rede, contribuindo para a sua estabilidade. Por isso, eles são, geralmente, conhecidos como formadores secundários. Como exemplo, pode-se citar:  $Pb^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc, (NAVARRO, 2003; AVANCINI, 2016). Modificadores de rede, são cátions que ocupam o interstício da estrutura vítrea, enfraquecendo as ligações. Estes elementos são responsáveis por reduzir a viscosidade, resistência química e a fusibilidade, devido à capacidade de provocar uma ruptura nas ligações envolvendo oxigênio e átomos formadores. Dentre os elementos modificadores de rede mais

utilizados industrialmente, destacam-se Na, K, Ca, Mg, Zn, Pb (NAVARRO, 2003; AVANCINI, 2016).

Uma consideração importante a ser feita é que o modelo de Zachariassen foi desenvolvido especificamente para vidros de óxidos, não sendo aplicável a outros tipos de vidros.

### 3.6 INFLUÊNCIAS DOS ÓXIDOS NAS PROPRIEDADES DOS VIDROS

A variação das propriedades dos vidros pode ser avaliada estudando a concentração de sua composição química, obtida experimentalmente para cada óxido e para cada propriedade. A **Figura 3.8** ilustra qualitativamente a influência de alguns óxidos nas propriedades dos vidros. Observa-se que, com o aumento de óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) no vidro, aumenta-se, também, a sua fluidez, expansão e solubilidade, mas, por outro lado diminui a sua durabilidade. Já o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aumenta a durabilidade e a viscosidade do vidro, ao contrário do  $\text{Na}_2\text{O}$ . Por outro lado, a adição do óxido de bário ( $\text{BaO}$ ) e do óxido de chumbo ( $\text{PbO}$ ) provocam um aumento na densidade e na expansão térmica, além de reduzir a viscosidade do vidro. O óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) favorece a cristalização (AKERMAN, 2000).

**FIGURA 3.8:** Funções relativas dos óxidos nos vidros.

Fonte: (AKERMAN, 2000).

### 3.7 MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO

Para que ocorra a formação de um vidro a partir do processo tradicional de *melt-quenching* é preciso que ocorra o resfriamento de um líquido abaixo da temperatura de fusão ( $T_f$ ). Este resfriamento deve ocorrer de forma rápida o suficiente para que não ocorra a cristalização. Como já mencionado, se o resfriamento for suficiente lento ocorrerá a cristalização do material, porém, se o resfriamento ocorrer de maneira rápida, o material passa para um estado de líquido superesfriado, congelando-se em uma estrutura vítrea.

A cristalização pode ser definida, em geral, como o processo em virtude do qual uma fase sólida com estrutura ordenada é produzida mediante um resfriamento,

a partir de uma massa fundida que apresente uma estrutura molecular desordenada (NAVARRO 2003; COSTA 2010).

De acordo com Mingarro et al (MINGARRO et al., 2003) e Navarro (NAVARRO, 2003), as substâncias vítreas, quando são efetivamente resfriadas abaixo de sua “temperatura líquidus”, encontram-se congeladas em um estado de superesfriamento com energia maior que aquela do líquido correspondente em equilíbrio termodinâmico. Sendo assim, este estado de superesfriamento pode evoluir em condições favoráveis. Os primeiros fundamentos científicos importantes sobre a cristalização de líquidos superesfriados foram estabelecidos por Tamman (TAMMANN, 1933). Segundo o autor, os principais mecanismos que governam o processo de cristalização são: nucleação e o crescimento de cristais (NAVARRO, 2003).

### 3.7.1 NUCLEAÇÃO

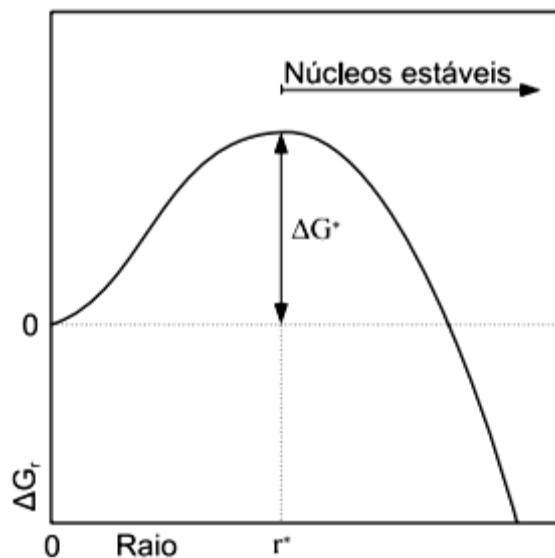
A nucleação é a primeira etapa necessária para que possa ocorrer a cristalização, pois é o processo de formação de embriões ou aglomerados, que compõem o sistema inicial, responsável pelo desenvolvimento de regiões ordenadas. Estes embriões podem apresentar variações de tamanho e também ser formados ou destruídos conforme agitação térmica (CALLISTER, 2012).

Existe um tamanho crítico em que os embriões passarão a não serem destruídos e, então, poderão formar o núcleo. Isso acontecerá quando o embrião formado passa a ser termodinamicamente estável e atinge um tamanho infinitesimalmente maior que o raio crítico ( $r^*$ ). Com isso, qualquer aumento de volume leva a uma minimização da energia livre de Gibbs ( $G$ ). A partir deste

momento ele é considerado um núcleo cristalino estável e capaz a dar continuidade ao processo de crescimento de cristais (SHELBY, 2005; COSTA, 2010).

De acordo com a **Figura 3.9**, uma partícula com raio igual a  $r^*$  está em equilíbrio instável. Se tiver o raio menor que o  $r^*$ , ela tende a se dissolver na matriz não cristalina, enquanto que, se tiver o raio maior que o  $r^*$ , tende a crescer, já que um aumento do raio leva a um decréscimo de  $G$ . As partículas com  $r < r^*$  são chamadas de embriões e as com  $r > r^*$  são chamados de núcleos (CASSAR, 2014).

**Figura 3.9:** Representação esquemática da energia livre em função do raio crítico ( $r^*$ ) a partir do qual o embrião cristalino passa a ser um núcleo estável.



Fonte: (CASSAR, 2014).

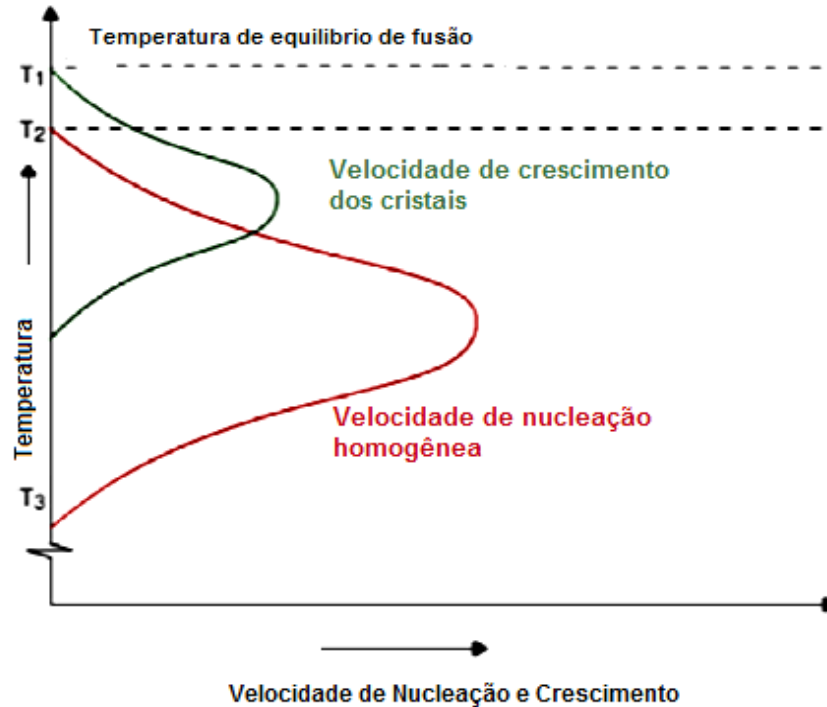
Existem dois tipos de nucleação, a homogênea e a heterogênea. A diferença entre elas está de acordo com o sítio onde ocorrem os eventos da nucleação. A nucleação homogênea ocorre quando o sítio inicial para a formação de núcleos é da mesma constituição dos cristais que crescem sobre ele, ou seja, os núcleos da nova fase se formam uniformemente por toda a fase original, sem sítios preferenciais. A condição necessária para que este tipo de nucleação aconteça, a matriz vítrea tem

que ser química, estrutural e energeticamente homogênea. Já na nucleação heterogênea, os núcleos se formam sobre as partículas já existentes e com composição diferente à do material fundido, podendo constituir de impurezas, contornos de grãos, etc (NAVARRO, 2003; CALLISTER, 2012).

### 3.7.2 CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Os núcleos formados por um dos processos anteriormente descritos podem continuar crescendo por deposição sucessiva de material até formar cristais. Este processo de crescimento depende muito mais do que a nucleação, das possibilidades de transporte dos constituintes químicos até o cristal em desenvolvimento. A velocidade de crescimento dos cristais apresenta, da mesma forma que a nucleação, um máximo de variação em função da temperatura (NAVARRO, 2003; SHELBY, 2005). A **Figura 3.10** ilustra que, em temperaturas elevadas, o crescimento dos cristais é pequeno, como consequência da dificuldade para dissipar o calor liberado durante a cristalização. Em temperaturas próximas à temperatura de fusão, poucos núcleos são formados, porém seu crescimento é rápido. Já em temperaturas mais baixas, a velocidade de nucleação é relativamente alta, mas a velocidade de crescimento é freada pelo contínuo e rápido aumento da viscosidade do vidro. Este processo dificulta a difusão dos elementos, interrompendo o crescimento dos cristais (NAVARRO, 2003).

**Figura 3.10:** Variação da velocidade de nucleação e crescimento dos cristais em função da temperatura.



Fonte: (COSTA, 2010).

### 3.8 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

A cinética de cristalização de vidros ajuda a interpretar as características da formação de novas fases cristalinas com composições e morfologias específicas. Para Ferreira (FERREIRA, 2002) o estudo da cinética é importante para otimizar os tratamentos térmicos de cristalização necessários para a transformação do vidro em vitrocerâmica.

O estudo da cinética do processo de cristalização é usualmente descrita pela teoria desenvolvida por Johnson, Mehl e Avrami, no período de 1937-1939, conhecida como teoria JMA (ZANOTTO 1992; SHELBY, 2005). Esta teoria parte do princípio, assumido por Avrami, do qual um sistema passível de transformação de

fase é composto por embriões da nova fase. Esses embriões são arranjos aleatórios e transitórios de moléculas. Uma vez iniciada a mudança de fase, alguns desses embriões começam a crescer, adquirindo estabilidade termodinâmica e não se dissolvendo, atingindo um tamanho crítico e transformando-se em núcleos.

No processo, o número de embriões decai com o tempo, devido a dois mecanismos: embriões que se transformam em núcleos e embriões que são absorvidos por núcleos em crescimento. Desde modo, a cristalização ocorre devido à aglomeração de núcleos em crescimentos (ZANOTTO, 1992).

Segundo esta teoria, pode-se utilizar dados das curvas de análise térmica, como por exemplo a análise térmica diferencial (DTA), que mede a diferença de temperatura entre amostra e o material de referência, ou a calorimetria exploratória diferencial (DSC), baseada na medida da variação de energia entre a amostra e a referência (SHELBY, 2005; TEIXEIRA, 2010). O comportamento da cinética de cristalização pode ser acompanhado por dois diferentes métodos de medida: isotérmico e não isotérmico (ROMERO et al., 2008).

### 3.8.1 TRATAMENTO ISOTÉRMICO

No método do tratamento isotérmico, a amostra é submetida a um aquecimento em um equipamento de análise térmica (DTA/DSC) e o calor absorvido é medido em função do tempo, em temperatura constante. A cristalinidade do material é obtida isotermicamente, estabelecido pela teoria de JMA, e pode ser relacionada ao tipo de nucleação e crescimento do cristal (AVRAMI, 1940; ROMERO et al., 2008; LIU, 2018). Assim, a equação (1), de JMA, descreve a mudança da fração de cristalização em relação ao tempo é dada por,



$$x = 1 - \exp [-(K t)^n] . \quad (1)$$

Na equação (1),  $x$  é a fração de massa cristalizada após um tempo  $t$ ,  $n$  é o expoente de Avrami, o qual depende do mecanismo de crescimento e da dimensionalidade do cristal, e,  $K$ , é a velocidade da reação definida como a taxa de reação efetiva. A taxa de reação tem dependência com a temperatura que é descrita pela equação de Arrhenius (2),

$$K = A \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) . \quad (2)$$

Nesta equação,  $E$  é a energia de ativação mínima necessária para início da formação dos cristais,  $R$  a constante dos gases,  $T$  a temperatura absoluta e  $A$  o fator de frequência. Resultados de medidas isotérmicas podem ser analisados ao aplicar duas vezes o logaritmo da equação (1), conforme descrito nas equações (3) e (4),

$$\ln(1 - x) = -(Kt)^n , \quad (3)$$

$$\ln[-\ln(1 - x)] = n \ln K + n \ln t . \quad (4)$$

Da eq. (4), para uma dada temperatura, é possível obter o expoente de Avrami a partir da reta  $\ln [-\ln (1-x) ]$  versus  $\ln ( t )$ . Por fim, a energia de ativação  $E$  e o fator de frequência  $A$  são determinados pelo ajuste da reta de  $\ln(K)$  versus  $1/T$ , quando se faz o logaritmo da equação (2), obtendo-se a equação (5),

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT} . \quad (5)$$

Já a taxa de cristalização ( $dx/dt$ ) pode ser obtida derivando a equação (3), tal que obtém-se,

$$\frac{dx}{dt} = nk(1-x)[-\ln(1-x)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (6)$$

A equação (6) é válida somente para processos de cristalização utilizando o método do tratamento isotérmico.

### 3.8.2 TRATAMENTO NÃO ISOTÉRMICO

No método de tratamento não isotérmico, utilizam-se dados de análise térmica (DSC ou DTA), nos quais os parâmetros cinéticos são determinados a partir do deslocamento do pico de cristalização da amostra em diferentes taxas de aquecimento. Vários modelos têm sido propostos para determinar estes parâmetros (TEIXEIRA, 2010).

Um destes modelos é o de Kissinger, baseado no modelo de JMA, estudado rotineiramente para determinar a energia de ativação para o processo de cristalização (KISSINGER, 1956; EL-METWALLY, 2018). A equação final obtida por Kissinger relaciona a taxa de aquecimento e a temperatura máxima do pico exotérmico, descrita pela equação (7),

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{const}, \quad (7)$$

Onde  $\beta$  e  $R$  correspondem à taxa de aquecimento e à constante universal dos gases, respectivamente, e,  $T_p$ , é a temperatura máxima do pico de cristalização. Sendo assim, a energia de ativação ( $E_a$ ) é obtida através da regressão linear da reta de  $\ln(\beta/T_p^2)$  versus  $1/T_p$  (ERCENK, 2018),

Aplicando algumas modificações para o método Kissinger, o índice de Avrami,  $n$ , pode ser obtido a partir da equação (8) proposta por Augis e Bennet (AUGIS e BENNETT, 1978),

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \cdot \frac{T^2}{\left(\frac{E_a}{R}\right)}. \quad (8)$$

O Índice de Avrami ( $n$ ), na equação (8), corresponde o mecanismo de cristalização predominante do vidro;  $\Delta T$  é o intervalo de temperatura correspondente à largura do pico de cristalização, na metade da sua altura,  $R$  e  $E_a$  correspondem à constante dos gases e à energia de ativação, respectivamente (LIU WEIZHEN, 2014; LIU LIANGGUANG, 2018).

Através dos valores obtidos do índice de Avrami é possível relacionar as características do processo de nucleação e crescimento de cristais. A **Tabela 3.1** apresenta uma relação para diferentes condições de transformações de acordo com o valor de Avrami, e o mecanismo de cristalização indicado.

**Tabela 3.1:** Valores de  $n$  para diversas condições para transformações de fase.

<b>Crescimento controlado pela interface</b>	
<b>Condições de transformações</b>	<b>Valor do índice de Avrami (n)</b>
Com taxa de nucleação crescente	> 4
Com taxa de nucleação constante	4
Com taxa de nucleação decrescente	3 - 4
Com taxa zero de nucleação	3
<b>Crescimento controlado pela difusão</b>	
<b>Condições de transformações</b>	<b>Valor do índice de Avrami (n)</b>
Com taxa de nucleação crescente	> 2.5
Com taxa de nucleação constante	2.5
Com taxa de nucleação decrescente	1.5 - 2.5
Com taxa zero de nucleação	1,5

Fonte: (HANDERSON, 1979).

Augis e Bennett também propõem uma equação modificada do método de Kissinger para determinação da energia de ativação (AUGIS e BENNETT, 1978), tal que,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p-300}\right) = -\frac{E}{R T_p}, \quad (9)$$

Na equação (9),  $\beta$  é a taxa de aquecimento,  $T_p$  temperatura de cristalização e  $R$  a constante dos gases.

Matusita e Sakka também propuseram uma modificação da equação de Kissinger para a análise da cinética de cristalização não isotérmica. Nela enfatizaram que o mecanismo de cristalização e a dimensionalidade dos cristais devem ser levados em conta para a obtenção da energia de ativação, incluindo, então, uma nova variável ( $m$ ), conforme a equação (10) (MATUSITA, 1981; TEIXEIRA, 2010; PANYATA, 2017).

$$\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right) = -\frac{m.E_a}{R T_p} + \text{const}, \quad (10)$$

Na equação (10), a energia de ativação ( $E_a$ ) é obtida a partir da inclinação da reta de  $\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right)$  versus  $\frac{1}{T}$ , e,  $m$  é um fator numérico que indica a dimensionalidade do crescimento do cristal (MATUSITA, 1981; MONTEDO, 2012). A **Tabela 3.2** mostra os parâmetros de  $n$  e  $m$ , representando os valores da morfologia do crescimento, dependendo do mecanismo de cristalização.

**Tabela 3.2:** Valores de n e m para vários mecanismos de cristalização.

<b>Crescimento controlado pela interface (placas)</b>		
<b>Condições de transformações</b>	<b>n</b>	<b>m</b>
Com taxa de nucleação crescente	>4	3
Com taxa de nucleação constante	4	3
Com taxa de nucleação decrescente	3 – 4	3
Com taxa zero de nucleação	3	3
<b>Crescimento controlado pela difusão (poliedros)</b>		
<b>Condições de transformações</b>	<b>n</b>	<b>m</b>
Com taxa de nucleação crescente	> 2.5	1,5
Com taxa de nucleação constante	2.5	1,5
Com taxa de nucleação decrescente	1.5 - 2.5	1,5
Com taxa zero de nucleação	1,5	1,5

Fonte: Adaptado de (DONALD, 2004).

### 3.9 VITROCERÂMICA

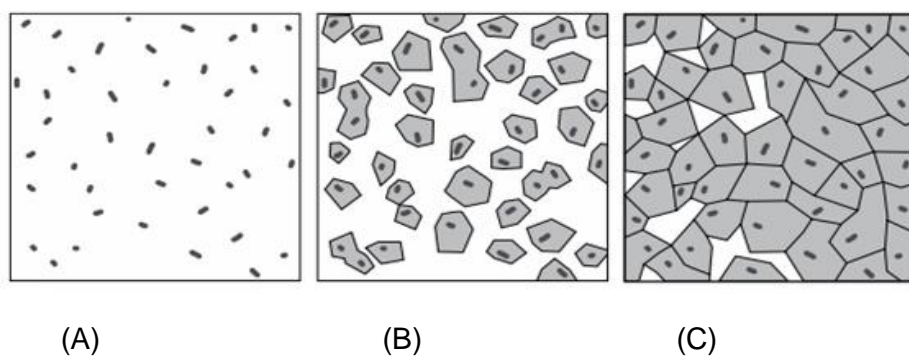
O material vitrocerâmico foi descoberto, por acaso, em meados dos anos de 1950 pelo pesquisador Stanley Donald Stookey. Durante suas pesquisas com vidros fotocromáticos, deixou por esquecimento um par de lentes de óculos em um forno aquecido à noite toda. Stookey observou que o material esquecido havia se transformado em outro material, e, acidentalmente, ao deixar cair no chão, percebeu então que o material havia cristalizado e se tornado muito mais resistente (STOOKEY, 1960; HOLLAND e BEALL, 2002). A partir dessa descoberta, Stookey chamou o material de vitrocerâmico (*glass ceramic*) e, em 1960, teve uma patente intitulada “*Method of making ceramics and products thereof*” (STOOKEY, 1960).

### 3.9.1 DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS

Vitrocerâmicas são materiais cerâmicos compostos por uma ou mais fases cristalinas incorporadas na matriz vítrea, cujo processo de formação envolve a cristalização (nucleação e crescimento de cristais) controlada do vidro (RINCÓN, 1996). O vidro utilizado como precursor dá origem a esse material vitrocerâmico através de diferentes vertentes. Uma delas é, após a obtenção da massa fundida, deixá-la resfriar lentamente até cristalizar, e, a outra é submeter o material vítreo a tratamentos térmicos, que visam controlar a nucleação e o crescimento de cristais (HOLLAND e BEALL, 2002).

O tratamento térmico, incluindo o tempo e a taxa de aquecimento assume um papel importante na nucleação e no desenvolvimento da fase cristalina desejada, pois, além de permitir o controle da microestrutura do material, também admite a capacidade de se obter materiais com as mesmas composições, mas com propriedades diferentes (JAMES, 1995). A **Figura 3.11** mostra o processo térmico durante a transformação de um material vítreo para um material vitrocerâmico.

**Figura 3.11:** Transformação do vidro em vitrocêramico, (A) formação do núcleo; (B) crescimento dos cristais; (C) microestrutura do material vitrocerâmico.



Fonte: (HOLLAND e BEALL, 2012).

As características das vitrocerâmicas dependem, principalmente, das propriedades físico-químicas da fase cristalina principal, o qual ocupa uma porção maior do volume do material. Além disso, dependem também da composição química, das propriedades intrínsecas dos cristais (morfologia, quantidade, tamanho e distribuição) e da fase vítrea residual formada (STRNAD, 1986). Desse modo, é possível o desenvolvimento de materiais vitrocerâmicos com propriedades próprias, que não se assemelham àquelas observadas em vidros, cerâmicas ou em outros materiais (JAMES, 1995).

Teixeira (TEIXEIRA et al., 2014), em um dos seus trabalhos, desenvolveu um material vitrocerâmico com resíduo, tendo como fase cristalina principal a Wollastonita. Este material mostrou valores de dureza igual às de pedras naturais, apresentando grande importância para o setor civil. Para Baiano (BAINO, 2018), o seu material vitrocerâmico contendo macroporos, desenvolvido com óxidos e carbonatos de alta pureza, favoreceu o uso deste para implantes orbitais. A presença da fase principal Wollastonita em seu material, possibilitou a sua manipulação durante a cirurgia devido a sua alta resistência mecânica.

Mercado (MERCADO et al., 2016), mostrou a possibilidade de desenvolver vitrocerâmica com partículas esféricas porosas, tendo como fases principais Akermanita e Gehlenita, podendo ser empregados na substituição da areia em formulações de argamassas.

De fato, na antiga União Soviética, materiais vitrocerâmicos a base de resíduos (escória de alto forno), já são produzidos e comercializados. Este material apresenta diferentes fases como: Anorthita, Wollastonita ou Pseudowollastonita, e é utilizado, principalmente, como revestimentos ou peças decorativas devido à sua alta resistência química e mecânica (STRNAD, 1986).

### 3.9.2 SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS VITROCERÂMICOS

As primeiras vitrocerâmicas sinterizadas foram registradas em 1965 por W. Sack, mas somente em 1974 o primeiro produto foi lançado comercialmente pela empresa NEG (Japão) (PANNHORST, 1997).

A sinterização pode ser compreendida como um conjunto de transformações que ocorre mediante a um tratamento térmico, em que uma redução da superfície específica do material e de sua porosidade permite a obtenção de um corpo compacto e resistente (GERMAN, 1996).

O processo de obtenção de uma vitrocerâmica, a partir da técnica de sinterização de pós, consiste em obter o vidro pela fusão das matérias-primas, solidificação por resfriamento como fritas de vidro e moagem, transformando-os em um pó com granulometria da ordem de micrometros ou nanômetros. A conformação desses pós é realizada, geralmente, por prensagem e, posteriormente, são submetidos a tratamento térmico para atingir a completa sinterização e desenvolver as fases cristalinas na matriz vítrea (CADIOLI, 2015).

Durante a sinterização, os primeiros grãos do pó de vidro se densificam pelo mecanismo do fluxo viscoso e acontece pela presença da fase vítrea precursora, cuja viscosidade é reduzida com o aumento da temperatura (PANNHORST, 1997; KHESHEN, 2003).

A sinterização é utilizada por muitos autores devido à vantagem da alta área de superfície desses pós de vidros promoverem a cristalização da superfície (através das imperfeições superficiais) sem precisar adicionar agentes nucleantes. No entanto, se o processo de cristalização da superfície for muito rápido, os cristais desenvolvem e cobrem as superfícies das partículas antes da densificação total, dificultando o mecanismo do fluxo viscoso. Desse modo, interrompe o processo de



sinterização, podendo ser a causa da formação de um material vitrocerâmico poroso (CLARK, 1986; PRADO, 2002).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

O resíduo utilizado como matéria prima para o desenvolvimento do presente trabalho foi a escória de ferro fundido. A escória foi coletada em quatro diferentes empresas de fundição da região de Presidente Prudente-SP.

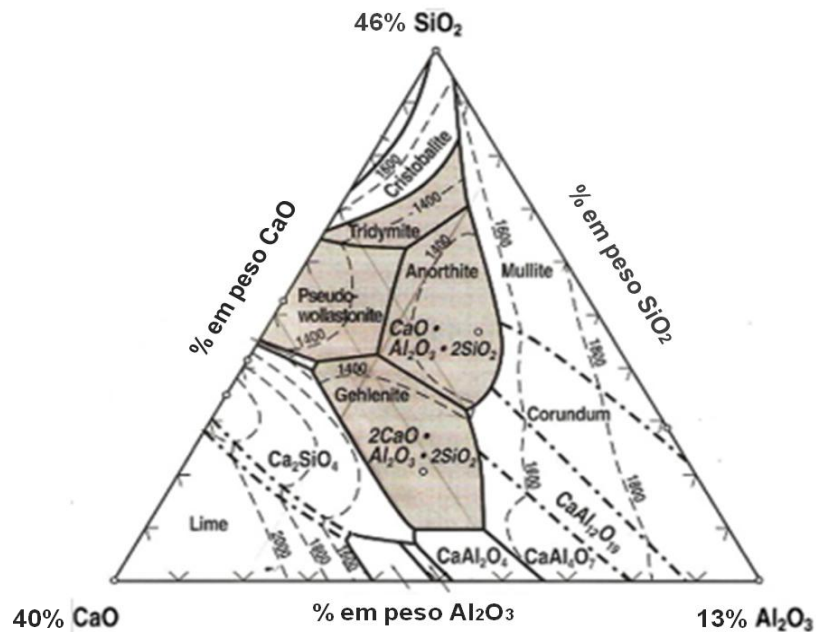
### 4.2 MÉTODOS

As escórias das quatro empresas de fundição foram trituradas em um britador de mandíbula, passadas na peneira com abertura de 0,595 mm (30 mesh) e misturadas na mesma proporção. As amostras coletadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raio X (FRX) e análise térmica (DSC/TG).

As escórias foram misturadas com carbonato de potássio para diminuir o ponto de fusão do dióxido de silício presente nas escórias, e cal hidratada (comercial) para favorecer um equilíbrio químico devido às quebras de ligações induzidas pelo carbonato de potássio.

A partir da mistura considerada anteriormente, foi elaborada uma composição para obtenção do vidro utilizando a FRX da escória e o diagrama de fases do sistema ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  (**Figura 4.1**).

**Figura 4.1:** Diagrama de fase do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .



Fonte: (HOLLAND e BEALL, 2012).

A **Tabela 4.1** apresenta a quantidade em massa da composição da mistura que foi utilizada para a obtenção do vidro.

**Tabela 4.1:** Composição da mistura para obtenção do vidro.

Mistura (g)		Óxidos (%)	
Escória	90	$\text{SiO}_2$	46
$\text{Ca(OH)}_2$	60	$\text{CaO}$	40
$\text{K}_2\text{CO}_3$	30	$\text{Al}_2\text{O}_3$	13

A temperatura de fusão do vidro foi estimada utilizando o método de Wang Chengyu & Tao Ying (1983) (**Figura 4.2**) para valores abaixo de  $1500^\circ\text{C}$ .

Vale ressaltar que este método utilizado para determinar a temperatura de fusão é válido apenas para vidros de silicatos. Ele fornece uma expressão empírica, descrita pela equação (11), que permite determinar a temperatura de fusão para a

composição desejada de acordo com as porcentagens de massa de óxidos presentes (**Tabela 4.2**).

$$T_m = 1400 + C_i.P_i + \dots C_n.P_n. \quad (11)$$

Na equação (11),  $C_i$  ( $i = 1,2,\dots,n$ ) são as constantes associadas dos componentes da mistura e  $P_i$  são as frações (%) de óxidos.

**Tabela 4.2:** Constantes numéricas para diferentes óxidos (%) para vidro de silicato.

Óxidos	Constante Numérica		Óxidos	Constante Numérica	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	3.6 ( $\geq 75\%$ )		<b>BaO</b>	-3.0 ( $>15\%$ )	-3.9 (10-15%)
	5.1 (50-60%)	4.4 (60-70%)		-4.5 ( $<10\%$ )	
	5.9 (30-40%)	5.5 (40-50%)			
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.0 ( $>20\%$ )		<b>ZnO</b>	-5.0 ( $>5\%$ )	-3.5 ( $<5\%$ )
	5.5 (10-15%)	4.5 (15-20%)			
	6.5 ( $<5\%$ )	6.0 (5-10%)			
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-5.0 ( $>15\%$ )		<b>SrO</b>	-5.0	
	-7.0 ( $<10\%$ )	-6.0 (15-10%)			
<b>CaO</b>	-5		<b>Li<sub>2</sub>O</b>	-12	
<b>MgO</b>	-3		<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-10.0 ( $>15\%$ )	-11.0 ( $<15\%$ )
<b>PbO</b>	-3.5 ( $>60\%$ )		<b>K<sub>2</sub>O</b>	-9.0 ( $>15\%$ )	-10.0 (5-15%)
	-3.5 ( $<15\%$ )	-4.0 (15-60%)			

Fonte: (CHENGYU, 1983).

A mistura foi colocada em cadinhos de alumina (5 cm de diâmetro por 10 cm de altura) e levadas ao forno (equipamento 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 1450°C, a 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 sem passar por processos de cristalização (processo *melt-quenching*). Os vidros obtidos foram macerados em almofariz de alumina, passados na peneira com abertura de 0,088 mm (170 mesh) e caracterizados por DRX, FRX e DTA/DSC. Utilizando diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20, 25 e 30°C/min), foi possível realizar o estudo da cinética de cristalização. 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 até a temperatura do pico de cristalização (900°C), com uma taxa de aquecimento 10°C/min, com permanência de 90 min, para obtenção de um material vitrocerâmico. As pastilhas tratadas foram caracterizadas por DRX, para determinar as fases cristalinas e por FRX para determinação da porcentagem dos óxidos majoritários.

#### 4.2.1 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica que permite identificar os elementos químicos presentes em uma amostra, assim como, estabelecer a proporção (% em massa) em que cada elemento se encontra presente na amostra. Para a mistura da escória, da cal hidratada e do material vitrocerâmico foram realizadas análises quantitativas utilizando um equipamento EDX-7000 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos da FCT/ UNESP.

#### 4.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Difractometria de Raios X (DRX) corresponde a uma das principais técnicas de caracterização das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. 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 técnica foi utilizada para avaliar a estrutura cristalina das escórias, do vitrocerâmico obtido e da estrutura amorfa do vidro. As medidas foram feitas usando um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, com  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) e  $\text{CuK}_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 1.5444\text{\AA}$ ), tensão de 40kV e corrente de 30mA. A varredura foi feita em uma faixa de ângulo ( $2\theta$ ) de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , usando fenda de divergência e de recepção com abertura de  $1^\circ$  em modo contínuo, com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

#### 4.2.3 ANÁLISE TÉRMICA

Análise térmica é um grupo de técnicas nas quais propriedades físicas (térmicas) de um material são medidas, enquanto a amostra é submetida a uma variação de temperatura. Análise térmica permite obter informações com respeito à variação de massa, água livre, ponto de fusão, ponto de ebulição, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc.

Os materiais foram submetidos à análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e análise Termogravimétrica (TG).

A técnica utilizada para o vidro, DSC, permite acompanhar a variação de energia entre a amostra e a referência. Por essa técnica o vidro foi submetido a

cinco diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20, 25 e 30°C/min) para a realização do estudo da cinética de cristalização.

A escória e a cal hidratada foram submetidas à análise termogravimétrica (TG), a qual monitora a massa em função da temperatura. As análises foram feitas em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600, em fluxo de ar (100ml/L). Foram analisados cerca de 10 mg de cada material em porta amostra de alumina e, como referência, um cadinho vazio de alumina.

#### 4.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou *Scanning Electron Microscopy* (SEM) é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. É uma técnica que permite alcançar aumentos muito superiores ao da microscopia óptica. Na microscopia eletrônica, a área a ser analisada é irradiada por um feixe de elétrons ao invés da radiação por 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 de 0,5% de ácido fluorídrico (HF) por 60 segundos.

As imagens de MEV foram obtidas por meio de um equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Carl Zeiss, modelo EVO LS 15, do Laboratório Multiusuário de Microscopia da FCT/Unesp. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

#### 4.2.5 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

A cinética de cristalização de vidros é um estudo realizado que visa compreender a formação de novas fases cristalinas com composições e morfologias específicas, além de determinar a energia de ativação. Este estudo foi realizado através de métodos cinéticos diferentes, utilizando dados da técnica de análise térmica (DSC/DTA). Os métodos utilizados foram os não isotérmicos Kissinger, Augis e Bennett e, Matusita e Sakka.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES DAS ESCÓRIAS

#### 5.1.1 ANÁLISE QUÍMICA

A **Tabela 5.1** apresenta os resultados quantitativos de FRX (% óxidos) da mistura das escórias. Os resultados mostram que a composição química predominante é  $\text{SiO}_2$ , totalizando cerca de 49% da massa total da escória, seguindo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (16,4%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (11,5%). É importante salientar que o alto teor de Sílica presente na escória caracteriza-a como um material potencialmente importante para produção de vidros, tendo em vista que o  $\text{SiO}_2$  corresponde ao óxido formador da rede de um material vítreo.

**Tabela 5.1:** Análise química por FRX da mistura das escórias.

Oxidos	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	P.F
% em massa	49,0	16,4	11,5	5,2	2,6	2,0	0,8	0,5	0,4	10,0

A **Tabela 5.2** traz o resultado da análise química, em % de massa, presente na cal hidratada utilizada na formulação do vidro. Pode-se notar que a cal hidratada possui cerca de 40% em massa de cálcio (Ca). Portanto sua utilização foi satisfatória para que composição elaborada fosse determinada por meio do diagrama de fases ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .

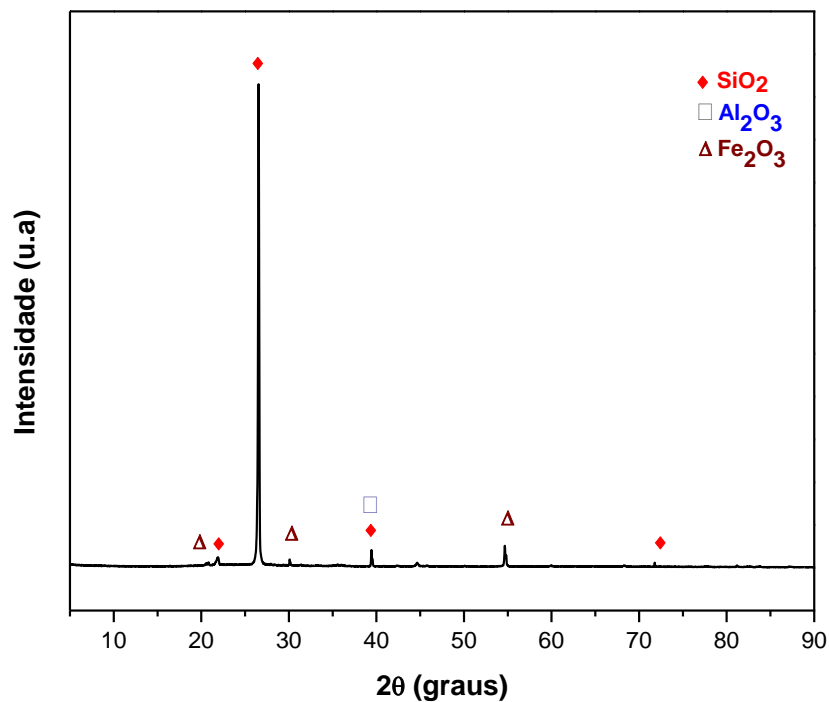
**Tabela 5.2:** Análise química por FRX da cal hidratada.

	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MnO}$	$\text{SrO}$	P.F
% em massa	39,97	27,91	1,37	0,31	0,21	0,09	0,07	0,05	30,13

### 5.1.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A **Figura 5.1** apresenta o difratograma de raios X das misturas das escórias. Foram identificadas, neste difratograma, picos correspondentes à fase cristalina de  $\text{SiO}_2$ , e picos com menor intensidade correspondentes às fases cristalinas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A fase  $\text{SiO}_2$ , na forma de quartzo, é predominante no difratograma, confirmando os dados obtidos na análise química, mostrada na **Tabela 5.1**. Os demais elementos, identificados pela análise química e que não aparecem no difratograma, deve-se à baixa concentração na amostra.

**Figura 5.1:** DRX da mistura das escórias

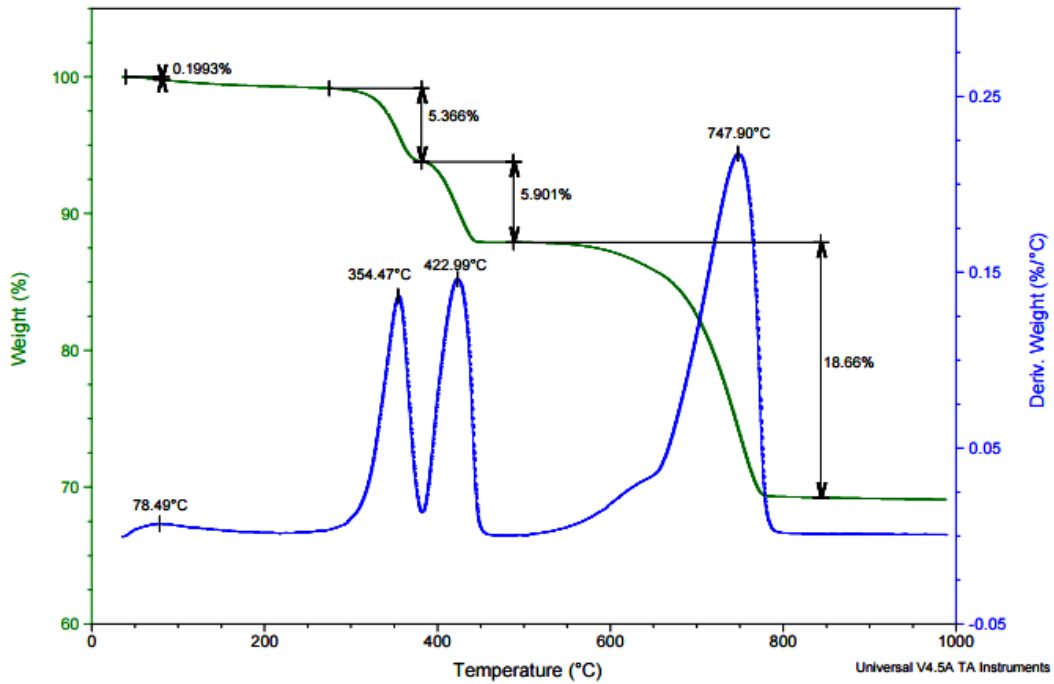


### 5.1.3 ANÁLISE TÉRMICA

A **Figura 5.2** mostra o termograma da cal hidratada (TG e DTG). Nota-se que, na temperatura de  $78,49^\circ\text{C}$  ocorre uma pequena perda de massa correspondente à umidade. A temperatura de  $354,47^\circ\text{C}$  corresponde à desidroxilação da brucita

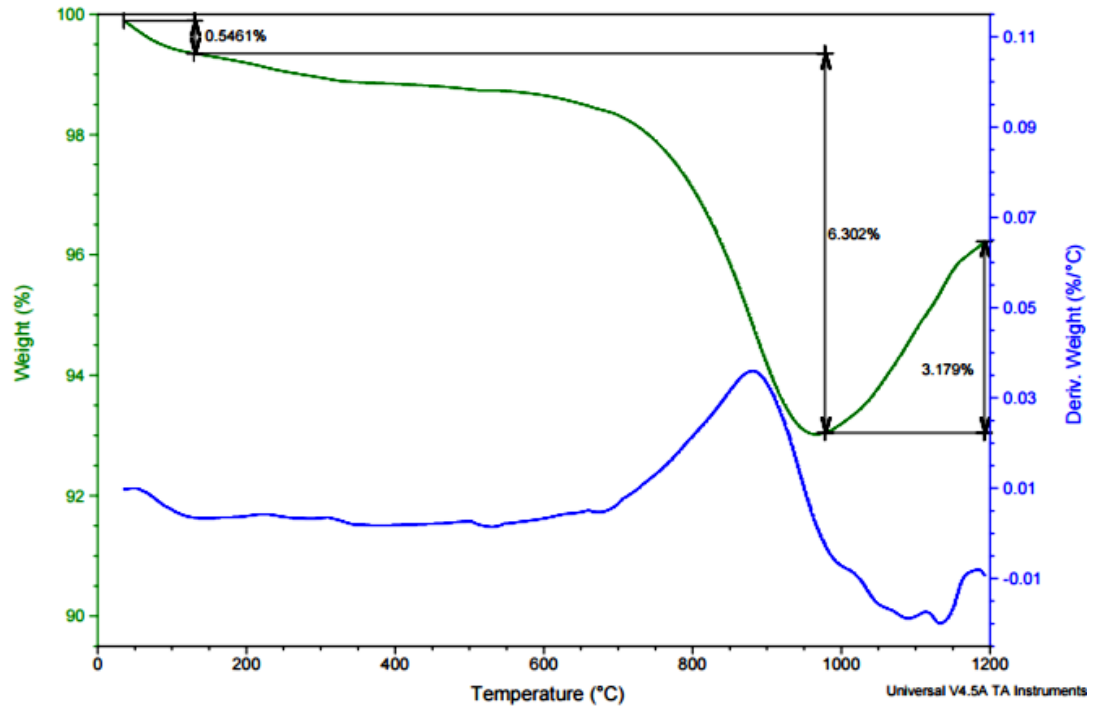
( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ); a temperatura  $422,99^\circ\text{C}$ , indica a desidroxilação da portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e, em  $747,90^\circ\text{C}$ , é correspondente à ocorre a decomposição do carbonato de cálcio (MARTINS, 2012).

**Figura 5.2:** Termograma de TG e DTG da cal hidratada



No termograma TG da amostra da escória (Figura 5.3), observa-se uma perda significativa de massa em uma faixa de temperatura próxima a  $900^\circ\text{C}$ . Pode-se associar esta perda de massa à decomposição de fases presentes na escória (GUMIERI, 2002). Já o ganho de massa observado a partir de  $1000^\circ\text{C}$ , vem do aumento de oxigênio incorporado ao Fe e FeO, para obter sua oxidação, originando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ARAUJO, 2015).

**Figura 5.3:** Termograma de TG da mistura das escórias



## 5.2 CARACTERIZAÇÕES DO MATERIAL VITROCERÂMICO

### 5.2.1 ANÁLISE QUÍMICA

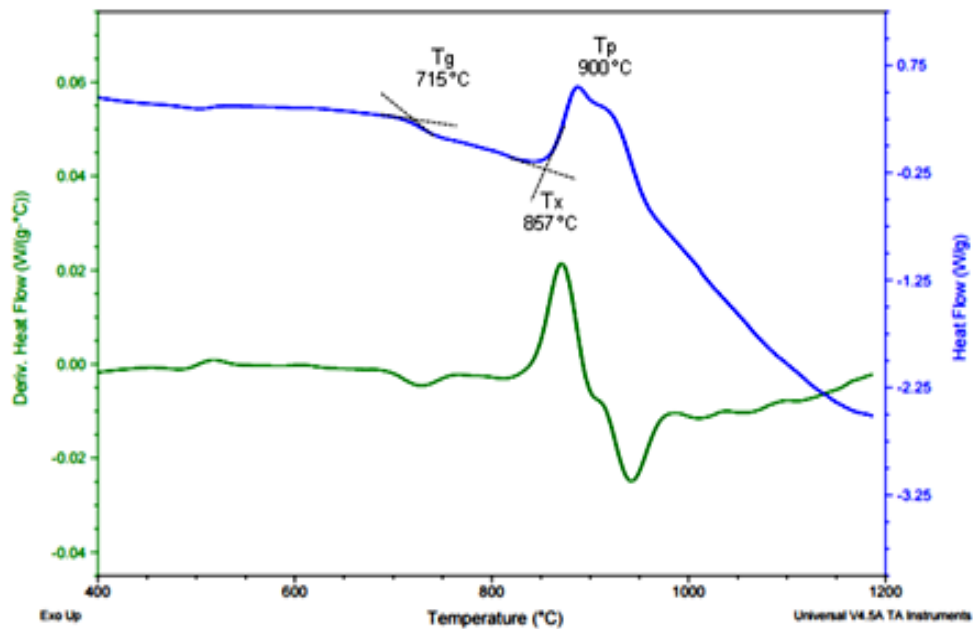
A **Tabela 5.3** apresenta, em porcentagem mássica, os principais óxidos encontrados na composição química da vitrocerâmica. Pode-se notar que, entre os óxidos majoritários da composição estão o óxido de silício, cálcio e magnésio. A sílica é um formador da rede vítrea, que, em condições usuais de fusão e resfriamento, formam os vidros de silicatos. O óxido de cálcio e magnésio são modificadores de rede, pois rompem a estrutura vítrea quando são introduzidos, diminuindo a viscosidade e auxiliando na cristalização de algumas fases.

**Tabela 5.3:** Análise química por FRX do material vitrocerâmico.

Óxidos	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
% em massa	44,85	18,49	12,36	10,9	10,81	2,67	1,44

### 5.2.2 ANÁLISE TÉRMICA

Os dados da análise de DSC (**Figura 5.4**) mostram o comportamento do vidro, sem tratamento, durante o aquecimento até 1200°C. Nota-se a presença de parâmetros térmicos: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em 715°C, temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) em 857°C e a temperatura de pico ( $T_p$ ) de cristalização em 900°C.

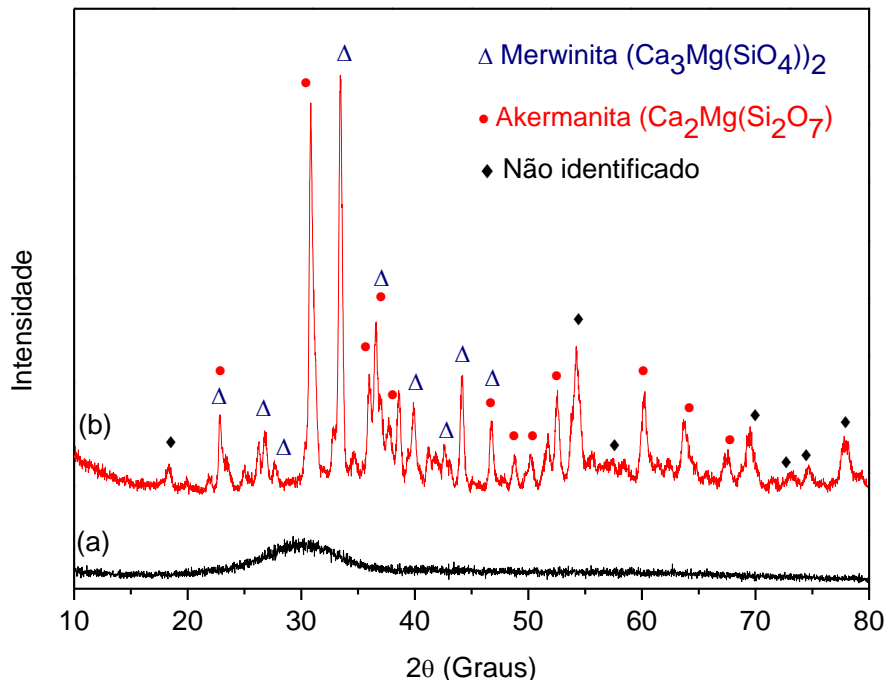
**Figura 5.4:** Termograma (DSC) 25°C /min do vidro.

### 5.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X do vidro obtido através do método fusão-resfriamento, e do material vitrocerâmico são apresentados na **Figura 5.5 (a) e (b)** respectivamente.

No difratograma de raios X do vidro observa-se ausência de picos de fases cristalinas, mostrando uma banda característica de material amorfo, em torno da posição  $2\theta = 30^\circ$ . Já no difratograma do material vitrocerâmico foi observada a formação de duas fases predominantes – Akermanita ( $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ) e Merwinita ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ), identificadas pelas fichas JPCDF 79-2424 e 35-591, respectivamente.

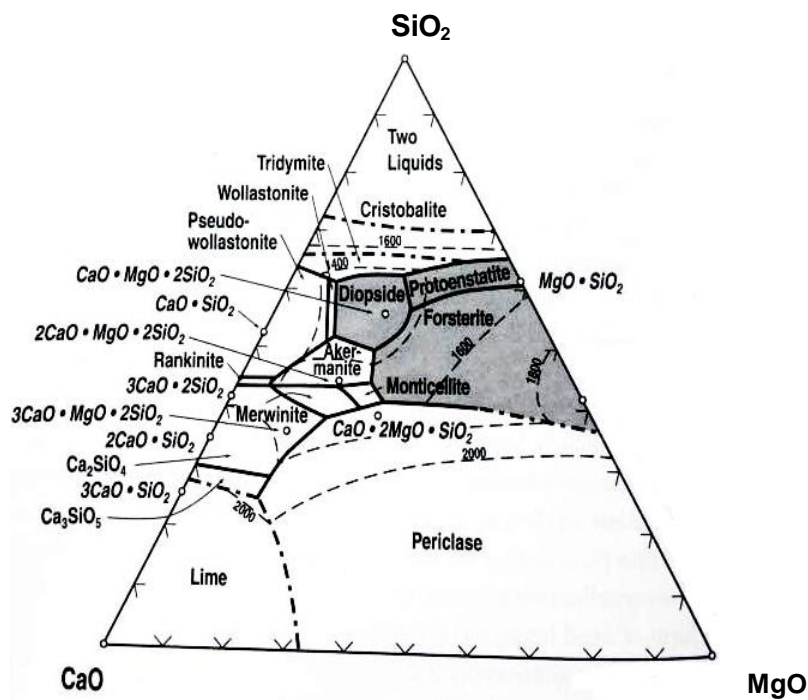
**Figura 5.5:** Difratograma de raio X do material; (a) vítreo e (b) vitrocerâmico.



Embora a composição inicial tenha sido feita com base no diagrama de fases  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , observou-se a formação da fase Merwinita que contém Mg em sua

estrutura, cuja formação pode ser prevista pelo diagrama  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (**Figura 5.6**). Esta composição pode ser justificada pela presença de Mg na cal, conforme observado no TG e na FRX, mostrado anteriormente. Também, foram observados alguns picos correspondentes à uma terceira fase, não identificada, que pode corresponder à uma fase de silicato metaestável.

**Figura 5.6:** Diagrama de fase do sistema  $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$



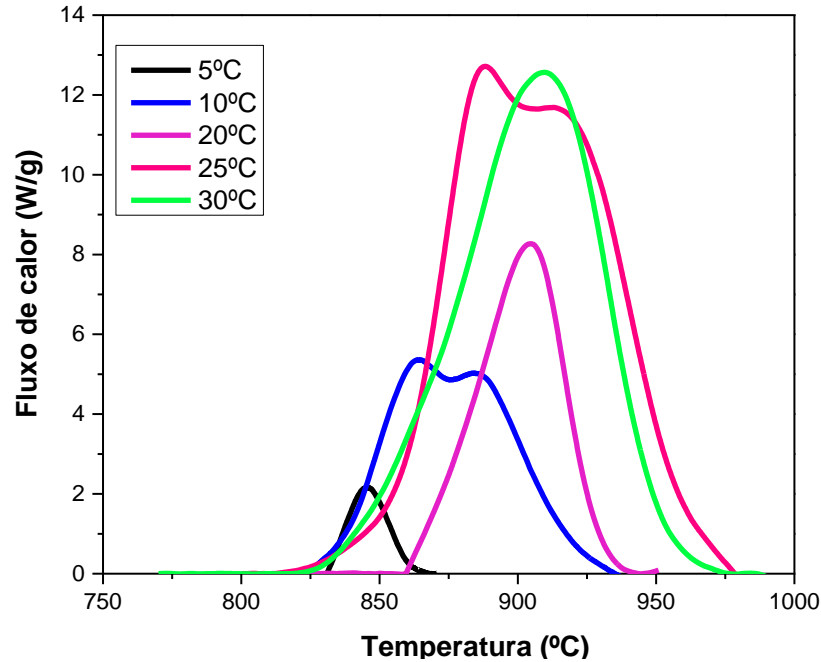
Fonte: (HOLLAND e BEALL, 2012).

#### 5.2.4 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

A **Figura 5.7** ilustra os picos de cristalização do vidro obtido por DSC nas cinco diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20, 25 e  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Considerando os picos de cristalização, observa-se que, com o aumento da taxa de aquecimento, os picos se deslocam, para temperaturas mais altas. Isso ocorre devido à maior energia por unidade de tempo oferecida pelo sistema para cristalização das fases. Com o

aumento dessa energia, o processo de cristalização das fases ocorre mais rapidamente e o fluxo de calor é registrado de forma mais evidente.

**Figura 5.7:** Picos de Cristalização ( $T_p$ ) para diferentes taxas de aquecimento.



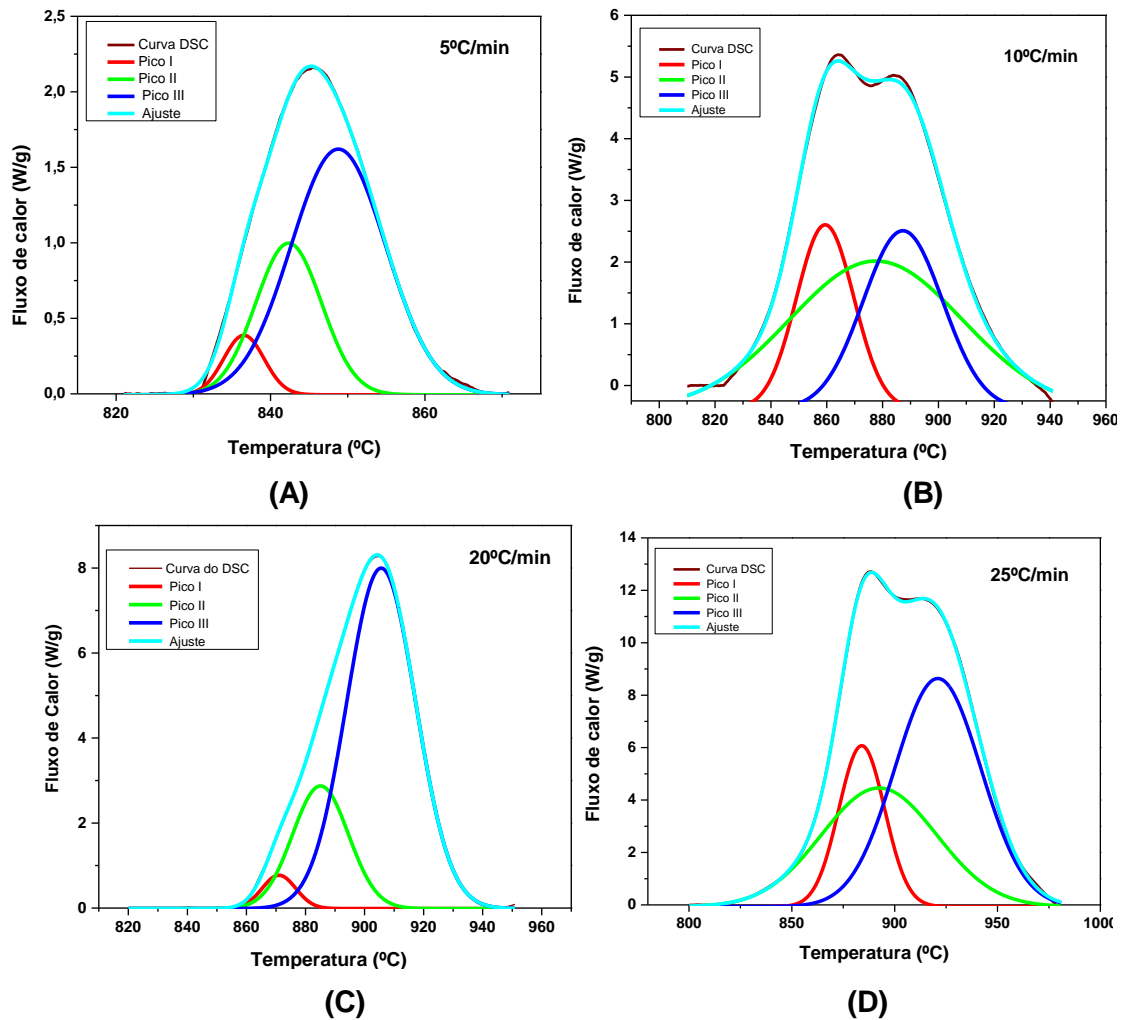
Com base nestes dados, para fazer o estudo da cinética, foram necessários alguns ajustes para se obter uma melhor definição dos picos de cristalização e sua temperatura. De acordo com o ajuste necessário nos picos de cristalização, pode-se observar a presença de mais de um pico na taxa de aquecimento de 10°C/min e 25°C/min. Isso pode estar associado à presença de partículas com dimensões abaixo de 80  $\mu\text{m}$ , utilizadas neste trabalho, que, eventualmente, podem ter sido selecionadas nestas duas taxas de aquecimento. De acordo com o trabalho de Romero (ROMERO, 2008), partículas com dimensões diferentes apresentam variações nos processos de cristalização e crescimento de cristais. Frações abaixo de 100  $\mu\text{m}$  podem apresentar picos de cristalização localizados em temperaturas

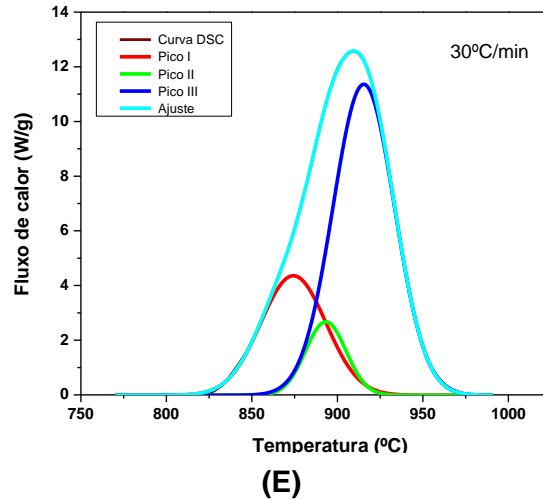


ligeiramente diferentes, que aumentam com a diminuição do tamanho da partícula e com a taxa de aquecimento.

A **Figura 5.8** ilustra a deconvolução dos picos para as cinco taxas de aquecimento usadas.

**Figura 5.8:** Deconvolução dos picos de DSC da amostra vitrocerâmica em diferentes taxas de aquecimento: (A) 5°C/min; (B) 10°C/min; (C) 20°C/min; (D) 25°C/min; (E) 30°C/min





O melhor ajuste da deconvolução considerou a formação de três fases com três picos de cristalização. A partir do ajuste foi possível obter os valores das temperaturas de cristalização ( $T_p$ ) de cada pico e das cinco taxas de aquecimento, mostrados na **Tabela 5.4**. Os ajustes mostram que a temperatura de cristalização dos picos I, II e III aumenta com a sua respectiva taxa de aquecimento, indicando que as fases cristalizadas se formam em temperaturas ligeiramente diferentes.

**Tabela 5.4:** Picos de cristalização para as curvas de DSC obtida a partir da deconvolução em diferentes taxas de aquecimento.

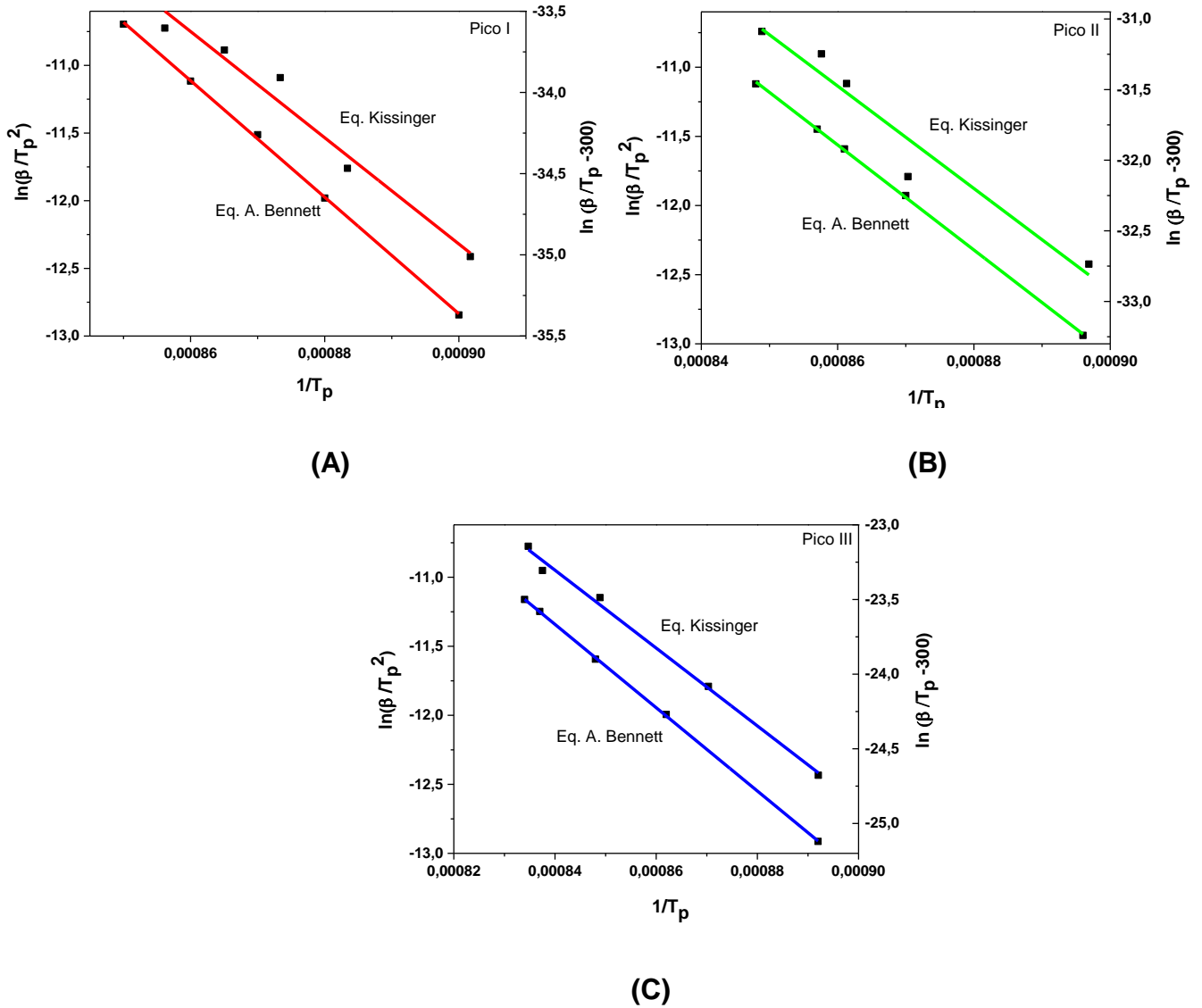
Temperatura de Cristalização ( $T_p$ °C)					
PICO	5°C/min	10°C/min	20°C/min	25°C/min	30°C/min
<b>Pico I</b>	836	859	872	883	895
<b>Pico II</b>	842	876	888	893	905
<b>Pico III</b>	848	887	905	921	925

De acordo com os picos de cristalização obtidos da deconvolução e apresentados na **Tabela 5.4**, foi calculada a energia de ativação do vidro (tratamento não isotérmico) pelo método Kissinger e comparado com o método Augis-Bennett.

A **Figura 5.9 (A), (B) e (C)**, ilustra o gráfico de  $\ln(\beta/T_p^2)$  em relação a  $1/T_p$

para a equação de Kissinger e  $\ln(\beta/T_p - 300)$  versus  $1/T_p$  para a equação de Augis-Bennet.

**Figura 5.9:** Representação gráfica da energia de ativação pelos métodos Kissinger e Bennett: (A) Pico I; (B) Pico II; (C) Pico III.



A **Tabela 5.5** mostra os valores obtidos da energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator de correlação ( $R$ ) dos três picos de cristalização pelo método de Kissinger e de Augis e Bennet, calculados através do coeficiente angular da reta obtida dos gráficos na **Figura 5.9**.

**Tabela 5.5:** Valores  $E_a$  e  $R$  obtido por diferentes métodos.

	Eq. Kissinger		Eq. Augis Bennett	
	$E_a$ (kJ/mol)	$R$	$E_a$ (kJ/mol)	$R$
<b>Pico I</b>	326 ± 34	0,984	298 ± 4	0,999
<b>Pico II</b>	308 ± 42,5	0,972	309 ± 3	0,999
<b>Pico III</b>	234 ± 9	0,997	232 ± 1,5	0,999

Considerando os valores obtidos para as energias de ativação, bem como o erro atribuído a cada valor, pode-se perceber que o pico II possui maior energia de ativação quando comparado aos demais. Sendo assim, ele pode corresponder à fase metaestável, que por sua vez, precisaria de maior energia para manter-se nucleada e cristalizada na matriz vítrea. O pico I apresenta maior energia de ativação, quando comparado ao pico III. Este resultado sugere que o Pico I corresponda à fase Akermanita e o pico III, à fase Merwinita. Segundo Holland e Beall (HOLLAND e BEALL, 2002), a Akermanita se apresenta como fase minoritária em vitrocerâmicos à base de escória, pois é oriunda de elementos que não são formadores de vidro. Neste contexto, a fase Merwinita é mais estável e, por isso, a energia de ativação para sua nucleação e crescimento em relação à fase Akermanita, é menor. O índice de Avrami ( $n$ ), foi determinado utilizando os valores das energias de ativação de cada pico pelo método de Kissinger e de Augis e Bennett, através da equação (8), conforme apresentado na **Tabela 5.6**.

**Tabela 5.6:** Valores de  $n$  utilizando energias de ativação por diferentes métodos.

PICO	$n$ ( $E_a$ Kissinger)	$n$ ( $E_a$ A. Bennett)
<b>I</b>	5,66	6,02
<b>II</b>	3,74	3,75
<b>III</b>	4,36	4,38

Considerando os valores dos índices de Avrami para os picos I e III, observa-se que são maiores que 4, para ambos os métodos utilizados. Estes valores indicam uma taxa de nucleação crescente. O pico II apresentou valor de  $n$  entre 3 e 4, indicando uma taxa de nucleação decrescente (HENDERSON, 1979; PANYATA, 2017). Este resultado pode estar em acordo com a terceira fase (silicato metaestável) formada no material vitrocerâmico, porém sem predominância, como foi observado no difratograma de raios X deste material (**Figura 5.5**).

O parâmetro ( $m$ ) está relacionado à dimensionalidade do cristal. Ele é calculado pelo método de Matusita e Sakka, usando a equação (10) que, por sua vez, utiliza a  $E_a$  determinada pelo método de Kissinger (MATUSITA, 1981). Foram determinados os valores de  $m$ , neste trabalho, utilizando as  $E_a$  determinadas pelos métodos de Kissinger, e, Augis e Bennett, aplicadas ao método de Matusita e Sakka. Os valores encontrados são mostrados na **Tabela 5.7**.

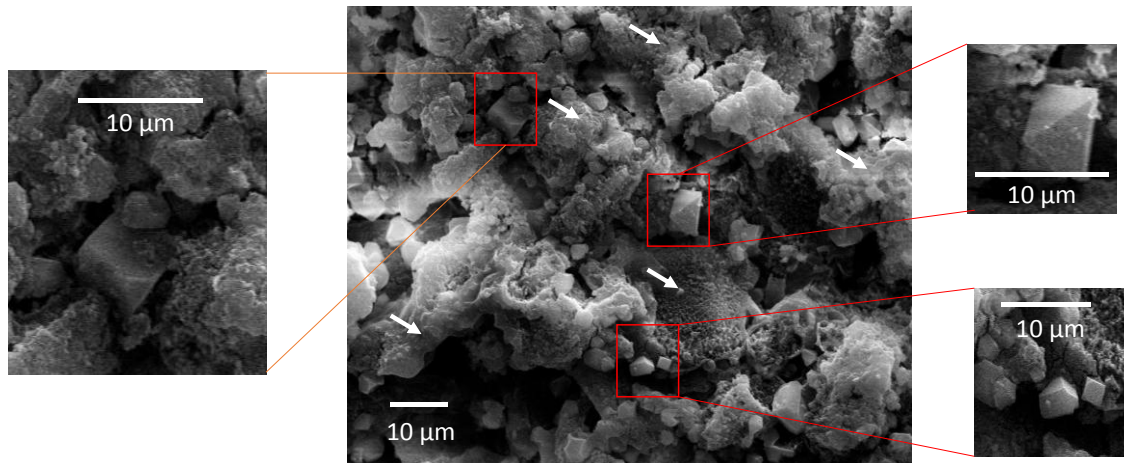
**Tabela 5.7:** Valores de  $m$  utilizando energia de ativação e o índice de Avrami pelos diferentes métodos.

Pico	$m$ ( $E_a$ Kissinger)	$m$ ( $E_a$ A. Bennett)
I	6,0	6,9
II	4,0	4,1
III	6,4	6,4

Pode-se observar que os valores de  $m$  são maiores que 4. Não há, na literatura, registros de valores superiores a 3, que indicam um crescimento tridimensional (poliédricos). Entretanto, os valores encontrados neste trabalho mostram, também, um crescimento tridimensional, caracterizado por partículas poliédricas com diferentes formas (MATUSITA, 1981; DONALD, 2004; PANYATA, 2017). Isso pode ser observado na imagem de MEV mostrada na **Figura 5.12**. Nota-

se a presença de diversas partículas com morfologias diferentes cristalizadas em meio à região vítrea. Essa diferença de morfologia pode estar associada às diferentes fases cristalinas presentes na amostra.

**Figura 5.10.** Imagem de MEV do material vitrocerâmico tratada a 900°C por 1,5h.



## 6. CONCLUSÕES

A escória de fundição utilizada neste trabalho, mostrou-se potencial para preparação de materiais vítreos, devido ao alto percentual de  $\text{SiO}_2$  presente em sua composição. O material vitrocerâmico obtido a partir do tratamento térmico do vidro, preparado com a escória e cal hidratada, apresentou Akermanite e Merwinite como fases cristalinas majoritárias. A cinética de cristalização destas fases foi estudada por dois métodos diferentes não isotérmicos, utilizando dados de DSC da amostra de vidro tratado com diferentes taxas de aquecimento. Os picos de cristalização obtidos, foram deconvoluídos em três picos, tendo em vista que uma terceira fase não foi identificada no difratograma de raios X da vitrocerâmica. Os valores das energias de ativação foram obtidos a partir das equações propostas pelo modelo de Kissinger e comparadas com o modelo proposto por Augis e Bennett. Os valores observados foram muito próximos entre os dois métodos, porém o desvio de erro para a equação de Kissinger foi maior e o fator de correlação da equação de Augis e Bennett foi mais próximo de 1. O índice de Avrami foi determinado pela equação de Augis e Bennett e indicou para o pico I e III um crescimento controlado por interface com taxa de nucleação crescente, enquanto para o pico II, indicou um crescimento controlado por interface com taxa de nucleação decrescente, que pode corresponder à fase cristalina não identificada. Foram encontrados, para o parâmetro da morfologia dos cristais, valores superiores a 3, que, associado às imagens de MEV do material, mostram um processo tridimensional de crescimento de cristais com morfologia do tipo poliedro.

## 7. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO (ABAL). **Relatório de Sustentabilidade da Indústria do Alumínio – 2005**. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/>>. Acesso em 20 fev. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). **Anuário ABIFA 2017**. Disponível em: <[http://abifa.org.br/wp-content/uploads/2016/09/revista\\_abifa\\_193.pdf](http://abifa.org.br/wp-content/uploads/2016/09/revista_abifa_193.pdf)>. Acesso em: 06 fev. 2018.

AKERMAN, M. **Introdução ao vidro e sua produção**. ABI VIDRO, 2013.

AKERMAN, M. **Natureza Estrutura e Propriedades do Vidro**, CETEV (Centro Técnico de Elaboração do Vidro), 2000.

ALBUQUERQUE, A. J. P. C. **A reciclagem de resíduos sólidos na construção civil**. 2004. 72f. Trabalho de conclusão de curso (Especialização em M.B.E.)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Revista Química Nova na Escola**, Edição Especial, Fevereiro, Maio, 2001.

ARAUJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 19, n.3, p. 325-329, Set.1997.

ARAUJO, E.G. Desenvolvimento de agente expensor à base de escórias de alumínio para a produção de concretos celulares autoclavados ou moldados in loco, 2001, Patente Fapesp. AP.PIPE.

ARAUJO, E. B. **Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial**. Revista Brasileira de Ensino de Física, São Paulo, V.20, n. 4, p.359-362, 1998.

ARAUJO, W. P.; LIMA, M. M. C; SOLIMANI, L. C. S. Escória de aciaria Id para uso como corretivo agrícola. 70º CONGRESSO ANUAL DA ABM- INTERNACIONAL E AO 15º ENEMET- ENCONTRO NACIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA METALÚRGICA, DE MATERIAIS E DE MINAS, Rio de Janeiro, 2015.



ASTM C 169-92 – **Terminology of glass and glass products.**

AUGIS, J. K., BENNET, J. E. Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solids State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method, **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, pp. 283-292, 1978.

AVANCINI, T. G. **Reciclagem de garrafas de vidro transparentes sob forma de frita cerâmica.** 2016. 36f. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Engenharia de Materiais)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2016.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. **J. Chem. Phys.**, v.8, p.212-224, 1940.

BAINO, F. Porous glass-ceramic orbital implants: A feasibility study. **Materials Letters**, v.212, 12-15, 2018.

BALTAZAR, R.P. **Caracterização do fator de expansão de uma escória de aciaria em diferentes processos de cura para uso em pavimentação.** 2001. 93f. Tese (Magister Scientiae em Engenharia Civil)-Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2001.

BNDES. **Indústria de fundição: situação atual e perspectivas.** Disponível em: <[https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1721/2/a bs 33 indústria de fundição - situação atual e perspectivas\\_p.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1721/2/a%20bs%2033%20ind%C3%BAstria%20de%20fundi%C3%A7%C3%A3o%20-%20situa%C3%A7%C3%A3o%20atual%20e%20perspectivas_p.pdf)>. Acesso em: 06 fev. 2019.

CADIOLI, L.P.; BAITILO, L.G. Materiais Cerâmicos: um estudo sobre vitrocerâmico. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**, v.4, n.4, 2009.

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução.** 8.ed. Rio de Janeiro, 2012.

CASSAR, D. R. **Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de Diopsídio e Diborato de lítio.** 2014. 222f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

CASTRO, W. B; LUCIANO, B. A. Vidros Metálicos: uma nova classe de materiais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.4.2, p.20-25, 2009.

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.

CHENGYU, W.; YING, T. **Glass Technology**, v. 24, n. 5, 1983.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica: Processos de Fabricação e Tratamento**. 2 ed. São Paulo: MCGraw-Hill, 1986.

COSTA, F. B. **Resolução de sobreposição de picos de cristalização, pelo método de kurajica, caso não isotérmico, em vidros Teluretos e Fosfatos**. 2010. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)-Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

DEUBENER, J. et al. Updated definition of glass-ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, p.3-10, 2018.

DIEHL, M. D. Planejamento da Regeneração de Areias de Fundição. 51º CONGRESSO ANUAL DA ABM. Porto Alegre, 1996.

DONALD, I.W. Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC. **Journal of Non-Crystalline Solids** , p.120-126, 2004.

El-Metwally E.G; Ismail; A. M; Assim; E. M. Non-isothermal crystallization kinetics of non-crystalline  $Ge_{10}Se_{90-x}Ti_x$  ternary glass alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.495 p.48-55, 2018.

ERCENK, E.; GUVEN.B.; YILMAZ.S. Crystallization kinetics of machinable glass ceramics produced from volcanic basalt rock. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.498, p.262-271, 2018.

FRANCIS, A.A. Conversion of blast furnace slag into new glass-ceramic material. **Journal of the European Ceramic Society**, n.24, p. 2819-2824, 2004.

FREITAS; S. M. A. C. **Escória de Aciaria: Caminhos para uma gestão sustentável**. 2018. 128f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

FERREIRA, E. B., ZANOTTO, E. D., 2002, "Nano Vitrocerâmica de Escória de Aciaria", Quím. Nova, v. 25, n. 5, pp. 731-735.

FILLETI, A. VIII SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO, 2002.

GERMAN, R.M. **Liquid-phase sintering. Sintering theory and practice**, Wiley-Interscience publication, p. 225-312, 1996.

GUMIERI, A.G. **Estudo da viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria do processo LD como adição em cimentos**. 2000. 251f Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

GUPTA, P.K. Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.195, p.158-164, 1996.

HENDERSON, D.W. Experimental analysis of non-isothermal transformations involving nucleation and growth. **J. Thermal Anal.** v.15, p. 325-331, 1979.

HOLAND, W.; BEALL, G. **Glass-ceramic technology**. 2.ed. Westerville, The American Ceramic Society, 2002.

JAMES, P.F. Glass-Ceramics: New Compositions and Uses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 181, p. 1-15, 1995.

EL-KHESHEN, A.A, ZAWRAHB, M.F. Sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites. **Ceramics International** v.29, p.251–257, 2003.

KISSINGER, H. E. Variations of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. **J. Res. Natl. Bur. Stnd.** v.57, 217–21, 1956

LIU; L. et al. Study on non-isothermal crystallization kinetics of the BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass for IT-SOFCs sealing. **Journal Ceramics International**, v. 44, 2018.

LIU; W., LUO; Z.; HU; A.; LU; A. Effect of MgO addition on crystallization and properties of Li<sub>2</sub>O–ZnO–SiO<sub>2</sub> glass-ceramics seals for copper. **Thermochimica Acta**, v.584, p.45-50, 2014.

MACHADO, A. T. **Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria**. 2000. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)- Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000.

MARTINS, C. R; HARMEL, D. **Proposição de novas técnicas para a caracterização de cal hidratada para a construção civil em contrapartida as especificações da NBR 7175**.

2012. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Engenharia Civil)- Universidade Federal do Paraná, 2012.

MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic Study on Non-Isothermal Crystallization of Glass by Thermal Analysis. **Bull. Inst. Chem. Res.**, Kyoto Univ., v. 59, n.3, 1981.

MERCADO, P.Y.A et al. Production of mortars using novel glass-ceramic porous spherical particles with chemical composition into SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO quaternary system as replacement of sand aggregates. **Cement and Concrete Composites**. v.73. p.105-113, 2016.

MINGARRO, V. I.; CALLEJAS, P.; RINCON, J. Ma. Materiales vitrocerámicos: El proceso vitrocerámico. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.** 32, 3, p. 157-167, 1993.

MONTEDO, R. O et al. Crystallisation Kinetics of a  $\beta$ -Spodumene-Based Glass Ceramic. **Advances in materials science and Engineering** ,2012.

MORAES, C. A. *et al.* Elaboração de um plano gerencial de resíduos sólidos em uma empresa de fundição. **2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente**. Bento Gonçalves- RS, 2010.

MOREY, G. W. **The properties of glass**. Edit. Reinhold Publishing Corporation. New York. 1945.

MORO, N.; AUREAS, A. P. **Processo de fabricação de fundição**. 2007. Disponível em <[www.norbertocefetsc.pro.br](http://www.norbertocefetsc.pro.br)>. Acesso em: 20 fev. 2019.

NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. Colección Textos Universitarios, n 6, Madrid: 3.ed, 2003.

NETO, A. G.P. **Utilização de escória de fundição como agregado graúdo no concreto**. 2014. 54f. (Trabalho de conclusão de Curso de Engenharia Civil)- Centro Universitário de Formiga, Formiga, 2014.

PANNHORST, W. Glass ceramics: state-of-the-art. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.219, p.198-204, 1997.

PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. 2. ed. New York: Chapman and Hall, 1990.

PANYATA, S., et al., Non-isothermal crystallization kinetics of bismuth ermanate glass-ceramics, **Ceramics international** v. 43, p. 407-411, 2017.

PRADO, M. O; ZANOTTO, E. D. Glass sintering with concurrent crystallization. **C. R. Chimie**, v. 5, p.773–786, 2002.

PERUFFO, V.; KULAKOWSKI, M. P *et al.*, Emprego de escória granulada de fundição em blocos de concreto para pavimentação. 3º ENCONTRO NACIONAL SOBRE REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL ENARC, v.1, São Leopoldo, 2013.

RESENDE, A. D. **Utilização de escória de aciaria pura e adição de argila como camada de base em pavimentação rodoviário**. 2010. 317f. Dissertação (Mestrado profissional em Engenharia Geotécnica)- Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

RODRIGUES, G. L. C. **Caracterização e Avaliação da Expansibilidade de Escórias de Aciaria LD não Tratadas e Tratadas**. 2007.147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.

RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Los materiales vitrocerámicos em la construcción. **Materiales de construcción**, v. 46, n. 242-243. 1996.

ROMERO, M.; KOVACOVA, M.; RINCÓN, J.Ma. Effect of particle size on kinetic crystallization of an iron-rich glass. **Journal of Materials Science**, v.43, p. 4135-4142, 2008.

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

STRNAD, Z. **Glass-Ceramic Materials: Glass Science and Technology**, v. 8, 1986.

STOOKEY, S.D.; **Method of making ceramics and products thereof**. United States Patente Office, jan. 1960.

TAKATA, J. T. **Análise do mercado de fundição dos metais ferrosos no brasil**. 2002. 141f. Dissertação de Mestrado, Escola de administração de empresas de São Paulo – FGV, São Paulo, SP, 2002.

TAMMANN, G. **Der Glaszustand**, Edit. L. Voss. Leipzig, 1933.

TEIXEIRA, S.R; ROMERO, M., RINCÓN, J. M. Crystallization of SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O Glass Using Sugarcane Bagasse Ash as Silica Source. **Journal of the American Ceramic Society**, v.93, p. 450-455, fev. 2010.

TEIXEIRA, S. R.; MAGALHÃES, R. S; ARENALES, A., SOUZA, A. E, ROMERO, M., RINCÓN, J. M. Valorization of sugarcane bagasse ash: Producing glass-ceramic materials. **Journal of Environmental Management**. v. 134, p.15-19. 2014.

ZACHARIANSEN, W.H. **Journal of Americ Chemist Society**, v.54, p.3841,1932.

ZANOTTO, E.D. Crystallization of liquids and glasses. **Brazilian Journal of Physies**, v.22, n.2, fev.1992.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. 1.ed. New York: Cambridge University Press, 1991.