

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

**Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais**

Leila Maria Sotocorno e Silva

**UTILIZAÇÃO DE AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO E RESÍDUOS  
INORGÂNICOS DE INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE – GRITS E LAMA DE  
CAL – NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS VITROCERÂMICOS**

**PRESIDENTE PRUDENTE**

**2019**

Leila Maria Sotocorno e Silva

**UTILIZAÇÃO DE AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO E RESÍDUOS  
INORGÂNICOS DE INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE – GRITS E LAMA DE  
CAL – NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS VITROCERÂMICOS**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração de processamento, caracterização e aplicação de materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Sílvio Rainho Teixeira.

**PRESIDENTE PRUDENTE**

**2019**

ii

S586u

Silva, Leila Maria Sotocorno e

Utilização de areia descartada de fundição e resíduos inorgânicos de indústria de papel e celulose - grits e lama de cal - na produção de materiais vitrocerâmicos / Leila Maria Sotocorno e Silva. -- Presidente Prudente, 2020

107 f. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente  
Orientadora: Silvio Rainho Teixeira

1. Areia Descartada de Fundição. 2. Celulose. 3. Vitrocerâmica. 4. Wollastonita. 5. Cristobalita. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE LEILA MARIA SOTOCORNO E SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 28 dias do mês de novembro do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) FCT/UNESP, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY do(a) Departamento de Física e Química / Unesp - Câmpus de Ilha Solteira, Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. MARCELO RODRIGO ALVES do(a) / Universidade do Oeste Paulista, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de LEILA MARIA SOTOCORNO E SILVA, intitulada **UTILIZAÇÃO DE AREIA DE DESCARTE DE FUNDIÇÃO (ADF) E RESÍDUOS DE INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE – GRITS, DREGS E LAMA DE CAL – NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS VITROCERÂMICOS**. 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.

Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA 

Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO 

Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY 

Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS 

Prof. Dr. MARCELO RODRIGO ALVES 

Ao meu maior exemplo de fé, amor e coragem.  
A você, minha mãe Catarina Sotocorno e Silva,  
com todo meu amor e gratidão eu dedico este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo milagre da vida e A Nossa Senhora Aparecida, por interceder por mim, sobretudo nos momentos em que nem sabia o que pedir!

A toda a minha família, em especial minha mãe Catarina, meu irmão Murilo Di Paula e meus avós maternos Felício (in memorian) e Filomena Sotocorno, por me mostrarem a importância da união e da oração, obrigada, vocês são meus pilares!

Ao querido Junior, que caminhou comigo por longos 17 anos, sempre me fazendo acreditar no meu potencial e me incentivando a seguir em frente, você é especial.

A Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE), em especial ao meu chefe, Professor Dr. José Eduardo Creste, por me permitir conciliar meu trabalho diário com a realização desta pesquisa.

Aos meus grandes amigos, que dividiram comigo muitos momentos de alegria, mas que em especial, me suportaram e me motivaram a continuar nos momentos em que nem mesmo eu acreditava que conseguiria: Amaro dos Santos, Gleyson Tadeu de Almeida Santos e Leila Maria Couto Esturaro. Vocês moram no meu coração!

Ao grande amigo Professor Dr. Renivaldo dos Santos, por me incentivar a dar o “start” no doutorado e por me apoiar em todas as minhas decisões ao longo deste processo.

Ao Professor Dr. Aldo Eloizo Job, por ter me acolhido neste Programa e por ter compreendido minhas novas escolhas. Valeu cada aprendizado que tive contigo.

A Jeanne, ser humano mais doce que já conheci na vida, obrigada por me ensinar a importância do amor próprio e do respeito à diversidade.

Aos grandes mestres que tive na graduação e que hoje tenho a honra de ser amiga, Prof. Dr. Tadeu Tomazzeli, Prof. Dr. João Oswaldo e Profa. Dra. Maria Cristina Rizk, pelo incentivo e confiança que sempre depositaram em mim.

Ao LAMIR, pela realização das análises de FRX dos materiais precursores.

Ao Professor Dr. Alex, Unesp Campus de Ilha Solteira, pelas análises TG/DSC de algumas amostras de materiais vitrocerâmicos.

Ao Professor Dr. Kleper, da Unesp Campus de Bauru, pelas análises de microdureza dos materiais vitrocerâmicos.

As empresas de fundição e de papel e celulose, pela cordialidade em me receberem em suas respectivas instalações e pelo fornecimento dos resíduos utilizados na presente pesquisa.

Aos funcionários do Departamento de Química e Física da FCT Unesp, em especial, Juvanir, Angélica, Sidnei e Paulão, que sempre me atenderam cordial e prontamente em todas as minhas demandas.

Aos amigos do LaMaC/LCGRS, em especial, Luis Fernando, Wagner da Silveira, Nathanael, Renata, Tharyani, Douglas e João, por me acolherem com tanto carinho e por me ajudarem sempre com tanta paciência. Vocês são incríveis, aprendi muito com cada um de vocês.

Ao amigo Wagner Macedo, minha gratidão por todo o suporte técnico e emocional, você é um dos melhores pesquisadores que já conheci.

A Professora Dra. Agda Eunice, pelo apoio, pelos sábios conselhos e pelo exemplo de vida.  
Você é uma querida!

Ao Professor Dr. Sílvio Rainho Teixeira, meu orientador, eu agradeço por ter aberto as portas do LaMaC/LCGRS para mim e por me apresentar ao mundo dos vidros.

*A paz começa com um sorriso*

Madre Teresa (1910-1997)



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

## **RESUMO**

A falta de sincronismo entre o desenvolvimento industrial e a conscientização ambiental trouxe inúmeros impactos adversos ao meio ambiente. A quantidade de resíduos industriais gerados diariamente aumenta, enquanto a adoção de sistemas de gerenciamento ainda falha em muitos aspectos. Assim, o objetivo principal deste trabalho é desenvolver materiais vitrocerâmicos através da mistura de Areia Descartada de Fundição (ADF) com resíduos sólidos oriundos da indústria de papel e celulose (grits e lama de cal), visando o desenvolvimento de novos produtos que sejam ecologicamente corretos. Os materiais vitrocerâmicos obtidos a partir da cristalização do vidro com os resíduos de ADF, grits e lama de cal foram preparados utilizando o método tradicional, de fusão do composto, para a produção dos vidros; e, posterior cristalização, para obtenção das vitrocerâmicas. De acordo com a composição química dos materiais precursores e das misturas, os vidros foram obtidos à temperatura de 1450 °C. O trabalho foi desenvolvido em duas etapas principais: caracterização dos materiais precursores e preparação e caracterização dos vidros e vitrocerâmicas. Os estudos de caracterizações foram feitos através das técnicas de análises granulométrica, morfológica, mineralógica, química, térmicas e tecnológicas. Foram obtidos 6 materiais vítreos distintos, intitulados de vidros I, II, III, IV, V e VI. Os vidros foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX) e análise de calorimetria exploratória. Após a identificação dos picos de cristalização de cada um dos vidros, foi feito o tratamento térmico (temperaturas superiores às identificadas nos picos), por uma hora. Os vidros I e IV apresentaram 3 picos de cristalização, os vidros II e V apresentaram 2 picos de cristalização e as amostras III e VI apresentaram apenas

1 pico de cristalização, ou seja, totalizando 12 tratamentos térmicos distintos. Através da análise dos difratogramas de cada uma das 12 pastilhas de vitrocerâmica, foi possível identificar a presença das fases pseudowollastonita,  $\beta$ -wollastonita e cristobalita em todas elas. A porosidade das amostras ficou dentro do intervalo de 0,28 a 1,82%, a absorção de água variou de 0,16 a 0,88%, enquanto a massa específica aparente variou de 2,0 a 2,5 g/cm<sup>3</sup>. A retração linear variou de 6,96 a 13,30%. Foi possível concluir que as ADFs e os resíduos de celulose – grits e lama de cal, mostraram-se viáveis para serem utilizados como matéria-prima para a fabricação de materiais vítreos e vitrocerâmicos.

Palavras-chave: Areia Descartada de Fundição. Celulose. Vitrocerâmica. Wollastonita. Cristobalita.

SILVA, L.M.S. 2019. **Use of waste foundry sand and solid waste from the pulp and paper industry – grits and lime mud – in the production of glass-ceramic materials.** 107p. Thesis (PhD in Materials Science). UNESP, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Presidente Prudente, 2019.

## ABSTRACT

The lack of synchronism between industrial development and environmental awareness has brought numerous adverse impacts to the environment. The amount of industrial waste generated daily increases, while the adoption of management systems still fails in many ways. Thus, the main objective of this work is to develop glass-ceramic materials by mixing Waste Foundry Sand (WFS) with solid residues from the cellulose and paper industry (grits and lime mud), aiming at the development of new products that are environmentally friendly. The glasses were obtained using the traditional melting-quenching method. The produced glasses were controlled by the crystallization process to obtain the glass-ceramics materials. According to the chemical composition of the precursor materials and the chemical composition of the mixtures, the glasses were fused at 1450 °C. The work was developed in two main stages: characterization of the precursor materials and preparation and characterization of glasses and glass-ceramics. The characterization studies were made through the techniques of particle size, morphological, mineralogical, chemical, thermal and technological analysis. Six distinct vitreous materials were obtained, entitled glasses I, II, III, IV, V and VI. The glasses were characterized by the analysis of X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF) and differential scanning calorimetry. After identifying the crystallization peaks of each glass, heat treatment was given (temperatures higher than those identified peaks) for one hour. Glasses I and IV showed 3 crystallization peaks, glasses II and V showed 2 crystallization peaks and samples III and VI showed only 1 crystallization peak. By analyzing the XRD of each of the 12

glass-ceramic samples, it was possible to identify the presence of the pseudowollastonite,  $\beta$ -wollastonite and cristobalite phases in all of them.

**Key-words:** Waste Foundry Sand. Cellulose. Glass-ceramic. Wollastonite. Cristobalite.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Seção transversal de um molde de areia em três partes (adaptado de DOYLE, 1978) .....	5
<b>Figura 2</b> – Fluxograma simplificado do processo alcalino (Kraft) de produção de celulose e papel (CETESB, 2008).....	9
<b>Figura 3</b> – Fluxograma simplificado das emissões e correntes de resíduos para o processo produtivo de papel e celulose (RODRIGUES, 2019).....	10
<b>Figura 4</b> – Resíduos in natura: (a) dregs; (b) grits; (c) lama de cal (RODRIGUES, 2016) ....	12
<b>Figura 5</b> – Representação de uma estrutura de um material cristalino (a) e de uma estrutura de um vidro (b) (AKERMAN, 2000) .....	14
<b>Figura 6</b> – Variação de volume de uma massa fixa de um determinado material em função da temperatura (AKERMAN, 2000) .....	16
<b>Figura 7</b> – Esquema da passagem das moléculas, de um dado material, da fase líquida para a fase sólida (AKERMAN, 2000) .....	16
<b>Figura 8</b> – Função relativa dos óxidos no vidro (AKERMAN, 2000) .....	17
<b>Figura 9</b> – Taxas de nucleação e crescimento em função da temperatura (CASASOLA, 2011) .....	20
<b>Figura 10</b> – Posição relativa das curvas de nucleação e crescimento em função da temperatura (CASASOLA, 2011) .....	21

<b>Figura 11</b> – Evolução da microestrutura da vitrocerâmica através das cristalizações volumétrica e sinterização (CASASOLA, 2011) .....	22
<b>Figura 12</b> – Diagrama de fases do sistema ternário SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO (CHIANG, 1997; HÖLLAND, 2002) .....	27
<b>Figura 13</b> – Resíduos de celulose secos em mufla a temperatura de 1000 °C por 1 hora .....	28
<b>Figura 14</b> – Mistura dos pós de ADFs das empresas A, B e C com o resíduo de celulose – lama de cal, devidamente pesado e posteriormente homogeneizado, pronto para ser levado ao forno .....	29
<b>Figura 15</b> – Obtenção dos três vidros (fritas) produzidos através da combinação das ADFs das empresas A, B e C e resíduos de celulose (lama de cal) .....	31
<b>Figura 16</b> – Fluxograma que descreve as etapas de produção dos materiais vitrocerâmicos ..	32
<b>Figura 17</b> – Amostras de ADF das empresas A, B e C .....	41
<b>Figura 18</b> – Análise mineralógica por difração de raios X das amostras de ADF das empresas (a) A, (b) B e (c) C.....	44
<b>Figura 19</b> – Análise TG/DSC da amostra de ADF da empresa A .....	46
<b>Figura 20</b> – Análise TG/DSC da amostra de ADF da empresa B .....	46
<b>Figura 21</b> – Análise TG/DSC da amostra de ADF da empresa C .....	47
<b>Figura 22</b> – Amostras de resíduos inorgânicos de celulose. a.1) Grits in natura; a.2) Grits triturado; b.1) Dregs in natura; b.2) Dregs seco em estufa; c) Lama de cal in natura.....	48
<b>Figura 23</b> – Análise mineralógica de difração de raios X da amostra de grits (a), dregs (b) e lama de cal (c) (em pó).....	51

<b>Figura 24</b> – Análise TG/DSC das amostras de grits e lama de cal.....	52
<b>Figura 25</b> – Análise TG/DSC da amostra de dregs .....	52
<b>Figura 26</b> – Vidros (fritas) produzidos através da mistura de ADFs e resíduos inorgânicos de celulose – grits e lama de cal .....	53
<b>Figura 27</b> – Análise mineralógica de difração de raios X das amostras de vidro (a) I, (b) II, (c) III, (d) IV, (e) V e (f) VI.....	55
<b>Figura 28</b> – Análise térmica da amostra de vidro I .....	56
<b>Figura 29</b> – Análise térmica da amostra de vidro II .....	57
<b>Figura 30</b> – Análise térmica da amostra de vidro III.....	58
<b>Figura 31</b> – Análise térmica da amostra de vidro IV.....	58
<b>Figura 32</b> – Análise térmica da amostra de vidro V .....	59
<b>Figura 33</b> – Análise térmica da amostra de vidro VI.....	59
<b>Figura 34</b> – Pastilhas, da esquerda para direita, do vidro I (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica I: após tratamento térmico a temperatura de 885 °C, após tratamento térmico a temperatura de 961 °C e após tratamento térmico a temperatura de 1090 °C .....	62
<b>Figura 35</b> – Análise mineralógica de difração de raios X das amostras de vitrocerâmica I (pastilhas) submetidas ao tratamento térmico (por uma hora) às temperaturas de 885 °C (a), 961 °C (b) e 1090 °C (c) .....	62
<b>Figura 36</b> – Pastilhas, da esquerda para direita, do vidro II (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica II: após tratamento térmico a temperatura de 1000 °C e após tratamento térmico a temperatura de 1090 °C.....	63

<b>Figura 37</b> – Análise mineralógica de difração de raios X das amostras de vitrocerâmica II (pastilhas) submetidas ao tratamento térmico (por uma hora) as temperaturas de 1000 °C (a) e 1090 °C (b) .....	64
<b>Figura 38</b> – Pastilhas, da esquerda para direita, do vidro III (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica III (após tratamento térmico a temperatura de 1000 °C) .....	64
<b>Figura 39</b> – Análise mineralógica de difração de raios X da amostra de vitrocerâmica III (pastilha) submetida ao tratamento térmico (por uma hora) a temperatura de 1000 °C.....	65
<b>Figura 40</b> – Pastilhas, da esquerda para direita, do vidro IV (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica IV: após tratamento térmico a temperatura de 892 °C, após tratamento térmico a temperatura de 1007 °C e após tratamento térmico a temperatura de 1180 °C .....	66
<b>Figura 41</b> – Análise mineralógica de difração de raios X das amostras de vitrocerâmica IV (pastilhas) submetidas ao tratamento térmico (por uma hora) às temperaturas de 892 °C (a), 1007 °C (b) e 1180 °C (c) .....	66
<b>Figura 42</b> – Pastilhas, da esquerda para direita, do vidro V (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica V: após tratamento térmico a temperatura de 1050 °C e após tratamento térmico a temperatura de 1190 °C.....	67
<b>Figura 43</b> – Análise mineralógica de difração de raios X das amostras de vitrocerâmica V (pastilhas) submetida ao tratamento térmico (por uma hora) às temperaturas de 1050 °C (a) e 1190 °C (b).....	67
<b>Figura 44</b> – Pastilhas, da esquerda para direita, do vidro VI (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica VI (após tratamento térmico a temperatura de 1050 °C).....	68



**Figura 45** – Análise mineralógica de difração de raios X das amostras de vitrocerâmica VI (pastilhas) submetidas ao tratamento térmico (por uma hora) a temperatura de 1050 °C..... 69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Principais famílias de vidros inorgânicos e respectivas características (adaptado de AKERMAN, 2000).....	18
<b>Tabela 2</b> – Descrição de cada uma das 6 composições de vidro utilizadas no trabalho .....	28
<b>Tabela 3</b> – Constantes numéricas para diferentes conteúdos de óxidos (wt%, porcentagem mássica) para o vidro de silicato (adaptado de HENGYU, 1983).....	30
<b>Tabela 4</b> – Análise granulométrica da ADF A .....	42
<b>Tabela 5</b> – Análise granulométrica da ADF B.....	42
<b>Tabela 6</b> – Análise granulométrica da ADF C.....	42
<b>Tabela 7</b> – Análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de raios X do pó prensado das amostras de ADF das empresas A, B e C .....	43
<b>Tabela 8</b> – Análise granulométrica do resíduo grits .....	48
<b>Tabela 9</b> – Análise granulométrica do resíduo dregs.....	48
<b>Tabela 10</b> – Análise granulométrica do resíduo lama de cal .....	49
<b>Tabela 11</b> – Análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de raios X do pó prensado das amostras de grits, dregs e lama de cal.....	50
<b>Tabela 12</b> – Análise química semiquantitativa total por espectrofotometria de fluorescência de raios X das amostras de pó dos vidros (fritas) produzidos .....	54
<b>Tabela 13</b> – Intervalos de transição vítrea e temperaturas de cada um dos picos de cristalização encontradas para as amostras de vidro produzidas .....	60

<b>Tabela 14</b> – Valores de AA, PA, MEA para cada uma das 12 pastilhas de material vitrocerâmico.....	70
<b>Tabela 15</b> – Valores de microdureza (HV) de cada uma das pastilhas de vitrocerâmica (tratadas em diferentes temperaturas) .....	71
<b>Tabela 16</b> – Amostra de vitrocerâmica e respectivos valores de temperatura de tratamento térmico (°C) e retração linear (RL <sub>Q</sub> ) em porcentagem .....	73

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>3</b>
2.1 Objetivo geral .....	3
2.2 Objetivos específicos .....	3
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
3.1 Fundição .....	4
3.1.1 Fundição em areia.....	4
3.1.2 Areia descartada de fundição.....	6
3.2 Indústria de papel e celulose.....	7
3.2.1 Processo Kraft .....	9
3.2.2 Resíduos sólidos gerados no processo Kraft .....	11
3.3 Material cerâmico .....	13
3.3.1 Vidros .....	13
3.3.2 Material vitrocerâmico .....	14
3.3.3 Fases cristalinas de interesse .....	19
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>26</b>
4.1 Coleta e caracterização dos materiais precursores .....	26
4.2 Preparação e caracterização do material vítreo .....	27
4.3 Preparação e caracterização do material vitrocerâmico .....	31

4.4 Técnicas de caracterização .....	33
4.4.1 Análise granulométrica.....	34
4.4.2 Análises químicas .....	35
4.4.3 Análise mineralógica .....	35
4.4.4 Análises térmicas .....	36
4.4.5 Ensaio tecnológicos .....	37
4.4.5.1 Ensaio de Arquimedes .....	37
4.4.5.2 Microdureza.....	39
4.4.5.3 Retração Linear (RL).....	40
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>41</b>
5.1 Caracterização dos materiais precursores.....	41
5.1.1 Areias descartadas de fundição.....	41
5.1.2 Resíduos inorgânicos de celulose .....	47
5.2 Obtenção e caracterização dos materiais vítreos (fritas) .....	53
5.2.1 FRX das amostras de vidros (fritas) .....	54
5.2.2 DRX das amostras de vidros (fritas) .....	54
5.2.3 DSC das amostras de vidros (fritas) .....	55
5.3 Obtenção e caracterização das vitrocerâmicas .....	60
5.3.1 DRX das amostras vitrocerâmicas.....	61
5.3.1.1 Vitrocerâmica I.....	61
5.3.1.2 Vitrocerâmica II.....	63

5.3.1.3 Vitrocerâmica III .....	64
5.3.1.4 Vitrocerâmica IV .....	65
5.3.1.5 Vitrocerâmica V .....	67
5.3.1.6 Vitrocerâmica VI .....	68
5.3.2 Ensaio de Arquimedes .....	69
5.3.3 Microdureza.....	71
5.3.4 Retração Linear (RL).....	72
<b>6 CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÃO .....</b>	<b>74</b>
6.1 Considerações .....	74
6.2 Conclusão .....	74
6.2.1 Quanto à obtenção e caracterização dos materiais precursores.....	74
6.2.2 Quanto ao material vítreo produzido .....	75
6.2.3 Quanto ao material material vitrocerâmico obtido.....	75
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>77</b>

## 1.INTRODUÇÃO

A Revolução Industrial, iniciada em meados do século XVIII na Europa, deu início a uma nova fase de produção. A substituição do trabalho artesanal pelo assalariado e com o uso de máquinas foi, com toda certeza, o grande responsável pelas alterações benéficas e adversas sofridas pela população, e pelo meio ambiente, até os dias atuais.

Infelizmente, a falta de “planejamento” aliada às questões econômicas e interesses políticos fez com que as fábricas iniciais surgissem “tenebrosas e satânicas”, lembrando verdadeiros quartéis, com grande número de operários, trabalhando em um ambiente totalmente insalubre – com iluminação e ventilação muitas vezes deficitárias. Não se pode negar a relevância do processo de industrialização para a melhoria da qualidade de vida da população e, sobretudo, para o fortalecimento econômico de um país. O que se lastima é a falta de sincronismo entre industrialização e conscientização ambiental.

O aumento quantitativo e qualitativo dos produtos industrializados foi acompanhado pela geração desenfreada de resíduos – sólidos, líquidos e gasosos. Infelizmente, a maior parte destes resíduos foi, e ainda é, descartada de maneira incorreta no meio ambiente, gerando impactos adversos aos recursos naturais e, conseqüentemente, a todos os seres vivos do planeta.

Dentro deste contexto, torna-se urgente a busca por alternativas capazes de minimizar, reaproveitar e/ou reciclar os diversos resíduos sólidos gerados, sobretudo os industriais, com o intuito de mitigar os impactos negativos decorrentes do descarte incorreto deles no ambiente. No presente trabalho será dada ênfase aos resíduos sólidos oriundos das empresas de fundição e de papel e celulose, as quais ocupam destaque dentro da economia brasileira em virtude dos expressivos recursos humanos e financeiros empregados em tais setores.

De acordo com dados da Associação Brasileira de Fundição (ABIFA, 2009; POLLI, 2014), o Brasil gera mais de 2,8 milhões de toneladas anuais de Areia Descartada de Fundição (ADF), a qual responde por mais de 70% dos resíduos sólidos gerados no setor. Em se tratando de resíduos de celulose, a Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP, 2007) aponta que, em média, são gerados de 40 a 70 (kg/tonelada seca) de resíduos inorgânicos (dregs, grits e lama de cal) e de 30 a 60 (kg/tonelada seca) de resíduos orgânicos em processos de produção de polpa de celulose branqueada.

Embora as ADFs, grits, dregs e lama de cal sejam classificadas pela NBR ABNT 10004:2004 como resíduos sólidos classe IIA (não perigosos e não inertes) e possam simplesmente ser encaminhados a aterros industriais, torna-se fundamental, nos dias atuais, viabilizar alternativas sustentáveis para o melhor aproveitamento de tais resíduos, com o intuito de diminuir os passivos ambientais gerados pelo descarte incorreto dos mesmos no meio ambiente e também contribuir para aliviar a demanda por recursos naturais virgens.

Dentro deste contexto, uma alternativa para a reutilização destes resíduos é a fabricação de material vítreo e/ou vitrocerâmico, uma vez que seus maiores constituintes químicos são matérias-primas para a fabricação dos mesmos. A ADF e os resíduos de celulose – grits e lama de cal possuem, respectivamente, óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) como óxidos majoritários, viabilizando, assim, a obtenção de uma formulação de um vidro silicato - alcalino.



## **2. OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

- Desenvolver materiais vitrocerâmicos através da mistura de ADF com resíduos sólidos inorgânicos oriundos da indústria de papel e celulose (grits e lama de cal), visando o desenvolvimento de produtos que sejam ecologicamente corretos.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar os materiais precursores - ADFs, grits e lama de cal, através de análises granulométricas, mineralógicas (DRX), químicas (FRX) e térmicas (TG, DSC);
- Caracterizar os vidros (fritas) produzidos, através de análises químicas (FRX), mineralógicas (DRX) e térmicas (TG, DSC);
- Caracterizar o material vitrocerâmico obtido, através de análises mineralógicas (DRX), químicas (FRX) e tecnológicas (massa específica aparente, porosidade aparente, absorção de água, microdureza e retração linear);
- Apontar aplicações para o uso da(s) vitrocerâmica(s) obtida(s).

### **3. REVISÃO DE LITERATURA**

#### **3.1 Fundição**

Fundição é um processo de fabricação que se baseia na conformação física dos materiais. Historicamente, é o processo de fabricação mais antigo e tecnicamente o mais importante entre os processos de fabricação. Oliveira aponta as seguintes vantagens do processo (OLIVEIRA, 2013):

- É um processo extremamente versátil porque existe a possibilidade de se desenvolver formas elaboradas, com variações no que se refere ao peso da peça, quantidade e qualidade das matérias-primas.
- O processo é viável para aplicação na maioria das ligas metálicas industriais.
- É o caminho mais curto entre a matéria-prima e o produto final, o que tem impacto positivo no custo final.

##### **3.1.1 Fundição em areia**

Fundição em areia é um dos processos mais baratos e comuns de se praticar e, por isso, ainda muito utilizado. No processo de fundição de metais e suas ligas são utilizados moldes de areia. De acordo Scheunemann et al. (SCHEUNEMANN, 2004), os moldes podem ser feitos por dois processos distintos: a) uso de areia, bentonita e pó de carvão ou b) uso de areia, resina fenólica e pó de carvão. No presente trabalho, será dada ênfase à areia que utiliza resina

fenólica. O uso de resinas fenólicas confere maior resistência aos moldes, resultando em peças com melhores acabamentos.

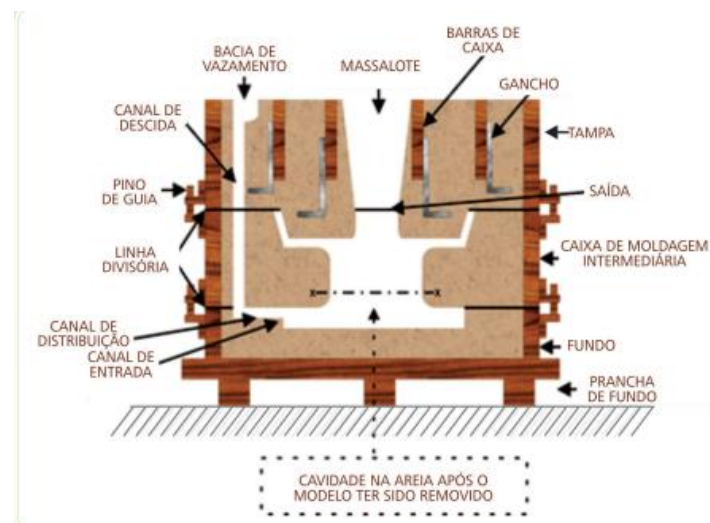
De acordo com Schimdt (SCHIMDT, 2016), o mecanismo de decomposição térmica das resinas fenólicas ocorre em três estágios, a saber:

1º estágio: 100 a 300 °C – volatilização de água e espécies não reagentes;

2º estágio: temperaturas acima de 300 a 600 °C – cisão aleatória das cadeias principais da resina e eliminação de produtos voláteis (CO, metano, fenol, entre outros);

3º estágio: temperaturas acima de 600 °C – formação de produto carbonizado.

A Figura 1 apresenta a seção transversal de um molde de areia.



**Figura 1:** Seção transversal de um molde de areia em três partes (adaptado de DOYLE, 1978).

Pode-se observar na Figura 1 a caixa de moldação, uma estrutura de metal ou de madeira, na qual o molde é feito. Ela deve ser forte e rígida, de modo a não distorcer quando manipulada ou quando a areia é socada. Divide-se em duas partes principais: tampa (seção superior) e fundo. Algumas vezes são necessárias mais de duas caixas para completar a altura do molde. Essas

caixas são ditas intermediárias (OLIVEIRA, 2013).

### **3.1.2 Areia Descartada de Fundição (ADF)**

Como já visto anteriormente, a indústria de fundição utiliza areia de alta qualidade, com tamanho especificado para o processo de moldagem e fundição. Devido às suas particularidades, grande parte das indústrias fundidoras recicla e reutiliza com sucesso a areia de fundição. No entanto, quando já não pode ser reutilizada, no processo, visando à qualidade das peças finais, a areia é removida da indústria e, então, denominada Areia Descartada de Fundição (ADF) (SINGH, 2012).

Nota-se então, que a ADF é a areia proveniente do processo de fabricação de peças fundidas, como areia de macharia, de moldagem, areia verde, preta, de despoeiramento e de varrição (PINTO, 2013). De acordo com a ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004a) a ADF é classificada como Classe II – não perigosa desde que livre de mistura com qualquer outro resíduo ou material estranho do processo que altere suas características. A ADF com resina fenólica ainda pode ser classificada como Classe II.

Dados da Associação Brasileira de Fundição (ABIFA, 2009; POLLI, 2014) indicam que o Brasil gera mais de 2,8 milhões de toneladas anuais de ADF, (o estado de São Paulo fica com aproximadamente 35% deste montante, seguido pelos estados de Minas Gerais, Santa Catarina e Rio Grande do Sul), correspondendo a mais de 70% do total de resíduos sólidos gerados pela Indústria de Fundição no país.

A quantidade consumida de areia depende do tipo da peça produzida e varia entre 0,8 e 1 tonelada para cada tonelada de fundido. Aproximadamente 10% do volume total de areia

utilizada nas empresas de fundição é descartado em virtude do contato da mesma com o material fundido (ocorre contaminação da areia e perda de suas características) e cerca de 90% são, em sua grande maioria, reincorporado no processo produtivo (CASOTTI, 2011).

Pinto (PINTO, 2013) cita que a reciclagem externa tem sido a forma mais abrangente de reutilização da ADF no país. Siddique e Singh (SIDDIQUE, 2011) citam as possíveis aplicações para a ADF tais como: (a) uso em taludes/aterros/barragens, (b) construção de camadas de barreira, (c) fluido de preenchimento, (d) construção de rodovias, (e) agricultura, reforço/emendas do solo, (f) mistura quente de asfalto, (g) fabricação de cimento Portland, (h) fabricação de fibra de vidro, dentre outras.

De acordo com a Lei Federal 12305/2010 que dispõe sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a reciclagem deve ter sempre que possível, prioridade em relação à simples disposição dos resíduos. Porém, de acordo com Adegas (ADEGAS, 2007), nota-se que a maioria da ADF no Brasil ainda é encaminhada a aterros industriais. Daí a importância em se estudar alternativas viáveis, economicamente e ambientalmente, para a reutilização e/ou reciclagem das ADFs geradas no país.

### **3.2 Indústria de papel e celulose**

O setor de celulose e papel é um dos segmentos industriais mais competitivos do país, com um padrão de qualidade equivalente aos melhores do mundo, atuando num mercado globalizado e extremamente ativo. No Brasil, a quase totalidade da produção de papel se dá a partir da celulose de fibras curtas, obtida de madeiras de áreas de reflorestamento; essas podem ser duras (*eucaliptos*) ou mais moles (*pinus*) – utilizadas conforme as demandas de mercado.

De acordo com Ibá (IBÁ, 2016), o Brasil é o quarto maior produtor mundial de celulose e o primeiro, quando considerada apenas a celulose de eucalipto.

A produção de papel, papelão e outros artefatos afins pode ocorrer a partir da fibra celulósica virgem, da reconstituição da polpa de papel reciclado (aparas) ou ambas combinadas. Uma dada unidade industrial pode apenas processar a polpa produzida fora ou funcionar como uma unidade integrada (fábrica de papel celulose). Os impactos ambientais irão variar conforme o processo envolvido.

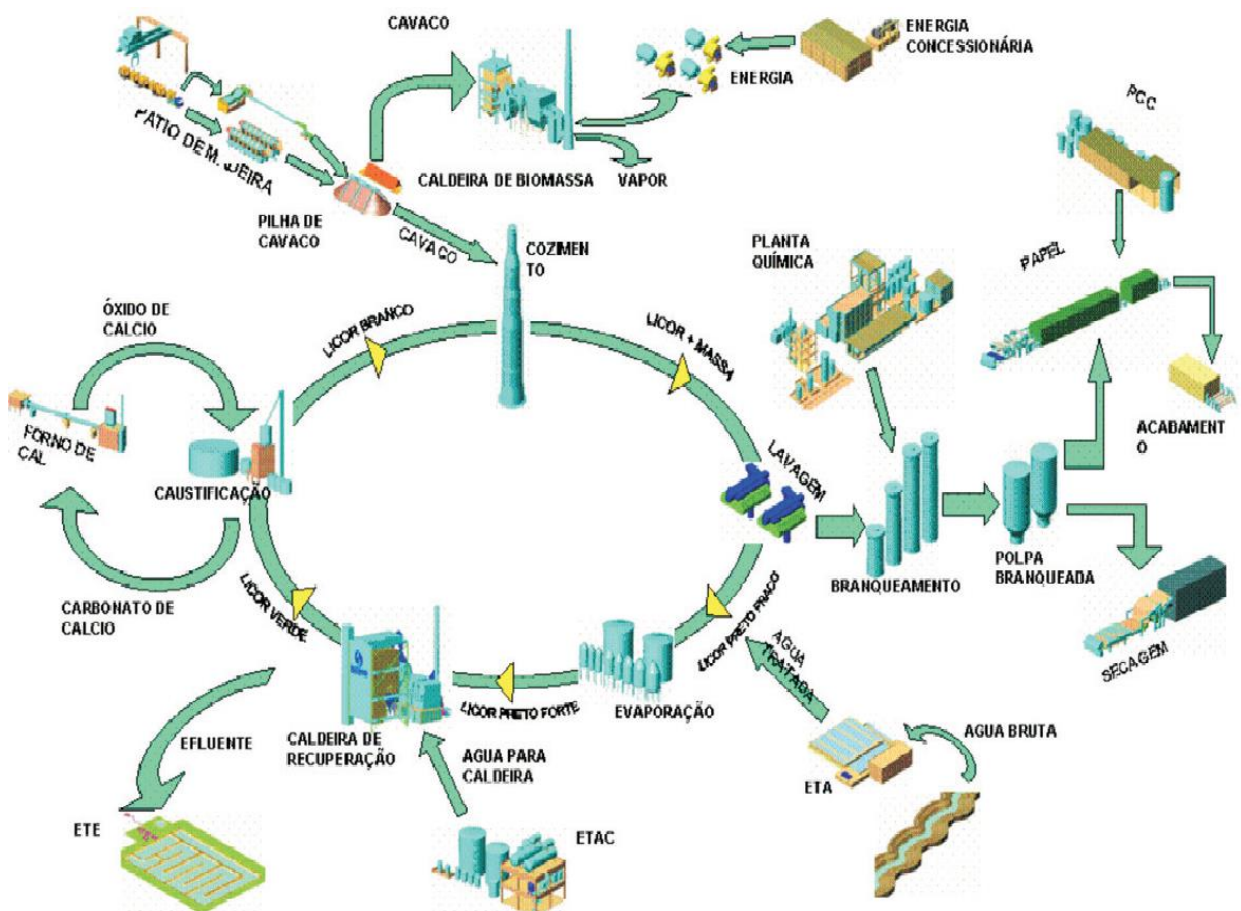
A produção de polpa de celulose (polpeamento) também varia conforme as características desejadas para o produto final e o processo empregado para remoção de lignina das fibras. O polpeamento pode empregar dois tipos de ação: mecânica ou química (seja por cozimento ou digestão). Também existem alguns processos mistos.

A CETESB (CETESB, 2008) divide os processos de produção de celulose em:

- **Processos mecânicos, termo-mecânicos ou termo químico-mecânicos (moagem mais calor):** separam as fibras desagregando a madeira por ação abrasiva (discos) ou impacto (facas). Aproveitam praticamente 90% da madeira, mas produzem um papel de fibra demasiada curto e frágil, com um maior residual de lignina (o que leva a um rápido amarelecimento da folha), além de demandarem mais energia para a desagregação.
- **Processo de produção de celulose ao sulfito (ácido):** atualmente em desuso no Brasil.
- **Processo de produção de celulose ao sulfato – Kraft (alcalino):** é o mais utilizado atualmente no país. Devido à sua relevância será dado maior ênfase ao processo.

### 3.2.1 Processo Kraft

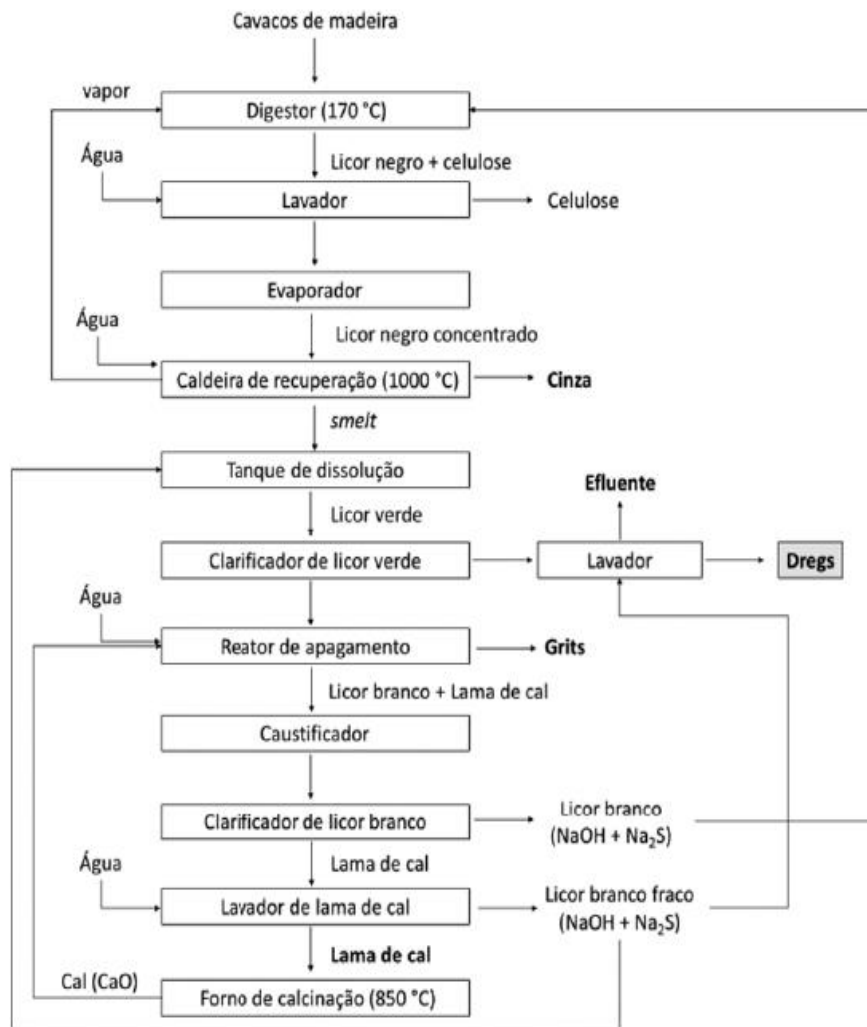
É utilizado para produzir uma ampla variedade de polpas, principalmente as destinadas à produção de embalagens de papelão e papéis de alta resistência, além da maior parte daquela utilizada nos papéis de impressão empregados no país. Trata-se de um processo que apresenta a propriedade de recuperar os insumos químicos envolvidos e que, via de regra, apresenta um alto grau de complexidade. Os detalhes de suas etapas e fluxos variam apreciavelmente entre diferentes unidades industriais, sendo que alguns podem estar envolvidos em segredo industrial. A Figura 2 apresenta um fluxograma simplificado do processo Kraft.



**Figura 2:** Fluxograma simplificado do processo alcalino (Kraft) de produção de celulose e papel (CETESB, 2008).

A Figura 2 ainda mostra que o processo é subdividido em quatro grandes fases: a) Extração, seleção e preparação da madeira; b) Da madeira à celulose marrom (digestão; etapas de recuperação de insumos químicos, em “circuito fechado”); c) Da celulose marrom à celulose branqueada e d) Produção de papel ou papelão.

A Figura 3 ilustra, de forma esquemática, os fluxos de insumos e as principais emissões e correntes de resíduos do processo de papel e celulose, de acordo com as diferentes etapas do processo produtivo.



**Figura 3:** Fluxograma simplificado das emissões e correntes de resíduos para o processo produtivo de papel e celulose (RODRIGUES, 2019).



É possível observar por meio da Figura 3 que cada etapa do processo gera resíduos sólidos, líquidos e gasosos e que se torna imprescindível o correto gerenciamento dos mesmos a fim de se evitar impactos ambientais adversos. No presente trabalho, será dada ênfase apenas aos resíduos sólidos gerados no processo. Assim, o tópico 3.2.2 apresentará, de maneira sucinta, os principais resíduos gerados bem como uma breve descrição dos mesmos.

### **3.2.2 Resíduos sólidos gerados no processo Kraft**

De acordo com Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP, 2007) é gerada, em média, de 40 a 70 (kg/tonelada seca) de resíduos inorgânicos e de 30 a 60 (kg/tonelada seca) de resíduos orgânicos em processos de produção de polpa de celulose branqueada.

A CETESB (CETESB, 2008) afirma que as correntes de resíduos do setor irão variar de acordo com as particularidades do processo, mas, de maneira geral, para o processo Kraft, as principais fontes de resíduos orgânicos são:

- Casca suja, oriunda do pátio de madeira;
- Serragem, oriunda dos picadores;
- Rejeito, oriundo da digestão da madeira;
- Lodo da estação de tratamento de efluentes.

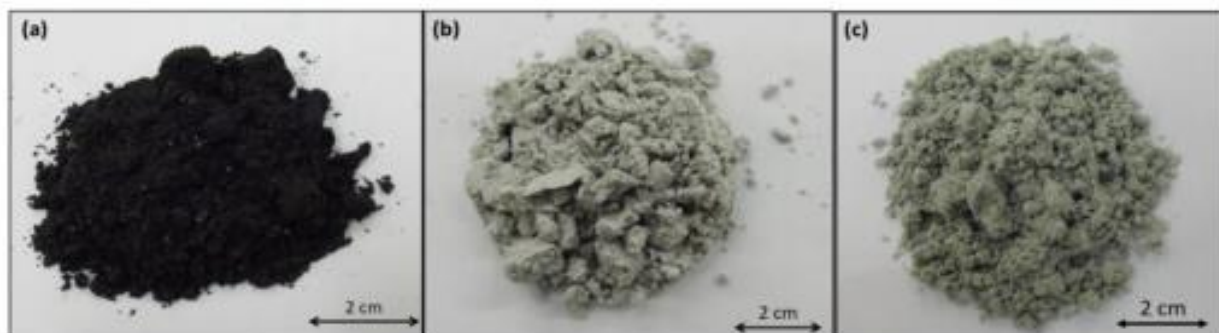
Em relação aos resíduos sólidos inorgânicos, objeto de pesquisa deste trabalho, CETESB (CETESB, 2008) ainda aponta:

- **Dregs:** São gerados na clarificação do licor verde (carbonato de sódio + sulfeto de sódio). De acordo com Foelkel (FOELKEL, 2011), é um produto com coloração escura,

resultante da queima incompleta do licor negro na caldeira de recuperação e posterior precipitação, favorecida pelo meio fortemente alcalino, de elementos não processuais, como Al, Mg, Mn, Fe, Co, P, Si e Ca.

- **Grits:** São gerados no processo de apagamento da cal para produção de licor branco (soda cáustica). De acordo com Martins (MARTINS, 2007), o grits consiste no material insolúvel removido do reator de apagamento (no qual é adicionado CaO para regeneração do NaOH). É rico em Ca, Mg, K, Na e Al, além de quantidades significativas de pirssonita [ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], um carbonato mineral precipitado.
- **Lama de cal:** É gerada nos filtros de lama de cal (carbonato de cálcio). É extraída na etapa de clarificação do licor branco. Ela é constituída essencialmente por  $\text{CaCO}_3$ , além de uma fração de componentes inertes, como óxido de magnésio, silicatos e fosfatos (FOELKEL, 2011);
- **Cinzas:** São oriundas dos precipitadores das caldeiras de biomassa e forno de cal.

A Figura 4 apresenta os resíduos inorgânicos de celulose “in natura”.



**Figura 4:** Resíduos in natura: (a) dregs; (b) grits; (c) lama de cal (RODRIGUES, 2016).

Tais resíduos são classificados de acordo com a ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004a) como resíduos sólidos Classe II A – não perigosos e não inertes, ou seja, os mesmos reagem com o meio ambiente. Em virtude de sua natureza alcalina, os grits, dregs e lama de cal tem

sido utilizados como matéria prima alternativa, de baixo custo, para neutralizar a acidez do solo em áreas agrícolas (BACARIN, 2018).

Até o momento não foram encontrados registros da incorporação de tais resíduos na fabricação de vidros e/ou materiais vitrocerâmicos, sendo uma das novidades apresentadas neste trabalho.

### **3.3 Material cerâmico**

Os materiais cerâmicos são constituídos por elementos metálicos e não-metálicos, ou seja, óxidos, nitretos e carbetos. Exemplos dos tipos mais comuns de materiais cerâmicos incluem, materiais da indústria da construção civil (tijolos, telhas, blocos e materiais de revestimento), vidros, materiais dielétricos de alta capacitância, alguns dos mais recentes materiais magnéticos, abrasivos cimentos, refratários, produtos argilosos pesados, esmaltes e cerâmica branca (TEIXEIRA, 2006; CARDIOLI, 2009).

Sabe-se que estes materiais são tipicamente isolantes elétricos e térmicos, e são mais resistentes à altas temperaturas e ambientes rudes do que metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, cerâmicas são duras, mas muito frágeis (CALLISTER, 2006), resultados das ligações particulares dos seus átomos constituintes.

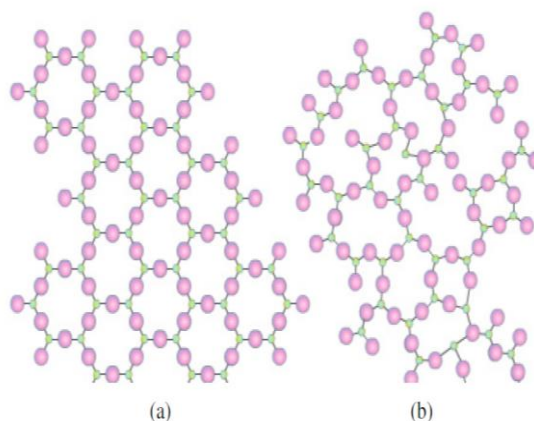
#### **3.3.1 Vidros**

Os vidros figuram entre os materiais mais antigos feitos pelo homem, sendo sua utilização datada desde o início do desenvolvimento das primeiras civilizações (ALVES, 2001). As variações em sua composição química conferem ao material uma versatilidade de usos. Do

ponto de vista científico, não há consenso na definição precisa para o vidro, pois o mesmo pode ser caracterizado de duas formas: operacional e estrutural. A primeira categoria é utilizada quando o vidro é um sólido obtido por meio do congelamento de um líquido, enquanto que para a segunda, o vidro é um sólido não cristalino ou um sólido que não apresenta ordem a longo alcance, também chamado de amorfo (MAGALHÃES, 2013).

Shelby (SHELBY, 1997), define vidro como “um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Portanto, qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”. Já segundo Zanotto (ZANOTTO, 2017), o vidro é um estado condensado não cristalino que exibe uma transição vítrea ( $T_g$ ), sendo sua estrutura semelhante à dos líquidos super-resfriados e tendo como seu destino final, no limite do tempo infinito, a cristalização. A  $T_g$  pode ser entendida como um intervalo de temperatura no qual há a passagem do material do estado vítreo para um estado viscoelástico (COSTA, 2010).

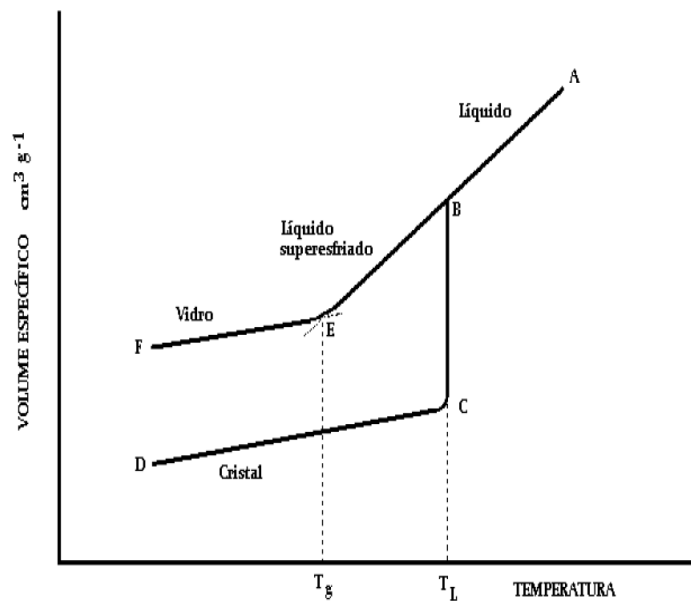
De acordo com Santos (SANTOS, 2008): “os vidros inorgânicos tem sua estrutura em rede baseada em um óxido não metálico fundido juntamente com óxidos metálicos que agem como modificadores de rede e alteram o arranjo das ligações do sólido”. A Figura 5 apresenta a estrutura de um cristal (a) e a estrutura de um vidro (b).



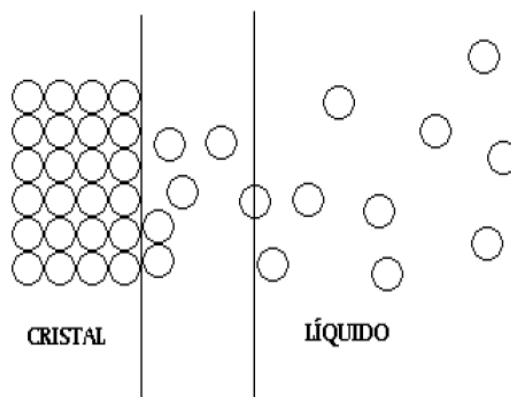
**Figura 5:** Representação de uma estrutura de um material cristalino (a) e de uma estrutura de um vidro (b) (AKERMAN, 2000).

A Figura 6 apresenta o comportamento, em termos de alterações de volume específico, de uma massa fixa de um determinado material em função da temperatura, ao transitar pelas temperaturas de fusão ( $T_L$ ) e de transição vítrea ( $T_g$ ). É possível observar que, acima de  $T_L$  o material, neste caso o vidro, apresenta-se no estado líquido e entre  $T_L$  e  $T_g$ , apresenta-se como um líquido superesfriado. Akerman (AKERMAN, 2000) explica que na temperatura de fusão há uma significativa redução de volume em virtude do ordenamento das moléculas (na forma de cristais) que se encontravam “soltas” no estado líquido (Figura 7).

Nota-se ainda, na Figura 6, que no ponto C existe a completa cristalização do material e, caso haja a continuação do resfriamento (reta CD) haverá uma redução na agitação das moléculas (evidenciada pela diminuição do volume do material). Contudo, se o resfriamento acontecer rapidamente (a partir do ponto B), haverá a formação de um líquido superesfriado (reta BE). Porém, devido à falta de tempo para a organização das moléculas, não haverá possibilidade de cristalização. A partir do ponto E (temperatura de transição vítrea), a alta viscosidade impede qualquer movimentação das moléculas e, embora o material continue com a característica de um líquido (moléculas sem arranjo definido), ele passa a se comportar semelhante a um sólido não cristalino. É interessante ressaltar que, abaixo do ponto E, o material se comporta como um sólido (neste caso, o vidro) e, acima, como um líquido. Mas, diferentemente do que acontece quando se transita por  $T_L$ , não ocorre aqui a cristalização.



**Figura 6:** Variação de volume de uma massa fixa de um determinado material em função da temperatura (AKERMAN, 2000).

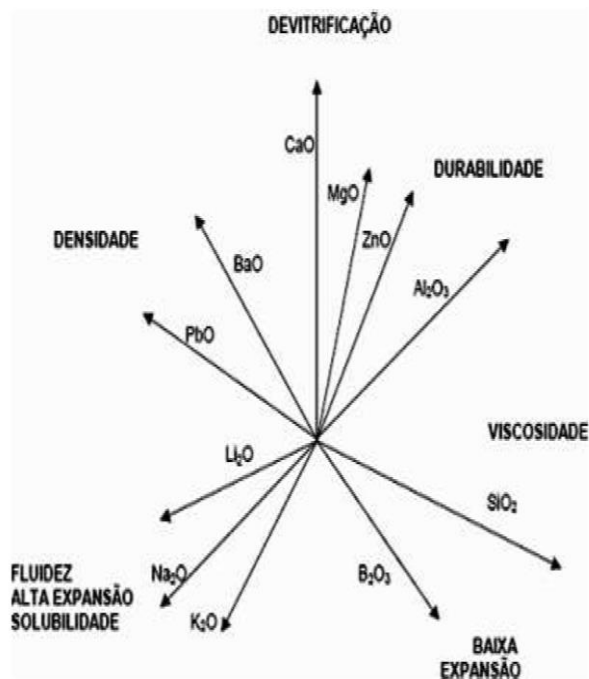


**Figura 7:** Esquema da passagem das moléculas, de um dado material, da fase líquida para a fase sólida (AKERMAN, 2000).

Akerman e Navarro (AKERMAN, 2000; NAVARRO, 1991) citam que as matérias-primas empregadas na fabricação de vidros podem ser classificadas, seguindo um critério empírico, em três grupos principais de acordo com a função que desempenham durante a elaboração do vidro: vitrificantes, fundentes e estabilizantes. Tem-se, do ponto de vista estrutural que:

- Os vitrificantes correspondem aos óxidos formadores de rede, tais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  (no caso do presente trabalho refere-se à sílica);
- Os fundentes são os óxidos modificadores da rede, que favorecem a formação do vidro, diminuindo a temperatura de fusão, sendo que os melhores são os metais alcalinos;
- Os estabilizantes são os óxidos que podem atuar como modificadores de rede ou como intermediários (em geral, os metais alcalinos terrosos, como o Ca e o Mg).

A Figura 8 apresenta as funções relativas dos principais óxidos utilizados na fabricação dos vidros.



**Figura 8:** Função relativa dos óxidos no vidro (AKERMAN, 2000).

Nota-se por meio do esquema representado na Figura 8 como é possível variar, de maneira qualitativa, as propriedades dos vidros de acordo com o aumento ou diminuição de um de seus óxidos constituintes. Akerman (AKERMAN, 2000) ainda afirma que, embora teoricamente fosse possível existir vidros de qualquer material que fosse esfriado suficientemente rápido, na prática, nota-se que só é possível obter vidros de materiais que

possuem grande alteração de sua viscosidade em função da mudança de temperatura. Os vidros inorgânicos podem ser divididos em famílias principais, conforme a Tabela 1.

**Tabela 1:** Principais famílias de vidros inorgânicos e respectivas características (adaptado de AKERMAN, 2000).

Família de Vidros	Características Principais
Sílica Vítreo	O vidro é preparado através do aquecimento da areia de sílica ou de cristais de quartzo até uma temperatura acima do ponto de fusão da sílica (1725 °C). Possui baixo coeficiente térmico de expansão. É indicado para janelas de veículos espaciais, espelhos astronômicos, fibras ópticas e etc.
Silicatos Alcalinos	A adição de óxidos alcalinos, como modificadores de redes, ajuda na redução da viscosidade do vidro fundido de sílica. Tais óxidos “amolecem” a estrutura do vidro através da geração de oxigênios não-pontantes (oxigênio ligado a um óxido alcalino). A adição de alcalinos diminuem a resistência química do vidro, tornando-o muitas vezes solúvel em água. É utilizado como silicatos solúveis empregados em adesivos, produtos de limpeza e películas protetoras.
Sodo-Cálcicos	Compreendem a família de vidros mais antiga e largamente utilizada. São utilizados óxidos estabilizantes (os mais empregados são os óxidos de cálcio e magnésio) com o objetivo de reduzir a solubilidade dos vidros de silicatos alcalinos mantendo-se a facilidade de fusão. São utilizados em garrafas, frascos, potes, janelas, bulbos e tubos de lâmpadas.
Vidros ao Chumbo	Possuem uma longa faixa de trabalho (pequena alteração de viscosidade com diminuição de temperatura). Devido ao maior índice de refração incorporado pelo chumbo, tais vidros são ditos de “nobres” e amplamente utilizados em copos e taças finas. Também são empregados na indústria eletro-eletrônica devido a sua alta resistividade elétrica e absorção dos raios X.
Vidros Borossilicatos	O óxido de boro é frequentemente utilizado como agente fluxante (que diminui a viscosidade) em vidros comerciais, nos quais se deseja resistência ao choque térmico (muito empregados em produtos de mesa que podem ser levados ao forno). Devido à menor quantidade de óxidos modificadores, além da resistência ao choque térmico, os vidros borossilicatos são também muito resistentes ao ataque químico e, por isso, são utilizados em vários equipamentos de laboratório.
Vidros Alumino-Borossilicato	Quando se adiciona alumina (óxido de alumínio) em uma formulação de vidro silicato alcalino, o vidro se torna mais viscoso em temperaturas elevadas e também mais coeso (devido à coordenação tetraédrica da alumina que diminui o número de oxigênios não-pontantes). Vidros alumino-borossilicatos são utilizados em tubos de combustão, fibras de reforço, vidros com alta resistência química e em vitrocerâmicos.

O vidro obtido neste trabalho, de acordo com a Tabela 1, pode ser classificado como um vidro silicato alcalino, uma vez que é constituído de NaO<sub>2</sub> (fundente), SiO<sub>2</sub> (vitrificante), CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (estabilizantes).



### 3.3.2 Material vitrocerâmico

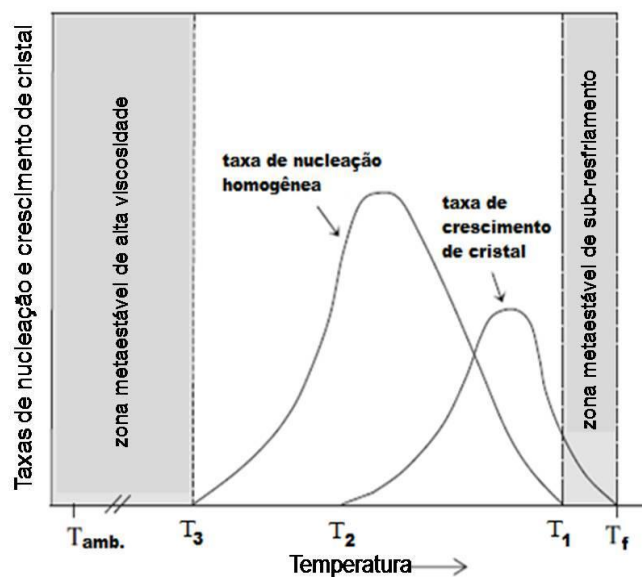
Os materiais vitrocerâmicos são constituídos por uma fase vítrea residual, e uma ou mais fases cristalinas incorporadas, com cristalinidade muito variável entre 0,5% e 99,5%, mais frequentemente 30-70% (ZANOTTO, 2016). Nota-se que a maioria dos vidros inorgânicos pode transitar de um estado não-cristalino a um estado cristalino mediante um tratamento térmico apropriado a altas temperaturas. Esse processo é conhecido como cristalização e o seu produto consiste em um material policristalino com grãos finos (CALLISTER, 2006). Os materiais vitrocerâmicos são obtidos através da cristalização do material vítreo. A cristalização consiste de dois estágios denominados: **estágio de nucleação e estágio de crescimento dos cristais**.

A nucleação é o processo de formação do núcleo da nova fase cristalina que, após a ordenação dos arranjos atômicos, seguem para o crescimento dos cristais, ao longo do qual os núcleos aumentam de tamanho até atingirem o raio crítico. Caso consigam transpor a energia livre ( $\Delta G$ ) também conhecida como energia de ativação, que é a força motriz deste processo. Durante esta etapa, uma parte do volume inicial se transforma em uma nova fase, permitindo que os núcleos cresçam até atingirem as condições de equilíbrio (COSTA, 2010; MAGALHÃES, 2011).

O processo de nucleação pode ocorrer através de diferentes mecanismos, dentre eles, nucleação interna, superficial, estável, não estável, homogênea, heterogênea, polimórfica e não estequiométrica. Contudo, neste trabalho será abordada apenas a nucleação homogênea e heterogênea (ZANOTTO, 2016). A nucleação homogênea acontece através de embriões (ou germes) de própria composição do material. A condição necessária para que isso ocorra é que todo o elemento de volume da fase inicial seja estruturalmente, energeticamente e quimicamente idênticos. Os núcleos dessa fase se originam em qualquer local na matriz vítrea

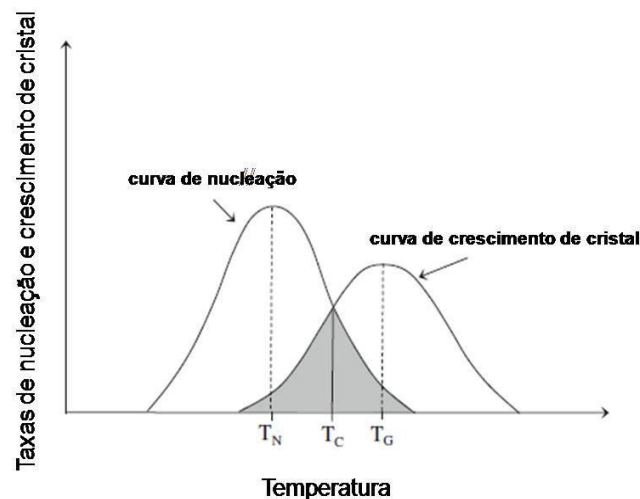
(COSTA, 2010). A nucleação heterogênea ocorre por diferentes métodos. Ou quando agentes nucleantes são inseridos na matriz vítrea ocasionando uma diminuição da barreira termodinâmica (energia livre) para formar o núcleo, ou quando fronteiras de grãos, interfaces, bolhas e partículas de impurezas presentes no vidro possuem grande probabilidade de desenvolver um núcleo acima do raio crítico (CADIOLI, 2009).

A taxa de cristalização vai depender dos processos de nucleação e crescimento dos cristais (MAGALHÃES, 2011). Na Figura 9, podemos observar as taxas de nucleação homogênea e crescimento dos cristais sob a influência da temperatura. Quando um vidro é obtido a partir de uma fase líquida é imprescindível efetuar um resfriamento rápido para evitar a cristalização. Acima da temperatura  $T_f$  (temperatura de fusão), tem-se a presença de um líquido com características estáveis, sem a presença de núcleos. Quando o líquido é superresfriado abaixo de  $T_f$ , é teoricamente possível que o processo de crescimento de cristais se inicie em  $T_f$  e interrompa em  $T_2$ . Entretanto, o surgimento de núcleos se inicia em  $T_1$  e cessa em  $T_3$ , considerando que a nucleação seja homogênea. Essa formação inicial é uma condição necessária antes de que o crescimento seja possível (CASASOLA, 2011).



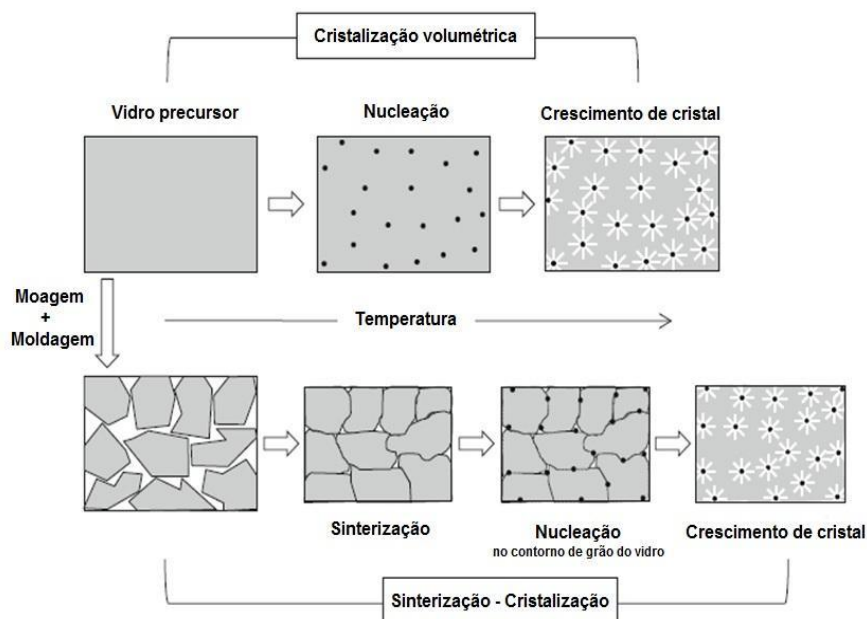
**Figura 9:** Taxas de nucleação e crescimento em função da temperatura (CASASOLA, 2011).

A compreensão destas curvas indicará o processo mais adequado para desenvolver o material vitrocerâmico. A Figura 10 revela as posições onde as taxas de nucleação e crescimento de cristais possuem valores máximos indicadas, respectivamente, por  $T_N$  e  $T_G$ .  $T_c$  indica o local onde as duas curvas se sobrepõem. A região sombreada sinaliza a área onde ocorre a sobreposição das curvas de nucleação e crescimento de cristais. Se o intervalo  $T_N - T_G$  for pequeno, não ocorrerá nenhuma cristalização, e conseqüentemente o sistema irá em direção ao estado vítreo. Entretanto, se acontecer o inverso (intervalo entre  $T_N$  e  $T_G$  grande) a possibilidade de ocorrer uma cristalização completa é alta, pois há uma superposição razoável entre as curvas. Outra possibilidade é, se no intervalo entre  $T_N$  e  $T_G$ , a curva de nucleação contribuir com uma porção pequena e a curva de crescimento de cristais com uma porção maior. Com isso, a cristalização acontecerá no interior da fase amorfa, porém a quantidade de cristais formados será muito pequena. Por fim, se a curva de nucleação contribuir com uma porção grande e a de crescimento de cristais com uma pequena, o material terá uma cristalinidade parcial com grãos muito pequenos.



**Figura 10:** Posição relativa das curvas de nucleação e crescimento em função da temperatura (CASASOLA, 2011).

Para obter um material vitrocerâmico, pode-se seguir dois processos (Figura 11). Um deles é a cristalização volumétrica, em que placas de vidro são utilizadas no processo de cristalização, o outro é a cristalização por sinterização, na qual o pó de vidro compactado é submetido a tratamentos térmicos (cristalização) (CASASOLA, 2011). Materiais vitrocerâmicos que apresentam cristalização volumétrica revelam núcleos difundidos de maneira aleatória e homogênea por todo interior do material. Geralmente estes materiais são formulados de maneira que, em sua composição, contenha agentes de nucleação, pois os mesmos favorecem a descontinuidade da rede vítrea (utilizados em baixas porcentagens). Existem óxidos e compostos metálicos que agem no processo de nucleação, tais como  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$  e elementos metálicos obtidos através de reações redox ou fotossensíveis, Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Pb, Os, Ir e Pt. Outro fator que pode levar à cristalização de volume é a presença de uma segunda fase líquida separada na matriz de vidro, pois a mistura das fases líquido-líquido levará à presença de uma única fase responsável pela nucleação homogênea (POLLI, 2014; CASASOLA, 2011).



**Figura 11:** Evolução da microestrutura da vitrocerâmica através das cristalizações volumétrica e sinterização (CASASOLA, 2011).

Muitos materiais vitrocerâmicos são desenvolvidos através de cristalização volumétrica controlada. No entanto, esse processo torna-se ineficaz quando o vidro precursor não inicia uma nucleação no volume, devido a fatores associados à sua composição e tratamento térmico. Com isso, uma das rotas para a produção destes materiais é através da sinterização e cristalização do pó (Figura 11) (CASASOLA, 2011).

A sinterização é uma técnica utilizada na confecção de materiais densos a partir de uma matriz em pó compactada. Para obter um corpo de prova compacto, o pó de vidro deve ser submetido a métodos de conformação, dentre eles, injeção, prensagem ou moldagem. Posteriormente, os mesmos são submetidos a altas temperaturas, neste processo aumenta o contato entre as partículas, seguido de um aumento da densidade e um fechamento progressivo dos vazios entre as partículas. Por fim, através da difusão os contornos de grãos, se transfundem desaparecendo os últimos vazios (CASASOLA, 2011).

Uma das vantagens do processo de cristalização por sinterização é desenvolver vitrocerâmicas (a partir de fritas) que nucleiam através das imperfeições superficiais presentes. O conhecimento dos mecanismos de nucleação e cristalização dos vidros permite a obtenção de um material vitrocerâmico com microestrutura controlada, e conseqüentemente com propriedades determinadas (KARAMBERI, 2006).

As vitrocerâmicas têm grande importância científica e tecnológica, uma vez que os processos de preparação estão diretamente relacionados aos estudos de devitrificação e/ou cristalização de vidros. Além disso, a grande variedade de composições que podem ser obtidas no estado vítreo é particularmente interessante, pois permitem investigar as transformações de fases em diferentes ambientes químicos (GIMENEZ, 2008).

### 3.3.3 Fases cristalinas de interesse

Mostra-se necessário realizar uma breve introdução sobre algumas fases cristalinas de interesse que, frequentemente, aparecem em materiais vitrocerâmicos de importância tecnológica (SARRIGANI, 2018) e que também estão presentes na maioria dos materiais aqui sintetizados.

**$\alpha$ -Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ):** Uma das fases polimórficas mais comuns do óxido de silício. É conhecida pela humanidade há mais tempo, graças aos seus cristais naturais grandes, transparentes e bem formados (o quartzo hialino, leitoso, esfumado, roxo (ametista), negro (morion) e verde (prássio) são os minerais mais frequentemente encontrados na natureza, a estrutura cristalina base é sempre a mesma (sistema hexagonal), variando apenas a existência de impurezas e/ou de outras fases minoritárias) (MME, 2009). Apresenta estrutura estável à temperatura ambiente se transformando em  $\beta$ -Quartzo em, aproximadamente, 573 °C e em tridimita em 870 °C. Se transforma em cristobalita (sistema tetragonal) em 1470 °C até atingir o ponto de fusão em 1710 °C. Contudo, caso haja aquecimento controlado, é possível obter a cristobalita em menores temperaturas (SAN, 2009). Materiais cerâmicos deste cristal, em suas mais variadas morfologias e conformações, podem ser aplicados em osciladores, transdutores, fibras ópticas, fios de sílica, cadinhos, demais refratários e etc.

**Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ):** Tipo de carbonato mais comum na natureza (as fases polimórficas aragonita e vaterita são metaestáveis), tanto em minerais quanto em estruturas biológicas. Possui estrutura cristalina romboédrica e característica temperatura de degradação que vai de 500 até 800 °C, dependendo da morfologia, pureza, pressão, tamanho de grãos e etc (HERBERT, 2016).

**Wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>):** Esta fase possui como representante natural um mineral branco característico e muito utilizado como precursor (raw material) em sínteses inorgânicas, principalmente as realizadas por reação de estado sólido. Possui duas estruturas polimórficas mais comuns, a pseudowollastonita ( $\alpha$ -wollastonita que pode apresentar sistema pseudo-hexagonal ou, dependendo da estequiometria, monoclinico) e a wollastonita propriamente dita ( $\beta$ -wollastonita com estrutura triclinica), que se transforma irreversivelmente em pseudowollastonita em aproximadamente 1125 °C (AZAROV, 1995). Apresenta inúmeras aplicações, também dependendo de sua morfologia, fase específica e/ou conformação, dentre elas – reabilitação do meio ambiente (controle do pH e da adsorção de fósforo nos solos), agregado de alta performance e melhoria de produção na indústria alimentícia, além de seu frequente uso em revestimentos vitrocerâmicos.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

O trabalho foi desenvolvido em duas etapas principais: I) caracterização dos materiais precursores e II) preparação e caracterização dos vidros e vitrocerâmicas. Os estudos de caracterizações foram feitos através das técnicas de análises granulométrica, morfológica, mineralógica, química, térmica e tecnológica, como melhor descrito a seguir.

### **4.1 Coleta e caracterização dos materiais precursores**

Foram realizadas visitas técnicas, ao longo do mês de setembro de 2017, a cinco empresas de fundição localizadas no município de Presidente Prudente – SP e à uma empresa de Papel e Celulose, em janeiro de 2018, localizada em Três Lagoas – MS, com o intuito principal de conhecer o processo adotado em cada um delas, bem como coletar amostras dos respectivos resíduos por elas gerados (ADF, grits, dregs e lama de cal).

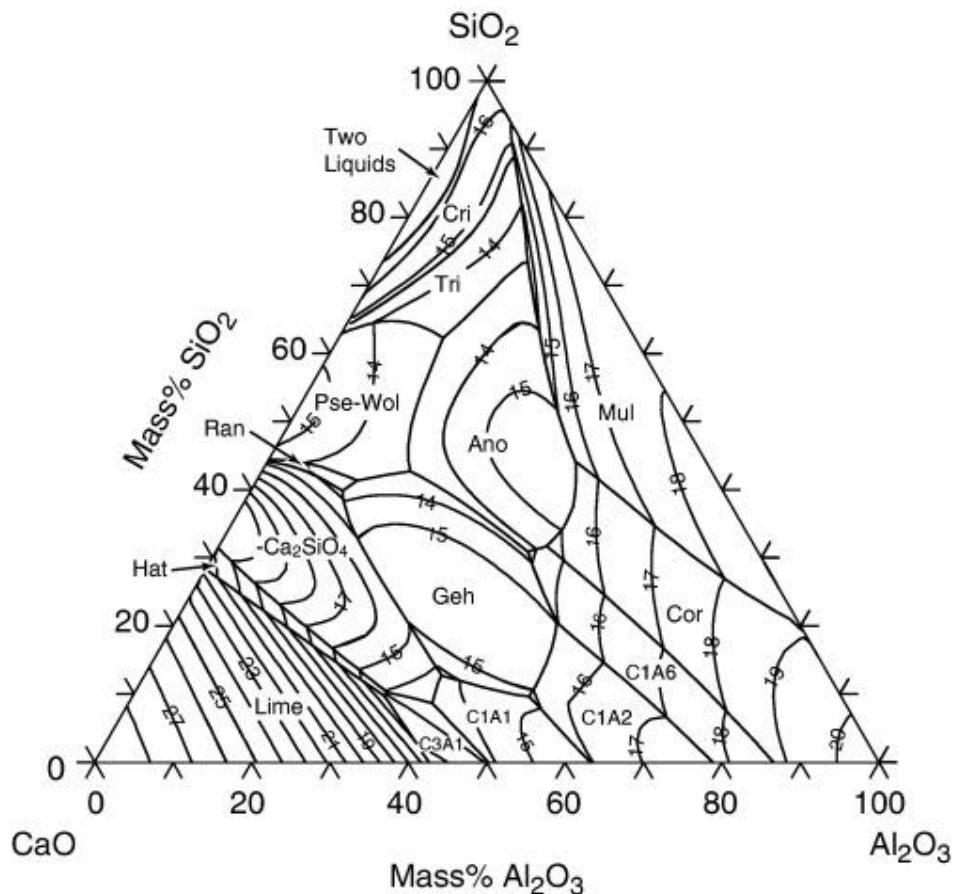
O escopo do trabalho restringiu-se ao uso de ADFs de apenas 3 das 5 empresas, uma vez que optou-se por utilizar areias que tivessem constituição semelhantes (processos semelhantes de fundição). As empresas serão denominadas, genericamente, ao longo do trabalho, como empresas A, B e C.

As ADFs, grits, dregs e lama de cal utilizadas no trabalho foram caracterizadas através de análises granulométrica, morfológica, mineralógica, química e térmica. Os ensaios serão descritos no item 4.4.



## 4.2 Preparação e caracterização do material vítreo

Considerando as composições químicas obtidas para os precursores, as formulações foram calculadas de acordo com o Diagrama de Fases (sistema ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ), (vide Figura 12), para obtenção da fase wollastonita (trata-se de uma das vitrocerâmicas de maior valor comercial e a mais utilizada na construção civil). É importante ressaltar que as ADFs contribuem com a sílica e os resíduos de celulose (grits, lama de cal) com o óxido de cálcio. Foram adicionados óxido de sódio (fundente) com o intuito de diminuir o ponto de fusão e a alumina, para favorecer a formação dos silicatos de cálcio.



**Figura 12:** Diagrama de fases do sistema ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  (CHIANG, 1997; HÖLLAND, 2002).

Os materiais vítreos (fritas) foram preparados utilizando-se as combinações das três ADFs provenientes das empresas A, B e C com os dois resíduos inorgânicos de celulose, totalizando-se, assim, 6 composições, discriminadas na Tabela 2. As composições foram calculadas a partir dos resultados obtidos na análise química de Fluorescência de Raios X (FRX) de cada um dos materiais precursores (ADFs, grits, dregs e lama de cal).

**Tabela 2:** Descrição de cada uma das 6 composições de vidro utilizadas no trabalho.

Vidro	Composição (em % de massa)
I	ADF A (70%) + grits (20%) + Na <sub>2</sub> O (5%) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)
II	ADF B (70%) + grits (20%) + Na <sub>2</sub> O (5%) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)
III	ADF C (70%) + grits (20%) + Na <sub>2</sub> O (5%) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)
IV	ADF A (70%) + lama de cal (20%) + Na <sub>2</sub> O (5%) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)
V	ADF B (70%) + lama de cal (20%) + Na <sub>2</sub> O (5%) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)
VI	ADF C (70%) + lama de cal (20%) + Na <sub>2</sub> O (5%) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)

Os resíduos de celulose (grits e lama de cal) foram tratados termicamente, à temperatura de 1000 °C, por um período de 1 hora (Figura 13) com o intuito de eliminar possíveis gases nocivos ao forno, tais como CO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>, e umidade.



**Figura 13:** Resíduos de celulose secos em mufla a temperatura de 1000 °C por 1 hora.

Em relação às ADFs, devido à baixa porcentagem de umidade apresentada por cada uma delas, não foi feito nenhum pré-tratamento térmico.

Pela Figura 12, é possível notar que há formação de compostos químicos por reação entre dois ou três componentes. As fases presentes possuem propriedades específicas que determinam a aplicação do material. No caso da fase wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) é possível obter diferentes propriedades, dentre elas, dureza entre 4,5 e 5,0 mohs, aparência vítrea, baixa absorção de umidade e óleo e baixo conteúdo volátil (NAVARRO, 1991).

A Figura 14 apresenta, respectivamente, as misturas dos materiais precursores (ADFs e resíduos de celulose) já pesadas e posteriormente homogeneizadas, prontas para serem levadas ao forno. O forno utilizado no presente trabalho é da marca SERVIFOR – máx. 1700 °C, adquirido pelo Laboratório de Caracterização e Gestão dos Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT-Unesp, Campus de Presidente Prudente, no ano de 2017.



**Figura 14:** Mistura dos pós de ADFs das empresas A, B e C com o resíduo de celulose – lama de cal, devidamente pesado e posteriormente homogeneizado, pronto para ser levado ao forno.

De acordo com a composição química dos materiais precursores e da composição química das misturas, os vidros (fritas) foram obtidos em temperatura próxima a 1450 °C, seguindo o método tradicional (fusão e resfriamento). As temperaturas foram calculadas de acordo com equação empírica proposta por Chengyu (CHENGYU, 1983), para vidros de sílica, conforme Equação 1:

$$T_m = 1400 + C_1P_1 + C_2P_2 + C_3P_3 + \dots + C_nP_n \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que:

C<sub>i</sub> (i = 1, 2, ...,n) são as constantes associadas a cada um dos n componentes da mistura;

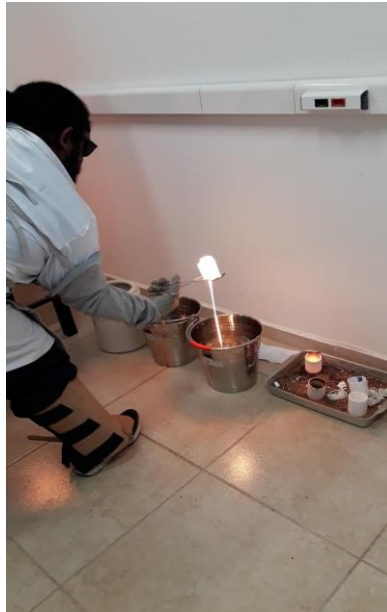
P<sub>i</sub> (i = 1, 2, ...,n) são as frações (%) de óxidos de cada componente na composição desejada.

As constantes foram obtidas por meio de resultados experimentais conhecidos, conforme apresentado na Tabela 3:

**Tabela 3:** Constantes numéricas para diferentes conteúdos de óxidos (wt%, porcentagem mássica) para o vidro de silicato (adaptado de HENGYU, 1983).

Óxidos	Constantes Numéricas e conteúdo		
SiO <sub>2</sub>	3.6 (> 75 %)	3.6 (70 – 75 %)	4.4 (60 – 70 %)
	5.1 (50 – 60 %)	5.5 (40 – 50 %)	5.9 (30 – 40 %)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0 (> 20 %)	4.5 (15 – 20 %)	5.5 (10 – 15 %)
	6.0 (5 – 10 %)	6.5 (< 5 %)	-----
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 5.0 (> 15 %)	- 6.0 (15 -10 %)	- 7.0 (< 10 %)
CaO	- 5.0	-----	-----
MgO	- 3.0	-----	-----
PbO	- 3.5 (> 60 %)	- 4.0 (15 – 60 %)	- 3.5 (< 15 %)
BaO	- 3.0 (> 15 %)	- 3.9 (10 – 15 %)	- 4.5 (< 10 %)
ZnO	- 5.0 (> 5 %)	- 3.5 (< 5 %)	-----
SrO	- 5.0	-----	-----
Li <sub>2</sub> O	- 12.0	-----	-----
Na <sub>2</sub> O	- 10.0 (> 15 %)	- 11.0 (< 15 %)	-----
K <sub>2</sub> O	- 9.0 (> 15 %)	- 10.0 (5 – 15 %)	-----

A Figura 15 apresenta a obtenção das fritas (processo de verter o vidro fundido em água) produzidas através da combinação das ADFs das empresas A, B e C e resíduos de celulose (lama de cal).

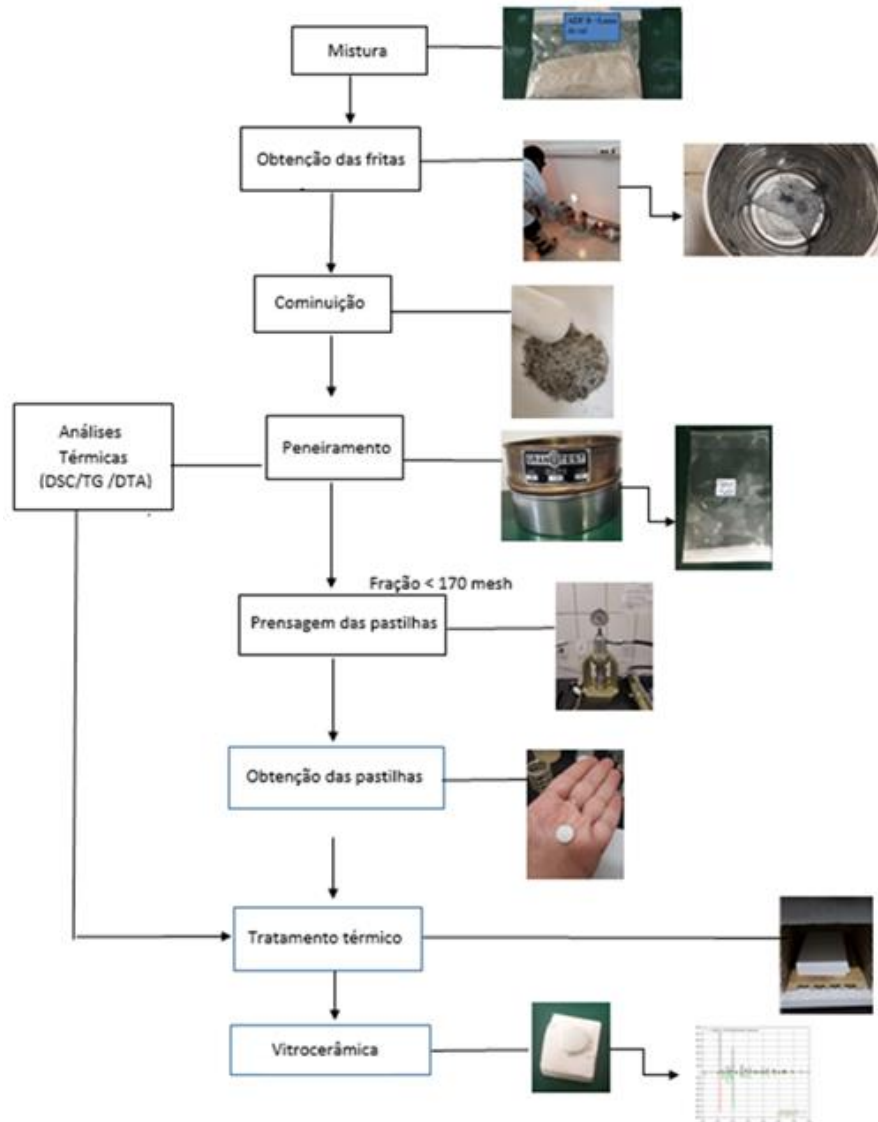


**Figura 15:** Obtenção dos três vidros (fritas) produzidos através da combinação das ADFs das empresas A, B e C e resíduos de celulose (lama de cal).

Os materiais nos quais foi utilizado grits ao invés da lama de cal seguiram os mesmos procedimentos descritos neste tópico.

#### **4.3 Preparação e caracterização do material vitrocerâmico**

Os materiais vitrocerâmicos foram obtidos a partir da cristalização (nucleação + crescimento dos grãos) de cada uma das 6 fritas. A Figura 16 apresenta o fluxograma que descreve as etapas para produção do material vitrocerâmico.



**Figura 16:** Fluxograma que descreve as etapas de produção dos materiais vitrocerâmicos.

É possível observar por meio da Figura 16 que cada uma das misturas (composições descritas anteriormente na Tabela 2) foram trituradas, com o auxílio de uma almofariz, peneiradas em peneira 170 mesh (abertura de 0,088 mm, para garantir a mesma granulometria das partículas de cada um dos vidros). Uma parte da fração menor que 170 mesh foi levada a análise térmica (TG/DSC) para determinação das temperaturas de cristalização de cada uma das 6 fritas (6 composições) produzidas e o restante foi pastilhado.

Foram produzidas 4 pastilhas de cada uma das fritas, totalizando 24 pastilhas. É

importante ressaltar que a prensagem das pastilhas foi feita com a adição de 1 gota do polímero glicerol, em cada uma delas, tendo sido homogeneizadas em almofariz de ágata. Após a determinação de cada um dos picos de cristalização, as pastilhas foram levadas a tratamento térmico, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min, e tempo de permanência de 1 hora, nas temperaturas indicadas pela análise térmica (o tratamento térmico sempre foi dado nas temperaturas acima da temperatura do pico de cristalização em cada uma das pastilhas). Também é importante ressaltar que, no caso dos vidros que apresentaram mais que 1 pico de cristalização (alguns apresentaram 2, outros 3 picos), foram levadas a tratamento térmico pastilhas distintas, ou seja, cada pastilha recebeu apenas um tratamento térmico.

#### **4.4 Técnicas de caracterização**

Os materiais precursores (ADFs, grits e lama de cal) foram submetidos às caracterizações por Análise Granulométrica, Fluorescência de Raios X (FRX), Difratomia de Raios X (DRX) e Análise Térmica (TG/DSC). Os vidros foram submetidos somente às caracterizações por DRX, FRX e TG/DSC.

As pastilhas de vitrocerâmicas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: FRX, DRX, método de Arquimedes (Absorção de Água (AA); Porosidade Aparente (PA) e Massa Específica Aparente (MEA)) e microdureza.

Cada um dos ensaios utilizados no presente estudo, para caracterização dos materiais precursores, vidros e vitrocerâmicas, serão descritos nos ítems 4.4.1 a 4.4.5.

#### 4.4.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada para os pós dos materiais precursores – ADFs, grits, dregs e lama de cal. O objetivo desta análise consiste em determinar o tamanho e a distribuição dos grãos de cada um dos materiais precursores. Para realização do ensaio são determinadas duas constantes – Módulo de Finura (MF) e a dimensão máxima característica ( $\phi$  máx). A constante MF corresponde à soma das porcentagens retidas acumuladas das peneiras da série normal, dividido por 100 (Equação 2).

$$MF = \sum \frac{\%Retida\ Acumulada}{100} \quad \text{(Equação 2)}$$

A outra grandeza é a dimensão máxima característica ( $\phi$  máx) que corresponde à abertura, em milímetros, da peneira cuja porcentagem retida acumulada seja igual ou imediatamente inferior à 5%. Para a realização dos ensaios foram utilizadas amostras de 1 kg e todas permaneceram em estufa (60 °C) durante 24 horas e, posteriormente, peneiradas (aberturas de 4, 8, 16, 30, 50, 100 e 200 mesh) em agitado (Solotest). Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Solos da Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE), Campus de Presidente Prudente – SP.



#### **4.4.2 Análises químicas**

As análises químicas foram realizadas para os pós das ADFs e dos resíduos inorgânicos (grits, dregs e lama de cal), e para os vidros e vitrocerâmicas produzidos. A composição química das amostras, ou seja, a quantificação da proporção entre os elementos presentes nas amostras, comparativamente, foi realizada pelo método semi-quantitativo de FRX. Foi utilizado o equipamento FRX, modelo EDX 7000, marca Shimatzu, onde os valores aproximados das porcentagens dos óxidos mais estáveis de cada elemento foram obtidas utilizando uma fonte de Rh para as excitações. As varreduras foram realizadas no intervalo de energia dos óxidos do Na até o U em condições normais de temperatura e pressão. Foi utilizado um porta amostra de poliéster biaxialmente-orientado de poli(tereftalato de etileno) (boPET, Mylar<sup>®</sup>) e uma área de aproximadamente 80 mm<sup>2</sup> foi analisada

As análises de FRX dos resíduos de celulose (dregs, grits e lama de cal) e das ADFs foram realizadas pelo LAMIR (Curitiba) (Malvern Instruments PANalytical, Axios Max, com as mesmas condições descritas anteriormente) e as análises de FRX dos vidros foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC), na mesma localidade do LCGRS, na FCT-Unesp de Presidente Prudente – SP, uma vez que, ao longo da pesquisa, o equipamento foi adquirido pelo LaMaC/LCGRS.

#### **4.4.3 Análise mineralógica**

A análise mineralógica foi realizada para os pós das ADFs e dos resíduos inorgânicos – grits, dregs e lama de cal e para os vidros e as vitrocerâmicas. As fases cristalinas e a

composição química das amostras foram caracterizadas pela técnica DRX. A partir do padrão de difração da radiação – único para cada estrutura cristalina, é possível realizar a identificação das substâncias químicas cristalinas, comparando com as fichas cristalográficas disponíveis no banco de dados do programa de análise do equipamento. As análises foram realizadas no LaMaC/LCGRS da FCT- Unesp de Presidente Prudente – SP.

O equipamento utilizado para tais caracterizações foi o Shimadzu XRD 6000. As caracterizações foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando radiação de Cu K<sub>α1</sub> ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) e Cu K<sub>α2</sub> ( $\lambda = 1.5444 \text{ \AA}$ ), fendas de divergência e recepção de 1°, em modo de varredura contínua, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de 2°/min e faixa angular 2 $\theta$  de 10° até 80°. Os espectros de difração (ou picos de difração) foram identificados por meio das fichas cristalográficas (Powder Diffraction Files – PDF) do banco de dados JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data), disponíveis em software próprio do equipamento.

#### **4.4.4 Análises térmicas**

O comportamento térmico dos pós de ADFs, grits, lama de cal e dos vidros obtidos foi determinado por análise Termodiferencial/Termogravimétrica, usando o equipamento de Análise Térmica marca TA Instruments, modelo SDT Q6000. Foram utilizados cadinhos de alumina, com uma razão de aquecimento de 10 °C/min, temperatura de equilíbrio de 35 °C, atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL/min e temperatura máxima de 1400 °C. As posições máximas e/ou mínimas dos processos térmicos foram determinadas através do software do equipamento (Universal Analysis 2000). As análises também foram realizadas no LaMaC/LCGRS da FCT- Unesp de Presidente Prudente – SP, com exceção das amostras de

vidro que foram realizadas no Laboratório de Física da FCT-Unesp Campus Ilha Solteira, devido à problemas de ordem técnica com o equipamento do LaMaC/LCGRS. Ressalta-se que ambos os equipamentos utilizados são da mesma marca e modelo.

#### **4.4.5 Ensaios tecnológicos**

Os ensaios tecnológicos compreendem: ensaios de Arquimedes (Absorção de Água (AA); Porosidade Aparente (PA) e Massa Específica Aparente (MEA)), microdureza e Retração Linear (RL). Cada um dos ensaios citados serão especificados nos itens 4.4.5.1 a 4.4.5.3. Tais análises foram utilizadas apenas para a caracterização das pastilhas de vitrocerâmicas. Todos os ensaios foram realizados no LaMaC/LCGRS da FCT- Unesp de Presidente Prudente – SP, com exceção do ensaio de microdureza que foi feito no Laboratório de Ensaios Mecânicos da Faculdade de Engenharia da Unesp de Bauru – SP.

##### **4.4.5.1 Ensaios de Arquimedes**

###### **A) Absorção de Água (AA)**

A AA das pastilhas foi obtida através da Equação 3:

$$AA(\%) = \frac{(P_u - P_s)}{P_s} \times 100 \quad \text{(Equação 3)}$$

Sendo AA a absorção de água em porcentagem,  $P_u$  é a massa da pastilha úmida (g),  $P_s$  a massa da pastilha seca em estufa (g).

### **B) Porosidade Aparente (PA)**

A porosidade aparente das pastilhas de vitrocerâmica foi determinada através da Equação 4:

$$PA(\%) = \frac{(P_u - P_s)}{(P_u - P_i)} \times 100 \quad \text{(Equação 4)}$$

Em que PA é a porosidade aparente em porcentagem,  $P_u$  é a massa da pastilha úmida (g),  $P_s$  a massa da pastilha seca em estufa (g) e  $P_i$  a massa da pastilha imersa em água (g).

### **C) Massa Específica Aparente (MEA)**

A massa específica aparente (ou densidade aparente) foi calculada através da Equação 5:

$$MEA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \quad \text{(Equação 5)}$$

Em que:

MEA = massa específica aparente ( $\text{g/cm}^3$ )

$P_s$  = massa da pastilha seca em estufa (g);

$P_u$  = massa da pastilha úmida (g);

$P_i$  = massa da pastilha imersa em água (g).

#### **4.4.5.2 Microdureza**

O ensaio de microdureza é muito utilizado para verificar as propriedades mecânicas de um material. A determinação da dureza de um material envolve a deformação plástica através de um penetrador com formato esférico, cônico ou piramidal. No presente trabalho, os ensaios de microdureza foram realizados por meio da introdução da amostra em um cilindro de aço com cola Araldite e polida com lixa #600. Após a preparação, as amostras foram colocadas no testador de microdureza e foram feitas 10 medidas em diferentes posições para obter um valor médio.

O teste foi realizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos da Faculdade de Engenharia da Unesp de Bauru – SP, com o auxílio de um testador de microdureza Shimadzu HMV 2000 equipado com uma ponta de penetrador de diamante (base quadrada) para teste de dureza Vickers.

#### 4.4.5.3 Retração Linear (RL)

A retração linear pode ser de secagem, de queima (ocorre durante a sinterização) ou total, envolvendo as duas anteriores. É obtida através das medidas dos comprimentos dos corpos de prova após a prensagem, secagem e queima. A variação percentual das dimensões lineares dos corpos de prova, quando submetidos à queima, pode ser calculada através da Equação 6:

$$RL_Q (\%) = (C_s - C_Q) \cdot 100/C_s \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que:

$C_Q$  é o comprimento do corpo de prova após a queima;

$C_s$  é o comprimento do corpo de prova seco em estufa.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos materiais precursores

As ADFs provenientes das empresas A, B e C, denominadas, respectivamente de ADF A, ADF B e ADF C, bem como os resíduos inorgânicos de celulose foram caracterizadas através das análises de granulometria, FRX, DRX e Análise Térmica (TG/DSC), como mencionado anteriormente. Nos tópicos a seguir serão apresentados os resultados de cada uma das análises anteriormente citadas de cada um dos materiais precursores.

#### 5.1.1 Areias Descartadas de Fundição

A Figura 17 apresenta as três ADFs utilizadas ao longo do trabalho, denominadas respectivamente de ADF A, ADF B e ADF C.



**Figura 17:** Amostras de ADF das empresas A, B e C.

É possível observar, por meio da Figura 17, que as ADFs diferem em suas colorações, tal fato pode ser explicado pela diferença entre os processos produtivos adotados nas respectivas empresas e também pelo tipo de aditivos e resinas empregados na produção das peças.

## A) Análise granulométrica

As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam, respectivamente, os resultados da análise granulométrica das ADFs A, B e C.

**Tabela 4:** Análise granulométrica da ADF A.

Abertura (mesh)	Abertura (mm)	Massa Retida (g)	% Retida	% Retida Acumulada
4	4,76	94,16	9,42	9,42
8	2,38	49,14	4,91	14,33
16	1,19	13,43	1,34	15,67
30	0,59	6,25	0,62	16,29
50	0,297	249,22	24,9	41,19
100	0,149	536,66	53,7	94,89
200	0,074	25,44	2,54	97,43
fundo	-	25,70	2,57	100

**Tabela 5:** Análise granulométrica da ADF B.

Abertura (mesh)	Abertura (mm)	Massa Retida (g)	% Retida	% Retida Acumulada
4	4,76	0,66	0,06	0,06
8	2,38	1,53	0,15	0,21
16	1,19	1,37	0,14	0,35
30	0,59	2,55	0,26	0,61
50	0,297	19,61	1,96	2,57
100	0,149	900,90	90,1	92,7
200	0,074	66,64	6,66	99,3
fundo	-	6,74	0,67	100

**Tabela 6:** Análise granulométrica da ADF C.

Abertura (mesh)	Abertura (mm)	Massa Retida (g)	% Retida	% Retida Acumulada
4	4,76	0	0	0
8	2,38	0	0	0
16	1,19	1,04	0,10	0,1
30	0,59	5,90	0,60	0,7
50	0,297	633,30	63,4	64,1
100	0,149	339,90	33,9	98,0
200	0,074	19,00	1,90	99,9
fundo	-	0,86	0,1	100

As Tabelas 4 a 6, mostram que as granulometrias das ADFs variam entre si. A ADF C (0,297 mm 63,4% da ADF C < 0,59 mm) possui maior granulometria que a ADF A (0,149 mm



< 53,7% da ADF A < 0,297 mm) e ADF B (0, 149 mm < 90,1% da ADF B < 0,297) sendo esta última a mais fina das três areias.

## B) Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise química semiquantitativa total por FRX das ADFs A, B e C.

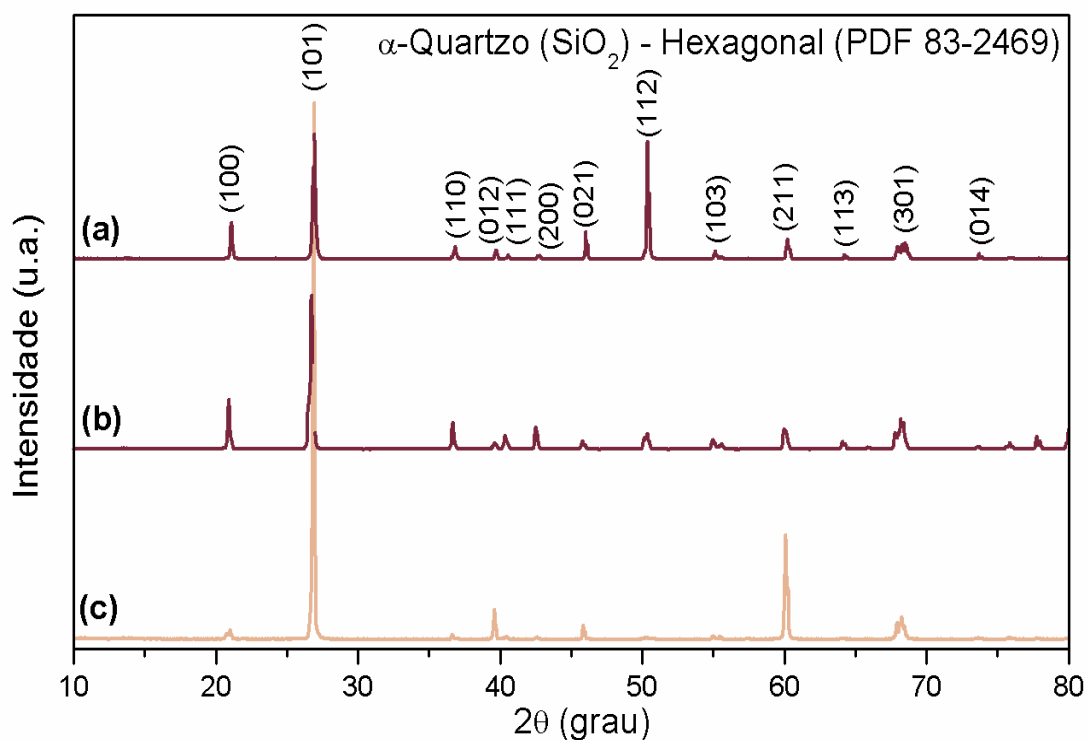
**Tabela 7:** Análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de raios X do pó prensado das amostras de ADF das empresas A, B e C.

ADF	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	ZrO <sub>2</sub> (%)	MnO (%)	P.F. (%)
A	95,4	1,0	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	2,50
B	96,9	0,2	0,3	0,1	-	<0,1	-	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	2,36
C	97,3	0,7	0,2	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	-	0,1	<0,1	1,66

Estes resultados mostram que a quantidade de SiO<sub>2</sub> apresenta-se elevada em todas as 3 amostras, atingindo valores superiores a 95%, ou seja, nota-se que as ADFs tem potencial para produção de vidro, uma vez que o dióxido de silício é formador de rede vítrea. Também é possível notar a presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (age como colorante do material vítreo) (AKERMAN, 2013). Excetuando-se o SiO<sub>2</sub>, os demais óxidos presentes nas amostras atuarão como fundentes na obtenção da massa vítrea. É interessante observar que a quantidade de óxido de ferro encontrada na amostra da ADF fornecida pela empresa B encontra-se inferior às demais empresas, fato que pode ser explicado devido as diferenças observadas no sistema produtivo da empresa B, a qual trabalha apenas com a fundição de Al.

### C) Difração de Raios X (DRX)

A Figura 18 apresenta os resultados das DRXs de cada uma das ADFs estudadas.



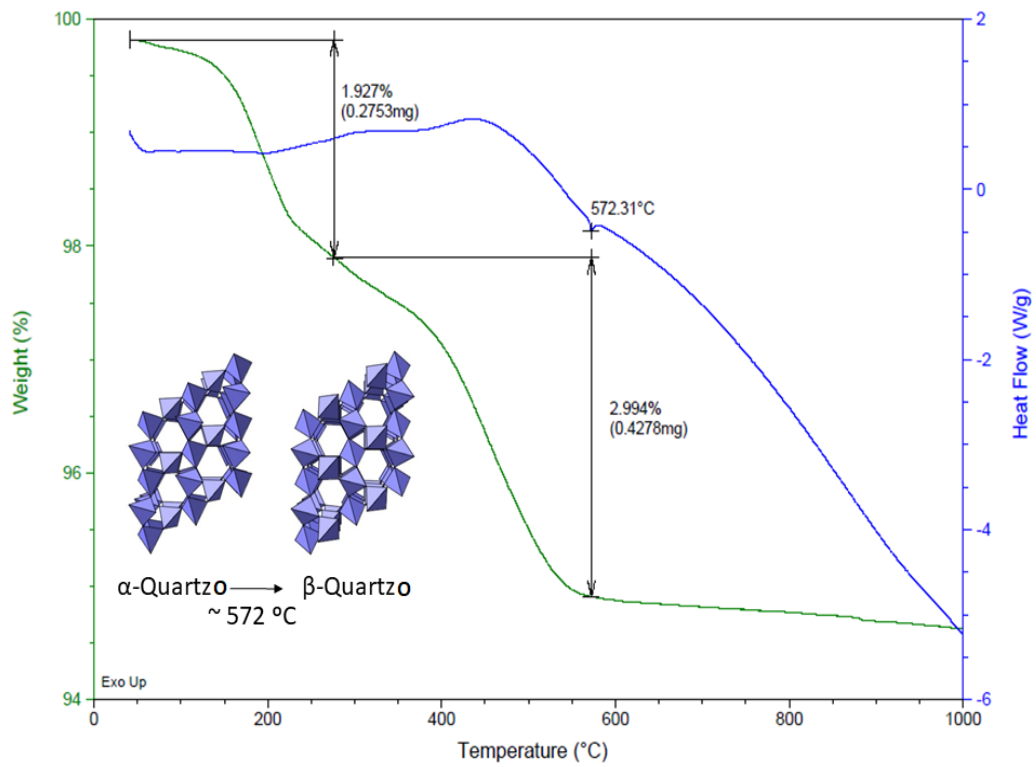
**Figura 18:** Análise mineralógica por difração de raios X das amostras de ADF das empresas (a) A, (b) B e (c) C.

Nota-se que todas as ADFs apresentaram como fase majoritária o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) em sua fase cristalina hexagonal, conforme ficha cristalográfica PDF 83-2469. Particularmente para a ADF da empresa A, é possível observar uma variação significativa da intensidade relativa entre os picos (101) e (112).

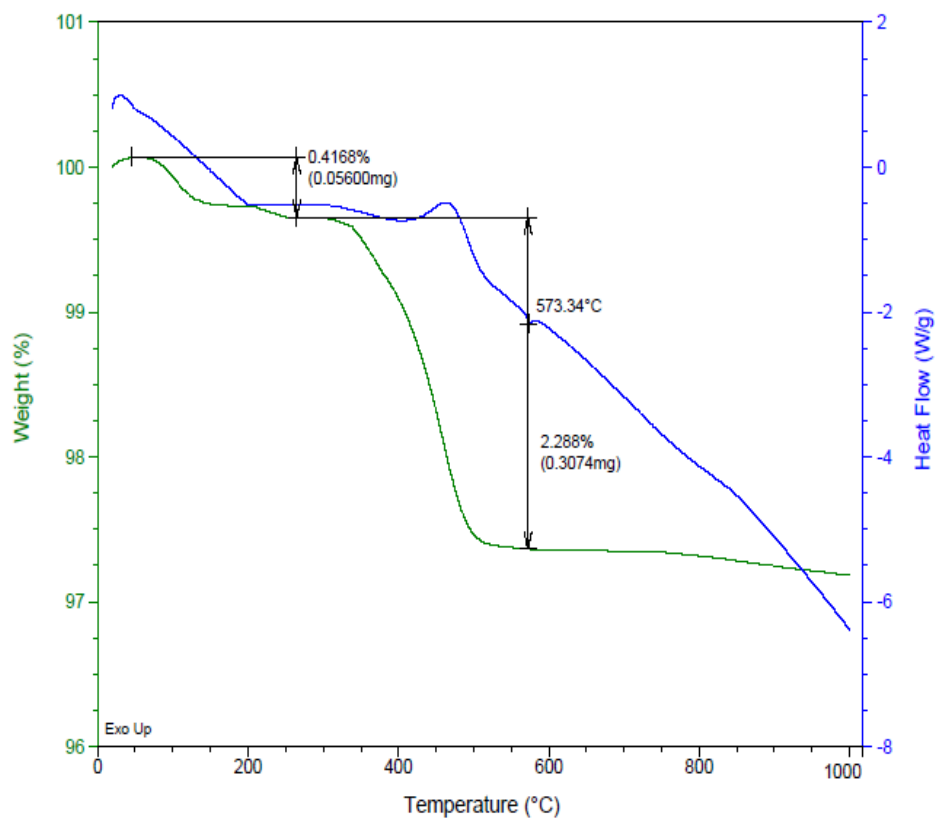
## D) Análise térmica

As Figuras 19, 20 e 21 apresentam, respectivamente os resultados das análises termogravimétricas e de calorimetria exploratória de cada uma das ADFs estudadas. De acordo com as figuras, é possível verificar que a porcentagem de perda de massa foi relativamente baixa nas ADFs A, B e C, sendo de 5,37, 3,02 e 2,02%, respectivamente. Tais porcentagens estão associadas à perda de umidade (em torno de 100 °C) e degradação das resinas fenólicas (intervalo compreendido entre 100 e 700 °C, sendo mais intensa no intervalo de 300 a 600 °C), de acordo alguns autores (SCHEUNEMANN, 2004; SCHIMDT 2016).

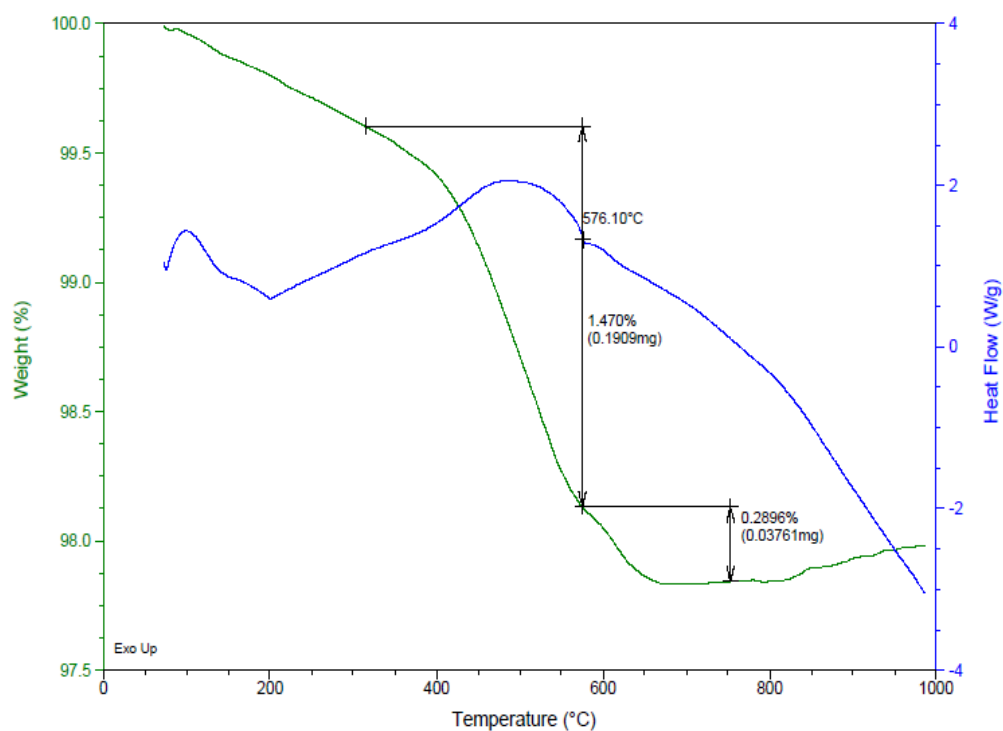
Os resultados de TG e DSC apresentados mostram reações térmicas distintas das ADFs. O uso de resinas e catalisadores diferentes, empregados por cada uma das empresas de fundição em estudo, pode ser apontado como uma possível causa para as diferenças observadas nos termogramas. O DSC das amostras mostra uma reação de mudança de fase do  $\alpha$ -quartzo presente nas ADFs para  $\beta$ -quartzo, na temperatura próxima a 572 °C.



**Figura 19:** Análise TG/DSC da amostra de ADF da empresa A.



**Figura 20:** Análise TG/DSC da amostra de ADF da empresa B.



**Figura 21:** Análise TG/DSC da amostra de ADF da empresa C.

### 5.1.2 Resíduos inorgânicos de celulose

A Figura 22 apresenta os resíduos inorgânicos de celulose – dregs, grits e lama de cal, in natura e beneficiados (triturados e/ou secos em estufa). É possível verificar que tais resíduos apresentam colorações distintas, devido às etapas de produção nas quais são gerados. Os dregs possuem coloração escura, uma vez que este resíduo é gerado na combustão incompleta do licor negro, na caldeira de recuperação. Já os resíduos de lama de cal e grits apresentam coloração mais clara em virtude da incorporação do hidróxido de cálcio presente no licor branco.



**Figura 22:** Amostras de resíduos inorgânicos de celulose. a.1) Grits in natura; a.2) Grits triturado; b.1) Dregs in natura; b.2) Dregs seco em estufa; c) Lama de cal in natura.

#### A) Análise granulométrica

As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam, respectivamente, os resultados da análise granulométrica dos resíduos inorgânicos de celulose – grits, dregs e lama de cal.

**Tabela 8 – Análise granulométrica do resíduo grits.**

Abertura (mesh)	Abertura (mm)	Massa Retida (g)	% Retida	% Retida Acumulada
4	4,76	0	0	0
8	2,38	21,0	2,1	2,1
16	1,19	253,2	25,32	27,42
30	0,59	378,6	37,86	65,28
50	0,297	119,3	11,93	77,21
100	0,149	90,7	9,07	86,28
200	0,074	88,9	8,89	95,17
fundo	-	48,3	4,83	100

**Tabela 9 – Análise granulométrica do resíduo dregs.**

Abertura (mesh)	Abertura (mm)	Massa Retida (g)	% Retida	% Retida Acumulada
4	4,76	12,9	1,29	1,29
8	2,38	114,5	11,45	12,74
16	1,19	249,5	24,95	37,69
30	0,59	228,2	22,82	60,51
50	0,297	133,5	13,35	73,86
100	0,149	88,4	8,84	82,7
200	0,074	80,2	8,02	90,72
fundo	-	92,8	9,28	100

**Tabela 10** – Análise granulométrica do resíduo lama de cal.

Abertura (mesh)	Abertura (mm)	Massa Retida (g)	% Retida	% Retida Acumulada
4	4,76	0,6	0,06	0,06
8	2,38	6,6	0,66	0,72
16	1,19	6,4	0,64	1,36
30	0,59	5,3	0,53	1,89
50	0,297	9,8	0,98	2,87
100	0,149	108,7	10,87	13,74
200	0,074	460,6	46,06	59,8
fundo	-	402,0	40,2	100

A partir das Tabelas 8, 9 e 10, é possível verificar que o resíduo de lama de cal possui menor granulometria (mais fino) que os demais. Já os resíduos de grits possuem granulometria intermediária enquanto que os dregs apresentaram-se como um material de maior granulometria dentre os três.

## **B) Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)**

Os resultados da FRX de cada um dos resíduos são apresentados na Tabela 11. É possível observar a semelhança de constituição química entre os resíduos grits e lama de cal, ambos apresentam alta concentração de CaO (igual ou superior a 55%). É interessante ressaltar que o CaO atua como modificador de rede vítrea, por ser um cátion bivalente e entrar na rede formando ligações iônicas com os oxigênios não ligantes (COSTA, 2008). Em relação a porcentagem (em massa) dos componentes minoritários ( $P_2O_5$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$  e  $SrO$ ) presente em tais resíduos nota-se também similaridade. A perda ao fogo também apresentam valores muito próximos, ficando acima de 40% em ambos. Devido a semelhança dos resultados de FRX, foi possível estabelecer uma única formulação (obtendo-se seis combinações distintas).

Já o resíduo dregs, apresenta constituição química distinta dos demais, sobretudo na porcentagem do CaO, que é aproximadamente 50% inferior à porcentagem encontrada no grits

e lama de cal. Devido à baixa concentração de CaO e às diferenças significativas na constituição química em relação aos demais, optou-se por não se utilizar o dregs no presente estudo.

**Tabela 11:** Análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de raios X do pó prensado das amostras de grits, dregs e lama de cal.

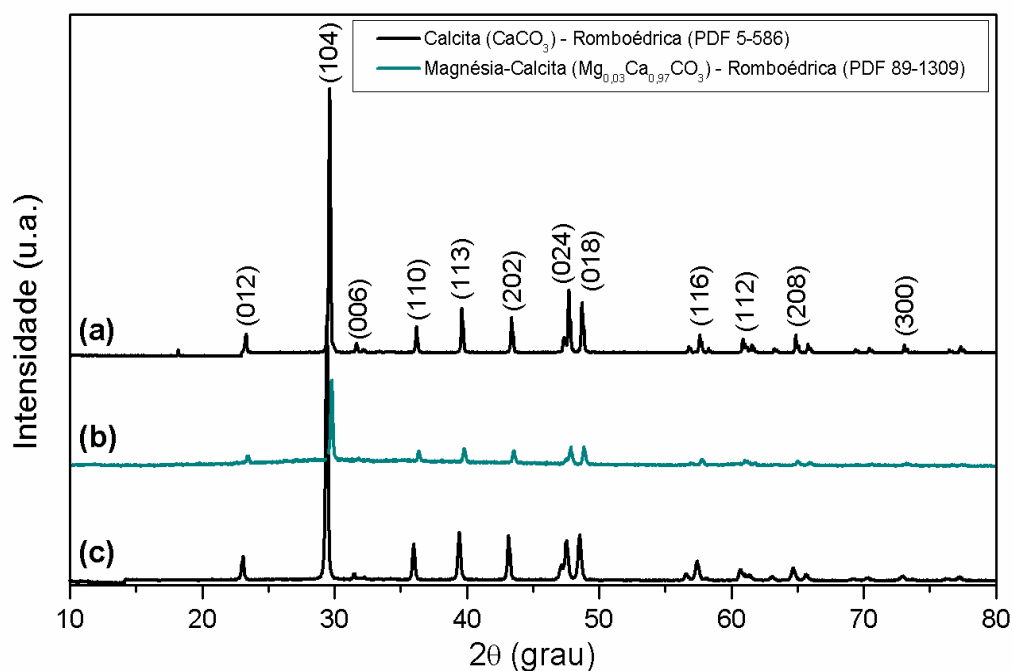
Resíduo de Celulose	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	SrO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Grits	55,8	0,9	0,7	0,6	0,6	0,3	0,3	0,2	0,1
Dregs	28,3	7,5	1,9	0,1	9,0	9,1	0,3	5,2	2,1
Lama de Cal	55,0	0,2	0,1	0,5	0,5	0,3	0,3	0,1	0,1

Resíduo de Celulose	K <sub>2</sub> O (%)	MnO (%)	BaO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	ZnO (%)	CuO (%)	Cl (%)	P.F. (%)
Grits	<0,1	-	-	-	-	-	-	40,38
Dregs	0,5	3,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	32,23
Lama de Cal	<0,1	-	-	-	-	-	-	43,06

### C) Difração de Raios X (DRX)

A Figura 23 apresenta os resultados dos difratogramas de cada um dos resíduos inorgânicos de celulose – grits (a), dregs (b) e lama de cal (c). É possível observar que os resíduos de celulose (a) e (c) apresentam picos referentes à fase cristalina do carbonato de cálcio, a calcita, em sua fase romboédrica (PDF 5-586). Enquanto o resíduo (b) apresenta picos característicos da fase magnésia-calcita, em sua fase romboédrica (PDF 89-1309), confirmando, assim, os dados obtidos por FRX no qual o CaO apresenta-se em quantidade majoritária nos três resíduos, porém no resíduo de dregs (Figura 23 b) há também uma quantidade significativa de magnésio, contribuindo para a fase encontrada. É importante mencionar que, tanto para a ficha PDF 5-586 quanto para a PDF 89-1309, os planos cristalinos e suas respectivas identificações são as mesmas, o que difere uma fase da outra é a randômica substituição de átomos de Ca por átomos de Mg dentro da célula unitária romboédrica.

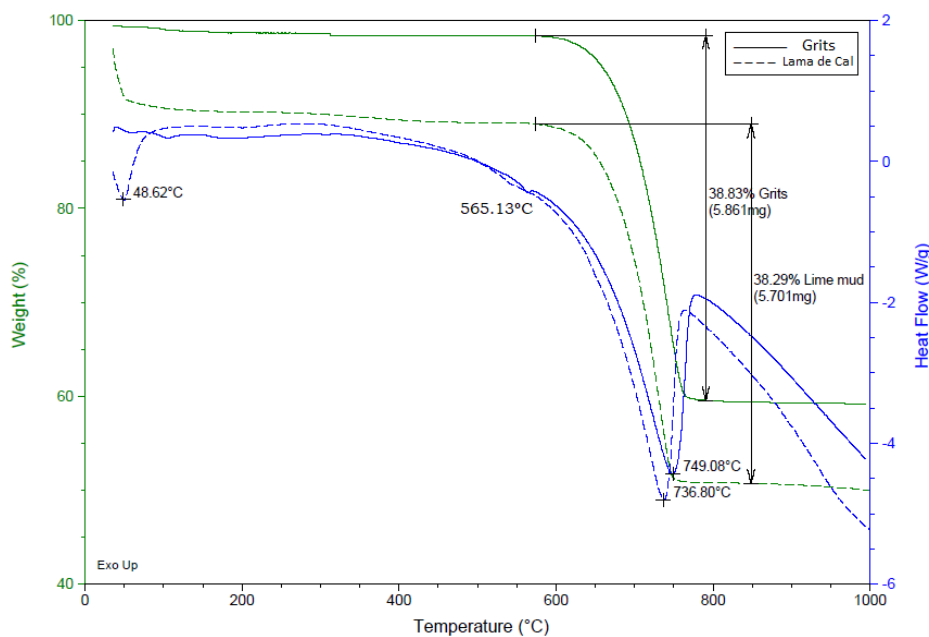




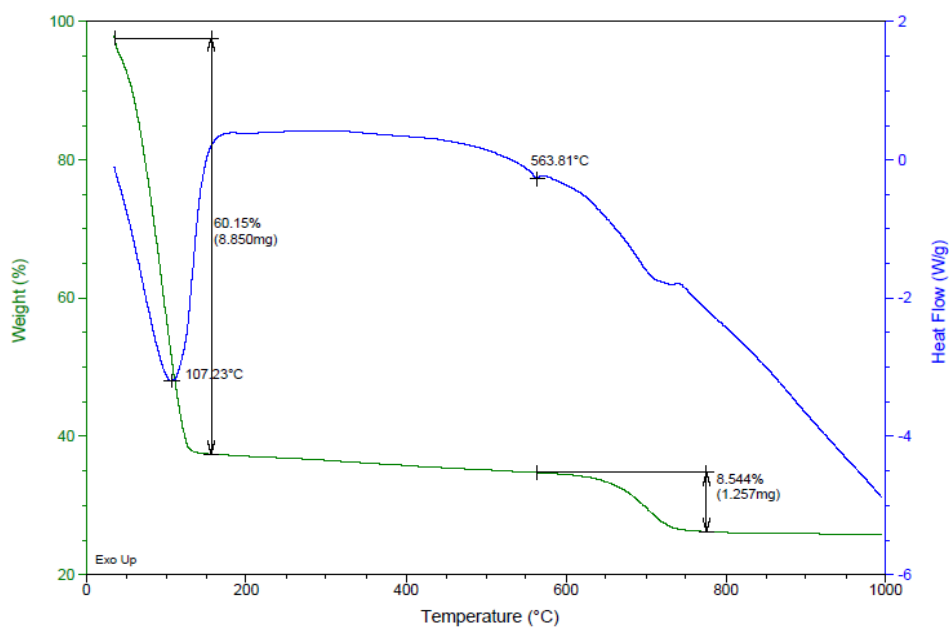
**Figura 23:** Análise mineralógica de difração de raios X da amostra de grits (a), dregs (b) e lama de cal (c) (em pó).

#### D) Análise Térmica

A Figura 24 apresenta, respectivamente, os resultados das análises térmicas TG e DSC para os resíduos de grits e lama de cal. Os maiores valores de perda de massa de ambos resíduos (próximos de 38%), relacionados à transformação de CaCO<sub>3</sub> em CaO (iniciadas em torno de 565 °C), com a liberação de CO<sub>2</sub>, foram registrados na temperatura próxima à 750 °C, corroborando com Arenales (ARENALES, 2013) e Teixeira et al. (TEIXEIRA, 2014). A similaridade das curvas de análise térmica corroboram com os resultados de FRX (Tabela 11) e DRX (Figura 23a e 23 c).



**Figura 24:** Análise TG/DSC das amostras de grits e lama de cal.



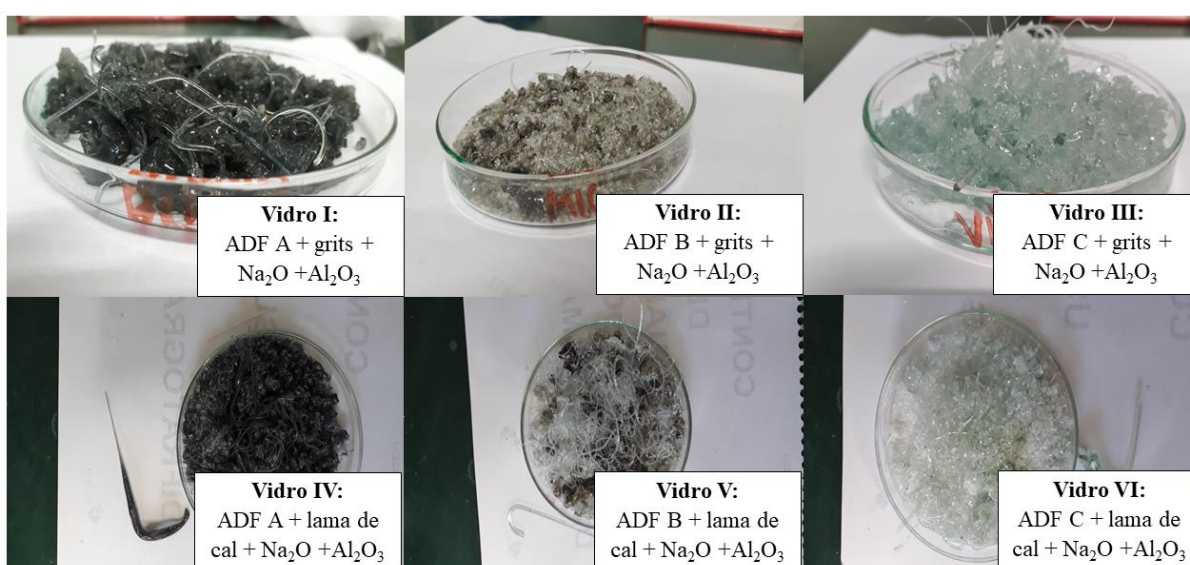
**Figura 25:** Análise TG/DSC da amostra de dregs.

A Figura 25 mostra as curvas de TG/DSC do dregs, o qual apresenta um comportamento distinto dos dois anteriores, apresentando uma maior perda de massa, no intervalo de em torno de 100 °C, relacionado à perda de umidade. Há também menor perda de CO<sub>2</sub> (pico 750 °C) devido à menor concentração de CaCO<sub>3</sub> no mesmo, conforme resultados da FRX (Tabela 11).

## 5.2 Obtenção e caracterização dos materiais vítreos (fritas)

Conforme dito anteriormente, foram produzidos 6 vidros (seis composições distintas).

A Figura 26 apresenta cada uma das fritas produzidas.



**Figura 26:** Vidros (fritas) produzidos através da mistura de ADFs e resíduos inorgânicos de celulose – grits e lama de cal.

As fritas obtidas apresentam colorações distintas, devido aos óxidos colorificantes presentes nas ADFs e resíduos de celulose, conforme já mencionado na FRX dos materiais precursores. Os vidros foram caracterizados por FRX, DRX e DSC, conforme será apresentado na sequência.

### 5.2.1 FRX das amostras de vidros (fritas)

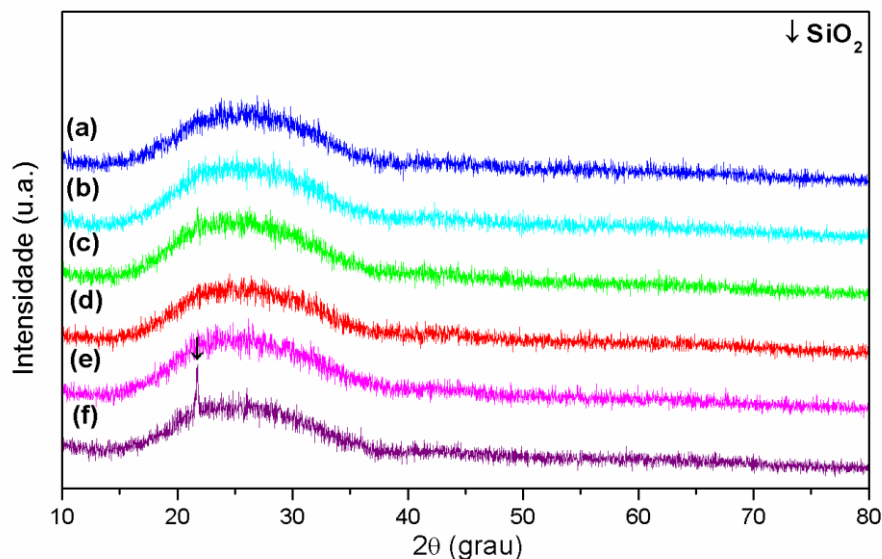
A Tabela 12 mostra os resultados de FRX de cada um dos vidros produzidos. Estes resultados mostram que todas as amostras de vidro apresentaram-se bem semelhantes no que tange a quantidade (em %) de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{CaO}$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , corroborando com o cálculo estequiométrico utilizado na formulação das composições. Em relação ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , é interessante observar que os vidros produzidos com ADF B (vidro II e V), apresentaram cerca de um terço da quantidade encontrada nos demais vidro. Tal fato pode estar relacionado ao sistema produtivo adotado na empresa B. Nota-se também um aumento significativo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pois o mesmo foi inserido na formulação para obter a fase wollastonita na vitrocerâmica.

**Tabela 12:** Análise química semiquantitativa total por espectrofotometria de fluorescência de raios X das amostras de pó dos vidros (fritas) produzidos.

Resíduo	ADF	Amostra	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Celulose			(%)	(%)	(%)	(%)
Grits	A	Vidro I	71,53	23,39	3,48	0,99
	B	Vidro II	74,37	22,69	2,49	0,22
	C	Vidro III	72,65	21,47	4,86	0,70
Lama de Cal	A	Vidro IV	73,96	21,47	3,56	0,71
	B	Vidro V	75,38	21,26	2,89	0,20
	C	Vidro VI	73,48	22,22	3,32	0,70

### 5.2.2 DRX das amostras de vidros (fritas)

A Figura 27 apresenta os DRXs dos vidros I, II, III, IV, V e VI, representados respectivamente por (a), (b), (c), (d) e, (f). É possível observar que todas as amostras apresentam um halo, em torno de  $30^\circ$  ( $2\theta$ ), característico de material vítreo (amorfo), ou seja, sem ordenação atômica a longa distância



**Figura 27:** Análise mineralógica de difração de raios X das amostras de vidro (a) I, (b) II, (c) III, (d) IV, (e) V e (f) VI.

Na Figura 27 (f), é possível observar a presença de um pico por volta de  $22^\circ$ , indicando a presença de fase cristalina, provavelmente o óxido de silício (como é apresentada adiante no difratograma de raio X desta amostra).

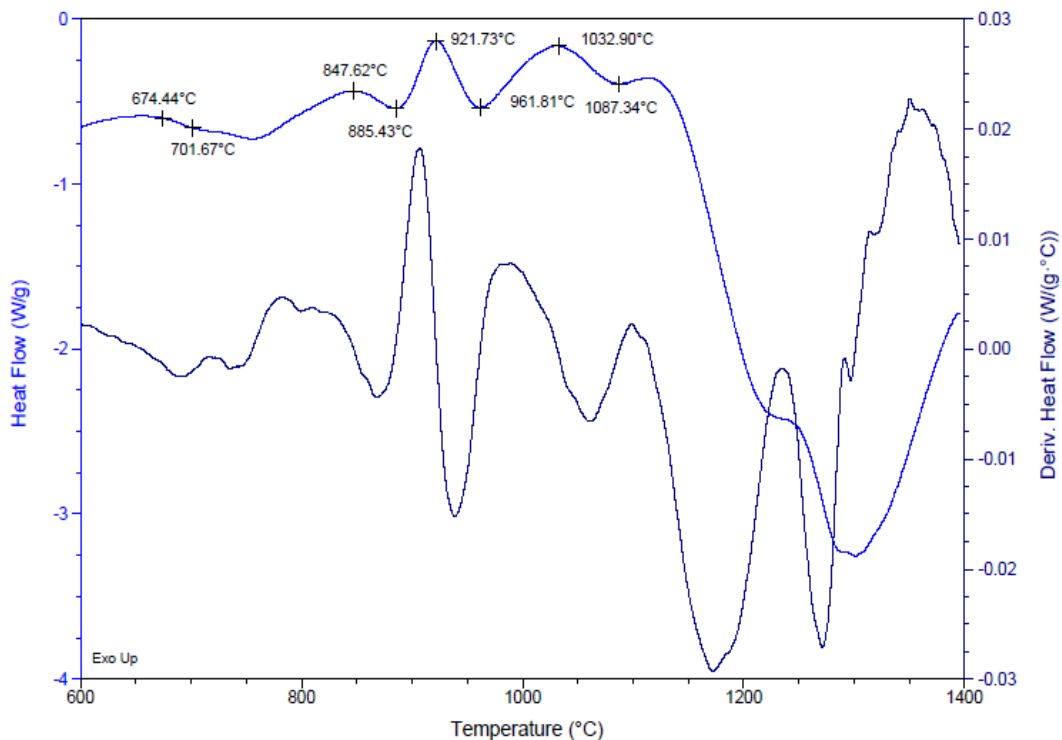
### 5.2.3 DSC das amostras de vidros (fritas)

As Figuras 28, 29, 30, 31, 32 e 33 apresentam o comportamento térmico de cada uma das amostras de vidro, entretanto, foram delimitados nos gráficos apenas os eventos térmicos relevantes para esta pesquisa ( $T_g$  e picos de cristalização).

De maneira geral, foram observadas nas Figuras 28 a 33 que todos os vidros apresentaram de 1 a 3 picos de cristalização. Os primeiros picos de cada um dos materiais vítreos aparecem na faixa de temperatura compreendida de  $850$  a  $960^\circ\text{C}$ , enquanto os segundos e terceiros picos, quando existentes, surgem no intervalo próximo à  $920$  e  $1150^\circ\text{C}$ . Deng et al. (DENG, 2020), encontrou pico de wollastonita em temperaturas dentro do intervalo de  $901$  a

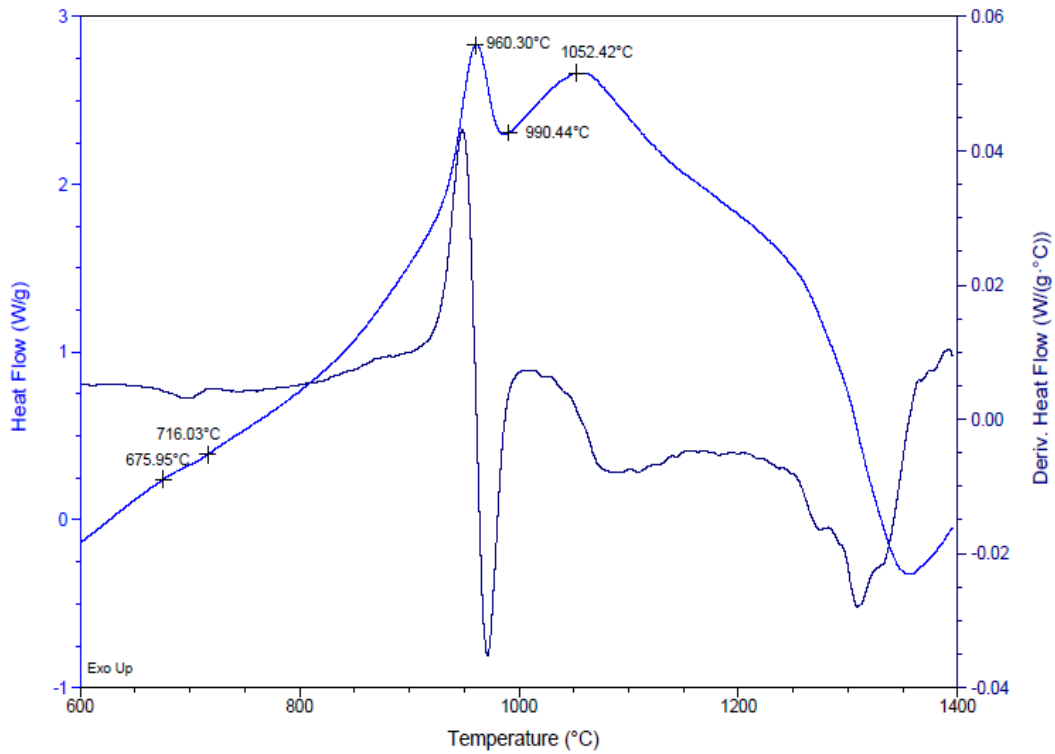
913 °C. Gupta (GUPTA, 1994) e Pagliari et al. (PAGLIARI, 2013), encontraram picos de cristobalita em temperaturas inferiores à 1000 °C, em vidros silicatos e na presença de impurezas. Zhang (ZHANG, 2012) encontrou wallostonita e cristobalita em temperaturas no intervalo de 850 a 1000 °C em vidros sinterizados com resíduos de vidro soda-cal.

Os picos observados variaram de largura. De posse dos respectivos difratogramas (Figuras 35, 37, 39, 41, 43 e 45) foi possível concluir que a diferença entre os picos largos e estreitos não se deve à quantidade de fases formadas, mas sim às intensidades delas, haja vista que em todos os difratogramas foram observadas três fases principais: cristobalita, pseudowollastonita e  $\beta$ -wollastonita.



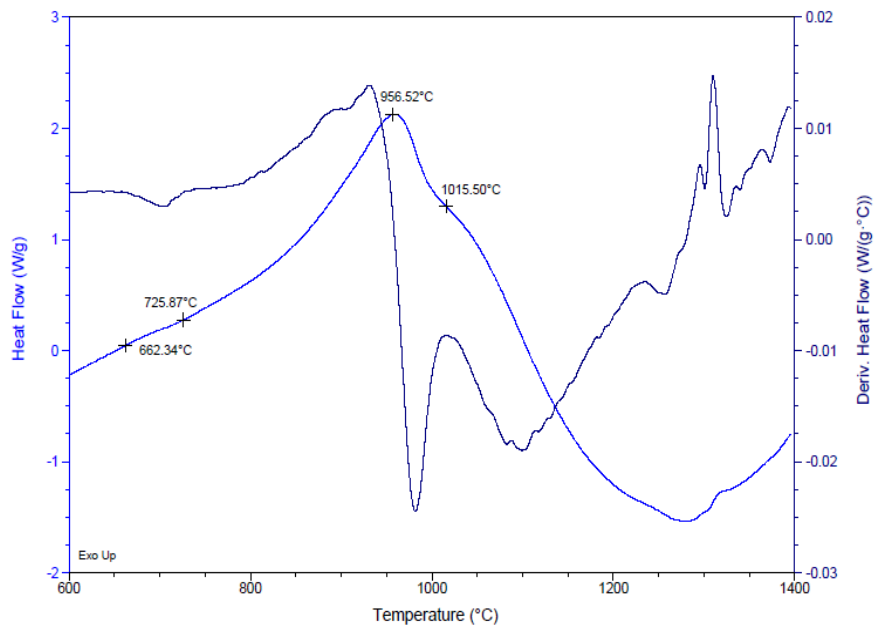
**Figura 28:** Análise térmica da amostra de vidro I.

A Figura 29 apresenta o comportamento térmico da amostra de vidro II. Nota-se que a Tg encontra-se no intervalo aproximado de 675 a 716 °C. Foram observados 2 picos de cristalização, respectivamente, em 960 e 1052°C, sendo o primeiro mais estreito.



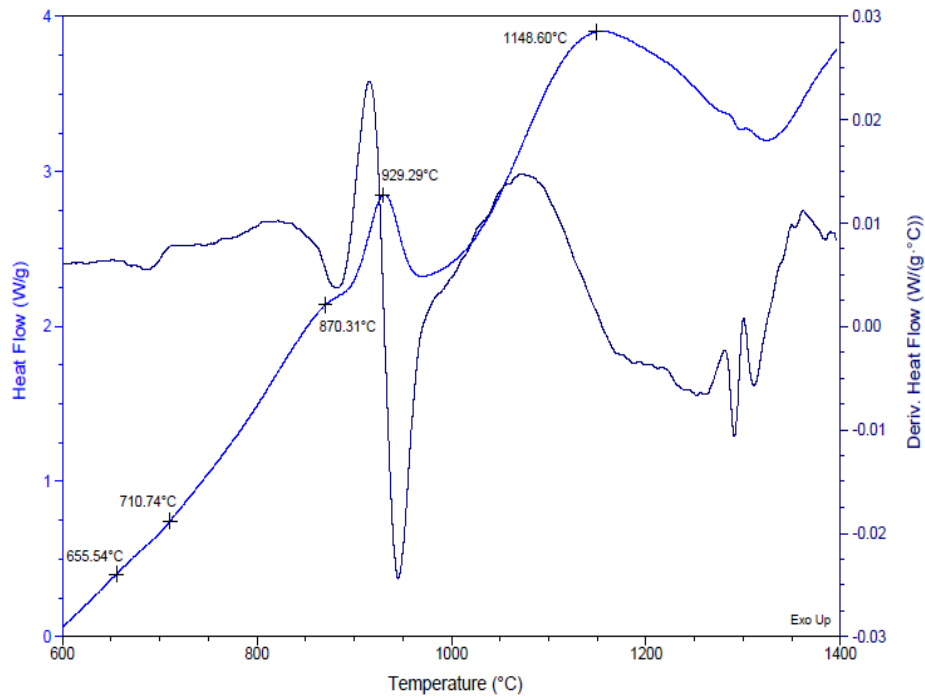
**Figura 29:** Análise térmica da amostra de vidro II.

A Figura 40 apresenta o comportamento térmico da amostra de vidro III. Nota-se que a Tg encontra-se no intervalo aproximado de 662 a 725 °C. Foi observado apenas 1 pico largo de cristalização, na temperatura de 956 °C. Tal pico indica que ocorre a cristalização de mais de uma fase, em temperaturas muito próximas, como indicado na curva da derivada da DSC.



**Figura 30:** Análise térmica da amostra de vidro III.

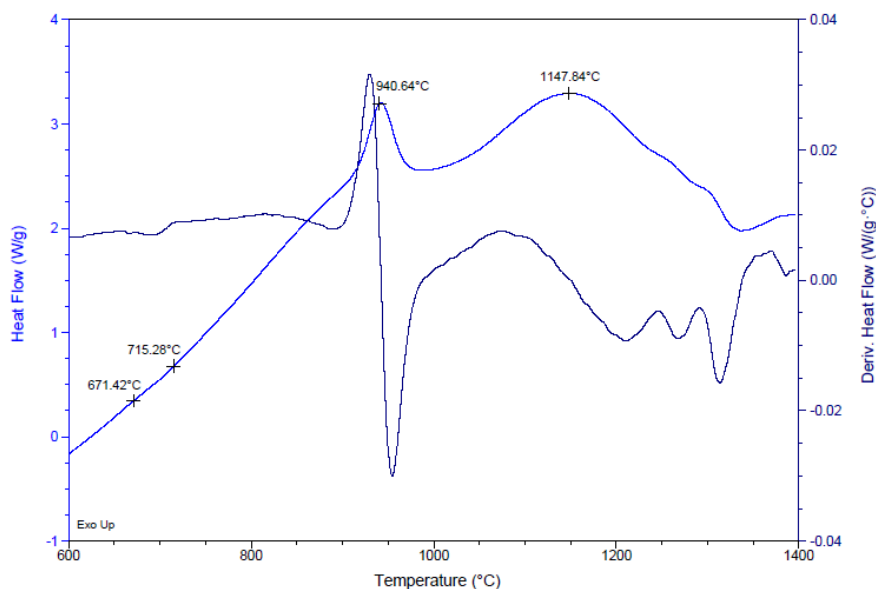
A Figura 31 apresenta o comportamento térmico da amostra de vidro IV. Nota-se que a Tg encontra-se no intervalo aproximado de 655 a 710 °C. Foram observados 3 picos de cristalização, nas respectivas temperaturas, 870, 929 e 1148 °C.



**Figura 31:** Análise térmica da amostra de vidro IV.

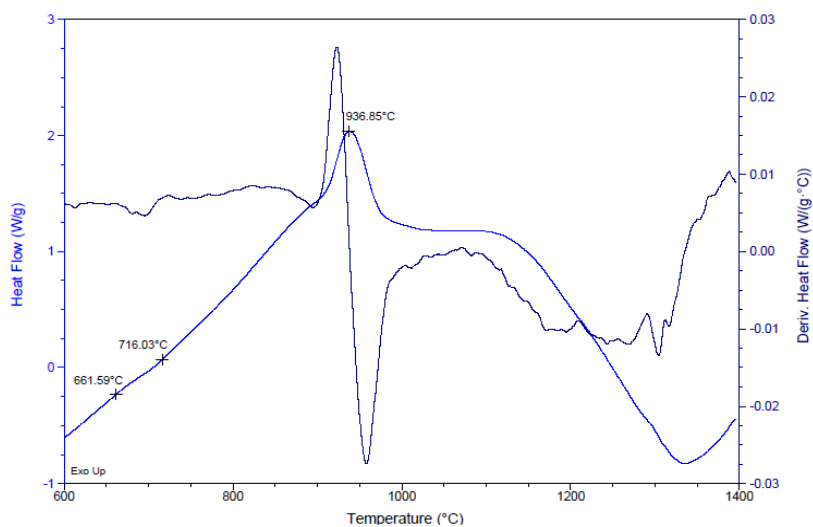


A Figura 32 apresenta o comportamento térmico da amostra de vidro V. Nota-se que a Tg encontra-se no intervalo aproximado de 671 a 715 °C. Foram observados 2 picos de cristalização, nas respectivas temperaturas, 940 e 1147 °C.



**Figura 32:** Análise térmica da amostra de vidro V.

A Figura 33 apresenta o comportamento térmico da amostra de vidro VI. Nota-se que a Tg encontra-se no intervalo aproximado de 661 a 716 °C. Foi observado apenas 1 pico de cristalização, na temperatura de 936 °C.



**Figura 33:** Análise térmica da amostra de vidro VI.

A Tabela 13 apresenta os intervalos de transição vítrea e as temperaturas de cada um dos picos de cristalização encontradas para as amostras de vidro produzidas.

**Tabela 13:** Intervalos de transição vítrea e temperaturas de cada um dos picos de cristalização encontradas para as amostras de vidro produzidas.

Amostra de vidro	Intervalo de Transição Vítrea (°C)	Temperatura Pico 1 (°C)	Temperatura Pico 2 (°C)	Temperatura Pico 3 (°C)
<b>Vidro I</b>	674,43 – 701,34	847,54	921,76	1032,22
<b>Vidro II</b>	675,52 – 716,95	960,49	1052,13	-
<b>Vidro III</b>	662,97 – 725,73	956,72	-	-
<b>Vidro IV</b>	655,44 – 710,67	870,10	929,10	1148,79
<b>Vidro V</b>	671,15 – 715,69	940,40	1147,53	-
<b>Vidro VI</b>	661,71 – 716,95	936,63	-	-

Pode-se observar através da Tabela 13 que os picos de cristalização para os vidros I e IV apresentam temperaturas inferiores aos demais vidros. Uma possível explicação para tal fato reside na maior porcentagem de impurezas, as quais podem atuar como agentes fundentes, encontradas na ADF A em relação às demais, contribuindo assim, para a redução da temperatura de cristalização, conforme verificado por Nour et al. (NOUR, 2008).

### 5.3 Obtenção e caracterização das vitrocerâmicas

Como já dito no capítulo anterior (item 4.3), as pastilhas de cada uma das amostras de vidro foram levadas a tratamento térmico, por uma hora, nas temperaturas subsequentes aos termos de cada um dos picos de cristalização (apresentados nas respectivas análises térmicas dos vidros – Figuras 28 a 33). A seguir, serão apresentados os resultados dos ensaios estruturais e tecnológicos de cada uma das vitrocerâmicas obtidas, bem como seus respectivos ensaios de caracterização – DRX, Arquimedes (AA, PA e MEA), microdureza e retração linear.

### 5.3.1 DRX das amostras vitrocerâmicas

Os difratogramas das vitrocerâmicas I a VI são apresentadas nas Figuras 35, 37, 39, 41, 43 e 45. Em todos os difratogramas foram observadas as fases de óxido de silício (cristobalita tetragonal – PDF 82-512) e silicato de cálcio (pseudowollastonita monoclinica – PDF 89-6485 e  $\beta$ -wollastonita triclinica – PDF 3-626), as quais cristalizam com maiores ou menores porções em todos os materiais vitrocerâmicos produzidos neste trabalho. De acordo com Almasri et al. (ALMASRI, 2017), a  $\beta$ -wollastonita triclinica tem picos de difração em  $2\theta = 29,99^\circ$ ,  $36,26^\circ$  e  $49,78^\circ$  correspondente, respectivamente, aos planos (320), (122), (040). Sam et al. (SAM, 2009) identificou pico de difração em  $2\theta = 22^\circ$ , relativo à fase cristobalita.

Ressalta-se que a formação da fase cristobalita está associada ao excesso de silício nas formulações. Já a obtenção da fase wollastonita em baixa temperatura pode ser explicada devido à presença das impurezas, como encontrado por Nour et al. (NOUR, 2008), Kotsis et al. (KOTSIS, 1989), Ismail (ISMAIL, 2016) e Palakurthy et al. (PALAKURTHY, 2019). Teixeira et al. (TEIXEIRA, 2014), aponta que a wollastonita possui grande valor comercial, uma vez que é amplamente empregada, sobretudo nas indústrias da construção civil (como revestimentos internos e externos de paredes), utensílios domésticos (panelas, cook tops, entre outros) e também devido a sua vantagem em relação às pedras naturais no que tange à produção em larga escala e também à facilidade de serem moldadas (podem ser curvadas).

#### 5.3.1.1 Vitrocerâmica I

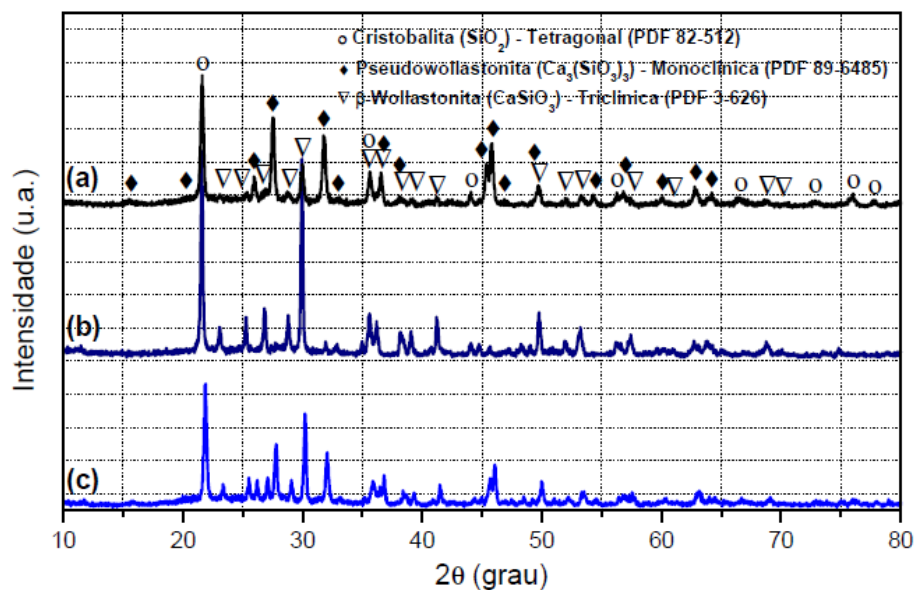
De acordo com os resultados de DSC, para o vidro I foram identificados três picos distintos de cristalização. Diante disto, foram colocadas, separadamente, cada uma das três

pastilhas do vidro I a tratamento térmico, por uma hora cada, nas temperaturas de 885, 961 e 1090 °C, respectivamente. A Figura 34 apresenta (da esquerda para direita) as pastilhas do vidro I (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica I: após tratamento térmico, à temperatura de 885 °C, após tratamento térmico a temperatura de 961 °C e após tratamento térmico a temperatura de 1090 °C.



**Figura 34:** Pastilhas, da esquerda para direita, do vidro I (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica I: após tratamento térmico a temperatura de 885 °C, após tratamento térmico a temperatura de 961 °C e após tratamento térmico a temperatura de 1090 °C.

Houve uma variação na coloração das pastilhas, ou seja, com o aumento da temperatura do tratamento térmico a pastilha adquire uma cor mais clara. A Figura 35 apresenta os resultados de DRX para cada uma das pastilhas submetidas aos tratamentos térmicos descritos anteriormente.



**Figura 35:** Análise mineralógica de difração de raios X das amostras de vitrocerâmica I (pastilhas) submetidas ao tratamento térmico (por uma hora) às temperaturas de 885 °C (a), 961 °C (b) e 1090 °C (c).

A Figura 35 mostra que a vitrocerâmica II tem como fases principais cristobalita, pseudowollastonita monoclíca,  $\beta$ -wollastonita.

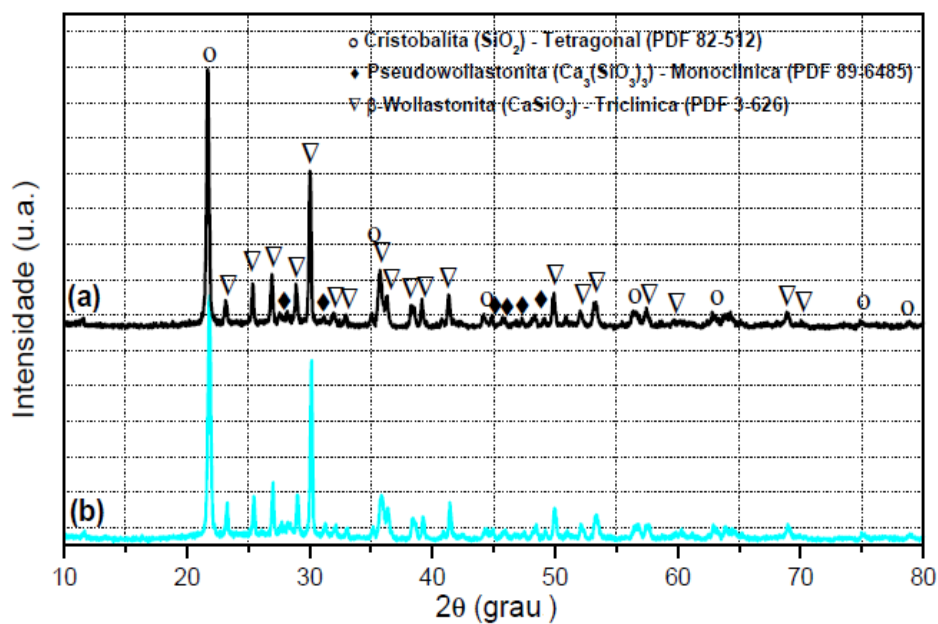
### 5.3.1.2 Vitrocerâmica II

De acordo com os resultados de DSC, foram identificados dois picos distintos de cristalização. Diante disto, foram colocadas, separadamente, cada uma das duas pastilhas do vidro II a tratamento térmico, por uma hora cada, nas temperaturas de 1000 e 1090 °C, respectivamente. A Figura 36 apresenta (da esquerda para direita), as pastilhas do vidro II (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica II: após tratamento térmico a temperatura de 1000 °C e após tratamento térmico a temperatura de 1090 °C.



**Figura 36:** Pastilhas, da esquerda para direita, do vidro II (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica II: após tratamento térmico a temperatura de 1000 °C e após tratamento térmico a temperatura de 1090 °C.

Assim como as pastilhas da vitrocerâmica I também nota-se um clareamento em função do aumento da temperatura. A Figura 37 apresenta os resultados de DRX para cada uma das pastilhas submetidas aos tratamentos térmicos descritos anteriormente.



**Figura 37:** Análise mineralógica de difração de raios X das amostras de vitrocerâmica II (pastilhas) submetidas ao tratamento térmico (por uma hora) as temperaturas de 1000 °C (a) e 1090 °C (b).

A Figura 37 ainda mostra que a vitrocerâmica II tem como fases principais cristobalita, pseudowollastonita monoclíca,  $\beta$ -wollastonita.

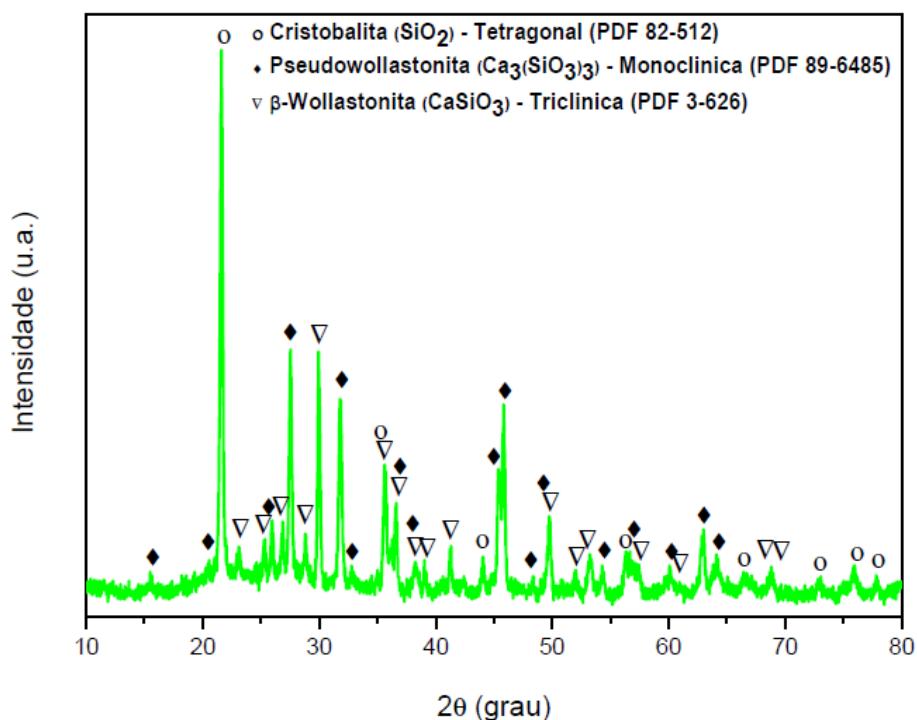
### 5.3.1.3 Vitrocerâmica III

De acordo com os resultados de TG/DSC, foi identificado apenas um pico de cristalização largo. Diante disto, a pastilha do vidro III foi levada a tratamento térmico, por uma hora, a temperatura de 1000 °C. A Figura 38 apresenta a pastilha de vitrocerâmica III após o tratamento térmico.



**Figura 38:** Pastilhas, da esquerda para direita, do vidro III (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica III (após tratamento térmico a temperatura de 1000 °C).

É possível observar que não houve significativa alteração de cor na pastilha após ter sido submetida ao tratamento térmico. Nota-se também, visualmente, uma ligeira diminuição no diâmetro da mesma. A retração das pastilhas será discutida. A Figura 39 apresenta o resultado de DRX para a pastilha de vitrocerâmica III submetida a tratamento térmico, por uma hora, a temperatura de 1000 °C.



**Figura 39:** Análise mineralógica de difração de raios X da amostra de vitrocerâmica III (pastilha) submetida ao tratamento térmico (por uma hora) a temperatura de 1000 °C.

Observa-se através da Figura 39 que a vitrocerâmica III apresentou como fases principais cristobalita, pseudowollastonita monoclíca, β-wollastonita.

#### 5.3.1.4 Vitrocerâmica IV

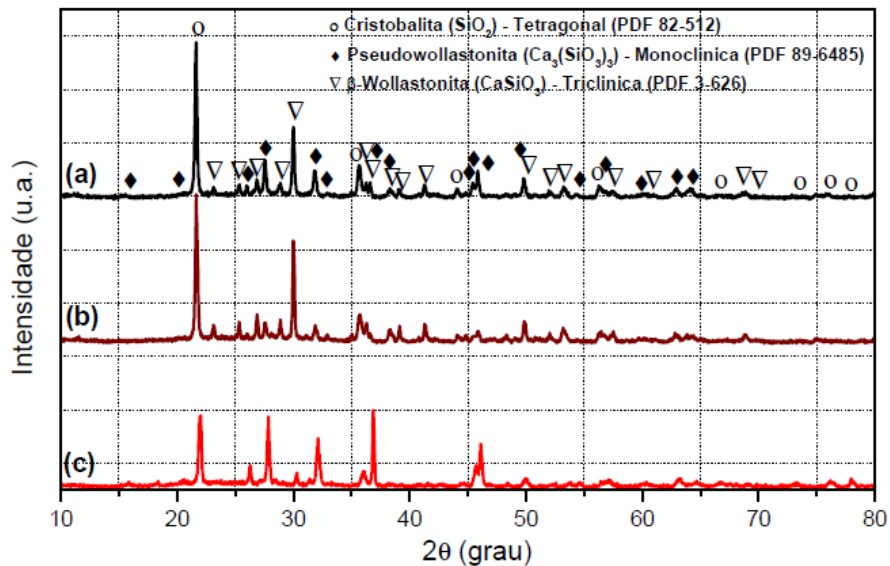
De acordo com os resultados de DSC, foram identificados três picos de cristalização. Diante disto, as pastilhas do vidro IV foram levadas a tratamento térmico, por uma hora, às

respectivas temperaturas, 892, 1007 e 1180 °C. A Figura 40 apresenta as pastilhas de vitrocerâmica IV após os tratamentos térmicos.



**Figura 40:** Pastilhas, da esquerda para direita, do vidro IV (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica IV: após tratamento térmico a temperatura de 892 °C, após tratamento térmico a temperatura de 1007 °C e após tratamento térmico a temperatura de 1180 °C.

É possível observar que houve significativa alteração de cor nas pastilhas após terem sido submetidas ao tratamento térmico. Quanto maior a temperatura, mais clara a coloração adquirida pela pastilha. Nota-se também, uma ligeira diminuição nos diâmetros das mesmas em comparação com a pastilha de vidro. Os difratogramas de cada uma das pastilhas de vitrocerâmica IV são apresentados na Figura 41.



**Figura 41:** Análise mineralógica de difração de raios X das amostras de vitrocerâmica IV (pastilhas) submetidas ao tratamento térmico (por uma hora) às temperaturas de 892 °C (a), 1007 °C (b) e 1180 °C (c).

A Figura 41 mostra que a vitrocerâmica IV apresentou como fases principais cristobalita, pseudowollastonita monoclíca, β-wollastonita.



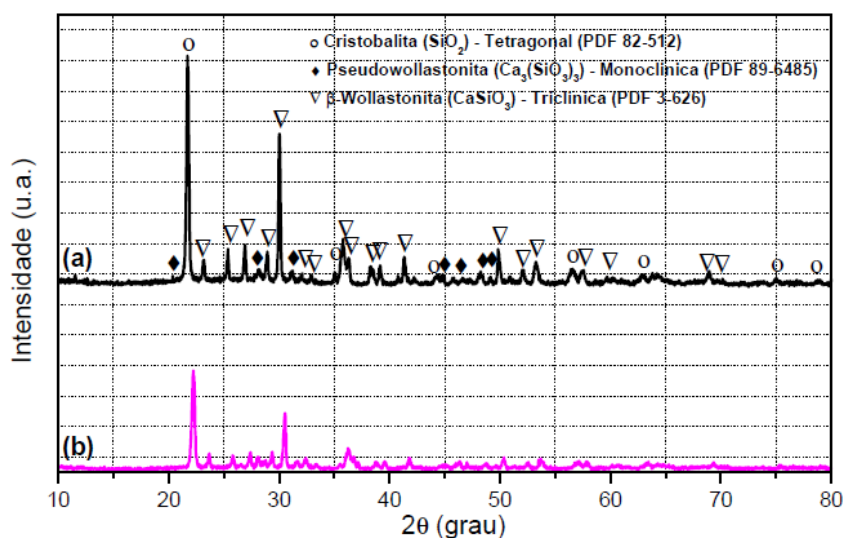
### 5.3.1.5 Vitrocerâmica V

As pastilhas do vidro V foram levadas a tratamento térmico, por uma hora, às respectivas temperaturas, 1050 e 1190 °C. A Figura 42 apresenta as pastilhas de vitrocerâmica V após os tratamentos térmicos.



**Figura 42:** Pastilhas, da esquerda para direita, do vidro V (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica V: após tratamento térmico a temperatura de 1050 °C e após tratamento térmico a temperatura de 1190 °C.

É possível observar visualmente que houve significativa alteração de cor nas pastilha após terem sido submetidas ao tratamento térmico. A pastilha que foi submetida à maior temperatura (tratamento térmico realizado a 1190 °C) apresentou uma coloração mais clara que a pastilha anterior (tratamento térmico realizado a 1050 °C). Os difratogramas de cada uma das pastilhas de vitrocerâmica V são apresentados na Figura 43.



**Figura 43:** Análise mineralógica de difração de raios X das amostras de vitrocerâmica V (pastilhas) submetida ao tratamento térmico (por uma hora) às temperaturas de 1050 °C (a) e 1190 °C (b).

Ambas vitrocerâmicas obtidas através do vidro V apresentaram como fases principais a cristobalita, pseudowollastonita monoclíca,  $\beta$ -wollastonita.

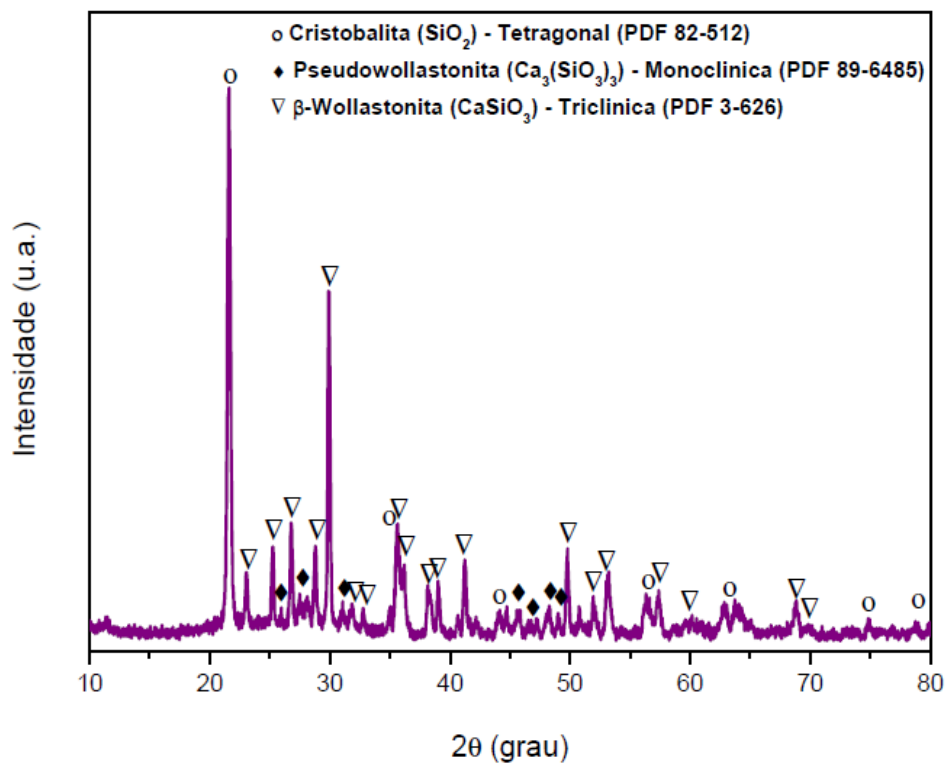
### 5.3.1.6 Vitrocerâmica VI

A pastilha do vidro VI foi levada a tratamento térmico, por uma hora, a temperatura de 1050 °C. A Figura 44 apresenta as pastilhas de vitrocerâmica V após o tratamento térmico.



**Figura 44:** Pastilhas, da esquerda para direita, do vidro VI (sem tratamento térmico) e da vitrocerâmica VI (após tratamento térmico a temperatura de 1050 °C).

É possível observar, visualmente, que não houve significativa alteração de cor na pastilha após o tratamento térmico, tendo a mesma se mantido numa tonalidade clara. Houve, assim como nas demais, uma diminuição do diâmetro da mesma após o tratamento térmico, como será apresentado no tópico a seguir referente a retração linear. A Figura 45 apresenta o DRX da vitrocerâmica VI após o tratamento térmico a temperatura de 1050 °C.



**Figura 45:** Análise mineralógica de difração de raios X das amostras de vitrocerâmica VI (pastilhas) submetidas ao tratamento térmico (por uma hora) a temperatura de 1050 °C.

É possível observar através da Figura 45 que houve a identificação das três fases já observadas em todas os difratogramas das vitrocerâmicas anteriores, sendo elas: cristobalita, pseudowollastonita monoclíca e  $\beta$ -wollastonita.

### 5.3.2 Ensaios de Arquimedes

A Tabela 14 apresenta os resultados do Ensaio de Arquimedes (AA, PA e MEA) para cada uma das 12 pastilhas de material vitrocerâmico.

**Tabela 14:** Valores de AA, PA, MEA para cada uma das 12 pastilhas de material vitrocerâmico.

Amostra	Temperatura (°C)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )
I	885	0,33	0,83	<b>2,50</b>
I	961	0,26	0,65	<b>2,50</b>
I	1090	<b>0,88</b>	1,77	<b>2,00</b>
II	1000	<b>0,16</b>	0,40	<b>2,50</b>
II	1090	0,65	1,39	2,15
III	1000	0,43	1,08	<b>2,50</b>
IV	892	0,35	0,88	2,49
IV	1007	0,40	0,97	2,40
IV	1180	0,34	0,71	2,08
V	1050	0,77	<b>1,82</b>	2,37
V	1190	<b>0,16</b>	<b>0,28</b>	<b>1,70</b>
VI	1050	0,42	1,05	2,47

Os valores de porosidade variaram entre 0,28 a 1,82%, enquanto os valores de absorção de água ficaram dentro do intervalo de 0,16 a 0,88%. A análise dos dados permitiu verificar a correlação entre os valores de AA e PA, ou seja, quanto maior a % de porosidade do material, maior a % de absorção de água. Porém, não foi possível estabelecer nenhuma correlação entre a absorção de água e a porosidade aparente dos materiais com o aumento da temperatura de sinterização.

Em relação às medidas de massa específica aparente, nota-se que os valores encontrados para todas as pastilhas, com exceção da vitrocerâmica V (temperatura 1190 °C), encontram-se dentro do intervalo de 2,0 a 2,5 g/cm<sup>3</sup>. Sabendo-se que as densidades teóricas da wollastonita e da cristobalita, são respectivamente, 2,90 e 2,33 g/cm<sup>3</sup>, pode-se inferir que a combinação de fases (foram as mesmas em todas as pastilhas) deu origem a materiais cujos valores de densidade encontram-se no intervalo médio dos valores das densidades teóricas citadas. Pode-

se notar também que a temperatura de sinterização não contribuiu significativamente para os valores de densificação das pastilhas. Zhang (ZHANG, 2012), Almasri et al. (ALMASRI, 2017) observaram o aumento da densidade da wollastonita com a temperatura de sinterização (variou de 700 a 1100 °C). Os valores de MEA variaram de 2,65 a 2,82 g/cm<sup>3</sup>.

### 5.3.3 Microdureza

O Tabela 15 apresenta os valores de microdureza (HV) de cada uma das 12 pastilhas de material vitrocerâmico.

**Tabela 15:** Valores de microdureza (HV) de cada uma das pastilhas de vitrocerâmica (tratadas em diferentes temperaturas).

Amostra	Temperatura (°C)	HV (GPa)
I	885	2.099,1 ± 555,6
I	961	562,23 ± 131,6
I	1090	6.621,2 ± 2.149,0
II	1000	1.930,8 ± 629,1
II	1090	3.780,8 ± 1.259,2
III	1000	2.479,4 ± 1.734,2
IV	892	1.066,16 ± 366,1
IV	1007	702,9 ± 123,5
IV	1180	*
V	1050	7.179,9 ± 3.193,6
V	1190	*
VI	1050	1.306,3 ± 513,3

\*valor acima do limite de detecção do aparelho.

É esperado que a dureza do material seja favorecida pelo aumento da temperatura de sinterização do material. Porém, os valores de microdureza encontrados para cada uma das pastilhas de material vitrocerâmico foram considerados relativamente altos, haja vista que algumas pastilhas acabaram atingindo o limite de detecção do equipamento, impossibilitando sua medição. Isto posto, não foi possível estabelecer nenhuma comparação com trabalhos relacionados, pois os valores mostraram-se muito diferentes.

#### **5.3.4 Retração Linear (RL)**

A Tabela 16 apresenta os valores de retração linear para cada uma das amostras de vitrocerâmica. Os resultados mostram que todas as pastilhas apresentaram valores de retração linear variando de 6,96 a 13,3%. É possível também observar também que, a medida que aumentamos a temperatura do tratamento térmico, o valor de RL diminui. A retração linear da pastilha de vidro durante a sinterização (para obtenção da vitrocerâmica) está associada à perda de massa devido ao etilenoglicol, utilizado no trabalho como aglutinante e, possivelmente, à formação de fase líquida que diminui a porosidade.

**Tabela 16:** Amostra de vitrocerâmica e respectivos valores de temperatura de tratamento térmico (°C) e retração linear (RL<sub>Q</sub>) em porcentagem.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>RL<sub>Q</sub>(%)</b>
I	885	11,59
I	961	12,29
I	1090	7,57
II	1000	12,52
II	1090	9,43
III	1000	12,06
IV	892	13,29
IV	1007	11,98
IV	1180	10,59
V	1050	11,28
V	1190	6,96
VI	1050	12,52

## **6. CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÃO**

### **6.1 CONSIDERAÇÕES**

- É importante ressaltar a resistência enfrentada pela autora para conhecer os processos produtivos em estudo, algumas empresas só permitiram a retirada das amostras de resíduos, impedindo o acesso à planta industrial. Percebe-se que a questão ambiental ainda enfrenta muita resistência no país;
- Os resíduos de dregs foram caracterizados mas em virtude da sua grande umidade (elevada perda ao fogo) e do menor teor de CaO em comparação com os grits e lama de cal, optou-se por não utilizá-lo no presente estudo;

### **6.2 CONCLUSÃO**

#### **6.2.1 Quanto à obtenção e caracterização dos materiais precursores**

- Os materiais precursores (ADFs, grits, dregs, lama de cal) foram caracterizados por meio de análises de granulometria, DRX, FRX e TG/DSC. Pode-se observar que os resultados obtidos estavam de acordo com a literatura e também mostraram-se coerentes e complementares entre si, facilitando o processo de preparação dos materiais vítreos com as composições desejadas.



### 6.2.2 Quanto ao material vítreo produzido

- As análises de DRX comprovaram que os materiais obtidos encontravam-se amorfos (presença de halo entre 20 a 30°), ou seja, foi possível obter material vítreo a partir das 6 composições;
- Os ensaios de FRX mostraram a semelhança na porcentagem dos componentes majoritários, SiO<sub>2</sub>, de CaO e de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre cada um dos vidros produzidos corroborando, também, com o cálculo estequiométrico utilizado na formulação das composições;
- Os ensaios de DSC de cada um dos vidros permitiu a identificação dos picos de cristalização para posterior tratamento térmico das pastilhas. Os vidros produzidos com resíduos de ADF da empresa A (vidros I e IV) apresentaram 3 picos de cristalização; os vidros produzidos com ADF da empresa B (vidros II e V) apresentaram 2 picos de cristalização e os vidros produzidos com ADF da empresa C (III e VI) apresentaram apenas 1 pico de cristalização;
- As fritas produzidas apresentaram 3 colorações distintas: cinza/verde escuro (vidros I e IV); verde claro (vidros III e VI) e marrom claro (vidro II e V).

### 6.1.3 Quanto ao material vitrocerâmico obtido

- Todos os materiais vitrocerâmicos foram identificados através dos difratogramas, e apresentaram as mesmas 3 fases: cristobalita, pseudowollastonita e β-wollastonita.

- Após o tratamento térmico foi possível observar, que as pastilhas de vitrocerâmica apresentaram colorações mais claras à medida que eram submetidas a tratamentos térmicos em maiores temperaturas;
- Os valores de porosidade aparente variaram de 0,28 a 1,82%; os valores de absorção de água ficaram compreendidos entre 0,16 a 0,88%; a densidade variou de 2,0 a 2,5 g/cm<sup>3</sup>;
- Foi possível verificar que todas as pastilhas de vidros apresentaram valores de retração linear variando de 6,96 a 13,3%, durante a cristalização da vitrocerâmica. Notou-se que à medida que aumentava a temperatura do tratamento térmico o valor de RL diminuía.
- As ADFs A, B e C bem como os resíduos de celulose – grits e lama de cal, mostraram-se viáveis para serem utilizados como matéria-prima para fabricação de materiais vítreos e vitrocerâmicos. É interessante ressaltar que embora as ADFs sejam oriundas de empresas e portanto, processos distintos, foi possível produzir materiais vítreos e vitrocerâmicos com características químicas similares.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABTCP. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Relatório Estatístico 2005/2006. 164 p., 2007.

ABIFA. Associação Brasileira de Fundição. Manual de regeneração e reuso de areias de fundição. São Paulo, 1999.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.005: Procedimento para a obtenção do extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.006: Procedimento para a obtenção do extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ADEGAS, R. G. Perfil ambiental dos processos de fundição ferrosa que utilizam areias no Estado do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Escola de Engenharia, UFRGS, Rio Grande do Sul, Brasil, 2007.

AKERMAN, M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. Centro Técnico de Elaboração do Vidro, Saint Gobain, 2000.

AKERMAN, M. Introdução ao vidro e sua produção. Escola do Vidro, Saint Gobain, 2013.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Cadernos Temáticos: Química-Nova na Escola, p. 9-20, 2001.

ARENALES, A. Desenvolvimento de material vitrocerâmico através de vitrificação e cristalização controlada de cinzas de bagaço de cana e calcário. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física). Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Presidente Prudente, Brasil, 2013.

AZAROV, G. M.; MAIOROVA, E. V.; OBORINA, M. A.; BELYAKOV, A. V. Wollastonite raw materials and their applications (a review). Glass and Ceramics, 52, p. 237-240, 1995.

BACARIN, G. B. Reaproveitamento do resíduo grits proveniente da indústria de celulose kraft de eucalipto aplicado como carga de reforço na obtenção de compósito com borracha natural. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Presidente Prudente, Brasil, 2018.

CADIOLI, L. P.; BAITELO, L. G. Materiais cerâmicos: um estudo sobre vitrocerâmico. Revista de Ciências Exatas e Tecnológica, 4, p. 147-161, 2009.

CALLISTER, J. R.; WILLIAM, D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Livros Técnicos e Científicos, LTC, 2ª Edição, 2006.

CASASOLA, R.; RINCÓN, J. M. A.; ROMERO, M. Glass–ceramic glazes for ceramic tiles: a review. *Journal of Materials Science*, 47, p. 553-582, 2011.

CASOTTI, B. P.; BEL FILHO, E. D.; CASTRO, P. C. Indústria de fundição: situação atual e perspectivas. *Metalúrgica. BNDS Setorial*, 33, p. 121-162, 2011.

CAUDURO, F. Avaliação experimental de procedimentos de lixiviação de resíduos. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

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

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

CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. *Physical ceramics: principles for ceramics science and engineering*. MIT Séries, John Wiley & Sons Inc., USA, 1997.

COSTA, F. B. Resolução de sobreposição de picos de cristalização, pelo método Kurajika, caso não isotérmico, em vidros teluretos e fosfatos. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

DENG, L.; YUN, F.; JIA, R.; LI, H.; JIA, X.; SHI, Y.; ZHANG, X. Effect of SiO<sub>2</sub>/MgO ratio on the crystallization behavior, structure, and properties of wollastonite-augite glass-ceramics derived from stainless steel slag. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122039, 2020.

DOYLE, L. E. *Processos de fabricação e materiais para engenheiros*. Edgar Blucher, São Paulo, 1978.

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

GIMENEZ, I. F. *Transformação de fase em vidros*. Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química. UNICAMP, São Paulo, 2008.

GUPTA, T. K.; JAU-HO, J. Origin of cristobalite formation during sintering of a binary mixture of borosilicate glass and high silica glass. *Journal of Materials Residue*, 9, p. 999-1005, 1994.

HERBERT, C. G.; GONÇALVES, L. R. P; ANDRADE, L. R. P. Effect of calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) on degradation of pvc/nbr compound used in automotive fuel system with B30. 22° CBECiMat, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

HÖLAND, W.; BEALL, G. *Glass-ceramic technology*. The American Ceramic Society Press, USA, 2002.

IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores. Estatísticas da indústria brasileira de árvores (Ibá), Rio de Janeiro, 2016.

ISMAIL, H.; SHAMSUDIN, R.; HAMID, M. A. A. Effect of autoclaving and sintering on the formation of  $\beta$ -wollastonite. *Materials Science and Engineering C*, 58, p. 1077-1081, 2016.

KOTSIS, I.; BALOGH, A. Synthesis of wollastonite. *Ceramics International*, 15, p. 79-85, 1989.

KARAMBERI, A; ORKOPOULOS, K; MOUTSATSOU, A. Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, p. 629-636, 2006.

MAGALHÃES, R. S. Desenvolvimento de material vitrocerâmico utilizando diferentes cinzas de bagaço de cana de açúcar. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física). Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Presidente Prudente, 2011.

MAGALHÃES, R. S. Revestimento vitrocerâmico obtido da cinza do bagaço de cana. Trabalho de Conclusão de Curso (Técnico em Química). Escola SENAI "Santo Paschoal Crepaldi", Presidente Prudente, 2013.

MME. Ministério de Minas e Energia. Relatório Técnico 79, 2009. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P53\\_RT79\\_Analise\\_Sxntese\\_da\\_Tra](http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P53_RT79_Analise_Sxntese_da_Tra)

[nsformaxo Mineral no Paxe.pdf/90464f97-1fe0-4833-9363-e1fd41c147a4>](#) Acesso em:  
outubro de 2019.

NAVARRO, J. M. R. El vidrio. Consejo Superior de Invest. Científicas. Fundación Centro Nacional Del Vidrio. Madrid, Espanha, 1991.

NOUR, W. M. N.; MOSTAFA, A. A.; IBHAHIM, D. M. Recycled wastes as precursor for synthesizing wollastonite. *Ceramics International*, 34, p. 101-105, 2008.

OLIVEIRA, B. F. Fundação-Belém: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – Campus Belém, Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria, Rede e-Tec Brasil, Santa Maria, 2013.

PAGLIARI, L.; DAPIAGGI, M.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F. A kinetic study of the quartz–cristobalite phase transition. *Journal of European Ceramic Society*, 33, p. 3403-3410, 2013.

PALAKURTHY, S.; REDD K, V. G.; SAMUDRALA, R. K.; P. A. A. In vitro bioactivity and degradation behavior of  $\beta$ -wollastonite derived from natural waste. *Materials Science and Engineering C*, 98, p.109-117, 2019.

POLLI, E. Incorporação da areia descartada de fundição (ADF) na fabricação de vitrocerâmicos do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2014.



PINTO, F. B. O uso de areia descartada de fundição (ADF) na produção de concreto. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.

RODRIGUES, L. R.; FRANCISCO, M. A. C. O.; SAGRILLO, V. P. D.; LOUZADA, D. M.; ENTRINGER, J. M. S. Caracterização de resíduos sólidos da indústria de celulose tipo Kraft visando sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

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

SAN, O.; OZGUR, C. Investigation of a high stable-cristobalite ceramic powder from CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, p. 2945-2949, 2009.

SANTOS, R. M. L. Vidros cerâmicos nanocristalinos transparentes. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2008.

SARRIGANI, G. V.; AMIRI, S. Introduction to glass and glass-ceramic background: physical and optical properties, *Electrical and Computer Engineering, Springer Briefs*, 2019.

SCHELBY, J. E. Introduction to glass science and technology. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997

SCHEUNEMANN, R.; KUHNEN, N. C.; GRACHER, H.; FRAJNDLICH, R. E. U. C. Recuperação térmica de areia fenólica utilizada em moldes de fundição: resultados preliminares do estudo de viabilidade econômica. Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, 2004.

SCHIMIDT, D. G. Avaliação estrutural de dois materiais compósitos após exposição a alta temperatura. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais e em Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontífica Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2016.

SINGH, G.; SIDDIQUE, R. Effect of waste foundry sand (WFS) as partial replacement of sand on the strength, ultrasonic pulse velocity and permeability of concrete. Construction and Building Materials, 26, p. 416-422, 2012.

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, 134, p. 15-19, 2014.

TEIXEIRA, S. R. Caracterização de argilas usadas para produção de cerâmica vermelha e estudo das alterações nas suas propriedades pela adição de resíduos sólidos. Tese de Livre-Docência, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2006.

ZANOTTO, E. D. Aula 11 – Vitrocerâmicos, 2016. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=6Ir981BxaNg>. Acesso em: 05 de Abril de 2019.

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

ZHANG, W.; LIU, H. A low cost route for fabrication of wollastonite glass-ceramics directly using soda-lime waste glass by reactive crystallization-sintering. *Ceramics International*, 39, p. 1943-1949, 2012.