

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

FERNANDA BERTACO DA SILVA

**CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE VIDRO PRODUZIDO COM
AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO: ABORDAGEM NÃO-
ISOTÉRMICA E OBTENÇÃO DA FASE NEFELINA**

**Presidente Prudente
2024**

FERNANDA BERTACO DA SILVA

**CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE VIDRO PRODUZIDO COM
AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO: ABORDAGEM NÃO-
ISOTÉRMICA E OBTENÇÃO DA FASE NEFELINA**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira.

**Presidente Prudente
2024**

S586c

Silva, Fernanda Bertaco da

Cinética de Cristalização de Vidro Produzido com Areia Descartada de Fundição: Abordagem Não-Isotérmica e Obtenção da Fase Nefelina / Fernanda Bertaco da Silva. -- Presidente Prudente, 2024
126 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente
Orientador: Silvio Rainho Teixeira

1. Vitrocerâmica. 2. Resíduo. 3. Areia descartada de indústria de fundição. 4. Nefelina. 5. Cinética de cristalização. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FERNANDA BERTACO DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CÂMPUS DE PRESIDENTE PRUDENTE.

Aos 26 dias do mês de abril do ano de 2024, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de FERNANDA BERTACO DA SILVA, intitulada **Cinética de cristalização de vidro produzido com areia descartada de fundição: abordagem não-isotérmica e obtenção da fase nefelina..** A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia - Unesp/Câmpus de Ilha Solteira, Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: ___Aprovada___. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA



Documento assinado digitalmente

SILVIO RAINHO TEIXEIRA

Data: 26/04/2024 16:27:18-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a você, leitor, pelo interesse e dedicação ao se aventurar nas entrelinhas deste trabalho.

À minha família, por todo o apoio, carinho e cuidado. Meu pai Mauricio, minha mãe Edna e meu irmão João, agradeço por estarem comigo.

Ao Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, por ter me orientado durante o mestrado e me fornecido suporte, ensinamentos e confiança no decorrer de todo o meu processo.

À prof^a. Dra. Agda Eunice de Souza Albas, pelo apoio e compreensão em cada etapa da minha formação, desde o meu período da graduação.

Aos membros da banca, prof. Dr. Rafael Zodorosny, prof. Dr. Victor Ciro Solano Reynoso, prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini e prof. Dr^a Agda Eunice de Souza Albas, por dedicarem tempo e esforços à correção do meu trabalho, além de compartilharem seus conhecimentos, fornecendo um valioso apoio ao meu desenvolvimento.

Aos meus amigos, principalmente Luna Alessandra Carneiro, Luis Henrique Precoma, Valdinei Liber de Faria e Bruno dos Santos Potensa, que colaboraram com meu desenvolvimento acadêmico e pessoal. Sem vocês eu não teria chegado aqui.

Ao grupo LCGRS pelo suporte e colaborações. A Renata da Silva Magalhães pelos aprendizados compartilhados que deram início à minha pesquisa, ao Gleyson Tadeu de Almeida Santos por todos os conselhos trocados, ao Luis Fernando dos Santos pela colaboração e, novamente, ao Bruno dos Santos Potensa, pelo apoio em cada etapa descrita neste trabalho.

Ao prof. Dr. João Carlos Silos Moraes pela realização dos testes de microdureza Vickers e ao Dr. Mateus Dassie Maximino pelas medidas do MEV.

À Fernanda do passado que persistiu, foi forte e paciente, e que chegou até aqui.

Gostaria de agradecer a todos aqueles que eu não mencionei individualmente, mas que fizeram parte da minha trajetória, me apoiaram e contribuíram positivamente com alguma etapa da minha vida pessoal ou profissional.

À Univesp pelo suporte financeiro.

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

“E eu posso ter cometido um erro ontem, mas o eu de ontem ainda sou eu. Hoje, eu sou o que sou com todos os meus defeitos e erros. Amanhã, eu posso ser um pouco mais sábio, e isso também será eu. Essas falhas e erros são o que eu sou, compondo as estrelas mais brilhantes da constelação da minha vida.”

Kim Nam-joon

SILVA, F. B. **Cinética de Cristalização de Vidro Produzido com Areia Descartada de Fundição: Abordagem Não-Isotérmica e Obtenção da Fase Nefelina**. 2024. 126 p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2024.

RESUMO

O setor de fundição desempenha papel crucial na indústria, sendo responsável pela fabricação de peças metálicas por meio de diversos processos. A ampla utilização de moldes de areia na fundição resulta na produção de resíduos sólidos, demandando uma abordagem sustentável. O objetivo da presente pesquisa consistiu em estudar a cinética de cristalização de um vidro obtido a partir da areia descartada, com a proposta de produzir a fase vitrocerâmica anortita devido às suas propriedades físicas, como alta resistência mecânica. Dessa forma, tanto o vidro quanto o material vitrocerâmico foram obtidos a partir de uma composição desenvolvida com base no diagrama ternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, com foco na obtenção da fase anortita, combinando a utilização da areia descartada proveniente de uma indústria de fundição. A análise dos materiais foi realizada mediante as técnicas de análise térmica, para compreender as reações térmicas associadas à mudança de fase, desidratação e decomposição de compostos presentes no material, fluorescência de raios X, para determinação da composição química, difração de raios X, para identificação de fases, e ensaios tecnológicos. A areia descartada de fundição (ADF) apresentou alta porcentagem de pureza, sendo 96,5% composta por sílica e 3,5% de contaminantes. O vidro foi obtido utilizando as quantidades, em porcentagem de massa, de 19,32% de CaO , 34,22% de Al_2O_3 , 40,38% SiO_2 e 6,09% de Na_2O , atuando como fundente. Esses materiais precursores foram submetidos a uma temperatura de 1560 °C. O vidro obtido foi tratado termicamente a uma temperatura de 930 °C, temperatura essa que consolidou a cristalização do material, formando a vitrocerâmica. De acordo com a ficha 23-475, foi obtida a fase vitrocerâmica nefelina. Foi conduzida uma análise cinética, visando compreender os mecanismos de cristalização com base na curva de DSC, usando os métodos de Kissinger, Augis-Bennett e Matusita e Sakka. Os resultados obtidos através dos parâmetros Índice de Avrami, n , e fator numérico, m , foram confirmados através de imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura, apresentando crescimento tridimensional. Os resultados mostram que a fase desejada, anortita, não foi obtida, mas sim a fase nefelina, discorrendo sobre as variáveis que interferiram no objetivo.

Palavras-chave: Vitrocerâmica; resíduo; areia descartada de indústria de fundição; nefelina; cinética de cristalização.

SILVA, F. B. **Kinetics of Crystallization of Glass Produced with Discarded Foundry Sand: Non-Isothermal Approach and Attainment of the Nepheline Phase.** 2024. 126 p. Dissertation (Master in Materials Science and Technology) – UNESP, University of Science and Technology, Presidente Prudente, 2024.

ABSTRACT

The foundry sector plays a crucial role in the industry, being responsible for the manufacturing of metallic parts through various processes. The extensive use of sand molds in casting results in the production of solid waste, requiring a sustainable approach. The objective of this research was to study the crystallization kinetics of a glass obtained from discarded sand, with the proposal of producing the glass ceramic phase anorthite due to its physical properties, such as high mechanical strength. Thus, both the glass and the glass ceramic material were obtained from a composition developed based on the CaO-Al₂O₃-SiO₂ ternary diagram, focusing on obtaining the anorthite phase by combining the use of discarded sand from a foundry industry. The analysis of the materials was conducted using thermal analysis techniques to understand the thermal reactions associated with phase change, dehydration, and decomposition of compounds present in the material, X-ray fluorescence for determination of chemical composition, X-ray diffraction for phase identification, and technological tests. The discarded foundry sand (DFS) showed a high purity percentage, being 96.5% composed of quartz and 3.5% contaminants. The glass was obtained using the mass percentages of 19.32% CaO, 34.22% Al₂O₃, 40.38% SiO₂, and 6.09% Na₂O, acting as a flux. These precursor materials were subjected to a temperature of 1560 °C. The obtained glass was thermally treated at a temperature of 930 °C, consolidating the material's crystallization, forming the glass ceramic. According to sheet 23-475, the nepheline glass ceramic phase was obtained. A kinetic analysis was conducted to understand the crystallization mechanisms based on the DSC curve, using the Kissinger, Augis-Bennett, and Matusita and Sakka methods. The results obtained through the Avrami Index parameters, n, and numerical factor, m, were confirmed through images obtained via scanning electron microscopy, showing three-dimensional plate-like growth. The results indicate that the desired phase, anorthite, was not obtained, but rather the nepheline phase, discussing the variables that interfered with the objective.

Key words: Glass ceramic; waste; discarded foundry sand; nepheline; crystallization kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da etapa de vazamento do metal em molde de areia, preenchendo completamente a cavidade correspondente a peça.	35
Figura 2 - Ilustração esquemática do processo de formação de vidros por meio da análise da entalpia, delineando a transição entre os estados vítreo e cristalino durante o processo de resfriamento de um dado líquido.	39
Figura 3 - Representação esquemática da influência das taxas de resfriamento ($\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$) na transição vítrea.	42
Figura 4 - Representação da curva característica da variação da viscosidade com relação a temperatura.	43
Figura 5 - Identificação e delimitação das diferentes regiões térmicas correspondentes a temperaturas características específicas no contexto dos vidros.	45
Figura 6 - Representação da unidade básica da rede tetraédrica de silício.	50
Figura 7 - Representação da unidade básica da rede tetraédrica de silício, com predisposição de oxigênios nos vértices do tetraedro.	50
Figura 8 - Representação de um composto cristalino hipotético (a) e a forma vítrea do mesmo composto (b).	52
Figura 9 - Representação da quebra de uma ponte Si-O-Si provocada pelo acréscimo do óxido modificador Na ₂ O.	53
Figura 10 - Influência de alguns óxidos nas propriedades dos vidros, sendo atribuídas uma ou mais funções a cada óxido.	55
Figura 11 - Apresentação gráfica que evidencia a transformação do embrião cristalino em um núcleo estável, destacando a influência da energia livre em relação ao raio crítico (r_c).	58
Figura 12 - Ilustração esquemática do processo de transformação de vidro em vitrocerâmica, contendo os estágios de formação dos núcleos (a), crescimento dos cristais (b) e a microestrutura resultante (c) durante o tratamento térmico.	68
Figura 13 - Areia descartada de indústria de fundição (ADF), após passar por processo de peneiração, com intervalo granulométrico de 0,074 à 0,5mm.	72
Figura 14 - Diagrama ternário de fases do sistema SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃	73
Figura 15 - Balança analítica com precisão de 0,1 mg.	75
Figura 16 - Cadinho de alumina, com 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura, para fusão em forno elétrico.	75

Figura 17 - Forno elétrico, modelo SFM220605 da SERVIFOR-1700 °C (a) Parte externa contendo painel; (b) Parte interna do forno elétrico, com cadinho de alumina posicionado na base suporte.	76
Figura 18 - Registro fotográfico do momento de retirada da amostra do forno.	77
Figura 19 - Registro fotográfico do momento em que a amostra foi vertida em recipiente contendo água destilada à temperatura ambiente.	77
Figura 20 - Na (a), observa-se a placa metálica empregada na formação de bolacha vítrea; (b) Registro fotográfico que documenta o momento em que a amostra é despejada na placa metálica.	78
Figura 21 - (a) Forno tipo mufla, modelo 3000, da marca EDG; (b) registro fotográfico do momento em que a placa metálica contendo a amostra foi colocada em forno tipo mufla para resfriamento controlado; (c) registro fotográfico da amostra em forno tipo mufla.	78
Figura 22 - Registro fotográfico do processo de maceração manual das fritas, utilizando um almofariz de porcelana.	79
Figura 23 - Fluxograma das etapas de fabricação de uma vitrocerâmica.	80
Figura 24 - Configuração visual da parte externa do equipamento prensa uniaxial Shimadzu.	81
Figura 25 - Pastilhas produzidas com pó de vidro utilizando prensa uniaxial Shimadzu.	81
Figura 26 - Pastilhas de pó de vidro após passarem por tratamento térmico de 930 °C por 1 hora.	82
Figura 27 - (a) Exterior do difratômetro de raios X, modelo XRD6000 da Shimadzu, com a bancada de trabalho situada à direita da imagem; (b) Interior do difratômetro de raios X, incluindo o porta amostra e o detector móvel.	83
Figura 28 - (a) Exterior do equipamento de fluorescência de raios X, modelo EDX-7000 da Shimadzu, localizado sob a bancada de trabalho; (b) Interior da fluorescência de raios X.	84
Figura 29 - (a) Exterior do equipamento de análise termodiferencial e termogravimétrica (DSC/TG), modelo SDT Q600 da TA Instruments; (b) Interior do equipamento, incluindo a presença de dois cadinhos de alumina utilizados para análises.	85
Figura 30 - Pastilhas vitrocerâmicas imersas em água disposta em um béquer sob chapa de aquecimento.	86
Figura 31 - Registro fotográfico do procedimento de aferição de massa imersa das pastilhas vitrocerâmicas, após 24 horas submersas em água destilada, por meio de um aparato de Arquimedes vinculado à balança.	86
Figura 32 - Configuração externa da lixadeira e politriz, modelo PLFDV, fabricada pela marca	

Fortel.....	88
Figura 33 - Lixas d'água de diferentes granulações (280, 400, 600 e 1200) acompanhadas por uma esponja do tipo espuma.....	88
Figura 34 - Difractometria de raios X da areia descartada de fundição, com picos identificados conforme a ficha JCDS:89-8937. A marcação dos picos relacionados à fase alpha quarto (SiO ₂) é indicada pelo símbolo ♦.....	92
Figura 35 - Termograma da areia descartada de fundição evidenciando duas quedas de massa. A primeira corresponde à perda de umidade do material, enquanto a segunda indica a decomposição da resina fenólica.	93
Figura 36 - (a) Detalhes da bolacha vítrea translúcida, apresentando bolhas em seu interior e tonalidade esverdeada; (b) Exibição das fritas de vidro, evidenciando a formação de esferas quebradiças e fios de vidro.	94
Figura 37 - Registro fotográfico do cadinho de alumina após processo de fabricação do vidro, com a presença do vidro residual e corrosão do cadinho.	95
Figura 38 – Difractometria de raios X do pó de fritas de vidro, revelando um gráfico típico de materiais não-cristalinos. A presença do 'halo' na região de $2\theta = 30^\circ$, sem picos de difração, sugere a formação de um vidro.....	96
Figura 39 - Análise térmica por DSC do pó de vidro, empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O termograma exibe regiões correspondentes às temperaturas de transição vítrea (T _g), temperatura inicial do pico de cristalização (T ₀), temperatura do pico de cristalização (T _c) e temperatura de fusão (T _f).	97
Figura 40 - Difractometria de raios X da vitrocerâmica, com picos identificados conforme a ficha 23-475. A marcação dos picos relacionados à fase solução sólida de nefelina é indicada pelo símbolo ♦, a de um pico não identificado é indicada pelo símbolo ♠, e a referente a picos não listados é indicada pelo símbolo ♣.....	100
Figura 41 - Picos de cristalização do vidro em diferentes taxas de aquecimento, sendo elas 2,5 °C/min, 5 °C/min, 7,5 °C/min, 10 °C/min, 12,5 °C/min e 15 °C/min.	102
Figura 42 - Representação gráfica da função linear de $\ln \frac{\theta}{T_c^2}$ pelo inverso da temperatura $\frac{1}{T_c}$. A linearização da reta dada pelo método de Kissinger é usada para calcular a energia de ativação.	104
Figura 43 - Representação gráfica da função linear de $\ln \frac{\theta}{T_c - T_0}$ pelo inverso da temperatura $\frac{1}{T_c}$. A linearização da reta dada pelo método de Augis-Bennett é usada para calcular a energia de ativação e o índice de Avrami.	105

Figura 44 - Representação gráfica da função linear de $\ln \frac{\theta^n}{T_c^2}$ pelo inverso da temperatura $\frac{1}{T_c}$. A linearização da reta dada pelo método de Matusita e Sakka é usada para calcular a energia de ativação e o fator numérico referente a dimensionalidade do crescimento cristalino.....	107
Figura 45 - (a), (b), (c), (d) e (e): Micrografias da superfície da amostra adquiridas por microscopia eletrônica de varredura, revelando a formação em formato indefinido, achatado e longo, com contorno irregular.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de Fundidos.	29
Tabela 2 - Tipos de Moldes e Processos.....	30
Tabela 3 - Top 10 países no Ranking Mundial de Produção de Fundidos nos anos de 2018 e 2020 em milhões de toneladas (MT).	31
Tabela 4 - Etapas do Processo de Fundição.	33
Tabela 5 - Definição de vidro ao longo dos anos.	37
Tabela 6 - Constantes numéricas para diferentes óxidos, em porcentagem, para vidros silicatos. Os valores são aplicáveis à equação para cálculo da temperatura de fusão, através do método proposto por Chengyu e Tao Ying (1983).....	40
Tabela 7 - Principais constituintes dos vidros.	46
Tabela 8 - Constituintes dos vidros orgânicos, vidros metálicos e vidros inorgânicos.....	47
Tabela 9 - Relação entre número de coordenação, raios iônicos r_c/r_0 e poliedro de coordenação.	48
Tabela 10 - Valores dos raios iônicos de alguns elementos químicos.....	49
Tabela 11 - Classificação dos óxidos de acordo com Zachariasen.....	52
Tabela 12 - Diferentes valores de n e m para diferentes mecanismos de cristalização.	66
Tabela 13 - Raios iônicos do sódio, potássio e cálcio.	71
Tabela 14 - Composição da mistura para a obtenção do vidro.....	74
Tabela 15 - Análise química quantitativa-qualitativa da ADF por meio da fluorescência de raios X.	90
Tabela 16 - Análise química qualitativa-quantitativa do vidro por meio de fluorescência de raios X.	95
Tabela 17 - Análise química qualitativa-quantitativa da vitrocerâmica por meio da fluorescência de raios X.....	98
Tabela 18 - Valores de massa específica aparente, porosidade aparente e absorção de água para a vitrocerâmica tratada a 930 °C, utilizando o método de Arquimedes.....	100
Tabela 19 - Microdureza Vickers da vitrocerâmica. Os resultados contemplam a unidade de medida de dureza na escala Vickers (HV) e seu valor correspondente em gigapascal (GPa).	101
Tabela 20 - Picos de cristalização em diferentes taxas de aquecimento.	103
Tabela 21 - Valores de n obtidos pela energia de ativação de Augis-Bennett.	106
Tabela 22 - Energias de ativação correspondentes aos métodos de Kissinger, Augis-Bennett e	

Matusita e Sakka..... 107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção de água
ABIFA	Associação Brasileira de Fundição
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADF	Areia descartada de indústria de fundição
Al_2O_3	Óxido de alumínio
CaO	Óxido de cálcio
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
C_n	Constantes
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
E_a	Energia de ativação
Fe_2O_3	Óxido de ferro
FRX	Fluorescência de raios X
FWHM	Largura a meia altura do pico de cristalização
GPa	Gigapascal
HV	Dureza Vickers
JMA	Teoria Johnson-Mehl-Avrami
k	Constante de velocidade da reação
k_0	Fator pré-exponencial (ou frequência de colisão)
LCGRS	Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos
m	Parâmetro numérico associado a dimensionalidade do crescimento dos cristais
MEA_q	Massa específica aparente de queima

MEV	Microscópio eletrônico de varredura
m_i	Massa imersa
m_s	Massa seca em estufa
m_u	Massa úmida
n	Parâmetro de Avrami
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
Na_2O	Óxido de sódio
NBR	Norma Brasileira
PA	Porosidade aparente
Pn	Frações, em porcentagem (%), de óxidos
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
R	Constante dos gases ideais
r	Raio
r_c	Raio crítico
SiO_2	Óxido de silício
SiO_4	Silicato
T_0	Temperatura do início do DSC (ou temperatura ambiente equivalente a 300 K)
TA	Análise térmica
T_{amol}	Temperatura de amolecimento
T_c	Temperatura do pico de cristalização
T_f	Temperatura de fusão
TG	Termogravimetria
T_g	Temperatura de transição vítrea
θ	Taxa de aquecimento

SUMÁRIO

1. MOTIVAÇÃO	20
2. INTRODUÇÃO	21
1.2. Problema de Pesquisa.....	23
3. OBJETIVOS.....	24
3.1. Objetivo Geral	24
3.2. Objetivos Específicos.....	24
4. REVISÃO DA LITERATURA.....	25
4.1. Resíduos Sólidos Industriais	25
4.1.1. Legislações e Normas no Brasil.....	26
4.2. Indústrias de Fundição	27
4.2.1. Indústrias de Fundição no Brasil.....	31
4.2.2. Etapas do Processo de Fundição	33
4.2.3. Areia Descartada de Indústria de Fundição	34
4.3. Vidros e Vitrocerâmicas.....	36
4.3.1 Vidros.....	36
4.3.1.1 Diferenças entre vidro e sólido amorfo.....	38
4.3.1.2 Transição Vítreas.....	38
4.3.1.3 Fusão do Vidro (Melting-Quenching)	39
4.3.1.4 Temperatura de Fusão pelo Método de Chengyu e Tao Ying (1983).....	40
4.3.1.5 Correlação entre transição vítrea e taxa de resfriamento	41
4.3.1.6 Relaxação vítrea e viscosidade	42
4.3.1.7 Regiões de temperaturas características de vidros.....	44
4.3.1.8 Principais constituintes dos vidros.....	45
4.3.1.9 Tipos de vidros.....	47
4.3.1.10 Formação e estrutura dos vidros silicatos	47

4.3.1.10.1	Critério de Goldschmidt	48
4.3.1.10.2	Regras de Zachariasen	50
4.3.1.10.3	Funções dos óxidos nos vidros	54
4.3.2	Cristalização.....	55
4.3.2.1	Nucleação.....	55
4.3.2.1.1	Agentes nucleantes	58
4.3.2.2	Crescimento de cristais	59
4.3.3	Cinética de cristalização	59
4.3.3.1	Equação de Arrhenius (1889)	60
4.3.3.2	Teoria JMA ou Johnson-Mehl-Avrami (1937-1939).....	61
4.3.3.2.1	Tratamento isotérmico.....	61
4.3.3.2.2	Tratamento não-isotérmico	63
4.3.3.2.2.1	Método de Kissinger (1956-1957).....	63
4.3.3.2.2.2	Método de Augis-Bennett (1978).....	64
4.3.3.2.2.3	Método de Matusita e Sakka (1980).....	65
4.3.4	Vitrocerâmicas	66
4.3.4.1	Tratamento térmico.....	67
4.3.4.2	Vitrocerâmicas fabricadas a partir da reutilização de resíduos.....	68
4.3.4.3	Sinterização de vitrocerâmicas	69
4.3.4.4	Anortita	70
4.3.4.5	Nefelina.....	70
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	72
5.1.	Materiais.....	72
5.2.	Métodos.....	73
5.2.1.	Preparação do vidro e da vitrocerâmica.....	73
5.2.2.	Caracterizações do vidro e da vitrocerâmica	79
5.2.2.1	Difração de raios X	82

5.2.2.2	Fluorescência de raios X.....	83
5.2.2.3	Análise térmica	84
5.2.3	Ensaio físico.....	85
5.2.3.1	Método de Arquimedes da Vitrocerâmica	85
5.2.3.2	Microdureza Vickers da vitrocerâmica	87
5.2.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da vitrocerâmica.....	87
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	90
6.1.	Areia descartada de indústria de fundição.....	90
6.1.1.	Fluorescência de raios X da ADF	90
6.1.2	Difração de raios X da ADF	91
6.1.3	Análise térmica da ADF.....	92
6.2	Vidro.....	93
6.2.1	Fluorescência de raios X do vidro	94
6.2.2	Difração de raios X do vidro.....	96
6.2.3	Análise térmica por DSC do vidro.....	97
6.3	Vitrocerâmica	98
6.3.1	Fluorescência de raios X da vitrocerâmica	98
6.3.2	Difração de raios X da vitrocerâmica	99
6.3.3	Método de Arquimedes da vitrocerâmica	100
6.3.4	Microdureza Vickers da Vitrocerâmica	101
6.4	Cinética de cristalização.....	102
6.4.1	Método de Kissinger (1956-1957).....	103
6.4.2	Método de Augis-Bennet (1978)	104
6.4.2.1	Índice de Avrami (n).....	106
6.4.3	Método de Matusita e Sakka (1980)	106
6.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	108

7. CONCLUSÕES.....	112
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	113
REFERÊNCIAS	114
APÊNDICE A – Cálculos para Obtenção da Fase Vitrocerâmica.	122

1. MOTIVAÇÃO

A ênfase crescente da mídia e da comunidade científica na degradação ambiental impulsiona a incessante busca por soluções inovadoras e sustentáveis. Quando uma indústria abraça práticas voltadas para a conscientização ambiental, isso se torna um atrativo para os consumidores, evidenciando a necessidade crucial de seu engajamento na preservação ambiental. Essa adoção também é guiada por legislações atuais, como a Política Nacional de Resíduos Sólidos, que promove maior reutilização e responsabilidade no descarte de resíduos. Nesse contexto, surge a necessidade de uma destinação eficaz para areia descartada de fundição.

Em primeiro plano, a sustentabilidade ambiental emerge como um dos pilares fundamentais deste trabalho. A incorporação de areia proveniente de resíduos industriais diminui a demanda por matérias-primas virgens, aliviando o uso de recursos naturais. Ao adotar a abordagem da reutilização, contribuímos para um modelo de economia circular.

A economia, por sua vez, ganha destaque. A reutilização de areia se apresenta como uma alternativa financeiramente viável, buscando simultaneamente a redução dos custos relacionados à aquisição de novos insumos. A eficaz utilização desse resíduo industrial pode converter o descarte em uma fonte valiosa de matérias-primas para a indústria vidreira.

A pesquisa nesse campo não se restringe apenas à eficiência e qualidade, mas também à fabricação de novos materiais. A capacidade de manipular a estrutura cristalina possibilita a exploração de composições e propriedades não convencionais, podendo resultar em avanços significativos na indústria vidreira, com o conhecimento dos parâmetros necessários para a otimização do processo. Além disso, empresas que adotam práticas sustentáveis, como a incorporação de resíduos, desfrutam de uma imagem corporativa mais positiva, o que pode ser um diferencial competitivo no mercado.

Essa pesquisa está vinculada à busca por respostas fundamentais sobre o comportamento das moléculas durante a cristalização. Explorar como as moléculas se organizam e interagem nesse processo oferece respostas cruciais para a compreensão dos fenômenos em sistemas vítreos, enriquecendo o conhecimento em ciência e tecnologia dos materiais.

2. INTRODUÇÃO

O setor de fundição tem papel fundamental na indústria, sendo responsável pela fabricação de peças e componentes metálicos. É crescente a preocupação do setor de fundição com a sustentabilidade e a gestão de resíduos sólidos, promovendo a reciclagem de sucatas de metal, a redução do uso de recursos naturais e a destinação para os resíduos sólidos gerados que vai além de sua disposição em local apropriado para descarte (Silva, 2010).

São realizados alguns tipos de processos para a fundição de metais, como fundição sob pressão, sendo utilizada alta pressão para injetar metal líquido em um recipiente; fundição por cera perdida, onde um modelo de cera é utilizado, sendo perdido durante a fundição, deixando uma cavidade para o metal líquido; fundição centrífuga, com o metal derramado em um molde que é girado formando peças; e fundição em areia, sendo constituído por moldes de areia onde o metal é vertido (FIEMG, 2018).

A fundição em areia é o método mais comum utilizado pelas indústrias devido às vantagens oferecidas, como simplicidade, não requerendo equipamentos complexos e caros, acessibilidade, sendo um material amplamente disponível, versatilidade de peças, permitindo a produção de uma ampla variedade de peças, baixo custo de ferramentas, sendo mais acessíveis quando comparado a moldes permanentes, adaptabilidade a diferentes ligas, sendo compatível a diferentes tipos de ligas metálicas, flexibilidade de produção, podendo produzir peças pequenas ou grandes, rapidez na produção, adaptação a mudanças de design, permitindo ajustes mais flexíveis no design da peça e reciclabilidade, uma vez que essa areia pode ser reutilizada tornando o processo mais sustentável (Dawang, 2022).

Dentro do setor da fundição, uma série de metais e ligas são fundidos visando a produção de componentes e peças de diferentes tipos. São comumente utilizados os metais e ligas de ferro fundido, alumínio, aço, cobre, ligas de zinco, ligas de magnésio, bronze e ligas especiais (Hermenegildo, 2011). Entretanto, esse tipo de produção gera uma série de resíduos.

O Brasil é um dos principais produtores e consumidores de ferro fundido no mundo, ocupando a 9ª posição segundo o ranking da revista Modern Casting (data-base dezembro de 2018), ficando atrás da China, Índia, Estados Unidos, Japão, Alemanha, Rússia, México e Coreia (ABIFA, 2019 apud Modern Casting, 2018).

A fundição de ferro possui papel crucial em vários setores econômicos, visto que produtos de ferro fundido têm larga aplicação, incluindo peças automotivas, maquinaria,

componentes industriais, utensílios domésticos e construção, tendo papel ativo na produção de produtos vitais para a sociedade (Lorenzetti, 2023).

Durante a produção de peças de ferro fundido é geralmente utilizado o molde de areia. Essa areia é descartada após alguns usos, tornando-se um resíduo sólido. A geração desse resíduo é uma questão significativa na indústria de fundição, precisando ser gerenciada de forma adequada e sustentável, seguindo regulamentações ambientais que visam minimizar impactos no meio ambiente (Zanardi, 2018).

A partir disso, surge a necessidade do investimento em pesquisas que encontrem formas inovadoras e eficazes quanto ao gerenciamento e reutilização desse resíduo. A composição química dessa areia é rica em silício, sendo utilizada nesse trabalho como matéria-prima para a produção de vidros e vitrocerâmicas.

Esse tipo de areia possui propriedades físicas e químicas excelentes para a aplicação na produção de vidros e vitrocerâmicas. Sua composição é um elemento chave para a fabricação de um vidro, principalmente pela presença do quartzo, que ajuda a formar a estrutura vítrea quando fundida e resfriada rapidamente. Já a vitrocerâmica pode ser obtida a partir do aquecimento e resfriamento controlados desse vidro, permitindo a cristalização de sua estrutura.

Vidros são materiais que possuem estrutura desordenada em nível atômico, com a disposição de suas moléculas semelhante à um líquido supercongelado, sem possuir ordem a longo alcance. A produção de vidros engloba a fusão de matérias-primas, como a areia (quartzo) a altas temperaturas. Após a fusão, esse material é resfriado rapidamente, visando evitar a cristalização de sua estrutura, formando o vidro (Akerman, 2000).

Vitrocerâmicas são materiais policristalinos que contêm uma fase cristalina e uma fase não cristalina residual (Matos, 2012). A transição do vidro para a vitrocerâmica ocorre em duas etapas. A primeira etapa é a nucleação, onde ocorre a formação de pequenos núcleos cristalinos dispersos na matriz amorfa do vidro, sendo este um processo controlado e desencadeado pelo tratamento térmico. A segunda etapa é o crescimento cristalino, onde os núcleos, formados durante o processo de nucleação, iniciam o processo de crescimento cristalino. Esse crescimento ocorre à medida que a temperatura é mantida ou elevada de forma controlada, possibilitando que os cristais se desenvolvam e interconectem (Cassar, 2014). O estudo dessas etapas é de suma importância para que a vitrocerâmica seja desenvolvida com propriedades e aplicações desejadas.

É crescente o interesse no estudo da cinética de cristalização em materiais vítreos, principalmente devido às aplicações avançadas e à evolução do conhecimento sobre esses materiais. Esses materiais são cada vez mais utilizados em aplicações de alta tecnologia, como dispositivos eletrônicos, biomateriais, dispositivos ópticos e revestimentos espaciais.

Vitrocerâmicas demonstram propriedades aprimoradas com relação ao vidro, possuindo maior resistência mecânica, melhor durabilidade, estabilidade térmica e condutividade térmica (Barbosa, 2020). Além disso, o estudo da cinética de cristalização permite o controle mais preciso e a customização dos materiais vítreos.

Diante disso, o presente trabalho teve como finalidade a investigação da cinética e cristalização de um vidro, obtido utilizando a areia descartada de indústria de fundição como matéria-prima, para a obtenção de uma vitrocerâmica.

1.2. Problema de Pesquisa

A pesquisa aborda a preocupação ambiental decorrente dos resíduos sólidos gerados pela indústria de fundição, especialmente relacionado ao descarte dos moldes de areia. O tema busca abordagens sustentáveis para a gestão desses resíduos, considerando implicações ambientais e econômicas. A ausência de uma solução consolidada, aderida pela indústria, enfatiza a lacuna nas práticas industriais, destacando a relevância crítica desse problema. Ao explorar a cinética de cristalização, compreendendo o processo de transição entre um vidro e uma vitrocerâmica, é possível identificar as condições ideais para a formação de uma vitrocerâmica, promovendo a eficiência da produção desses materiais. Dessa forma, o estudo da cinética de cristalização de um vidro produzido utilizando o resíduo areia descartada de fundição avança o entendimento científico, fornecendo soluções para os desafios ambientais enfrentados pelo descarte de resíduos sólidos.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Obter um material vitrocerâmico a partir da cristalização controlada de um vidro, utilizando como fonte de quartzo para sua fabricação uma areia descartada.

3.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar a areia descartada de indústria de fundição quanto a sua composição química utilizando a fluorescência de raios X e o comportamento térmico por meio da curva DSC da análise térmica;
- Calcular e preparar a composição para obtenção do vidro utilizando a areia descartada de indústria de fundição, óxido de cálcio, óxido de alumínio e óxido de sódio;
- Caracterizar o vidro quanto a sua composição química utilizando a fluorescência de raios X e o comportamento térmico pelas curvas DSC;
- Tratar termicamente o vidro na temperatura de cristalização, a fim de obter a vitrocerâmica anortita;
- Caracterizar a vitrocerâmica quanto a sua composição química e tratamento térmico, bem como identificar a fase cristalina formada a partir da difratometria de raios X;
- Estudar a cinética de cristalização do vidro para a fase vitrocerâmica obtida pelos métodos de Kissinger, Augis-Bennett e Matusita e Sakka.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1. Resíduos Sólidos Industriais

Os resíduos sólidos industriais são assunto de grande preocupação pública e constituem um importante desafio de gestão sustentável, demandando uma administração adequada para mitigar efeitos ao meio ambiente e à saúde humana. A disposição inadequada desses resíduos pode resultar na contaminação do solo, da água e do ar, contendo materiais tóxicos à vida selvagem e à vegetação, com implicações diretas para a saúde pública (Ghisleni, 2020).

Além disso, os resíduos sólidos contêm materiais que, ao não serem reciclados ou reutilizados, resultam na perda de matérias-primas valiosas e uso excessivo de recursos naturais que podem ser substituídos na fabricação de materiais.

Paralelamente, a evolução para uma economia circular tem papel principal em maximizar a eficiência da reutilização. O investimento em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias inovadoras têm potencial para transformar a gestão de resíduos, tornando-a mais eficiente e ecologicamente responsável.

A areia descartada de indústria de fundição é um resíduo sólido gerado durante o processo de fundição de metais. Conforme dados levantados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), estima-se que o índice de consumo de areia para a confecção de moldes e machos pela indústria de fundição é de 800 kg a 1000 kg de areia para cada 1000 kg de peças produzidas (CETESB, 2002).

Tendo em vista a grande quantidade de areia utilizada na indústria de fundição, é notável a necessidade de gerir de forma sustentável esse subproduto. De acordo com a ABNT, a areia descartada de indústria de fundição é qualificada em diferentes grupos, sendo eles: não perigosos (CLASSE I) ou não inertes (CLASSE IIA) (ABNT, 2004).

Em conformidade com essa classificação, a areia descartada de indústria de fundição não é um rejeito perigoso, porém sua nocividade ao meio ambiente está relacionada ao tipo de metal fundido e ao ligante utilizado no processo.

A areia é misturada com um ligante, como a resina fenólica, para o preparo dos moldes que são utilizados para a produção de peças, oferecendo maior precisão em moldes complexos e detalhados, além de conferir maior resistência às peças (CETESB, 2002). A resina fenólica é

um polímero termofixo, ou seja, ela endurece irreversivelmente quando submetida a altas temperaturas, tornando-se rígida e durável.

A resina fenólica é uma substância química potencialmente perigosa, podendo ter efeitos tóxicos e ser prejudicial ao meio ambiente (Rodrigues, 2021), resultando em impactos negativos, perturbando ciclos naturais e desequilibrando habitats se não gerenciada de maneira adequada. Assim, a gestão adequada e responsável da areia utilizada com resina fenólica é de extrema importância para reduzir esses impactos e preservar a saúde humana e o meio ambiente.

4.1.1. Legislações e Normas no Brasil

No Brasil, a Lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), contém ferramentas fundamentais para possibilitar o progresso quanto ao enfrentamento dos principais problemas ambientais, sociais e econômicos decorrentes do manejo inadequado de resíduos sólidos.

Essa lei contempla a prevenção e a redução da geração de resíduos sólidos, com a finalidade de promover práticas de consumo sustentável junto a ferramentas que estimulem o aumento da reciclagem e reutilização dos resíduos sólidos, além da destinação adequada. É introduzida, ainda, a responsabilidade compartilhada entre geradores de resíduos, englobando fabricantes, importadores, distribuidores, varejistas, cidadãos e prestadores de serviços (Ministério do Meio Ambiente, 2022).

A ABNT NBR 10004, categoriza os resíduos sólidos com base em seus potenciais riscos ao meio ambiente e à saúde pública, possibilitando um gerenciamento adequado dos resíduos. A classificação dos resíduos é embasada em critérios como origem, periculosidade e características físicas, químicas e biológicas.

Além disso, a ABNT estipula procedimentos para o gerenciamento, acondicionamento, coleta, transporte e destinação final dos resíduos sólidos, com o objetivo de preservar a saúde pública e o meio ambiente, incentivando a reciclagem e reutilização de materiais (ABNT, 2004).

As principais classes de resíduos seguindo a ABNT NBR 10004 contemplam Resíduos Classe I, considerados perigosos e apresentando inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade; Resíduos Classe II, podendo apresentar propriedades como

biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água; e Resíduos Classe III, que são resíduos que não degradam, não sofrem transformações físicas, químicas ou biológicas que causem danos ao meio ambiente. Essas definições e separações possibilitam o correto gerenciamento dos resíduos (ABNT, 2004).

As legislações e normas possuem papel fundamental na proteção do meio ambiente e promoção da sustentabilidade. No entanto, sua implementação e fiscalização enfrentam desafios significativos, resultando em práticas inadequadas de gerenciamento de resíduos e contaminação ambiental.

4.2. Indústrias de Fundição

A fundição, uma das primeiras formas de metalurgia praticadas pela sociedade, consiste em um processo que tem como objetivo obter um produto sólido a partir de uma liga metálica no estado líquido, que é vertida em um molde no formato da peça a ser produzida. Os primeiros registros da fundição de metais remontam a cerca de 5000 a. C., quando objetos de cobre eram fundidos em moldes de pedra lascada. Acredita-se que a razão pela qual o cobre foi o primeiro metal a ser intencionalmente fundido pelo homem se deve ao seu baixo ponto de fusão (Chiaverini, 1986; Casotti et al., 2011).

Na Idade do Bronze, aproximadamente 3300 a. C., a fundição de metais ganhou maior destaque devido ao avanço das técnicas de fundição. A descoberta da liga de bronze, resultante da combinação de cobre e estanho, trouxe benefícios como maior resistência e durabilidade. Essa descoberta possibilitou a produção de ferramentas, utensílios e armas mais eficientes (Casotti et al., 2011).

É relevante observar que, durante a mesma época, diversas civilizações contribuíram para o desenvolvimento da fundição em diferentes regiões. Por volta de 3000 a. C., civilizações antigas como egípcios, gregos, romanos e chineses já praticavam a fundição. Os romanos, por exemplo, desenvolveram técnicas avançadas de fundição utilizando-as em estruturas, produção de moedas, esculturas e armas (Casotti et al., 2011).

Entre 1700 e 1100 a. C., durante a dinastia Shang, na China e na Mesopotâmia, eram fabricadas peças artísticas com finas paredes de metal, recipientes para armazenamento de alimentos e vinho, além de armas. A confecção de vasilhas, em especial as de cobre destinadas à nobreza devido ao simbolismo cultural do vinho, reflete um sistema de classes estabelecido

na época. A diversidade de formas das vasilhas de metal da China são consideradas verdadeiras obras de arte e evidenciam as técnicas avançadas de fundição desenvolvidas naquela época. É relevante notar que muitas dessas técnicas continuam sendo aplicadas de maneira similar até os dias de hoje, destacando os avanços ocorridos nessa época (Embaixada da República Popular da China no Brasil, 2004).

Durante a Idade Média e Renascimento, do século V ao XV, o conhecimento sobre fundição era preservado principalmente entre os artesãos e ferreiros. Esse conhecimento era transmitido oralmente, limitado devido ao domínio das guildas, à prática de guardar segredos profissionais e ao contexto histórico e social, com ênfase em ensino teológico e filosófico nas instituições (Kessler, 1988).

No período do Renascimento surgiram novas técnicas que aprimoraram o processo de fundição, desempenhando papel significativo na produção artística e na inovação técnica. O desenvolvimento de técnicas metalúrgicas, o uso de fornos e melhorias em ligas metálicas foram fundamentais nesse período, contribuindo para uma expansão artística com maior complexidade, detalhamento e versatilidade, especialmente com o uso de areia.

Artistas renomados, como Donatello, Andrea del Verrocchio e Benvenuto Cellini utilizavam a técnica para criar obras de arte de grande complexidade e realismo, muitas vezes produzindo esculturas renascentistas em metais, como o bronze, que permitia detalhes finos e maior expressividade (Byington, 2009; Benutti, 2017).

A revolução industrial, do século XVIII ao XIX, marcou um grande avanço na indústria de fundição. As máquinas a vapor e o desenvolvimento de processos industriais mais eficientes possibilitaram a produção em larga escala de peças fundidas. Com isso houve a expansão das indústrias siderúrgicas, fornecendo metais fundidos para diversas aplicações industriais (Dathein, 2003).

No decorrer do século XVIII, muitas casas de fundição foram criadas no Brasil. Dentre os estados contemplados destacam-se Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Bahia. A fundição do ferro começou a ser feita no século XVII, sendo construídos alguns altos fornos ao final do domínio da Coroa Portuguesa. O desempenho das fundições foi fomentado devido à demanda por ferrovias e portos, estando intimamente relacionada com o transporte de materiais (Casotti et al., 2011).

Atualmente são consideradas algumas divisões dentro da indústria de fundição, sendo elas a composição da liga do fundido e o tipo de processo de fundição utilizado. Essas divisões estão intimamente relacionadas às propriedades mecânicas da peça final (Casotti et al., 2011).

A composição das ligas determina as características físicas e químicas das peças a serem produzidas, influenciando sua resistência, dureza, durabilidade e resistência à corrosão. Cada tipo de componente metálico é utilizado em determinada área e a sua aplicação deve ser considerada. Devido a esse impacto cada material é previamente selecionado, sendo determinado o metal que melhor desempenha as necessidades, juntamente ao tipo de deposição durante o processo e o tipo de molde utilizado, seguindo de acordo com a aplicação da peça.

Dentre as ligas, os fundidos podem ser considerados como ferrosos ou não ferrosos, conforme a Tabela 1. A subdivisão dos tipos de fundidos ferrosos está relacionada a sua composição química (Casotti et al., 2011).

Tabela 1 - Tipos de Fundidos.

Ferrosos	Não ferrosos
Ferro fundido branco	Alumínio
Ferro fundido mesclado	Outros
Ferro fundido cinzento	
Ferro fundido nodular	
Ferro fundido vermicular	
Ferro fundido maleável	
Aço	

Fonte: (Casotti et al., 2011), adaptado pelo autor.

A qualidade da peça está intrinsecamente ligada ao processo de fundição, desempenhando um papel primordial na definição do grau dimensional, no acabamento e nas propriedades mecânicas da peça. A resistência mecânica da peça é influenciada pela taxa de dissipação de calor através do molde, que por sua vez determina o tamanho final do grão. Garantir a qualidade do molde é essencial para que peças fundidas sejam produzidas com alto desempenho e precisão, sendo a escolha do molde e da técnicas fatores críticos nesse processo (Casotti et al., 2011; Moro, 2007).

Nesse contexto, o material molde é a peça-chave para o sucesso do processo. Por essa

razão, os processos de fundição costumam ser categorizados de acordo com o tipo de molde utilizado. Alguns métodos para fabricação de peças fundidas utilizados no mundo são indicados na Tabela 2.

Tabela 2 - Tipos de Moldes e Processos.

Moldes não-metálicos	Moldes metálicos
Areia verde	Por gravidade
Cura Frio	Por pressão
Shell	
Cera	

Fonte: (Casotti et al., 2011), adaptado pelo autor.

O processo de fundição envolve a fusão de um metal até o estado líquido e sua subsequente inserção no molde. Posteriormente, ao se solidificar, a peça assume o formato desejado (Fagundes et al., 2009). Por isso, é de extrema importância a etapa da moldagem, que consiste na fabricação do molde conforme o desenho da peça em um determinado material.

Além disso, a escolha do molde depende de fatores incluindo o tipo de metal a ser produzido, volume de produção, complexidade da peça, tolerâncias dimensionais e custo do processo. Cada tipo de molde possui suas vantagens e limitações, sendo a seleção adequada o que garante a qualidade da peça.

A Modern Casting realiza o levantamento dos dados referentes ao ranking mundial dos países produtores de fundidos, sendo o último levantamento publicado pela ABIFA realizado em 2020 (ABIFA, 2020). Vale salientar que o levantamento dos dados em 2020 apresentou queda devido aos impactos da pandemia da covid-19, com exceção da China. Os dados comparativos entre 2018 e 2020 podem ser observados na Tabela 3.

Os dados apontam que a China é a principal produtora de peças fundidas, com um total de 51,95 milhões de toneladas em 2020. Ao somarmos os valores dos 9 países seguintes temos um total de 41,67 milhões de toneladas, ou seja, a China produz um valor em toneladas superior à soma dos outros 9 principais países produtores de fundidos no mundo.

O Brasil ocupa a 9ª posição em relação a 2020, com a produção de 2,07 milhões de toneladas, enquanto em 2018 teve a produção de 2,28 milhões de toneladas. Essa queda foi em decorrência da pandemia da covid-19.

Tabela 3 - Top 10 países no Ranking Mundial de Produção de Fundidos nos anos de 2018 e 2020 em milhões de toneladas (MT).

Países	2018		2020	
	Rank	MT	Rank	MT
China	1º	49,4	1º	51,95
Índia	2º	13,4	2º	11,31
Estados Unidos	3º	10,8	3º	9,75
Japão	4º	5,6	6º	3,45
Alemanha	5º	5,4	5º	3,48
Rússia	6º	4,2	4º	4,20
México	7º	2,9	7º	2,86
Coréia	8º	2,5	8º	2,38
Brasil	9º	2,28	10º	2,07
Itália	10º	2,26	-	-
Turquia	-	-	9º	2,17

Fonte: (Revista Fundição & Matérias-Primas, 2022)

4.2.1. Indústrias de Fundição no Brasil

No Brasil, a primeira casa de fundição surgiu em São Paulo por volta de 1580, cujo objetivo era fundir e cunhar ouro proveniente de regiões mineradoras (Casotti et al., 2011). Essa casa de fundição operou por um período significativo e era responsável por receber ouro bruto de mineradores, fundi-lo em barras e cunhar as moedas de acordo com os padrões estabelecidos pela Coroa Portuguesa (Boxer, 2000).

As casas de fundição foram uma medida implementada pela Coroa Portuguesa, cujo intuito era controlar e taxar a produção de ouro. Dessa forma, o ouro era extraído pelos colonos e levado às casas de fundição, onde era derretido, transformado em barras padronizadas conhecidas como “lingotes”. Parte dessas barras era destinada à Coroa Portuguesa como imposto. Eram utilizados moldes de areia para a produção dos lingotes de ouro, onde a areia era compactada criando uma cavidade da forma desejada para o metal ser vertido. Após o resfriamento do metal a areia era quebrada e o lingote retirado (Barcelos, 2019).

No século XVIII, com o ciclo do açúcar, a atividade de fundição no Brasil expandiu-se para além do ouro, surgindo fundições voltadas para a produção de peças de ferro e bronze

destinadas à indústria açucareira, como caldeiras, engenhos e peças para reparos e manutenção das plantações. Com o processo de industrialização e a chegada da corte portuguesa ao Brasil, a indústria de fundição ganhou impulso no século XIX. As fundições foram estabelecidas em regiões do país como São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais e Rio Grande do Sul. Essas novas casas de fundição passaram a produzir peças para a indústria em geral, como maquinários agrícolas, locomotivas, peças de veículos e utensílios diversos (Albuquerque, 1987; Glaber, 2015).

Ao longo do tempo novos equipamentos e processos foram sendo utilizados e, com isso, houve a modernização das técnicas de fundição. Os moldes adotados eram metálicos e permanentes, permitindo maior precisão e repetibilidade na produção das peças. Entretanto, esse tipo de molde apenas suporta metais com ponto de fundição mais baixo do que o do metal do próprio molde. Atualmente, a indústria de fundição no Brasil é diversificada e atende uma ampla gama de setores industriais, ocupando o 10º lugar no ranking mundial de produção de fundidos, segundo a ABIFA (Evangelista, 2020; Revista Fundição & Matérias-Primas, 2022).

Devido ao baixo custo, os moldes são feitos de areia, que é depositada dentro de uma caixa metálica e moldada no formato da peça a ser fabricada. Com o tempo esse metal é resfriado, a areia é desmanchada e pode ser reutilizada algumas vezes, dependendo do tipo de metal trabalhado. Essa fundição oferece flexibilidade, uma vez que podem ser facilmente moldados, baixo custo quando comparado a outras técnicas de fundição, rapidez pelo preparo em um curto período de tempo, altas temperaturas sem a perda de suas propriedades (Casotti et al., 2011; Mascarenhas Filho, 2016).

No Brasil, a indústria de fundição é organizada de acordo com diferentes tipos de metais e ligas fundidas. Existem fundições que são especializadas na produção de materiais específicos, que são divididas conforme a composição do metal a ser fundido, como ferro fundido, aço, alumínio, cobre, bronze, entre outros. A divisão também pode ocorrer em consonância com o tipo de processo de fundição utilizado.

Algumas das principais divisões seguindo as categorias de metais são fundições de ferro fundido, dedicadas às produções de peças de ferro, fundições de aço, produzindo peças fundidas em aço carbono, aço inoxidável e outras ligas de aço, fundições de alumínio, especializadas em peças de alumínio e ligas de alumínio, e fundições em cobre e suas ligas, produzindo peças de cobre puro ou ligas de cobre, como bronze e latão (ABIFA, 2023).

4.2.2. Etapas do Processo de Fundição

O processo de fundição de metais corresponde à uma das técnicas mais antigas e essenciais para a fabricação de peças metálicas, envolvendo a fusão do metal e o despejo do líquido em um molde para sua solidificação. Mesmo diante do grande número de variações nos processos de fundição, é possível resumir a obtenção dos diferentes tipos de peças nas operações descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Etapas do Processo de Fundição.

Etapa	Descrição
	Criação de um modelo no formato da peça a ser fundida.
Confecção do modelo/modelação	Materiais: madeira, metal, plástico, gesso etc. *É necessário prever a contração do metal à medida que ele se solidifica.
Confecção do molde/moldagem	Dispositivo onde o metal fundido é vertido para atingir a peça. *O material refratário deve resistir à alta temperatura do metal líquido.
Confecção do macho/macharia	Dispositivo com a finalidade de formar os vazios, furos e reentrâncias da peça.
Fusão	Aquecimento do metal para fundi-lo. *Processo que possibilita o vertimento do metal no molde.
Vazamento/vertimento	Processo de preenchimento do molde utilizando metal no estado líquido.
Desmoldagem	Consiste na remoção do molde e do macho após a solidificação do metal.
Rebarbação e limpeza	Consiste na retirada dos canais de alimentação, massalotes e rebarbas que se formaram durante a fundição, bem como incrustações do molde na peça fundida.
Controle de qualidade	Verificação da conformidade da peça (ausência de defeitos).

Fonte: (Moro, 2007), adaptado pelo autor.

É possível observar a descrição de cada processo, a fim de conciliar as etapas e compreender melhor as características da areia descartada de indústria de fundição. Moldes destinados à fundição podem ser feitos de vários materiais, entretanto enfatizamos neste trabalho o molde em areia verde. Devido a sua acessibilidade, baixo custo e relativa facilidade no processo de fabricação de moldes e desmoldagem de peças metálicas, este material é extensivamente empregado. Alguns materiais ligantes são utilizados no processo de confecção dos moldes de areia. No caso do presente trabalho, a areia é misturada a resina fenólica, que é um material ligante que pode ser acoplado a essa areia a fim de conferir maior resistência aos moldes e melhor acabamento das peças (Scheunemann, 2004).

4.2.3. Areia Descartada de Indústria de Fundição

A Areia Descartada de Indústria de Fundição (ADF) é um resíduo sólido gerado no processo de fundição de metais. Sua composição contém quartzo, proveniente da areia, sendo obtida na natureza por meio da extração de rochas, mas também pode incluir outros materiais, como agentes ligantes e resquícios do metal vertido (Magalhães, 2023).

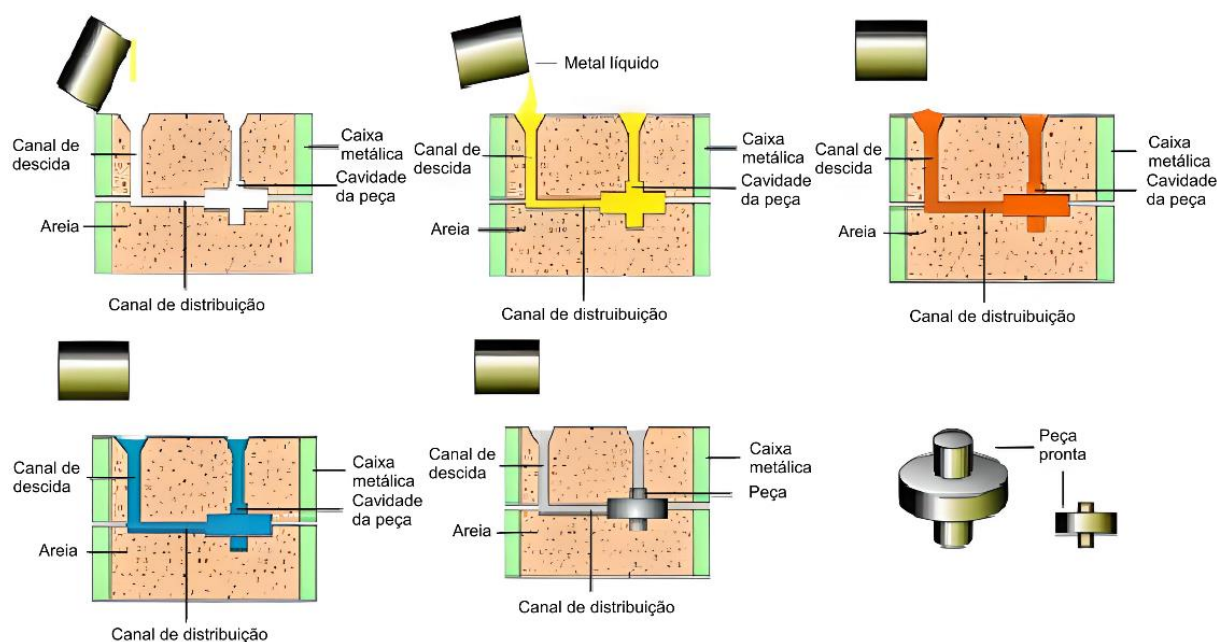
Devido ao seu baixo custo, bem como excelentes propriedades relacionadas à fabricação dos moldes, a areia extraída naturalmente é amplamente utilizada no Brasil e nas indústrias de fundição pelo mundo. Essa areia pode conter bentonita e pó de carvão, sendo chamada areia verde, ou resinas, sendo chamada areia resinada (Leme, 2019; Andrade et al., 2018).

A fundição gera uma quantidade considerável de areia a cada ciclo do processo de fundição. Essa areia pode ser reutilizada algumas vezes até que seus grãos sofram deformações e alterações estruturais com o aquecimento e pressão, precisando então ser descartada (Silva, 2010). Os passos seguidos para a fundição de diferentes metais em molde de areia são descritos na Figura 1.

Apesar de ser considerado um resíduo não perigoso e não inerte, estudos apontam que a interação da areia descartada de indústria de fundição com microorganismos presentes no solo pode apresentar toxicidade para bactérias fotossintéticas, que são responsáveis pela produção de oxigênio e contribuem para a fertilidade do solo. Além disso, a presença da resina fenólica, como é o caso da areia utilizada no presente trabalho, pode apresentar toxicidade ao ser humano e ao meio ambiente. Em termos de composição, as areias resinadas contêm cerca de 1 a 3% de um ligante químico. É possível que sejam utilizados diferentes tipos de produtos químicos que

atuam como ligantes, tal como a resina fenólica (Bastian, 1998; Siddique e Singh, 2011).

Figura 1 - Ilustração da etapa de vazamento do metal em molde de areia, preenchendo completamente a cavidade correspondente a peça.



Fonte: (Oliveira, 2014), adaptado pelo autor.

Resinas fenólicas resultam de reações químicas de condensação entre um fenol, ou um derivado de fenol, e um aldeído, especialmente o formaldeído. As resinas fenólicas podem ser acopladas a areia a fim de melhor fixação e detalhamento do molde, fornecendo um melhor acabamento à peça metálica. Entretanto, o formaldeído é um produto químico perigoso, causando irritação nos olhos, no trato respiratório superior e na pele, podendo ser significativa a gravidade dos sintomas dependendo de sua concentração (Rodrigues, 2018; Gardziella, 2000).

De acordo com a Environmental Protection Agency, USA (EPA), o formaldeído é classificado como potencialmente cancerígeno humano, conforme Guidelines for Carcinogen Risk Assessment (Diretrizes para Avaliação de Risco Cancerígeno). Apesar de não existirem pesquisas que provem isto, é necessário um controle rigoroso à sua exposição (Environmental Protection Agency, 2011).

Dados divulgados pela ABIFA (2020) apontam que o Brasil produziu 2,07 milhões de toneladas de peças fundidas, o que gera em torno de 1,46 à 2,07 milhões de toneladas de areia descartada, segundo informações fornecidas pela CETESB (2002). Esse descarte deve ocorrer em aterros licenciados, gerando um alto custo que a indústria repassa ao consumidor, o que tem como resultado práticas não regulamentadas de descarte, trazendo implicações ainda mais

negativas. Mesmo diante de políticas que englobam o descarte adequado deste resíduo, a quantidade acaba por exigir aterros de tamanho considerável, que de uma forma ou outra interferem no meio ambiente.

Conforme a Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei nº 12.305/10, é prevista a redução na geração de resíduos sólidos, aumentando a reciclagem e reutilização, além da destinação ambiental adequada. Minimizar a produção de resíduos e adotar a prática da reciclagem e reutilização são ações fundamentais e altamente essenciais. É fundamental realizar uma análise de alternativas para o descarte da areia de indústria de fundição, a fim de minimizar o impacto ambiental resultante do resíduo. Ao ser abordada a transformação do resíduo em matéria-prima, é disponibilizada uma solução sustentável às indústrias de fundição.

4.3. Vidros e Vitrocerâmicas

4.3.1 Vidros

Vidros naturais existem desde a formação da crosta terrestre, podendo ser gerados pela fusão de determinados tipos de rochas em temperaturas elevadas, resultado principalmente do resfriamento do magma expelido por vulcões. Durante a pré-história, o vidro era utilizado em sua forma natural para produção de utensílios pelo homem. Assim, podemos afirmar que o vidro tem desempenhado um papel importante na história da civilização desde seus primórdios (Setz e Silva, 2019).

Acredita-se que a invenção da produção e do processamento do vidro tenha ocorrido ao acaso, provavelmente associado ao uso de fogueiras que continham areia e minerais alcalinos. Dessa forma, a partir da percepção da existência do material, bem como com a evolução da compreensão sobre vidros, foram sendo adaptadas e testadas formas de fabricação e melhoramento de vidros, bem como de sua definição, até os dias atuais (Setz e Silva, 2019).

Portanto, historicamente, várias foram as conceituações acerca do que é o vidro. A progressão do conhecimento científico resultou em múltiplas interpretações, sendo a definição de estado vítreo mais difundida na literatura atualmente proposta por Zanotto e Mauro (2017). As principais definições do que é o vidro estão na Tabela 5.

Tabela 5 - Definição de vidro ao longo dos anos.

Autor	Ano	Definição
Zachariassen	1932	O arranjo atômico em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade. As forças interatômicas são comparáveis àsquelas do cristal correspondente. *As forças interatômicas são comparáveis àsquelas do cristal correspondente.
Gupta	1995	Vidro é um sólido que tem a estrutura de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.
Zanotto e Mauro	2017	O vidro é um estado de matéria condensado não cristalino e sem equilíbrio que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à dos seus líquidos super-resfriados (SCL), e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado SCL. O seu destino final, no limite do tempo infinito, é cristalizar.

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Alves et al., 2001; Souza, 2015.

A definição de vidro é um processo contínuo e adaptativo, sendo alinhada com os desenvolvimentos atuais e futuros na área de materiais e ciência do vidro. Esses avanços são particularmente relevantes devido à versatilidade do vidro como material. Além disso, há um crescente interesse em práticas sustentáveis quanto à fabricação de vidros, além da busca por métodos mais eficientes e matérias-primas que seguem a busca pela sustentabilidade.

O vidro é comumente fabricado através do método de fusão e resfriamento, no qual ocorre a fusão de uma mistura de diversos materiais, incluindo areia e outros reagentes, seguida de um rápido resfriamento, possibilitando que a estrutura atômica se assemelhe à de um estado líquido. No entanto, à medida que o processo de resfriamento avança, o arranjo estrutural interno do material fundido pode seguir percursos distintos, de acordo com a taxa de resfriamento empregada (Alves et al., 2001).

É possível fabricar o vidro utilizando apenas o quartzo, entretanto a temperatura de fusão é em torno de 1725 °C, o que não é energeticamente viável devido ao alto custo gerado para produção, sendo este repassado ao consumidor, portanto, elevando o preço do produto final. Assim, a junção de outros elementos é uma prática que visa atender requisitos específicos de propriedades e aplicações. As características variáveis de acordo com a composição do vidro incluem transparência e resistência mecânica, além do ponto de fusão que é dependente dos componentes utilizados e seus respectivos teores.

Atualmente, a temperatura para a fabricação de um vidro pode ser diminuída

dependendo da composição, do fundente utilizado e da quantidade desse fundente. Com o desenvolvimento da inteligência artificial, modelos algorítmicos e sua aplicação em larga escala, é possível afirmar que as composições e temperaturas de fabricação de vidros e vitrocerâmicas serão pré-calculadas estimando os melhores custos, benefícios e desempenhos para a aplicação desejada (Ravinder, 2021).

4.3.1.1 Diferenças entre vidro e sólido amorfo

Recorrentemente, as definições de vidro compreendem e restringem as classificações do vidro como substância inorgânica e sólido amorfo. Em 1995, Gupta utilizou o conceito de formação do vidro proposto por Zachariassen, a fim de esclarecer as diferenças entre o conceito de vidro e sólido amorfo.

Conforme publicado por Gupta (1995) em seu artigo (Sólidos Não-Cristalinos: Vidros e Sólidos Amorfos), no que diz respeito a termodinâmica, um sólido não-cristalino pode ser classificado em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos.

A definição de sólidos não cristalinos engloba todos os materiais que apresentam uma rede tridimensional aleatória a longa distância, ou seja, não há simetria ou regularidade translacional. Sob a perspectiva termodinâmica, um sólido não cristalino é classificado como vidro quando apresenta a transição vítrea. Em contrapartida, sólidos amorfos são sólidos não cristalinos que não exibem a transição vítrea (Gupta, 1995; Alvez et al., 2001; Fokin et al., 2006).

4.3.1.2 Transição Vítrea

O fenômeno de transição vítrea, T_g , é caracterizado como um evento térmico que ocorre quando um material vítreo é submetido às variações de temperatura dentro de uma faixa específica. Nessa fase, o vidro sofre uma transição de um estado sólido rígido para um estado mais flexível e viscoso. Embora os átomos e moléculas do vidro não adotem uma estrutura cristalina ordenada, eles sofrem uma mudança nas propriedades físicas de acordo com a alteração da temperatura. A T_g pode ocorrer gradualmente e em diferentes temperaturas, tendo relação com a história térmica do material, taxas de aquecimento e resfriamento, além da composição química (Alves, 2001; Cassar, 2014).

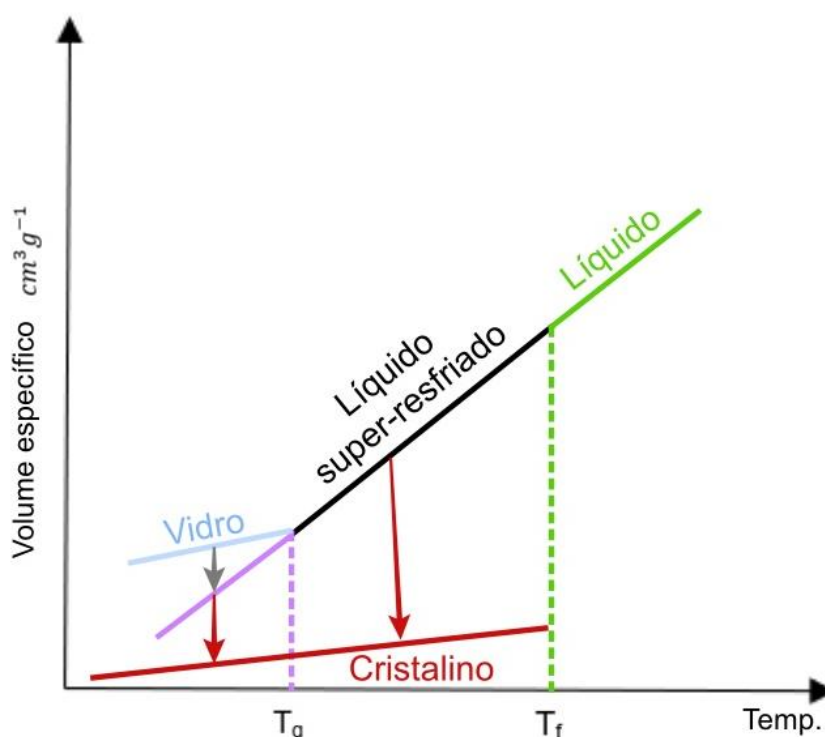
4.3.1.3 Fusão do Vidro (Melting-Quenching)

Tradicionalmente, os vidros são obtidos pelo método Melting-Quenching (fusão-resfriamento). Esse método se dá a partir do aquecimento de materiais precursores capazes de formar o vidro. Após a fusão dos materiais é feito um rápido resfriamento (choque térmico) para que o vidro atinja a temperatura necessária para sua solidificação sem que haja a cristalização de sua estrutura (Yadav, 2015).

É correto afirmar que os vidros possuem uma temperatura de fusão, T_f , a qual está intrinsecamente ligada à composição química dos materiais precursores. Quando o material se encontra acima da temperatura de fusão, ele está num estado líquido, enquanto abaixo dessa temperatura ele se encontra em um estado sólido (Alves et al., 2001).

Ao ser alterada a temperatura de um material ocorre a variação de seu volume, conforme Figura 2. A variável da temperatura está no eixo da abscissa e a variável do volume está no eixo das ordenadas. Podemos observar a presença de duas temperaturas características, sendo elas a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_f).

Figura 2 - Ilustração esquemática do processo de formação de vidros por meio da análise da entalpia, delineando a transição entre os estados vítreo e cristalino durante o processo de resfriamento de um dado líquido.



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

Quando aquecido acima da temperatura de fusão, o material se transforma em um líquido desordenado com mobilidade atômica, com movimentos translacionais, rotacionais e vibracionais. À medida que o material é resfriado, a mobilidade diminui, atingindo a temperatura de transição vítrea, onde a estrutura se torna mais rígida. As fases líquida e cristalina coexistem até a temperatura de fusão e a formação do vidro mediante o resfriamento rápido, evidenciando as transições de fase e a influência da taxa de resfriamento na estrutura final do material. Com a busca pelo menor estado de energia e a formação de estruturas cristalinas, ocorrem as relaxações estruturais nos estados vítreo e líquido super-resfriado.

4.3.1.4 Temperatura de Fusão pelo Método de Chengyu e Tao Ying (1983)

A temperatura de fusão do vidro pode ser empregada como uma maneira de estimar a energia de ativação E_a mínima necessária no processo de cristalização. É possível calcular a temperatura de fusão para a fabricação de um vidro a partir da Equação 1, proposta por Chengyu e Tao Ying (1983).

$$T_f = 1400 + C_1 P_1 + C_2 P_2 + \dots + C_n P_n, \quad (1)$$

A temperatura de fusão é denominada T_f , C_n ($C = 1, 2, \dots, n$) são as constantes associadas dos componentes da mistura e P_n são as frações, em porcentagem (%), dos óxidos. Essa equação é específica para vidros silicatos, não sendo aplicada a todos os sistemas de vidros, sendo, dessa forma, importante considerar suas limitações.

Para aplicação deste método são utilizados valores tabelados para diferentes óxidos, conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Constantes numéricas para diferentes óxidos, em porcentagem, para vidros silicatos. Os valores são aplicáveis à equação para cálculo da temperatura de fusão, através do método proposto por Chengyu e Tao Ying (1983).

Óxidos	Constantes numéricas		
SiO ₂	3,6 (>75%)	3,6 (70-75%)	4,4 (60-70%)
	5,1 (50-60%)	5.5 (40-50%)	5.9 (30-40%)
Al ₂ O ₃	3.0 (>20%)	4.5 (15-20%)	5.5 (10-15%)
	6.0 (5-10%)	6.5 (<5%)	

CaO	-5	-----	-----
Na ₂ O	-10.0 (>15%)	-11.0 (<15%)	-----
K ₂ O	-9.0 (>15%)	-10.0 (5-15%)	-----
B ₂ O ₃	-5.0 (>15%)	-6.0 (15-10%)	-7.0 (<10%)
MgO	-3	-----	-----
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 ₂ O	-12	-----	-----

Fonte: (Chengyu, 1983), adaptado pelo autor.

4.3.1.5 Correlação entre transição vítrea e taxa de resfriamento

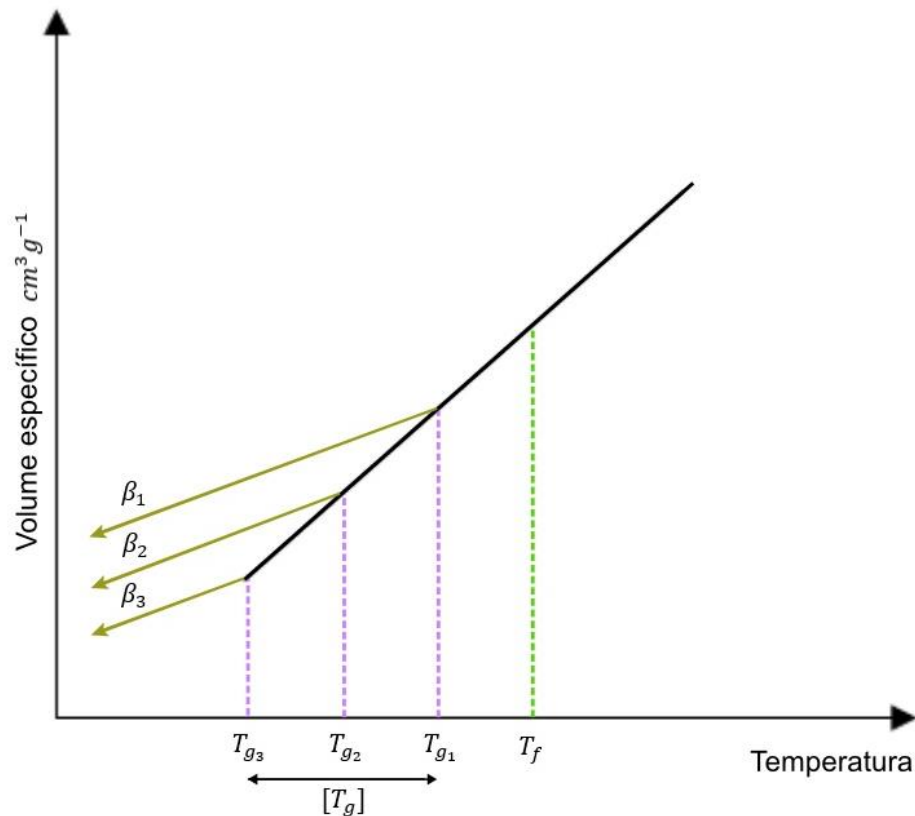
A taxa de resfriamento (β) é a velocidade com que um material é resfriado, ou seja, é a rapidez com que sua temperatura diminui. Nesse processo, a taxa de resfriamento é evidenciada em termos de variação de temperatura por unidade de tempo. Essa taxa de resfriamento está intrinsecamente relacionada à temperatura de transição vítrea, uma vez que a T_g não é determinada por um valor fixo, mas sim por uma faixa onde ocorrem mudanças cinéticas.

Conforme a taxa de resfriamento é alterada, a temperatura de transição vítrea é deslocada. Quanto maior a taxa de resfriamento, isto é, quanto mais rápido o resfriamento, o valor da T_g é deslocado para temperaturas mais altas, enquanto um resfriamento mais lento desloca o valor da T_g para temperaturas mais baixas, conforme Figura 3.

O eixo da abscissa contém a variável da temperatura e no eixo das ordenadas a variável do volume. Com isso, é observada a taxa de resfriamento (β), a temperatura de fusão (T_f) e a faixa de temperaturas correspondente à temperatura de transição vítrea, neste caso dada por $[T_g]$, englobando T_{g_1} , T_{g_2} e T_{g_3} .

Por essa razão, é mais apropriado substituir a temperatura de transição vítrea por um intervalo referente a transição vítrea, onde os limites inferior e superior são delimitados pelas faixas de resfriamento mais baixa e mais alta.

Figura 3 - Representação esquemática da influência das taxas de resfriamento ($\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$) na transição vítrea.



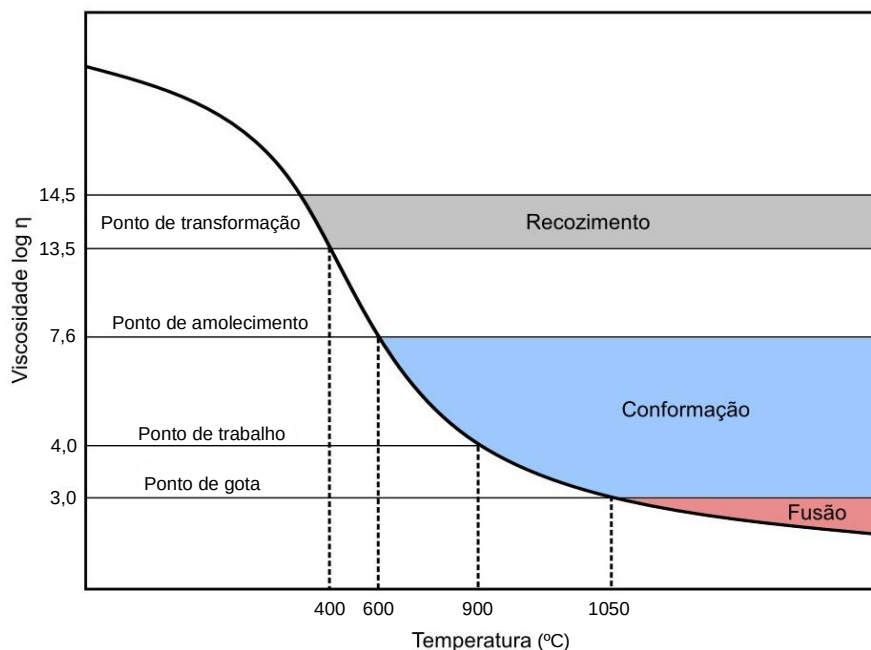
Fonte: (Araújo, 1997), adaptado pelo autor.

4.3.1.6 Relaxação vítrea e viscosidade

Os vidros não estão em equilíbrio termodinâmico, sendo a relaxação o processo pelo qual buscam uma situação de equilíbrio. A relaxação vítrea é um fenômeno observado em materiais e está vinculada à capacidade de mobilidade das moléculas ou átomos no material. Esse fenômeno está ligado à transição vítrea, que é o processo pelo qual um material passa de um estado sólido rígido para um estado mais maleável quando aquecido. A progressão da relaxação vítrea acontece de maneira gradual, podendo ocorrer ao longo de uma faixa de temperaturas, sendo acompanhada por uma série de mudanças nas propriedades do material.

Durante o processo de relaxação vítrea, à medida que a temperatura do material varia, suas propriedades e viscosidade (η) sofrem alterações. O comportamento da viscosidade em função da temperatura, em escala logarítmica, é mostrado na Figura 4. De forma geral, é apresentado o comportamento de um vidro sodo-cálcico com temperaturas características que se correlacionam com determinados níveis de viscosidade.

Figura 4 - Representação da curva característica da variação da viscosidade com relação a temperatura.



Fonte: (Akerman, 2000), adaptado pelo autor.

Conforme os átomos e moléculas atingem maior mobilidade, a viscosidade do material diminui, o que proporciona menor rigidez. A viscosidade de um vidro depende, também, da composição do material. Ao realizar a conformação do vidro, a viscosidade é uma característica significativa a ser considerada, sendo o parâmetro que determina o comportamento dos vidros dentro de uma faixa de temperatura, tornando possível o conhecimento acerca das temperaturas de fusão, recozimento e pontos de amolecimento e de trabalho (Navarro, 2003).

A curva da viscosidade é característica de materiais vítreos, sendo a Figura 4 elaborada tendo como base a curva característica do vidro sodo-cálcico confeccionada por Akerman (2000). É possível observar que à medida que a temperatura diminui, a viscosidade se eleva, conduzindo o congelamento do líquido e resultando em sua solidificação.

Acima da temperatura 1050 °C, sendo a região de fusão, o vidro se encontra em estado líquido, possuindo como característica elevada fluidez. No ponto conhecido como ponto de gota, industrialmente é utilizada uma quantidade necessária do material aquecido, em forma de gota, que é moldado e resfriado até chegar no formato desejado. Conforme a temperatura diminui, tendo como referência 900 °C, têm-se a temperatura de trabalho. Essa região é definida como conformação, na qual o vidro apresenta viscosidade adequada para ser moldado.

No decorrer do processo de conformação, o vidro vai sendo resfriado e, conseqüentemente, se torna mais viscoso. Ao atingir a forma desejada, o vidro precisa estar suficientemente viscoso para que não se deforme. Entretanto, ao se tornar demasiadamente viscoso no decorrer do processo de conformação, pode não atingir o formato necessário. Dessa forma, é de suma importância o controle e conhecimento sobre o material que está sendo trabalhado (Akerman, 2013).

O vidro encontra-se rígido em temperaturas inferiores ao ponto de amolecimento, não sendo possível conformá-lo. Para valores de viscosidade no ponto de transformação, é possível que tensões residuais adquiridas no processo de resfriamento sejam eliminadas. O recozimento é o processo aplicado aos vidros cuja finalidade é eliminar as tensões residuais (Akerman, 2000).

Devido ao deslocamento da viscosidade de acordo com a temperatura e com a composição química, a Figura 4 foi elaborada de modo geral, abordando características típicas do processo de fabricação de vidros.

4.3.1.7 Regiões de temperaturas características de vidros

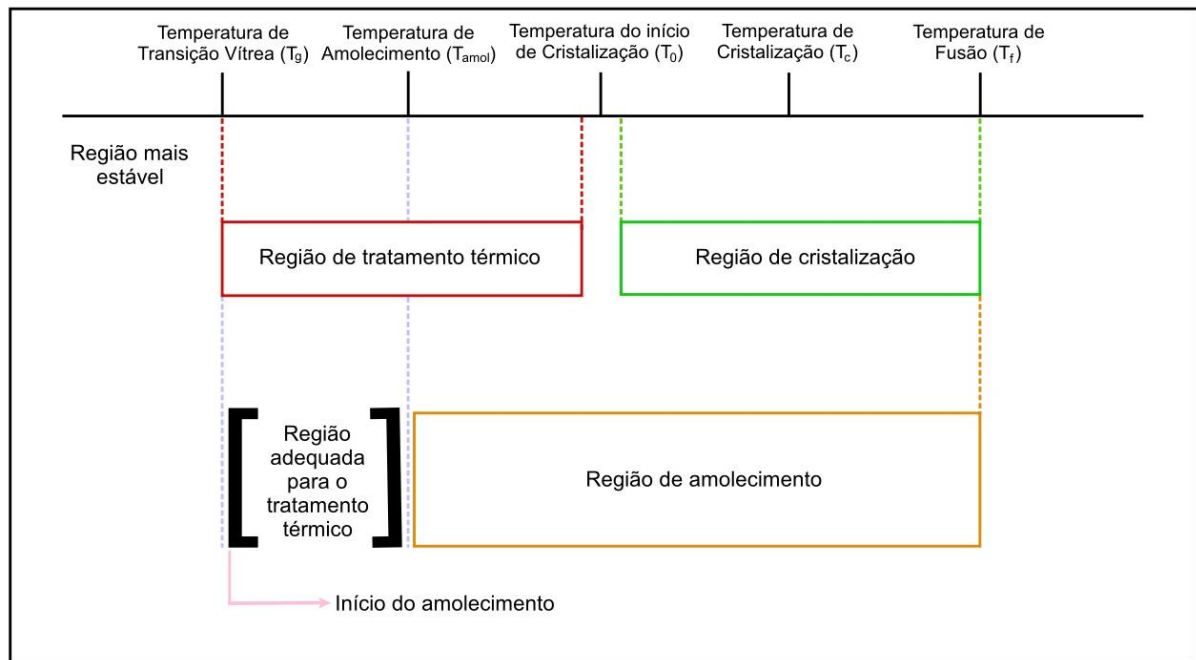
Vidros apresentam regiões de temperaturas características, desempenhando papel crucial no entendimento desse material. À medida que o vidro é submetido a mudanças de temperatura, são desencadeadas transições físicas que repercutem em suas propriedades. A Figura 5 ilustra essas temperaturas.

A região mais estável do vidro, que é o estado sólido, está localizada antes da temperatura de transição vítrea (T_g). É destacado também que a região adequada para tratamento térmico inicia na temperatura de transição vítrea e termina entre a temperatura de amolecimento (T_{amol}) e a temperatura do início de cristalização (T_0).

A partir do início da temperatura de amolecimento tem a região de amolecimento, que o vidro amolece e se deforma, podendo ser manuseado, mas sem que essa deformação seja permanente. Entre a temperatura do início de cristalização e da temperatura de fusão (T_f), podemos observar a região correspondente a cristalização, ou devitrificação. Nessa região podem ocorrer os processos de nucleação e crescimento de cristais de forma simultânea. Na faixa de temperatura que vai do início da temperatura de cristalização até a temperatura de fusão

temos, ainda, a temperatura de cristalização (T_c), sendo essa a temperatura máxima de cristalização durante o processo de tratamento térmico.

Figura 5 - Identificação e delimitação das diferentes regiões térmicas correspondentes a temperaturas características específicas no contexto dos vidros.



Fonte: (Costa, 2010), adaptado pelo autor.

4.3.1.8 Principais constituintes dos vidros

Grande parte das matérias-primas utilizadas para o processo de vitrificação consiste principalmente em sólidos granulados, cujos grãos têm tipicamente o tamanho variando entre 0,1 e 2 mm. O controle minucioso da granulometria é de suma importância para proporcionar a distribuição homogênea dos componentes, evitando aglomerações e mantendo a constância na composição do vidro (Matsinhe, 2012).

Fisicamente, quanto menor a partícula, maior a superfície de contato. Entretanto, caso a partícula seja muito pequena, inferior a 0,1 mm, existe a possibilidade de grande perda do pó durante a manipulação, além de ser arrastada pelos gases da combustão, o que é indesejável nas emissões atmosféricas (Akerman, 2000).

Diferentes tipos de componentes têm papéis específicos no desenvolvimento das características do vidro resultante. Além disso, a interação entre esses componentes e suas concentrações afetam diretamente as propriedades do vidro, como temperatura de fusão, viscosidade, resistência mecânica, transparência, entre outras características.

A maioria dos vidros tradicionais, como pratos, copos, e outros, são compostos de materiais inorgânicos. O óxido de silício, por exemplo, é um vitrificante, sendo responsável pelo suporte vítreo. Apesar de existir uma quantidade quase ilimitada de vidros formados a partir de outros vitrificantes, no presente trabalho é apresentado um vidro inorgânico, cuja matéria-prima principal é o óxido de silício.

A Tabela 7 fornece a definição de cada mecanismo de ação, englobando os componentes responsáveis por ele. Vale ressaltar que os primeiros componentes mencionados são utilizados neste trabalho, sendo eles óxido de silício (SiO_2), óxido de sódio (Na_2O), óxido de cálcio (CaO) e óxido de alumínio (Al_2O_3), bem como a presença do óxido de ferro (Fe_2O_3), que é um contaminante presente na areia descartada de fundição, e interferiu em uma característica das amostras do presente trabalho.

Tabela 7 - Principais constituintes dos vidros.

Mecanismo de ação	Componentes	Definição
Vitrificantes	SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5	Matérias-primas responsáveis pelo suporte vítreo.
Fundentes	Na_2O , CaO , K_2O , PbO , B_2O_3 , Li_2O	Matérias-primas que contribuem com a diminuição da temperatura de fusão.
Estabilizantes	Al_2O_3 , PbO e ZnO	Matérias-primas cuja finalidade é melhorar a estabilidade química.
Componentes Secundários	Fe_2O_3 , CoO , NiO , Cr_2O_3 , CuO , V_2O_5 , CeO_2	Matérias-primas que intervêm com funções muito específicas, como coloração.

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Matsinhe, 2012.

4.3.1.9 Tipos de vidros

Vidros são materiais versáteis que podem ser adaptados para diversas finalidades. Com a progressão do conhecimento científico, foi possível compreender que vidros podem não apenas ser fabricados a partir de compostos inorgânicos. A Tabela 8 apresenta alguns componentes utilizados na produção de vidros, orgânicos, metálicos e inorgânicos (Alves, 2001).

Tabela 8 - Constituintes dos vidros orgânicos, vidros metálicos e vidros inorgânicos.

Tipo de vidro		Componente
Orgânicos	Compostos orgânicos simples	o-terfenil, tolueno, 3-metil-hexano, 2,3-dimetil cetona, etilenoglicol, álcool metílico, álcool etílico, glicerol, éter etílico, glicose
	Compostos orgânicos poliméricos	Poliestireno $(-CH_2^-)_n$, Cloreto de Polivinil, Polietileno
Orgânicos Mistos		Silicone
Metálicos	Ligas metálicas	Au_4Si , Pd_4Si
	Ligas metal-metalóides	$Pd-Si$, $Fe-B$, $Fe-Ni-P-B$
	Ligas metal-metal	$Ni-Nb$, $Cu-Zn$
Inorgânicos	Óxidos	B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 e V_2O_5

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Alves, 2001; Nascimento, 2000.

4.3.1.10 Formação e estrutura dos vidros silicatos

Tradicionalmente, vidros são formados a partir do método de fusão-resfriamento. Neste método, a fusão dos materiais é feita em alta temperatura, seguida de um rápido resfriamento. A fim de explicar efetivamente a formação de vidros, teorias estruturais surgiram juntamente a “critérios de vitrificação”. Neste trabalho serão abordadas as principais teorias relacionadas ao tema de estudo.

4.3.1.10.1 Critério de Goldschmidt

A teoria apresentada por Goldschmidt em 1926 descreve a formação de vidros cuja base é composta por óxidos. De acordo com Goldschmidt, o parâmetro para a vitrificação de óxidos simples, cuja fórmula é A_mO_n , tem relação com a organização estrutural do átomo. Essa razão estrutural, por sua vez, engloba as limitações geométricas, que influenciam uma configuração espacial específica e, conforme este critério, é condicionada pela razão entre o raio do cátion O (r_c) e o raio do ânion A (r_o) (Ghussn, 2005).

Para óxidos formadores de vidros, a razão $\frac{r_c}{r_o}$ deve estar entre 0,2 e 0,4 Angstrom (Å), intervalo este correspondente às coordenações triangulares e tetraédricas que um formador de rede vítrea pode possuir. Determinando o número máximo de ânions que podem circundar um cátion, Goldschmidt concluiu que a formação de um vidro está condicionada à presença de uma configuração tetraédrica.

Com o auxílio das Tabelas 9 e 10 é possível observar que a razão $\frac{r_c}{r_o}$ de SiO_4 tem o valor de 0,29, estando dentro da faixa de configuração tetraédrica, ou seja, esta unidade possui o pré-requisito para formar uma rede vítrea (Goldschmidt, 1926).

Tabela 9 - Relação entre número de coordenação, raios iônicos r_c/r_o e poliedro de coordenação.

Número de coordenação	r_c/r_o	Poliedro de coordenação
2	0 – 0.155	Linha
3	0.155 – 0.225	Triângulo
4	0.225 – 0.414	Tetraedro
6	0.414 – 0.732	Tetraedro

8	0.732 – 1.0	Cubo
12	1.0 – 1.0	Cubo octaedro

Fonte: (Alves, 2013).

Tabela 10 - Valores dos raios iônicos de alguns elementos químicos.

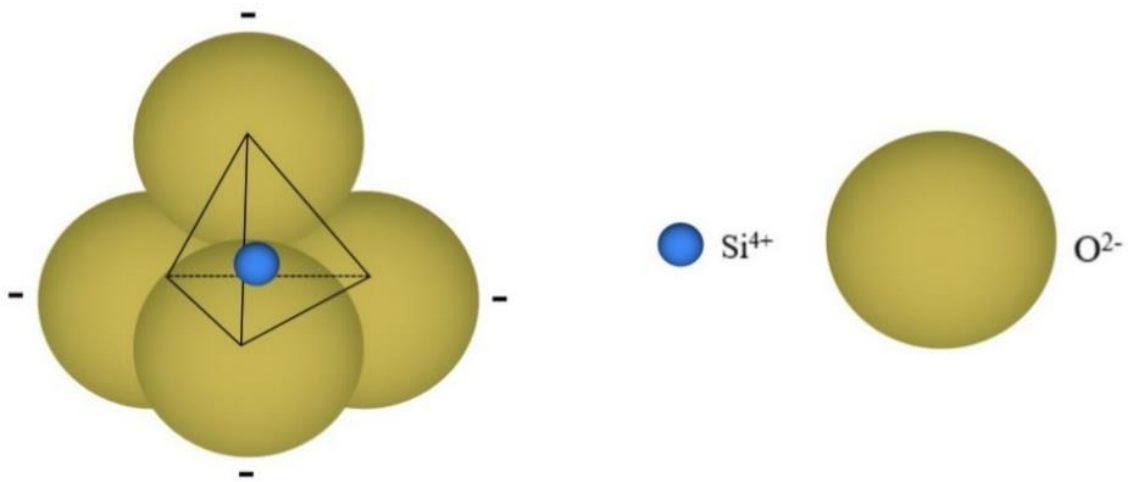
Cátion	Raio Iônico (Å)	Ânion	Raio Iônico (Å)
Al ³⁺	0,53	Br ⁻	1,96
Ba ²⁺	1,36	Cl ⁻	1,81
Ca ²⁺	1,00	F ⁻	1,33
Cs ⁺	1,70	I ⁻	2,20
Fe ²⁺	0,77	O ²⁻	1,38
Fe ³⁺	0,69	S ²⁻	1,84
K ⁺	1,38		
Mg ²⁺	0,72		
Na ⁺	1,02		
Si ⁴⁺	0,40		
Ti ⁴⁺	0,61		
Be ²⁺	0,31		

Fonte: (Alves, 2013).

A limitação de elementos presentes na Tabela 10 se deve ao fato do critério de Goldschmidt não ser aplicável a alguns óxidos, considerando que o BeO, por exemplo, cumpre o critério de razão dos raios iônicos, mas não possui a propriedade de ser formador de rede vítrea, ou seja, não pode se vitrificar. Com isso, novas regras e teorias foram sendo criadas e adaptadas a fim de corresponder aos critérios para formação do vidro (Shelby, 2005).

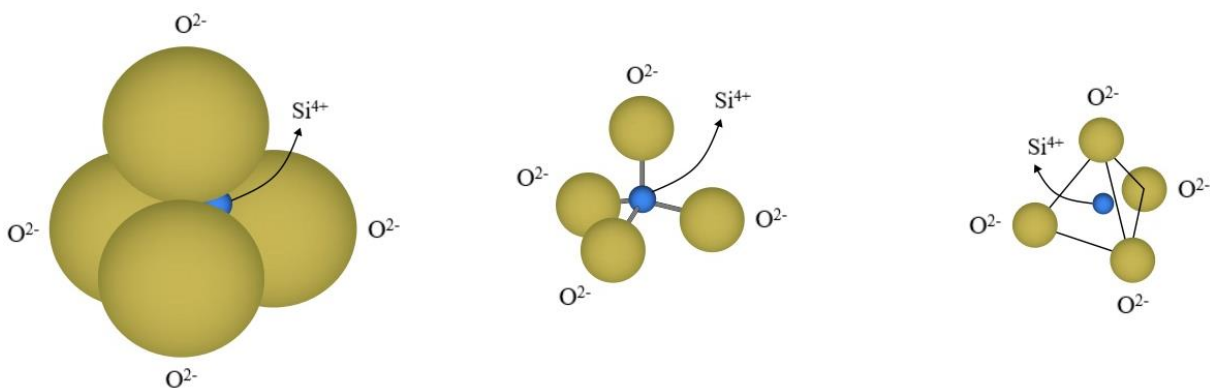
De acordo com Goldschmidt, para os vidros silicatos, é possível observar que o poliedro de formação do silício, SiO_2 , é o tetraedro. Dessa forma, as unidades básicas conectadas do SiO_2 são os tetraedros de silício, cuja configuração é constituída por cada átomo de silício sendo conectado a quatro átomos de oxigênio, conforme ilustrado nas Figuras 6 e 7.

Figura 6 - Representação da unidade básica da rede tetraédrica de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 7 - Representação da unidade básica da rede tetraédrica de silício, com predisposição de oxigênios nos vértices do tetraedro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.1.10.2 Regras de Zachariasen

Em 1932, Zachariasen reconsiderou e adaptou o critério proposto por Goldschmidt, sendo estabelecido um conjunto de regras que denotam a causa em que alguns óxidos são formadores de rede vítrea, enquanto outros não, além do motivo pelo qual quando adicionados em determinadas composições formam vidros. Para que essa análise fosse feita, Zachariasen baseou-se em duas considerações,

- (i) Com base nas propriedades mecânicas similares de vidros e cristais, espera-se que as forças interatômicas sejam semelhantes.
- (ii) Os vidros, como os cristais, são formados por uma estrutura tridimensional estendida. No entanto, a natureza difusa do espectro de difração de raios-X indica que a estrutura não é simétrica e periódica para longo alcance.

Zachariasen identificou, com base em um minucioso estudo das estruturas formadas por diversos poliedros de coordenação, as condições que um óxido precisa cumprir para ser classificado como formador de vidros. São elas:

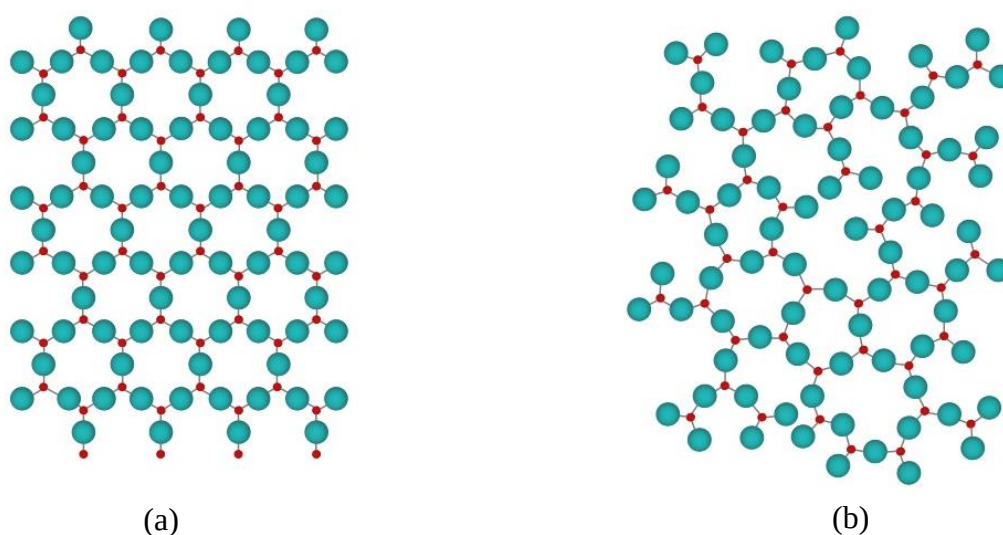
1. Cada oxigênio não deve formar ligações com mais de dois cátions A.
2. Um átomo A deve estar cercado por um número limitado de oxigênios, não excedendo 3 ou 4.
3. O poliedro deve se unir pelos vértices e não por meio das arestas e faces.
4. Cada poliedro deve ter ao menos três vértices interligados a outros poliedros, o que atribui caráter tridimensional.

Desta maneira, Zachariasen postulou que a presença ou ausência de simetria e periodicidade em uma rede dimensional seria o fator determinante na distinção entre um vidro e um cristal. A Figura 8 esboça as divergências entre a estrutura de um cristal e de um vidro (Zachariasen, 1932; Saggioro, 2005).

Alguns exemplos de óxidos formadores de redes vítreas são dióxido de silício (SiO_2), trióxido de boro (B_2O_3), dióxido de germânio (GeO_2), pentóxido de fósforo (P_2O_5), pentóxido de arsênio (As_2O_5) e trióxido de antimônio (Sb_2O_3) (Saggioro, 2005).

Óxidos que não possuem as características mencionadas anteriormente acabam entrando como auxiliares de um óxido formador, participando da composição e agindo como modificadores de redes ou intermediários. Esses óxidos ocupam posições aleatórias na estrutura e ocasionam rearranjos atômicos. Alguns exemplos são óxido de sódio (Na_2O), óxido de cálcio (CaO), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de potássio (K_2O) e óxido de chumbo (PbO) (Zarzycki, 1991). A Tabela 11 apresenta a classificação dos óxidos de acordo com Zachariasen.

Figura 8 - Representação de um composto cristalino hipotético (a) e a forma vítrea do mesmo composto (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 - Classificação dos óxidos de acordo com Zachariasen.

Formadores de rede vítrea	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Na_2O	Al_2O_3
B_2O_3	CaO	TiO_2
GeO_2	K_2O	PbO
P_2O_5	Li_2O	ZnO
As_2O_5	BaO	CdO
Sb_2O_3		

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Zachariasen, 1932; Saggiaro 2005.

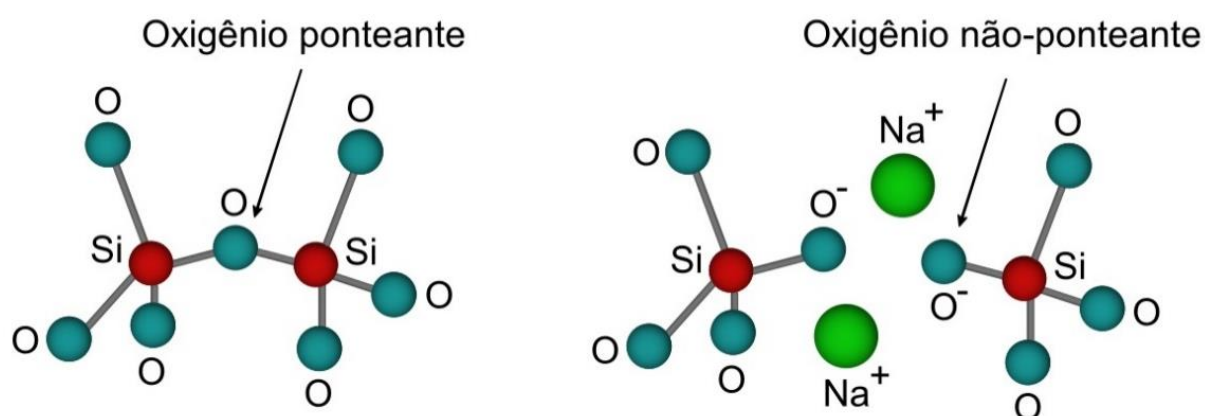
Os cátions que acabam por gerar rupturas nas ligações do poliedro são então chamados de modificadores da estrutura vítrea. Já os íons, embora não formem vidros com facilidade quando isoladamente, ao serem misturados aos cátions formadores podem substituí-los na rede, recebendo o nome de elementos intermediários. Dessa forma, é possível afirmar que formadores de rede são elementos que podem substituir o silício e formar a rede vítrea, sendo denominados formadores primários (Navarro 2003; Avancini, 2016).

Os elementos intermediários não são os principais formadores da rede vítrea, porém possuem a capacidade de substituir parcialmente os cátions formadores de rede, colaborando com a determinação de propriedades do material. Sua função é contribuir com a estabilidade do vidro, ajudar a controlar sua expansão térmica, melhorar as propriedades mecânicas, variar propriedades elétricas e ópticas, além de otimizar a densidade da rede. São conhecidos como elementos secundários.

Os modificadores de rede são cátions que desempenham um papel específico na estrutura vítrea, enfraquecendo ligações químicas dentro dessa estrutura, em contraste com os cátions formadores de rede, cuja função é criar e manter ligações químicas na estrutura do vidro. O propósito é reduzir a rigidez do vidro, diminuindo sua viscosidade, tornando mais fácil ser fundido. Dessa forma, é possível reduzir a temperatura de fusão, por exemplo.

A Figura 9 ilustra uma quebra de ligações O-Si-O, fazendo com que o oxigênio adicionado sature a ligação não-satisfeita de um Si com dois Si-O⁻ formados. Para garantir a neutralidade eletrostática do material, ocorre a presença de um par de cátions Na⁺, contrapondo-se às duas cargas negativas dos átomos de oxigênio.

Figura 9 - Representação da quebra de uma ponte Si-O-Si provocada pelo acréscimo do óxido modificador Na₂O.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao introduzir um óxido que não é naturalmente capaz de formar o vidro e age como modificador, como a inserção de óxido de sódio (Na_2O) no óxido de silício (SiO_2), os átomos de oxigênio adicionado participam da estrutura, o que ocasiona a ruptura de um número específico de ligações.

Durante a fusão, a estrutura do SiO_2 é continuamente quebrada, levando os cátions de metais alcalinos a alojarem-se nas vizinhanças das ligações rompidas. O mecanismo de ruptura da ponte Si-O-Si culmina em uma estrutura onde dois oxigênios ficam desatados – um estando ligado a dois Si, chamado ponteante, enquanto outro está ligado a apenas um Si, sendo chamado não-ponteante. Um cátion $2+$ é suficiente para que as duas cargas negativas do oxigênio não-ponteante sejam compensadas. Este mecanismo também se aplica ao óxido de cálcio (CaO), por exemplo.

Vale salientar que o modelo de Zachariasen foi formulado especificamente para vidros de óxidos e não pode ser estendido para outros tipos de vidros.

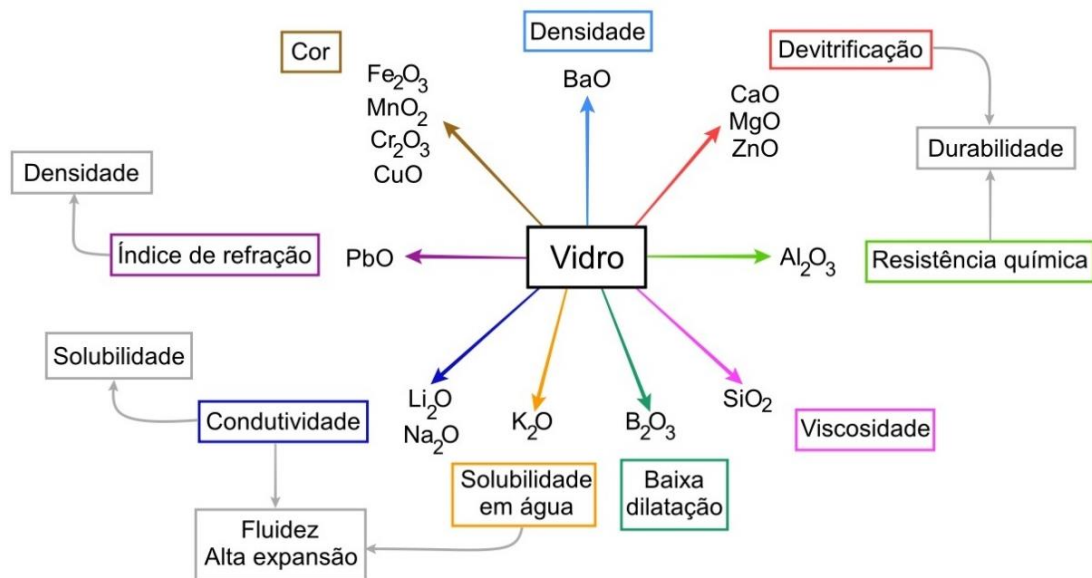
4.3.1.10.3 Funções dos óxidos nos vidros

Cada óxido presente na composição do vidro, bem como suas concentrações, desempenha um papel específico e influencia diferentes propriedades do vidro. Essa análise possibilita antecipar propriedades físicas e químicas, ajustar as propriedades específicas desejadas, bem como compreender e gerenciar o processo de fusão e fabricação do vidro.

A fabricação de vidros engloba a escolha criteriosa e a combinação de diferentes óxidos na composição do material, onde cada óxido desempenha um papel fundamental na determinação das propriedades do vidro final. Ao ajustar as concentrações desses óxidos, é possível efetuar ajustes significativos nas características dos vidros, possibilitando a produção de materiais com características específicas ideais que atendam variadas aplicações.

Para a fabricação de vidros comuns é necessário seguir alguns parâmetros principais, como ser estruturalmente estável, ter temperatura de fusão economicamente viável e ser quimicamente estável, resistindo a ataques de produtos. A Figura 10 apresenta um esquema ilustrando, de forma qualitativa, a influência de alguns óxidos nas propriedades dos vidros.

Figura 10 - Influência de alguns óxidos nas propriedades dos vidros, sendo atribuídas uma ou mais funções a cada óxido.



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Akerman, 2000; Saggioro, 2005.

4.3.2 Cristalização

A cristalização envolve um tratamento térmico controlado posterior à fabricação do vidro. Durante o processo de fusão-resfriamento a formação de um vidro ocorre com o resfriamento de um líquido abaixo da temperatura de fusão. Esse resfriamento precisa ocorrer rápido o suficiente para que não aconteça o processo de cristalização, com o material passando de um estado de líquido super-resfriado e congelando-se em uma estrutura vítrea.

Dessa forma, entendemos que um resfriamento lento concede tempo suficiente para que haja a organização da estrutura ao longo do processo e, conseqüentemente, a cristalização do material, alterando a fase e, conseqüentemente, algumas características do material. O processo de cristalização, por sua vez, consiste em dois principais mecanismos, sendo eles a nucleação e o crescimento de cristais.

4.3.2.1 Nucleação

Durante o tratamento térmico subsequente à fabricação do vidro, é iniciado o processo de cristalização. A nucleação é o primeiro estágio do processo de cristalização controlada, na qual

núcleos cristalinos se originam dentro do vidro. A partir desses núcleos, os cristais aumentam de tamanho e se espalham, promovendo a transformação do material em uma vitrocerâmica.

A nucleação ocorre devida a variações de energia livre no sistema, representada como ΔG . Em termos mais simples, a nucleação inicia quando átomos ou moléculas encontram áreas onde as condições favorecem a formação de pequenos aglomerados conhecidos como embriões. Essas áreas propícias podem surgir devido a condições específicas, como a temperatura, que facilitam a aglomeração de átomos ou moléculas, dando início ao processo de cristalização. Os embriões são os primeiros núcleos a se formarem e servem como ponto de partida para o crescimento de cristais na matriz vítrea durante a cristalização controlada.

No processo de nucleação, existe um tamanho crítico para embriões. Esse tamanho crítico é chamado raio crítico (r_c) e consiste em um tamanho limite no qual os embriões deixam de ser destruídos e passam a ser capazes de formar núcleos. Essa etapa acontece quando o embrião, após sua formação, atinge estabilidade termodinâmica e atinge um tamanho infinitesimalmente maior que o raio crítico. Os embriões podem, ainda, apresentar diferentes tamanhos, além de serem formados ou destruídos conforme agitação térmica. A Equação 2 oferece uma maneira de estabelecer, teoricamente, o raio crítico (r_c) para a formação de um núcleo.

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_V}, \quad (2)$$

O raio crítico (r_c) indica o valor mínimo para que a nucleação seja iniciada, e se dá pela razão entre a tensão superficial (γ) e a energia livre (ΔG_V). A tensão superficial, por sua vez, está relacionada à variação de energia livre por unidade de área superficial (ΔG_S) (Nascimento, 2004; Cassar, 2014).

De acordo com a Equação 2, a formação de um núcleo está intrinsecamente relacionada a um equilíbrio energético, considerando tanto a superfície quanto o volume do embrião formado. Em outras palavras, a nucleação, influenciada por fatores termodinâmicos e cinéticos, pode se desencadear no volume ou na superfície da matriz vítrea. Na condição volumétrica, os núcleos se formam no interior da matriz, e na condição superficial, os núcleos se formam na face e crescem na direção do interior do vidro (Donald, 2004).

A nucleação pode ser classificada como homogênea ou heterogênea, podendo ser categorizada de acordo com o sítio, ou local, onde ocorrem os eventos de nucleação. A nucleação homogênea ocorre quando o sítio inicial para a formação de núcleos é da mesma constituição dos cristais que se desenvolvem sobre ele. Isso significa que os núcleos da nova fase são formados uniformemente por toda a fase original, sem sítios preferenciais (Fokin, Zanotto, Schmelzer, 2003; Schmelzer, 2005).

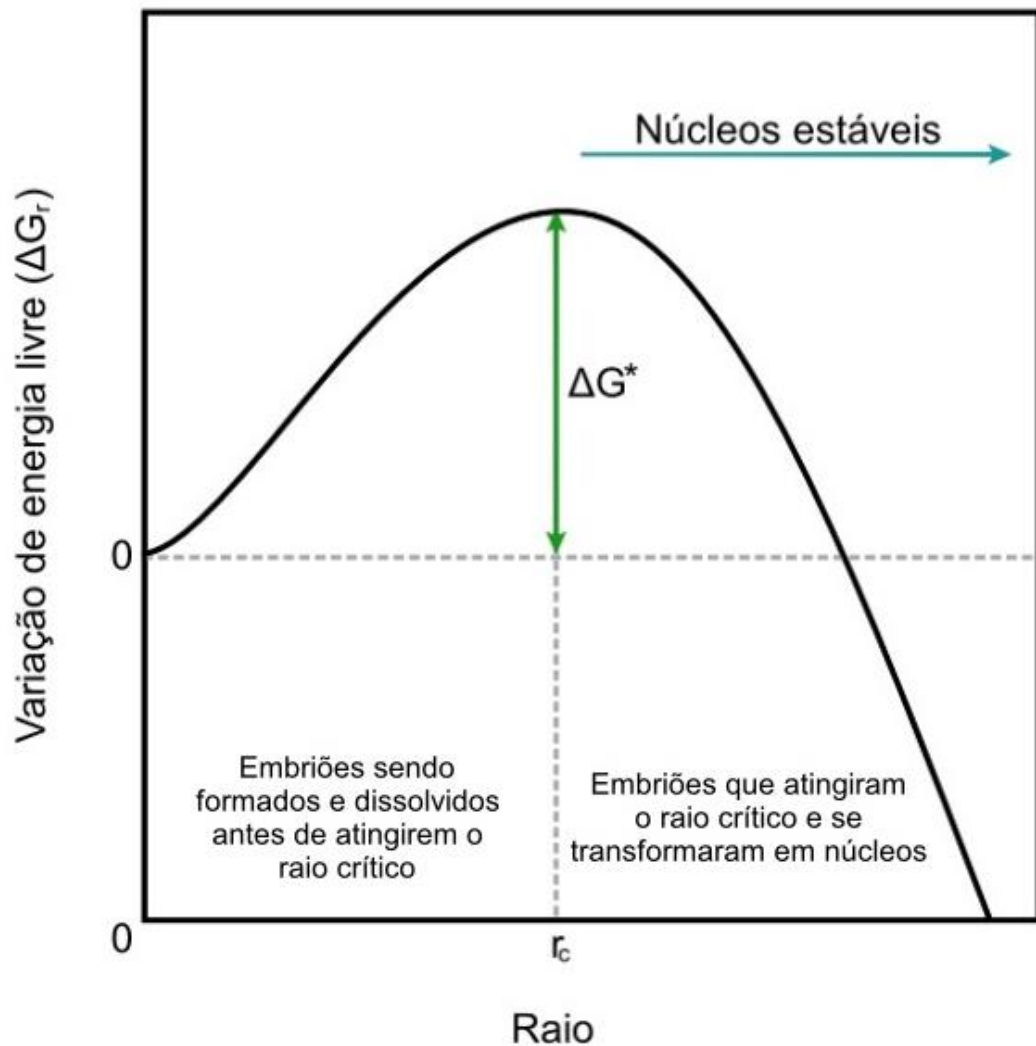
Na nucleação heterogênea, os núcleos se formam sobre as partículas já existentes, caracterizando-se por uma composição diferente daquela do material fundido. Essas partículas podem ser impurezas, contornos de grão ou outras irregularidades presentes no material. A nucleação heterogênea ocorre, ainda, de maneira seletiva em regiões específicas. Essas regiões podem ter características favoráveis para a formação de cristais devido a presença de diversos elementos ou estruturas na matriz vítrea (Fokin, Zanotto, Schmelzer, 2003; Schmelzer, 2005).

A Figura 11 ilustra uma partícula de raio r_c que está em equilíbrio instável. Na hipótese de o raio ser menor que r_c , há uma propensão para a partícula se dissolver na matriz vítrea. Por outro lado, se o raio for maior que r_c , a partícula tenderá a crescer, uma vez que o aumento do raio leva a diminuição da energia livre G .

As partículas que possuem raio menor que o raio crítico ($r < r_c$) são denominadas embriões, enquanto partículas que possuem raio maior que o raio crítico ($r > r_c$) são chamadas núcleos. Conforme pode ser observado na Figura 11, os embriões vão sendo formados e destruídos conforme variação de energia. Os embriões que atingem o raio crítico tornam-se estáveis e, assim, o núcleo é desenvolvido, ocorrendo posteriormente o crescimento dos cristais.

Isso significa que o raio crítico é crucial nesse processo, pois define o tamanho necessário para que o embrião cristalino seja estável e cresça. Ao atingir ou ultrapassar o raio crítico, é possível afirmar que a nucleação se torna termodinamicamente favorável, e é a partir disso que a formação do cristal pode ocorrer (Cassar, 2014). Por isso, o próximo tópico discutido é a utilização de agentes nucleantes, ou seja, substâncias que podem ser utilizadas para a formação de vitrocerâmicas e facilitam o processo de nucleação.

Figura 11 - Apresentação gráfica que evidencia a transformação do embrião cristalino em um núcleo estável, destacando a influência da energia livre em relação ao raio crítico (r_c).



Fonte: (Cassar, 2014), adaptado pelo autor.

4.3.2.1.1 Agentes nucleantes

Agentes nucleantes são substâncias ou partículas que, ao serem incorporadas em um material, estimulam ou facilitam o processo de nucleação. No contexto de vidros e vitrocerâmicas, agentes nucleantes são incorporados ao material com a finalidade de promover a nucleação controlada de cristais durante o tratamento térmico, favorecendo a nucleação heterogênea (Magalhães, 2023).

Um conjunto de agentes nucleantes compreende os óxidos. Para que sejam utilizados, sua incorporação na composição do material vítreo deve estar entre 2% e 8% molar. Dentre os óxidos que podem ser utilizados estão o óxido de titânio (TiO_2), dióxido de zircônio (ZrO_2), óxido de cromo (Cr_2O_3), dióxido de manganês (MnO_2), óxido de molibdênio (MoO_3), trióxido de tungstênio (WO_3), pentóxido de vanádio (V_2O_5) e pentóxido de fósforo (P_2O_5) (Magalhães, 2023).

4.3.2.2 Crescimento de cristais

Após o processo de nucleação, que marca o início da formação dos embriões cristalinos, os cristais crescem à medida que esses embriões se desenvolvem e se espalham na matriz vítrea. O crescimento de cristais acontece em temperaturas abaixo do ponto de fusão, entretanto esse crescimento ocorre apenas se um ou mais núcleos estiverem formados (Shelby, 1997).

O crescimento de cristais pode ocorrer de forma unidimensional, bidimensional e tridimensional. O tipo de crescimento pode ser identificado através de cálculos envolvendo a cinética de cristalização e confirmado por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para uma análise detalhada sobre crescimento de cristais e parâmetros relacionados, remeto ao leitor à Seção 4.3.3.

4.3.3 Cinética de cristalização

A cinética de cristalização de vidros refere-se ao estudo das taxas e mecanismos pelos quais os cristais se formam em uma matriz vítrea durante o processo de tratamento térmico. Obter e analisar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos associados às reações físico-químicas entre substâncias, bem como interpretar sua influência nas propriedades finais, são passos fundamentais para compreensão e controle de propriedades.

Dessa forma, esses parâmetros fornecem percepções sobre a cinética das reações e as condições termodinâmicas que afetam a formação e o desenvolvimento de fases cristalinas. Esse estudo possibilita, ainda, aperfeiçoar processos térmicos de cristalização, que são necessários para a transformação de vidros em vitrocerâmicas. Para o estudo dessas propriedades são utilizadas algumas equações (Ferreira, 2002).

4.3.3.1 Equação de Arrhenius (1889)

Proposta por Svante Arrhenius em 1889, a equação de Arrhenius desempenha um papel fundamental no estudo da cinética de cristalização, estabelecendo uma ligação entre a constante de velocidade k (um parâmetro cinético) e a energia de ativação E_a (um parâmetro termodinâmico). A equação de Arrhenius é expressa na Equação 3.

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (3)$$

Onde k é a constante da velocidade da reação, k_0 é o fator pré-exponencial (ou frequência de colisão), E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais, com valor de 8,314 J/mol.K, e T é a temperatura absoluta em Kelvins. Vale mencionar que $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ corresponde a fração molecular que detém a energia mínima essencial para a reação, com valores variando na faixa de 0,1 a 1, onde o 1 representa 100% das moléculas (Avery, 1974).

Como os valores de k são constantes, é possível isolar a energia de ativação. Utilizando a propriedade de logaritmo, com o logaritmo do produto sendo igual à soma dos logaritmos, é obtida a Equação 4 e rearranjada na Equação 5.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (4)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln k_0, \quad (5)$$

De acordo com Arrhenius (1889), o aumento da temperatura favorece a ocorrência de colisões mais eficazes, implicando no aumento da velocidade da reação. Outro ponto importante é que a diminuição da E_a , ou quanto menor for a E_a , facilita a superação da barreira termodinâmica, resultando numa maior velocidade de reação (Avery, 1974; Nascimento, 2017; Cantor, 2020).

4.3.3.2 Teoria JMA ou Johnson-Mehl-Avrami (1937-1939)

A teoria proposta por Johnson, Mehl e Avrami entre 1937 e 1939, também conhecida como teoria JMA, é comumente utilizada para descrever a cinética do processo de cristalização. Em 1939 o professor Robert Franklin Mehl, junto ao seu aluno de pós-graduação W. Johnson, desenvolveu e publicou a pesquisa intitulada *Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth*. No mesmo ano, o físico Melvin Avrami publicou seu artigo denominado *Kinetics of Phase Change*, que apresentava mudanças significativas na teoria de transformação de fase. Por isso, a ordem de reação n é chamada de parâmetro de Avrami.

A teoria JMA é uma extensão da teoria de nucleação e crescimento, que compreende os fenômenos nos quais ocorre o início do crescimento de novas fases, como cristais, no material, descrevendo como ocorre a formação dos núcleos iniciais (nucleação) e como esses núcleos se desenvolvem e crescem para constituir a nova fase (crescimento). Dentre os principais conceitos envolvidos na teoria JMA podemos mencionar a nucleação, processo esse de formação de novas fases, onde pequenas regiões da nova fase começam a se formar dentro do material. Essas regiões são chamadas de núcleos. Após a nucleação, os núcleos crescem ao longo do tempo, consumindo a fase original.

Nessa teoria, é relacionada a fração da transformação, que seria a quantidade da nova fase formada, com o tempo. Esse modelo se baseia no surgimento aleatório de núcleos no espaço, com o crescimento sendo vinculado a geometria esférica do núcleo, ao tempo regular t e ao tempo que os núcleos estáveis crescem, sendo representado por τ (Magalhães, 2023). No instante em que um núcleo estável se forma, o tempo τ é zero. No entanto, a precipitação de núcleos é um evento contínuo, acontecendo a qualquer instante. Isso resulta no crescimento dos núcleos em tempos diferentes, cada um com seu próprio $\tau = 0$ (Kolmogorov, 1937; Johnson E Mehl, 1939; Avrami, 1939, 1940, 1941).

A análise do comportamento cinético da cristalização pode ser conduzida por meio de dois métodos distintos de medição, sendo eles o isotérmico e o não-isotérmico (Romero et al., 2008).

4.3.3.2.1 Tratamento isotérmico

No tratamento isotérmico, a amostra é aquecida em um equipamento de análise térmica (DTA/DSC) e o calor absorvido é monitorado em relação ao tempo, mantendo a temperatura constante. Conforme a teoria de JMA, a cristalinidade do material é obtida isotermicamente, podendo ser relacionada ao tipo de nucleação e crescimento do cristal (Avrami, 1940).

A Equação de Avrami relaciona a dependência da fração cristalizada, ou a mudança da fração cristalizada, em relação ao tempo. A Equação 6 descreve a cinética de transformações de fase envolvendo a nucleação e o crescimento que ocorre em condições isotérmicas.

$$x(t) = 1 - e^{-k t^n}, \quad (6)$$

A fração transformada, ou fração de massa cristalizada, no tempo t é denominada $x(t)$, k é a constante da velocidade da reação exposta na equação de Arrhenius, t é o tempo efetivado e n a ordem da reação, parâmetro de Avrami ou, ainda, expoente de Avrami, no qual depende do mecanismo de crescimento e da dimensionalidade do cristal.

A obtenção de resultados e medidas isotérmicas a serem analisados é feita a partir da Equação 6, com a aplicação do logaritmo nos dois membros da equação, obtendo-se as Equações 7 e 8.

$$\ln (x - 1) = -(k t)^n, \quad (7)$$

$$\ln [-\ln (1 - x)] = n \ln k + n \ln t, \quad (8)$$

A partir da Equação 8, é possível obter o expoente de Avrami para uma dada temperatura. É possível determinar a taxa de cristalização por meio da derivada da Equação 8, representada por $\frac{dx}{dt}$, conforme a Equação 9.

$$\frac{dx}{dt} = n k (1 - x) [-\ln (1 - x)]^{\frac{n-1}{n}}, \quad (9)$$

A Equação 9 é válida apenas para processos de cristalização utilizando o tratamento isotérmico.

4.3.3.2.2 Tratamento não-isotérmico

No método de tratamento não-isotérmico são empregados dados obtidos na análise térmica (DTA/DSC), onde a determinação dos parâmetros cinéticos ocorre através do deslocamento do pico de cristalização da amostra utilizando diferentes taxas de aquecimento. Vários modelos têm sido sugeridos e adotados para a obtenção desses parâmetros (Teixeira, 2010).

Três modelos serão apresentados a seguir, sendo eles o modelo proposto por Kissinger, o modelo proposto por Augis e Bennett e o modelo proposto por Matusita e Sakka.

4.3.3.2.2.1 Método de Kissinger (1956-1957)

O método de Kissinger é um desses modelos, sendo uma abordagem utilizada para determinar a energia de ativação de uma reação, frequentemente aplicado em análises térmicas com a calorimetria diferencial de varredura (DSC) quando é estudada a cinética de processos de transformação de fase. Esse método é baseado na relação entre a taxa de aquecimento, a temperatura máxima de reação, ou temperatura do pico de cristalização, e a energia de ativação. Para que os dados experimentais sejam obtidos é realizada uma análise térmica não-isotérmica da amostra utilizando uma técnica como o DSC (Kissinger, 1956).

A partir do termograma é possível identificar o pico correspondente à transformação de interesse. Esse pico geralmente está associado a uma mudança de fase, como a cristalização em vidros, transformando-os em vitrocerâmicas. Com isso, é possível verificar a temperatura máxima (T_c) associada ao pico de transformação/cristalização, sendo essa a temperatura crucial para o método de Kissinger. A análise térmica deve ser realizada em diferentes taxas de aquecimento (θ) e o deslocamento do pico de cristalização está diretamente relacionado com a taxa de aquecimento, tendo variações de acordo com cada taxa utilizada. Assim, a Equação de Kissinger relaciona a taxa de aquecimento e a temperatura máxima do pico exotérmico, podendo ser observada na Equação 10.

$$\ln \left(\frac{\theta}{T_c^2} \right) = -\frac{E_a}{R T_c} + \text{constante}, \quad (10)$$

A taxa de aquecimento é denominada θ , T_c é a temperatura máxima do pico de cristalização, E_a é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases. É possível gerar um gráfico de $\ln \left(\frac{\theta}{T_c^2} \right)$ versus $\frac{1}{T_c}$ obtendo o coeficiente angular e, assim, a energia de ativação E_a .

4.3.3.2.2 Método de Augis-Bennett (1978)

O método de Augis-Bennett é um método utilizado para determinar a energia de ativação E_a em processos de cristalização e transformação de fase. Assim como o método de Kissinger, o método de Augis-Bennett é aplicado a dados obtidos por análise térmica, como DSC (Augis e Bennett, 1978).

As alterações propostas por Augis e Bennett tiveram como objetivo tornar o método mais preciso, uma vez que o método de Kissinger possui limitações. Essas limitações estão relacionadas a abranger apenas um pequeno intervalo do expoente de Avrami, com $n \leq 1$, não sendo possível quando a ordem da reação é maior que 1. A equação proposta por Augis-Bennett é dada na Equação 11.

$$\ln \left(\frac{\theta}{T_c - T_0} \right) = -\frac{E_a}{R T_c} + \text{constante}, \quad (11)$$

Com θ correspondente à taxa de aquecimento, T_c a temperatura máxima do pico de cristalização, T_0 a temperatura inicial do pico exotérmico, E_a a energia de ativação e R a constante universal dos gases. Devido ao fator de erro relacionado a temperatura inicial do pico de cristalização, é utilizada a temperatura de 300 K para T_0 .

Augis e Bennett (1978) também propõe, a partir de conceitos matemáticos, uma forma de obter o parâmetro n , com o valor de n influenciando no formato do pico de cristalização. A relação estabelece que quanto maior o valor de n , mais estreito é o pico de cristalização, bem

como quanto menor o valor de n , mais largo é o pico de cristalização. O n pode ser obtido por meio da Equação 12.

$$n = \frac{2,5 R T_c^2}{\Delta T_{FWHM} E_a}, \quad (12)$$

O índice de Avrami é denominado n , FWHM é a largura a meia altura do pico de cristalização, R é a constante universal dos gases, T_c é a temperatura máxima do pico e E_a é a energia de ativação. A interpretação dos valores do índice de Avrami permite relacionar características inerentes ao processo de nucleação e crescimento de cristais, sendo possível identificar características do processo de transformação.

4.3.3.2.2.3 Método de Matusita e Sakka (1980)

A contribuição de Matusita e Sakka à análise da cinética de cristalização não-isotérmica envolveu a modificação da equação de Kissinger levando em consideração o mecanismo de cristalização e a dimensionalidade dos cristais. Na equação modificada foi introduzida uma nova variável m , ajustando experimentais relacionados aos aspectos específicos do processo de cristalização. A Equação Modificada de Kissinger pode ser observada na Equação 13 (Matusita e Sakka, Matsui, 1975; Matusita e Sakka, 1980).

$$\ln \left(\frac{\theta^n}{T_c^2} \right) = - \frac{m E_a}{R T_c} + \text{constante}, \quad (13)$$

A taxa de aquecimento é representada por θ , n é o índice de Avrami, T_c é a temperatura máxima do pico de cristalização, m é um parâmetro numérico associado a dimensionalidade, ou morfologia, do crescimento dos cristais, E_a é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases.

Vale pontuar que o índice de Avrami, n , é obtido através do Método de Augis-Bennett (1978), enquanto o parâmetro m é obtido através do Método de Matusita e Sakka (1980) junto

a energia de ativação do Método de Kissinger (1956-1957). Dessa forma, são estabelecidas conexões entre os diferentes métodos de estudo da cinética de cristalização de vidros. A Tabela 12 apresenta diferentes valores de n para diferentes mecanismos de cristalização n .

Tabela 12 - Diferentes valores de n e m para diferentes mecanismos de cristalização.

Mecanismo de cristalização	n	m
Cristalização com número fixo de núcleos (Controlado por interface)		
Crescimento de cristais tridimensionais	3	3
Crescimento de cristais bidimensionais	2	2
Crescimento de cristais unidimensionais	1	1
Cristalização com número fixo de núcleos (Controlado por difusão)		
Crescimento de cristais tridimensionais	1,5	1,5
Crescimento de cristais bidimensionais	1	1
Crescimento de cristais unidimensionais	0,5	0,5
Cristalização com número crescente de núcleos (Controlado por interface)		
Crescimento de cristais tridimensionais	4	3
Crescimento de cristais bidimensionais	3	2
Crescimento de cristais unidimensionais	2	1
Cristalização com número crescente de núcleos (Controlado por difusão)		
Crescimento de cristais tridimensionais	2,5	1,5
Crescimento de cristais bidimensionais	2	1
Crescimento de cristais unidimensionais	1,5	0,5
Cristalização superficial	1	1

Fonte (Donald, 2004), adaptado por Faria, 2022.

4.3.4 Vitrocerâmicas

Em 1952, Stanley Donald Stookey trabalhava para a empresa Corning Glass Works (hoje conhecida como Corning Incorporated) e estava envolvido em pesquisas com vidros fotocromáticos.

Durante uma série de experimentos, ele esqueceu um par de lentes de óculos em um forno durante a noite. Ao retornar pela manhã, ele percebeu que o vidro tinha passado por uma notável transformação, se tornando opaco, indicando que ele havia se cristalizado. Acidentalmente, ele deixou essas lentes caírem no chão e, para sua surpresa, o impacto não foi suficiente para quebrá-las. Com isso, foi percebido que a vitrocerâmica possuía uma resistência mecânica significativamente maior que o vidro comum (Stookey, 1960).

A partir dessa descoberta, o material ficou conhecido como glass ceramic, em tradução vitrocerâmica, e em 1960 teve uma patente. Essa patente foi chamada Method of making ceramics and products thereof, em tradução livre Método de fabricação de cerâmica e produtos derivados (Stookey, 1960).

As vitrocerâmicas apresentam uma classe de materiais que conjugam as propriedades distintas de vidro e cerâmica. Vitrocerâmicas são produzidas por meio do processo de cristalização controlada de vidros. O processo de cristalização controlada de vidros é baseado em uma matriz vítrea que é submetida a condições específicas de temperatura, induzindo a formação controlada de uma ou mais fases cristalinas.

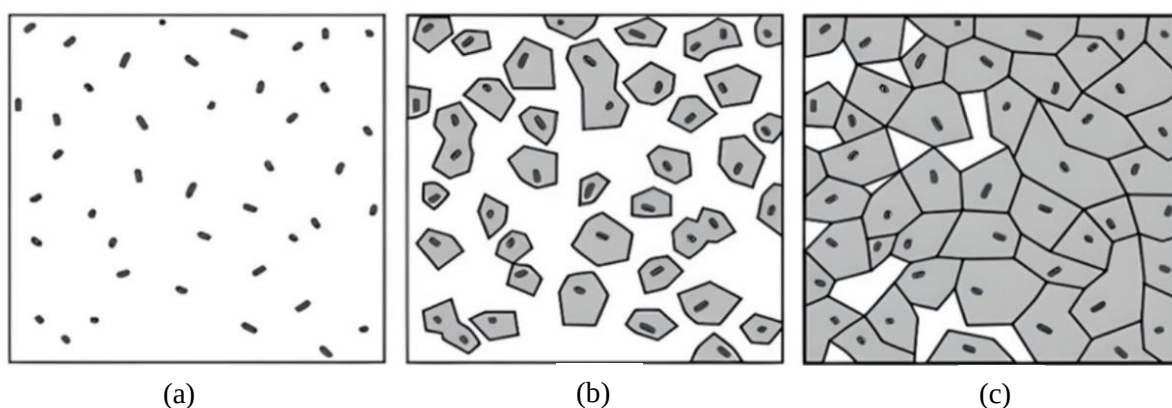
A capacidade de controlar a cristalização confere à vitrocerâmica propriedades resultantes da combinação entre transparência e moldabilidade do vidro com a resistência mecânica e térmica das cerâmicas, por exemplo. Por isso, é necessário compreender e controlar os mecanismos envolvidos na cristalização, tanto no processo de nucleação, quanto no de crescimento de cristais. Estudar a cinética de cristalização é crucial para a compreensão desses processos.

4.3.4.1 Tratamento térmico

É possível obter uma vitrocerâmica a partir do tratamento térmico de um vidro. O método utilizado neste trabalho engloba a obtenção de uma massa fundida que é resfriada rapidamente, formando um vidro. Esse material vítreo é, então, submetido a um tratamento térmico, visando o controle da nucleação e do crescimento de cristais. Além do mais, a

submissão ao tratamento térmico possibilita que materiais com a mesma composição tenham propriedades diferentes devido à reorganização de sua estrutura (James, 1995). A Figura 12 ilustra o processo térmico estrutural da transformação de um material vítreo em um material vitrocerâmico.

Figura 12 - Ilustração esquemática do processo de transformação de vidro em vitrocerâmica, contendo os estágios de formação dos núcleos (a), crescimento dos cristais (b) e a microestrutura resultante (c) durante o tratamento térmico.



Fonte: (Holland e Beall, 2012), adaptado pelo autor.

As vitrocerâmicas são materiais que resultam da interação entre uma fase cristalina proeminente e uma matriz vítrea. A fase vítrea residual é localizada nos contornos de grãos. Essa fase cristalina ocupa um volume considerável, influenciando diretamente propriedades como a resistência mecânica. Além disso, a composição química, as propriedades intrínsecas dos cristais como a morfologia, a quantidade, o tamanho e a distribuição dos cristais na matriz e a fase vítrea residual formada também desempenham papéis fundamentais nas características do material. Dessa forma, vitrocerâmicas apresentam uma classe de materiais que transcende as propriedades tradicionais de vidros e cerâmicas, abrindo caminho para inovações em diversas aplicações (Strnad, 1986).

4.3.4.2 Vitrocerâmicas fabricadas a partir da reutilização de resíduos

Trabalhos desenvolvidos a partir do reaproveitamento de resíduos trazem consigo abordagens inovadoras e sustentáveis na produção de materiais avançados. Essa prática tem

como objetivo reaproveitar os resíduos para a fabricação de materiais notáveis, como vitrocerâmicas, reduzindo o impacto ambiental e promovendo a economia circular.

O Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS), localizado na FCT Unesp, campus Presidente Prudente – SP, trabalha com o reaproveitamento de diferentes resíduos na produção de diversos materiais. No campo da vitrocerâmica são pesquisados alguns materiais pertinentes a serem estudados, como a areia descartada de indústria de fundição, escória de fundição, cinza de bagaço de cana e cinza de caldeira.

O trabalho intitulado *Crystallization of SiO₂-CaO-Na₂O Glass Using Sugarcane Bagasse Ash as Silica Source* publicado por Teixeira (Teixeira et al., 2014) demonstra o desenvolvimento de um material vitrocerâmico utilizando um resíduo. Este resíduo é a cinza de bagaço de cana e a fase vitrocerâmica principal obtida foi a Wollastonita. O artigo aborda informações pertinentes a serem mencionadas. Este material apresentou valores de dureza iguais aos de pedras naturais, possibilitando a aplicação e utilização de ambos no setor civil sem quaisquer diferenças.

O artigo intitulado *Reuse of Spent Foundry Sand in Development of Glass-Ceramic Material with Wollastonite Phase* publicado por Magalhães (2023) traz a primeira abordagem estudando a cinética de cristalização de uma vitrocerâmica fabricada utilizando resíduo. O resíduo utilizado foi a areia descartada de indústria de fundição combinada com calcário, obtendo-se como principal fase cristalina a Wollastonita. Os resultados de microdureza obtidos se revelaram satisfatórios e similares aos encontrados na literatura fabricados a partir de materiais com elevado grau de pureza.

Dessa forma, apesar já existirem pesquisas onde materiais vitrocerâmicos são fabricados a partir de resíduos, o presente trabalho é relativamente novo, tendo em vista a publicação de uma única pesquisa envolvendo a cinética de cristalização de vidros cuja matéria-prima utilizada para a fabricação da vitrocerâmica é a areia descartada de indústria de fundição.

4.3.4.3 Sinterização de vitrocerâmicas

A sinterização de vitrocerâmicas envolve a fusão controlada de materiais precursores, o resfriamento rápido resultando em uma matriz vítrea e, posteriormente, o aquecimento controlado, levando a cristalização dessa matriz vítrea. Em outras palavras, a sinterização é um

conjunto de transformações que ocorrem através de um tratamento térmico e influencia a microestrutura do material. Este tratamento tem como resultado a redução da superfície específica do material e de sua porosidade, o que permite a obtenção de um corpo compacto e resistente (German, 1996).

Inicialmente é feita a formulação de um vidro, utilizando matérias-primas específicas, como óxidos. As matérias-primas são fundidas para formar o vidro. Com isso, esse vidro é solidificado por meio de um rápido resfriamento. Por sua vez, o vidro passa pelo processo de moagem visando a obtenção de um pó fino. Essa etapa de moagem inclui o peneiramento do pó, uma vez que as partículas devem possuir homogeneidade granulométrica na ordem de micrômetros ou até nanômetros. Esse pó pode ser preparado sendo compactado via prensagem uniaxial, ou depositado em uma superfície que pode ser levada ao forno até a temperatura necessária sem que contamine a amostra.

Com isso, as partículas são aquecidas em temperatura elevada, que pode ser pré-determinada pela análise térmica da amostra. Durante a sinterização, ou aquecimento, ocorre a fusão parcial das partículas, o que promove a consolidação da matriz vítrea com cristais incorporados. Após a sinterização, o material é resfriado de forma controlada para evitar tensões e garantir uma microestrutura homogênea.

4.3.4.4 Anortita

O grupo dos feldspatos engloba aluminossilicatos de potássio, sódio, cálcio e, raramente, bário. Esse grupo possui propriedades físicas muito semelhantes entre si, no entanto a sua composição química pode ser dividida em feldspato de potássico, feldspato de bário e feldspato calco-sódico (Luz e Coelho, 2005). A anortita pertence ao grupo dos feldspatos, sendo um aluminossilicato de cálcio, $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, possui características como cor branca, translucidez e transparência, superfície brilhante, boa resistência mecânica e à marca de arranhões. As vitrocerâmicas feldspáticas foram as primeiras a serem utilizadas na odontologia, inicialmente como cobertura para restaurações (Luz e Coelho, 2005; Guimarães, 2017; Barbato et al., 2008).

4.3.4.5 Nefelina

A nefelina pertence ao grupo dos feldspatos é um aluminossilicato de sódio ou potássio, Na, K(AlSiO₄). No caso do presente trabalho é considerada uma solução sólida, o que se deve ao fato de possuir substituições isomórficas, ou seja, ocorre a troca de átomos, ou íons, semelhantes entre as posições da estrutura cristalina sem perturbar significativamente a ordem ou disposição dos átomos (Yoshioka, 1970; Colares, 2014). Para a nefelina do presente trabalho, NaCaAlSiO₄, os elementos Na₂O e CaO podem substituir-se mutuamente em certas posições dentro da estrutura cristalina. Como os raios iônicos dos íons substituídos são semelhantes, conforme Tabela 13, não ocorrem distorções significativas ao ocuparem as posições na estrutura cristalina.

Tabela 13 - Raios iônicos do sódio, potássio e cálcio.

Elemento	Raio iônico (em Angstroms (Å))
Cálcio	1,00
Sódio	0,95
Potássio	1,33

Fonte: Elaborado pelo autor.

Vitrocerâmicas contendo como fase a nefelina têm se destacado nos últimos anos como materiais versáteis e utilizados em diversas aplicações. A combinação de propriedades como resistência mecânica e à marcas como arranhões, cor branca, transparência e translucidez e superfície brilhante torna esse tipo de vitrocerâmica adequada para diversas aplicações. A resistência mecânica de vitrocerâmicas, bem como cor branca e propriedades de transparência translucidez, possibilita seu uso para construção civil, o que permite atingir objetivos funcionais e estéticos (Ferreira, Zanotto, Scudeller, 2002; Farias, 2020).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

O resíduo utilizado é uma areia descartada de indústria de fundição (ADF), proveniente da indústria Prumetal, fabricante de estruturas metálicas, localizada no distrito industrial da cidade de Presidente Prudente – SP. Essa empresa emprega a areia para moldagem, sendo a resina fenólica o ligante dessa areia.

A areia descartada de indústria de fundição foi passada em duas peneiras, sendo uma de 32 mesh, abertura de 0,5 mm, para retirada de cascas, folhas e galhos, e uma de 200 mesh, abertura de 0,074 mm, para retirada partículas muito pequenas de materiais presentes na areia coletada. O resíduo utilizado no presente trabalho, após passar pelo processo utilizando peneiras, pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 - Areia descartada de indústria de fundição (ADF), após passar por processo de peneiração, com intervalo granulométrico de 0,074 à 0,5mm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outros materiais utilizados englobam os reagentes óxido de alumínio (Al_2O_3) com pureza de 97,5%, óxido de cálcio (CaO) da marca Vetec com pureza de 98% e carbonato de

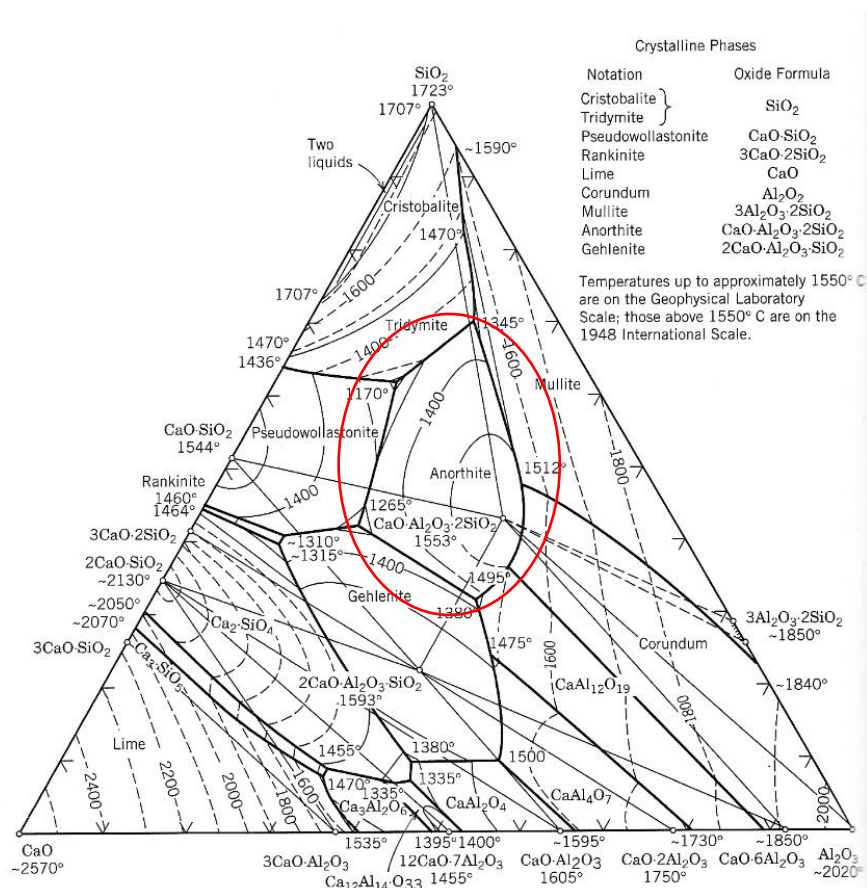
sódio (Na_2CO_3) da marca Cinética com pureza de 99%, obtidos com apoio do Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS), localizado na FCT Unesp, campus Presidente Prudente - SP.

5.2. Métodos

5.2.1. Preparação do vidro e da vitrocerâmica

O cálculo da composição para a preparação do vidro foi feita inicialmente baseada no diagrama ternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS), que pode ser analisado conforme a Figura 14. Foram realizados cálculos estequiométricos visando obter a fase anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, partindo dos materiais CaO , Al_2O_3 e SiO_2 , sendo utilizado o resíduo areia descartada de fundição como fonte de SiO_2 . Foi realizada uma correção de pureza, considerando a análise de FRX da ADF.

Figura 14 - Diagrama ternário de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: (Levin et al., 1975).

A Tabela 14 apresenta os percentuais em massa dos reagentes e as massas que foram utilizadas para a obtenção do vidro. Vale pontuar que foram realizados cálculos para correção de pureza visando obter uma quantidade exata de cada material, apesar dos contaminantes presentes na areia. Portanto, as quantidades calculadas e tabeladas apresentam essas correções, que podem ser analisadas no Apêndice 1.

Tabela 14 - Composição da mistura para a obtenção do vidro.

Composto	Percentual em massa (%)	Massa (g)
Areia Descartada de Indústria de Fundição (resíduo fonte de SiO_2)	40,38	41,14
CaO	19,32	19,68
Al_2O_3	34,22	34,86
Na_2O	6,09	6,20
Total	100	101,88

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para estimar a temperatura de fusão foram realizados cálculos utilizando o artigo de Wang Chengyu e Tao Ying (1983). Os cálculos foram realizados manualmente, considerando todos os materiais utilizados no presente trabalho, bem como seus respectivos teores de pureza. A temperatura de fusão calculada visando obter a fase anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), a partir de sua estequiometria, foi de 1660°C.

Visando diminuir a temperatura de fusão para obtenção do vidro, foi utilizado o reagente carbonato de sódio (Na_2CO_3), que foi calcinado, obtendo-se 6,20 g do fundente óxido de sódio (Na_2O). Com isso, chegou-se a temperatura de 1561,1 °C. Os cálculos para estimar temperatura de fusão encontram-se no Apêndice 1 junto aos cálculos de percentual estequiométrico (%) e massa (g).

Os materiais foram pesados separadamente em uma balança analítica, com precisão de 0,1mg, conforme Figura 15, misturados e homogeneizados. Após a homogeneização, feita manualmente em almofariz de porcelana por 10 minutos, a mistura foi colocada em um cadinho de alumina, com 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura, conforme Figura 16, para fusão em forno elétrico, SERVIFOR-1700°C, modelo SFM220605, conforme Figura 17.

Figura 15 - Balança analítica com precisão de 0,1 mg.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 - Cadinho de alumina, com 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura, para fusão em forno elétrico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Forno elétrico, modelo SFM220605 da SERVIFOR-1700 °C (a) Parte externa contendo painel; (b) Parte interna do forno elétrico, com cadinho de alumina posicionado na base suporte.



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra foi aquecida até a temperatura de 1550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo na temperatura de 1550 °C por 30 minutos. O forno utilizado pertence ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS). Após percorridos os 30 minutos na temperatura de 1550 °C, o cadinho foi imediatamente retirado do forno com o auxílio de uma pinça própria, estando incandescente neste momento, conforme pode ser visto na Figura 18.

Foi então realizado rapidamente o vertimento da amostra, a fim de evitar a cristalização, sendo parcialmente feito em um recipiente contendo água destilada em temperatura ambiente, conforme Figura 19, para a formação de fritas e parcialmente em uma placa metálica, conforme Figura 20, para formação de bolachas vítreas. As fritas são utilizadas para as análises, enquanto a bolacha vítrea para verificação de cor, transparência e translucidez.

Figura 18 - Registro fotográfico do momento de retirada da amostra do forno.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 - Registro fotográfico do momento em que a amostra foi vertida em recipiente contendo água destilada à temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

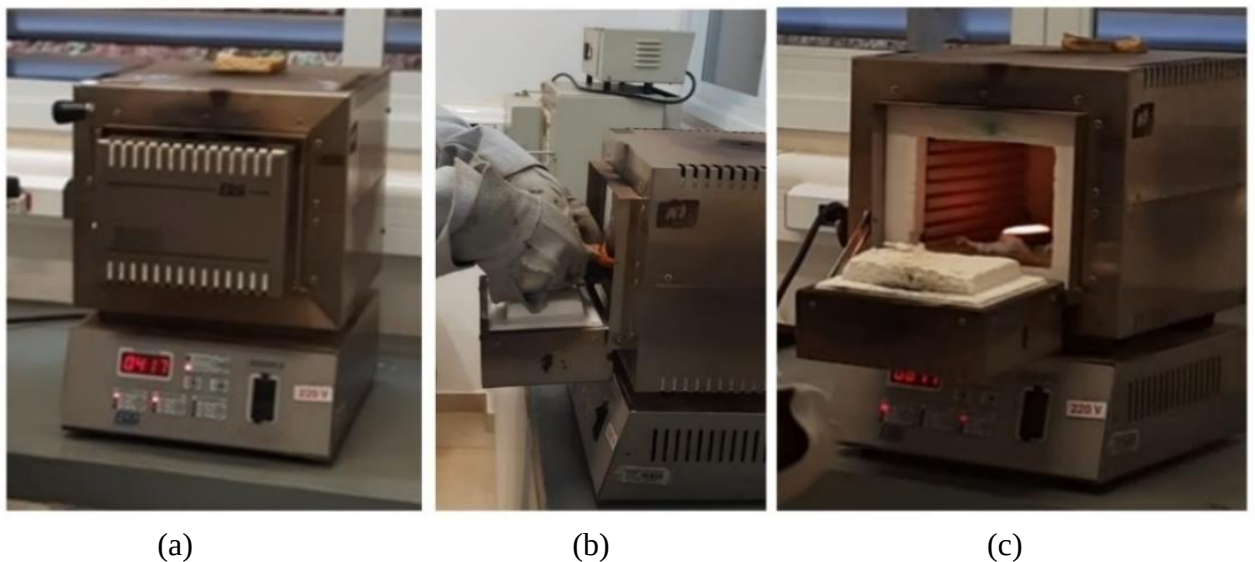
Figura 20 - Na (a), observa-se a placa metálica empregada na formação de bolacha vítrea; (b) Registro fotográfico que documenta o momento em que a amostra é despejada na placa metálica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As fritas permaneceram na água destilada até atingirem a temperatura ambiente, a bolacha foi colocada em forno tipo mufla, modelo 3000 da marca EDG, na temperatura de 600 °C para um resfriamento mais lento, permanecendo nessa temperatura por 30 minutos e, posteriormente, sendo desligado, fazendo com que a amostra resfriasse gradativamente, conforme Figura 21.

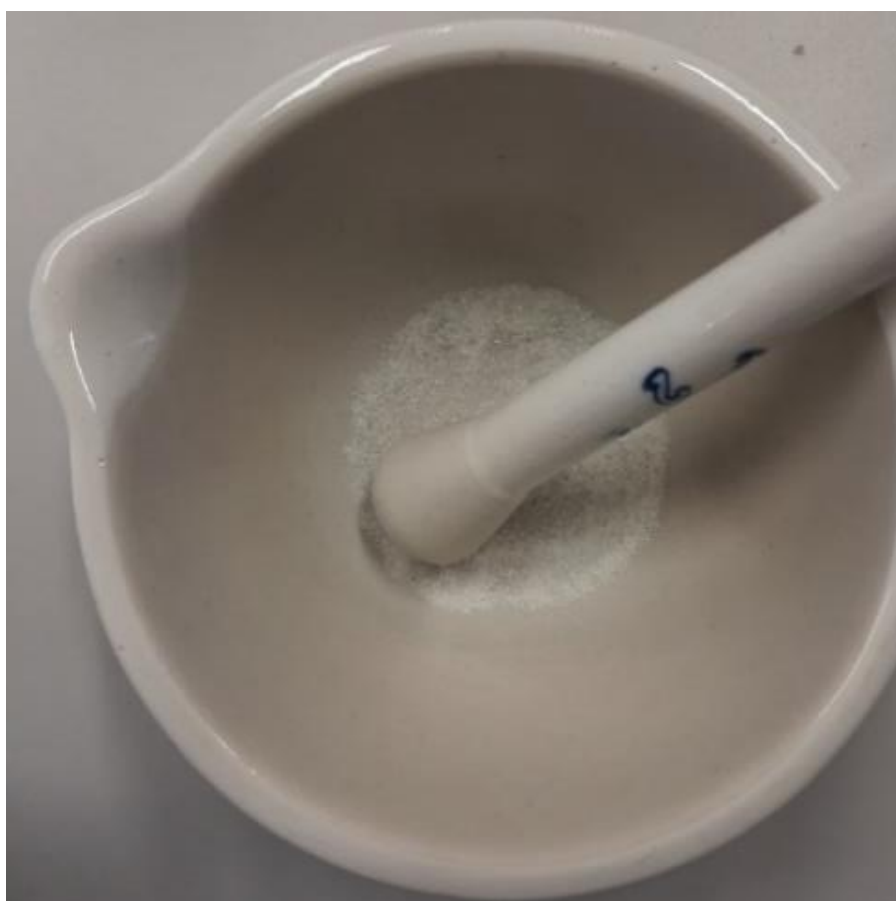
Figura 21 - (a) Forno tipo mufla, modelo 3000, da marca EDG; (b) registro fotográfico do momento em que a placa metálica contendo a amostra foi colocada em forno tipo mufla para resfriamento controlado; (c) registro fotográfico da amostra em forno tipo mufla.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o resfriamento das fritas até a temperatura ambiente, foram retiradas da água, colocadas em placas de petri e levadas à estufa para secagem a 100 °C por 12 horas. A estufa pertence ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS). Posteriormente à secagem, as fritas foram moídas manualmente em almofariz de porcelana visando a obtenção do pó, conforme Figura 22. Este pó foi passado em peneira de 200 mesh, abertura de 0,074mm, com o objetivo de homogeneizar a granulometria.

Figura 22 - Registro fotográfico do processo de maceração manual das fritas, utilizando um almofariz de porcelana.

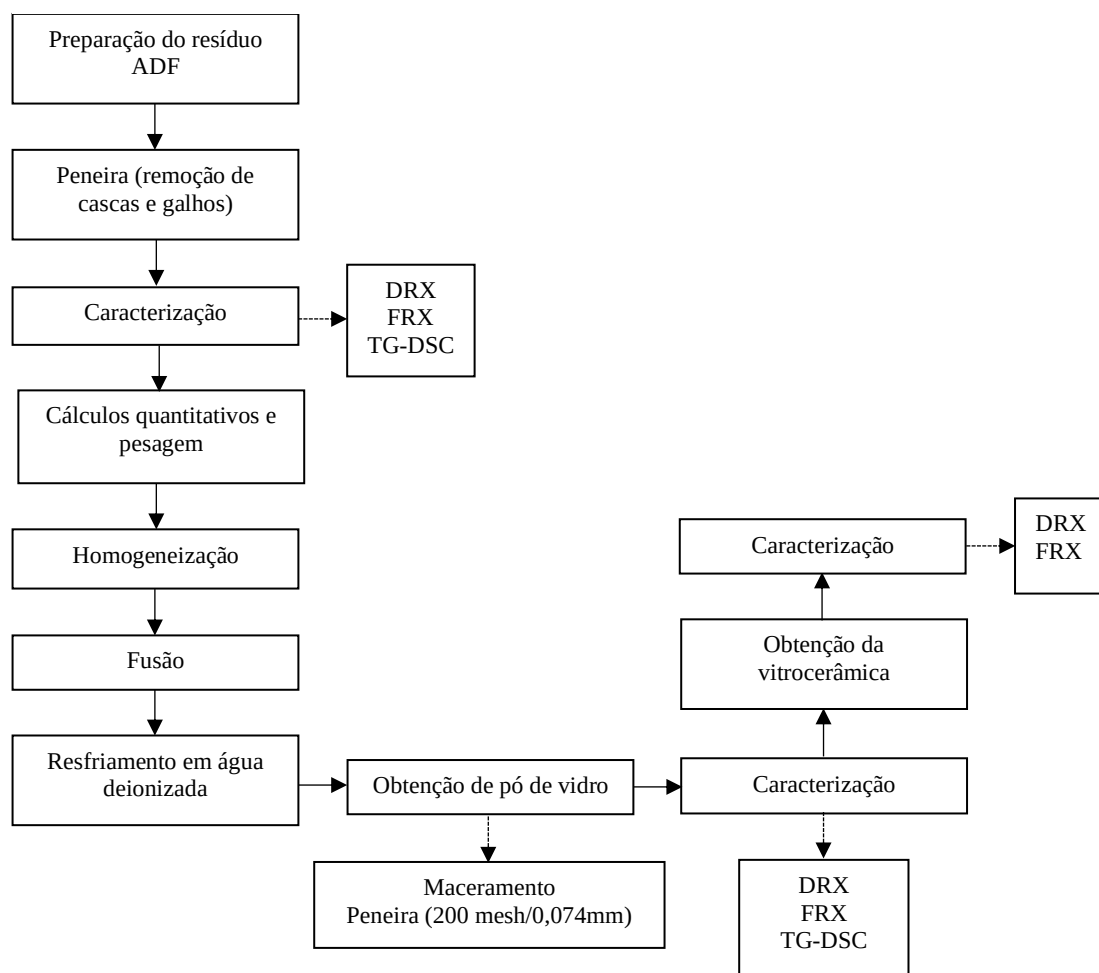


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2. Caracterizações do vidro e da vitrocerâmica

Foi elaborado um fluxograma, conforme Figura 23, visando resumir as etapas de preparação e caracterização do vidro e da vitrocerâmica produzidos. O fluxograma parte da preparação da matéria-prima precursora, incluindo as caracterizações realizadas em cada etapa, e segue até as caracterizações da vitrocerâmicas.

Figura 23 - Fluxograma das etapas de fabricação de uma vitrocerâmica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a obtenção do pó de vidro, foram fabricadas pastilhas com 1 cm de diâmetro, em prensa uniaxial Shimadzu, conforme Figura 24. Para isso, foram utilizadas 0,5 gramas de pó de vidro, sendo pesado balança com precisão de 0,1 mg, e submetido a uma carga de 40 kN por 1 minuto, tendo este tempo cronometrado visando a exatidão dos resultados. Foi necessário adicionar 3 gotas de etilenoglicol no pó de vidro para fabricar cada pastilha. As pastilhas fabricadas podem ser observadas na Figura 25.

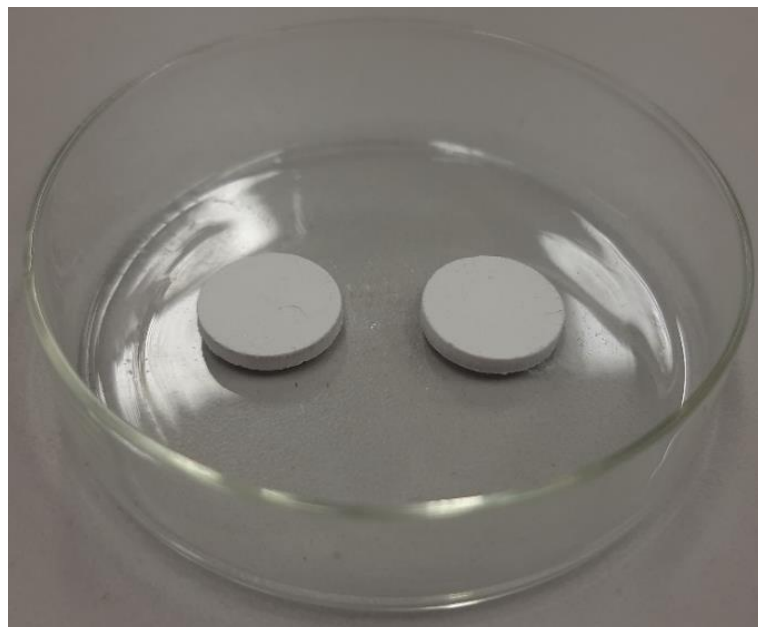
Através do tratamento térmico do pó de vidro, conforme a análise DSC, foi exibido um pico referente a cristalização do material na temperatura de 930 °C. Dessa forma, para a obtenção do material vitrocerâmico, as pastilhas vítreas foram tratadas termicamente em mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 930 °C por 1 hora, conforme Figura 26.

Figura 24 - Configuração visual da parte externa do equipamento prensa uniaxial Shimadzu.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 - Pastilhas produzidas com pó de vidro utilizando prensa uniaxial Shimadzu.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 - Pastilhas de pó de vidro após passarem por tratamento térmico de 930 °C por 1 hora.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As pastilhas vitrocerâmicas foram caracterizadas pelas técnicas de FRX para determinação da composição química, para futura comparação com a composição do vidro, bem como pela técnica de DRX para identificação da fase cristalina formada após o tratamento térmico a temperatura de 930 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência de 1 hora.

5.2.2.1 Difração de raios X

O resíduo ADF, o pó das fritas de vidro e a pastilha vitrocerâmica produzidos neste trabalho foram caracterizadas pela técnica de difratometria de raios X (DRX), modelo XRD6000 da Shimadzu, conforme Figura 27, com radiação de $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e $\text{CuK}\alpha 2$ ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e voltagem de 30 mA. A varredura foi feita na faixa de ângulos (2θ) de 10° à 80°, velocidade de varredura de 2°/min, passo de 0,02°, utilizando fendas de recepção de 1° em modo de varredura contínua. O equipamento pertence ao Laboratório de Caracterização e gestão de resíduos sólidos.

Figura 27 - (a) Exterior do difratômetro de raios X, modelo XRD6000 da Shimadzu, com a bancada de trabalho situada à direita da imagem; (b) Interior do difratômetro de raios X, incluindo o porta amostra e o detector móvel.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2.2 Fluorescência de raios X

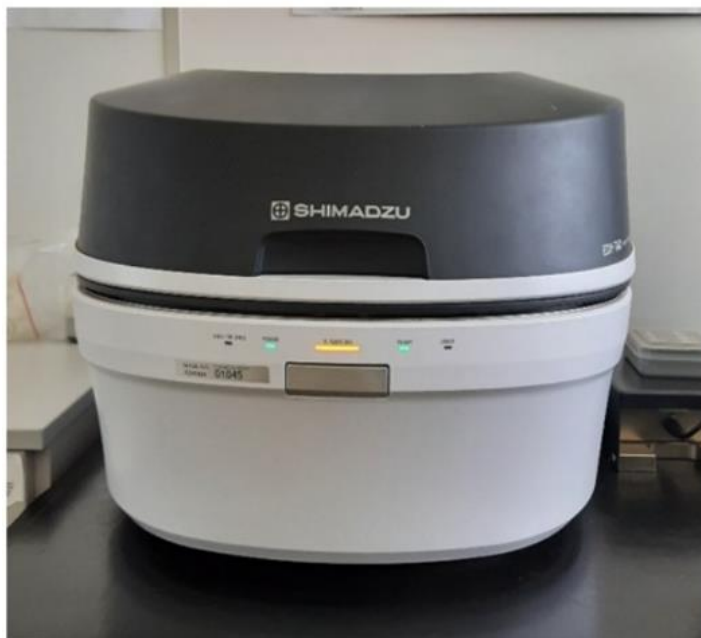
Foram realizadas as medidas de fluorescência de raios X (FRX) do resíduo ADF, do pó de vidro e das pastilhas vitrocerâmicas para determinação da composição química. Utilizou-se um equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-7000, conforme Figura 28, localizado no Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos, na FCT Unesp, campus Presidente Prudente – SP.

As caracterizações de FRX foram realizadas com vácuo, em temperatura ambiente, com área analisada de 5mm, em óxidos, com varredura qualitativo-quantitativo do sódio ao escândio (Na-Sc) e do alumínio ao urânio (Al-U), em suporte de poliéster com material filme mylar na parte inferior e superior. Devido a análise em vácuo, foi feito um pequeno orifício no mylar superior, evitando que os materiais, por sua forma de pó e granulometria, contaminassem o equipamento.

Na área analisada, a radiação incidente, R_h , ocasionou excitações, o que possibilitou a identificação e quantificação dos elementos. Vale pontuar que o sódio (Na_2O) é o primeiro elemento que o equipamento identifica, é mais leve, tem poucos elétrons, o que torna difícil

detecta-lo próximo a outros elementos. Portanto, apesar da área varrida, não é possível realizar a leitura do sódio (Na_2O) em baixas quantidades.

Figura 28 - (a) Exterior do equipamento de fluorescência de raios X, modelo EDX-7000 da Shimadzu, localizado sob a bancada de trabalho; (b) Interior da fluorescência de raios X.



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

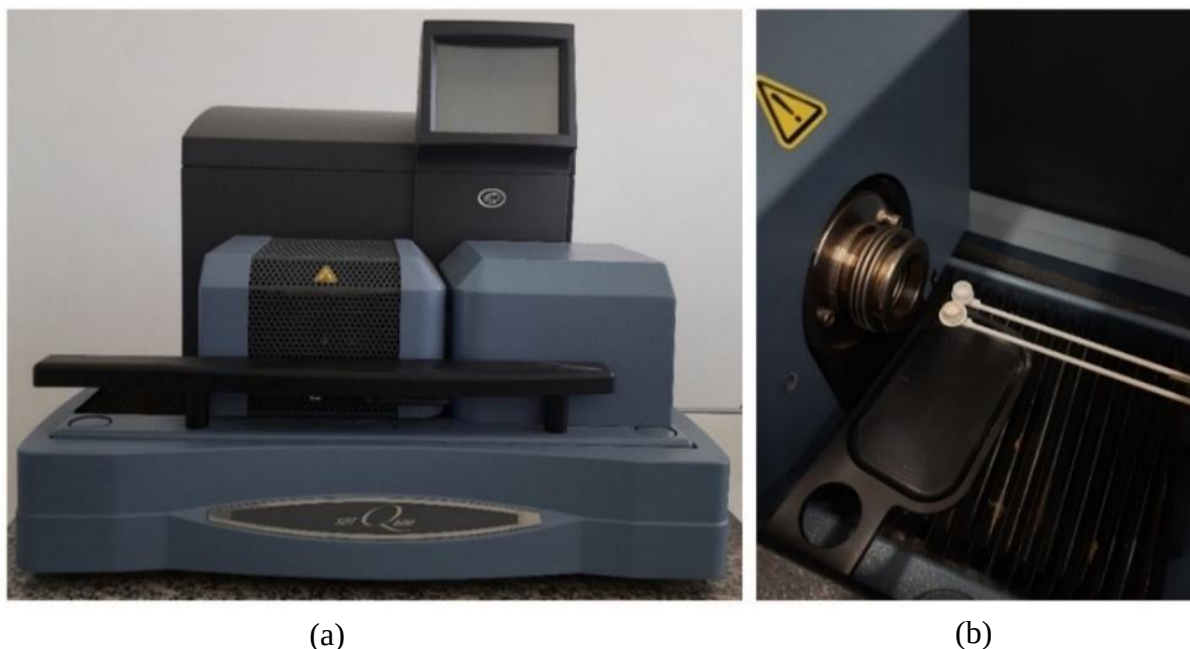
5.2.2.3 Análise térmica

Foi realizada a calorimetria diferencial de varredura (DSC) do resíduo ADF e do pó das fritas de vidro para investigar o comportamento térmico dos materiais. Utilizou-se um equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600, podendo ser visto nas Figura 29, pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS), da FCT Unesp, campus Presidente Prudente – SP.

A caracterização via TG-DSC foi realizada em cadinho de alumina, com a quantidade de 10 mg do pó, no intervalo de temperatura de 25 °C a 1200 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar com fluxo de 100 ml/min. Vale salientar que a quantidade

selecionada de 10 mg do pó para a caracterização em TG-DSC precisa ser mantida em todas as análises, garantindo a precisão dos resultados.

Figura 29 - (a) Exterior do equipamento de análise termodiferencial e termogravimétrica (DSC/TG), modelo SDT Q600 da TA Instruments; (b) Interior do equipamento, incluindo a presença de dois cadinhos de alumina utilizados para análises.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 Ensaios físicos

5.2.3.1 Método de Arquimedes da Vitrocerâmica

Utilizou-se 3 pastilhas vitrocerâmicas, tratadas termicamente a 930 °C por 1 hora, sendo colocadas em estufa na temperatura de 100 °C por 24 horas, para eliminação da umidade superficial. Após esse processo, elas foram pesadas separadamente em balança digital analítica com 0,1 mg de precisão. Com isso, foram acrescentados 250 mL de água destilada em um béquer, que foi colocado sob uma chapa de aquecimento, conforme Figura 30.

Aguardou-se a água entrar em ebulição e, em seguida, foram adicionadas as 3 pastilhas. A chapa de aquecimento que permaneceu ligada para manter a água em ebulição. Com isso, as pastilhas ficaram submersas na água fervente por 2 horas. Após este período, a chapa de aquecimento foi desligada e as pastilhas foram mantidas submersas nessa água por mais 22

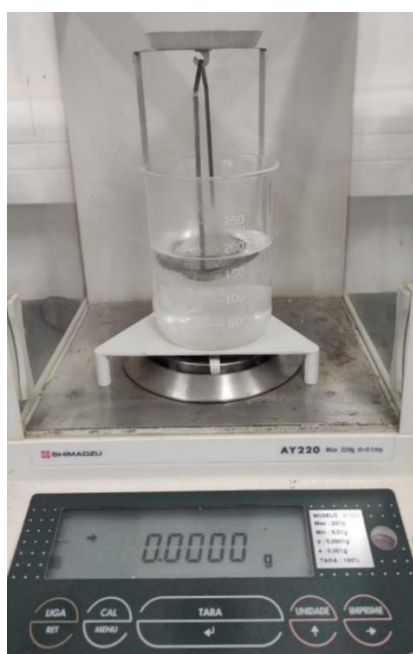
horas, até atingir a temperatura ambiente. No total, as pastilhas permaneceram por 24 horas submersas em água. Em seguida, utilizou-se um sistema de Arquimedes e foram pesadas as pastilhas submersas em água, conforme Figura 31.

Figura 30 - Pastilhas vitrocerâmicas imersas em água disposta em um béquer sob chapa de aquecimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 31 - Registro fotográfico do procedimento de aferição de massa imersa das pastilhas vitrocerâmicas, após 24 horas submersas em água destilada, por meio de um aparato de Arquimedes vinculado à balança.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi pesada a massa das pastilhas úmidas, sendo somente retirado o excesso de água com auxílio de um papel toalha, tentando manter um padrão, sendo colocadas cada lado da pastilha apenas 1 vez sobre o papel. O ensaio possibilitou a identificação de porosidade aparente, densidade aparente e massa específica aparente, que foram calculadas e apresentadas neste trabalho na Seção 6.3.4.

O presente trabalho consistiu em caracterizar o material fabricado por diferentes técnicas, que serão discutidas posteriormente.

5.2.3.2 Microdureza Vickers da vitrocerâmica

Foram realizados testes de microdureza vickers nas pastilhas tratadas termicamente a 930 °C por 1 hora. A análise de microdureza foi realizada com a deformação plástica ocasionada pelo penetrador. A carga que as amostras foram submetidas foi de 4,903N com tempo de penetração de 10s, sendo realizadas 10 medidas em diferentes regiões a fim de obter a média. A partir do resultado das medidas, calculou-se os desvios, a variância, a média aritmética e o desvio padrão.

O equipamento utilizado foi um Microdurômetro Shimadzu HVM2 para teste de dureza Vickers, pertencente ao Laboratório de Polímeros da Faculdade de Engenharia – Unesp, campus Ilha Solteira.

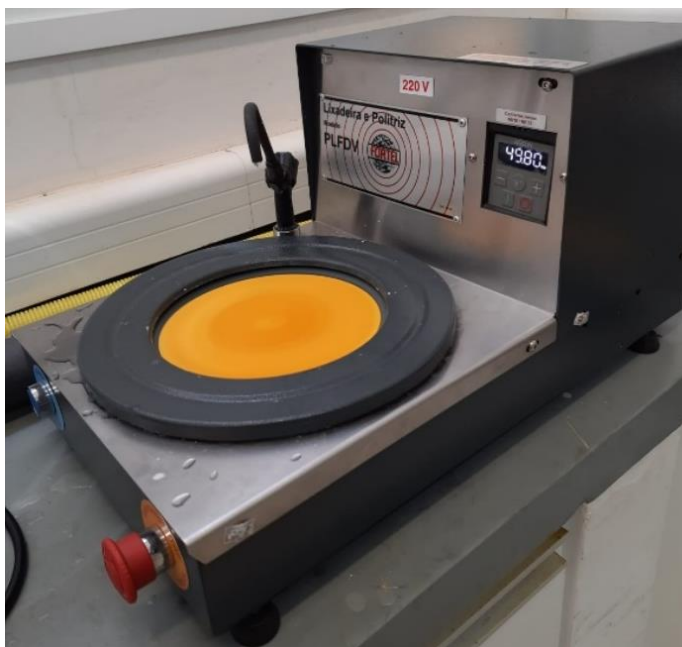
5.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da vitrocerâmica

Para realizar a análise, foi utilizado o equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) Carl Zeiss, modelo EVO LS 15, do Laboratório Multiusuário de Microscopia da FCT – Unesp, campus Presidente Prudente. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Foi utilizada uma pastilha tratada termicamente a 930 °C por 1 hora, com a superfície lixada e polida em lixadeira e politriz, modelo PLFDV, da marca Fortel, conforme Figura 32.

Para realizar o lixamento e o polimento foram utilizadas 4 lixas d'água e 1 esponja tipo espuma, conforme Figura 33. Inicialmente foi utilizada a lixa d'água com grão 280 pelo tempo de 90 segundos, com 1 gota de água a cada 2 segundos no local da lixa que a pastilha tinha contado, a fim de facilitar o deslizamento da lixa, seguido pelo uso de uma lixa d'água com grão 400, uma lixa d'água com grão 600 e uma lixa d'água com grão 1200, sendo cada uso pelo período de 90 segundos com uma gota de água a cada 2 segundos. Por fim foi utilizada a esponja

tipo espuma para dar o polimento final à pastilha, com uma gota de água a cada 2 segundos. Todas as lixas e a esponja tipo espuma foram umedecidas para serem utilizadas.

Figura 32 - Configuração externa da lixadeira e politriz, modelo PLFDV, fabricada pela marca Fortel.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33 - Lixas d'água de diferentes granulações (280, 400, 600 e 1200) acompanhadas por uma esponja do tipo espuma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após polimento, a pastilha foi submetida a ataque químico em uma solução aquosa contendo 5% ácido fluorídrico em volume durante 5 minutos, sendo lavada em água destilada após esse período, colocada em um béquer contendo água destilada dentro do banho ultrassônico por 15 minutos, visando remover o excesso de ácido da superfície fluorídrico, e, posteriormente, seca em estufa a 100 °C por 12 horas. A análise da morfologia foi realizada

após a metalização da superfície com uma fina camada de ouro utilizando o equipamento Sputtering Quorum, pertencente ao O Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMMEV), localizado na FCT/UNESP, campus Presidente Prudente - SP.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Areia descartada de indústria de fundição

6.1.1. Fluorescência de raios X da ADF

Os resultados de análise química da fluorescência de raios X (concentração de óxidos - % massa) da ADF são encontrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Análise química quantitativa-qualitativa da ADF por meio da fluorescência de raios X.

Óxidos	%
SiO ₂	96,54
SO ₃	1,05
Al ₂ O ₃	0,96
Fe ₂ O ₃	0,68
BaO	0,45
CaO	0,15
K ₂ O	0,08
V ₂ O ₅	0,02
ZrO ₂	0,02
CuO	0,02
MnO	0,01
Cr ₂ O ₃	0,01
ZnO	0,01
GeO ₂	0,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível notar o elevado teor de óxido de silício na ADF, de 96,540%, sendo consequência direta do fato de que o resíduo é proveniente da areia natural, que por sua vez é rica em SiO₂. Cabe destacar que a presença desse óxido é um fator determinante para viabilizar a produção de vidros, uma vez que é um dos principais formadores de rede vítrea. Além disso, para o presente trabalho, a ADF foi a matéria-prima principal utilizada.

Elementos como óxido de enxofre (SO_3), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3) são contaminantes presentes na areia verde. Especificamente o Fe_2O_3 está, também, relacionado ao processo produtivo, uma vez que a indústria onde a ADF foi recolhida para o presente trabalho, é especializada na produção de peças de ferro, o que gera resíduos do material ao passar pelo processo de moldagem e desmoldagem. Estudos apontam a possibilidade da retirada do ferro da areia através de separação magnética, entretanto essa pesquisa está voltada à reutilização dela sem que seja realizado qualquer tratamento no material (Sampaio; Luz; França, 2010).

Para o presente trabalho, no qual o elemento Al_2O_3 foi utilizado como um dos precursores para a fabricação do vidro e, conseqüentemente, da vitrocerâmica, a presença do mesmo não é algo que interfere negativamente na composição, estando presente num teor relativamente baixo.

Por outro lado, o Fe_2O_3 é um metal de transição, e mesmo em uma baixa concentração pode atribuir cor ao vidro a ser fabricado. A coloração atribuída pelo Fe_2O_3 está na faixa da cor verde/esverdeada, variando sua intensidade de acordo com o teor da presença do Fe_2O_3 , bem como da espessura do vidro fabricado, conforme será visto posteriormente (Souza, Akerman e Ortega, 2014).

Devido à ADF não ser um material puro, existem preocupações quanto ao surgimento de fases indesejadas na produção de um material vitrocerâmico, uma vez que as impurezas podem levar à formação de fases não previstas, sendo necessários cálculos de correções para seguir a estequiometria adequada da fase a ser alcançada.

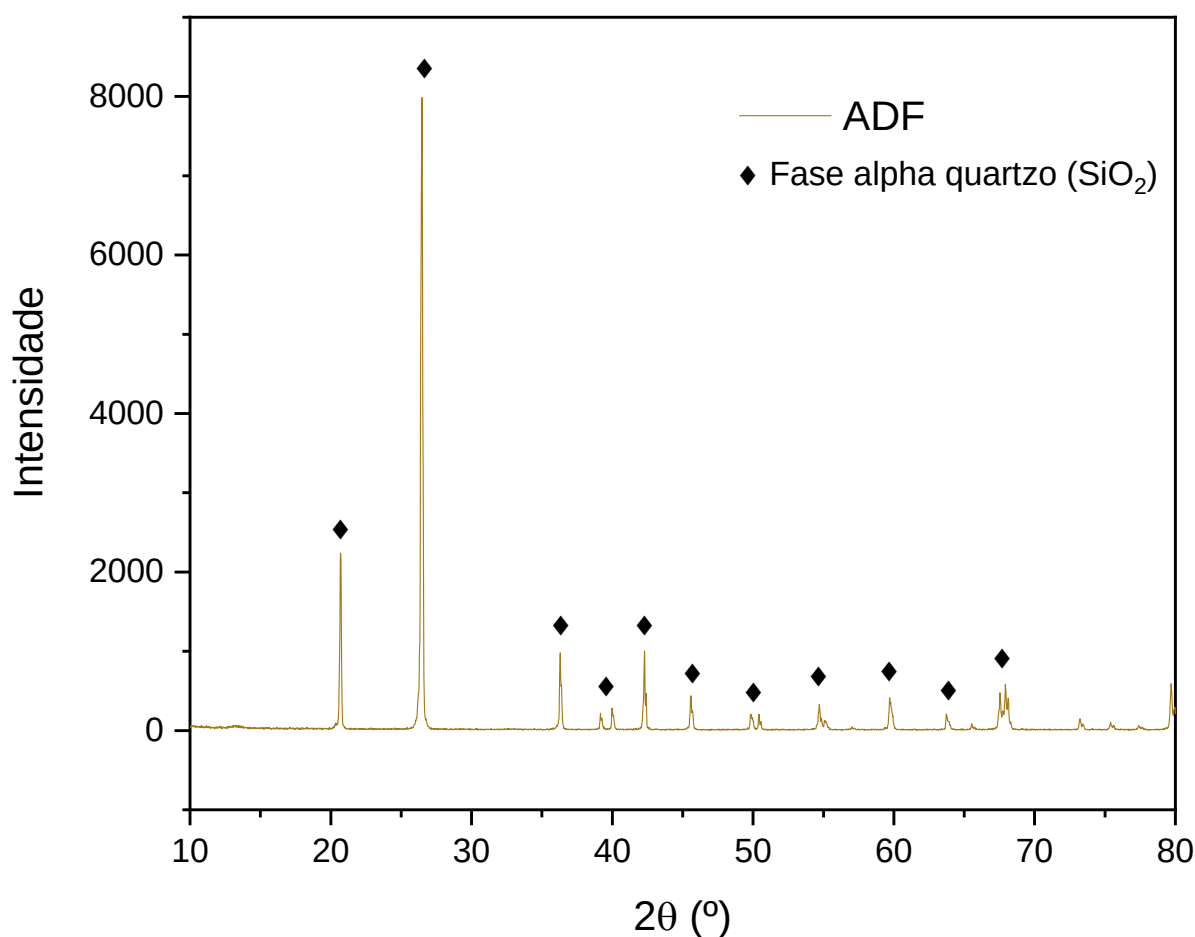
6.1.2 Difração de raios X da ADF

A Figura 34 apresenta o difratograma de raios X da ADF. Os picos de difração coincidem com os da ficha JCDs:89-8937, referente à fase cristalina α do quartzo (SiO_2). É interessante observar que o silício é uma das estruturas cristalinas mais comuns da crosta terrestre, possuindo diferentes formas cristalinas, dentre elas o quartzo, a cristobalita e a tridimida (Alves, 2013).

De acordo com a ficha utilizada, algumas informações podem ser extraídas da fase quartzo. Dentre elas, é destacado que o quartzo possui geometria hexagonal. Outro importante ponto a se destacar é a presença de uma única fase na ADF, apesar de possuir contaminantes de acordo com os resultados de FRX em quantidades baixas, estes não são identificados no DRX.

Este fato torna a ADF um recurso valioso para a utilização quanto a produção de materiais que necessitam da areia para se formar, como é o caso do vidro produzido neste trabalho.

Figura 34 - Difratometria de raios X da areia descartada de fundição, com picos identificados conforme a ficha JCDS:89-8937. A marcação dos picos relacionados à fase alpha quartzo (SiO_2) é indicada pelo símbolo $\blacklozenge$.



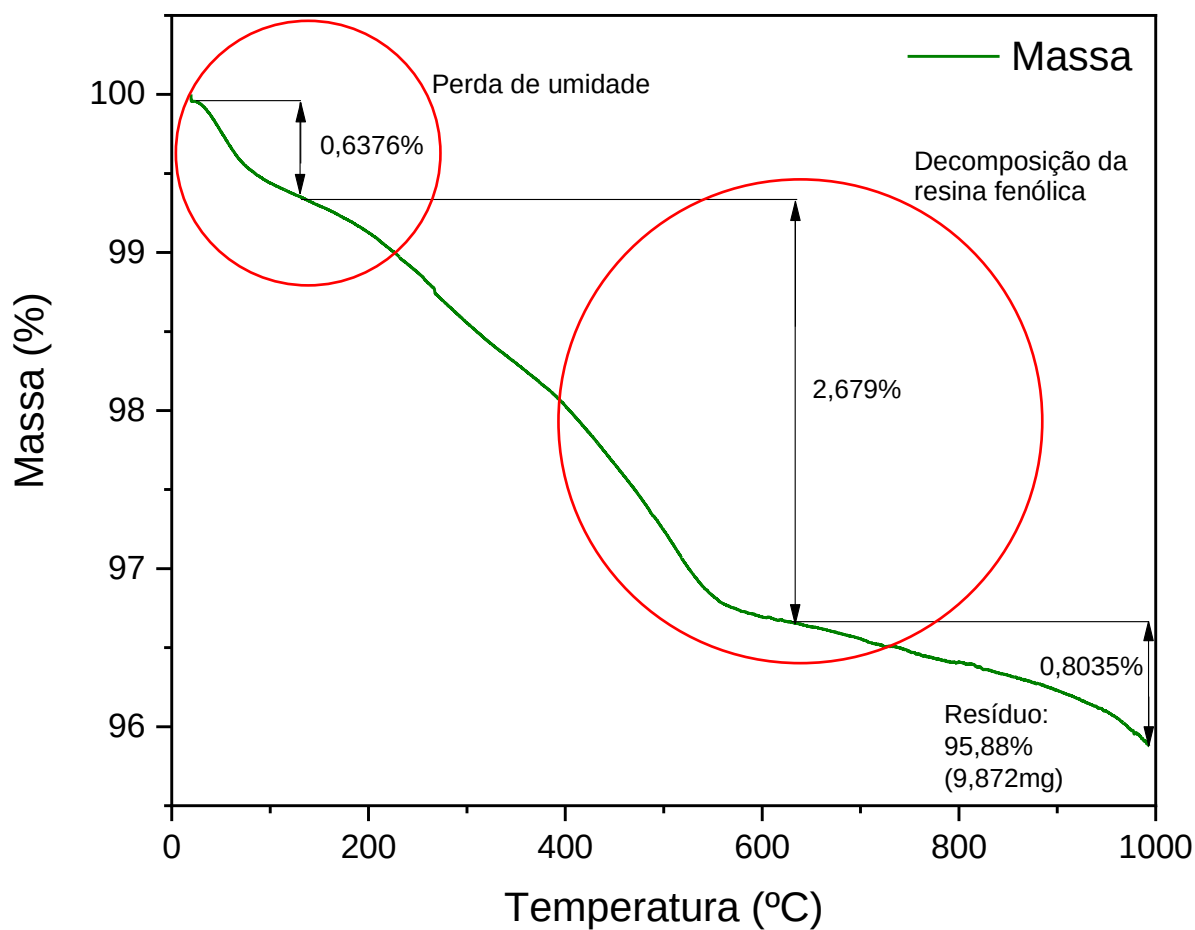
Fonte: Elaborado pelo autor.

6.1.3 Análise térmica da ADF

A Figura 35 apresenta o termograma da ADF. É possível observar algumas perdas percentuais na linha base. Em torno da temperatura de 125 °C, é notada uma pequena perda de massa, estando relacionada à perda de umidade superficial da ADF (Magalhães, 2023). Tem-se uma segunda variação da massa, presente entre a temperatura de 200 °C e 600 °C, por sua vez relacionada à decomposição da resina fenólica (Santos, 2023). E uma terceira variação de massa, possivelmente decorrente da eliminação de CO_2 , estando presente no carbonato de cálcio (Caceres e Attiogbe, 1997). Essa relação quanto à terceira variação de massa é decorrente da

comparação entre perda de massa e análise química realizada por FRX.

Figura 35 - Termograma da areia descartada de fundição evidenciando duas quedas de massa. A primeira corresponde à perda de umidade do material, enquanto a segunda indica a decomposição da resina fenólica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2 Vidro

A bolacha vítrea fabricada apresentou transparência e coloração verde/esverdeada, bem como algumas bolhas internas decorrentes da alta viscosidade observada durante o vertimento do material. As fritas de vidro apresentaram formas variadas, desde pequenos aglomerados em forma esférica que se rompiam facilmente, até fios de vidro que apresentaram pequenas bolhas internas, conforme a Figura 36.

Figura 36 - (a) Detalhes da bolacha vítrea translúcida, apresentando bolhas em seu interior e tonalidade esverdeada; (b) Exibição das fritas de vidro, evidenciando a formação de esferas quebradiças e fios de vidro.



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2.1 Fluorescência de raios X do vidro

Foi analisada a FRX do vidro, sendo possível verificar o percentual em massa dos óxidos que o compõem na Tabela 16. De acordo com os valores estimados para a composição, presentes na Tabela 14, é possível afirmar a proximidade com os resultados calculados. Não foi verificada a presença do óxido de sódio (Na_2O) devido à limitação relacionada a uma sobreposição de intensidades relativas aos elementos presentes na amostra. Devido a isso, ocorreu uma redistribuição das porcentagens em massa dos elementos.

A alteração do percentual de Al_2O_3 pode estar associada ao cadinho de alumina no qual o material foi fabricado, que sofreu corrosão durante o processo de fabricação do vidro, levando a um acréscimo da quantidade de Al_2O_3 na composição. Para que a reação no cadinho fosse mínima, diminuindo a contaminação da amostra devido a corrosão observada, padronizou-se o tempo de fusão para 30 minutos. A Figura 37 apresenta o cadinho de alumina utilizado após o resfriamento, em temperatura ambiente.

Tabela 16 - Análise química qualitativa-quantitativa do vidro por meio de fluorescência de raios X.

Óxidos	%
SiO ₂	40,90
Al ₂ O ₃	36,56
CaO	21,40
SO ₃	0,78
Fe ₂ O ₃	0,17
K ₂ O	0,10
SrO	0,06
TiO ₂	0,03
ZnO	0,03
CuO	0,02
ZrO ₂	0,01
Ga ₂ O ₃	0,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37 - Registro fotográfico do cadinho de alumina após processo de fabricação do vidro, com a presença do vidro residual e corrosão do cadinho.

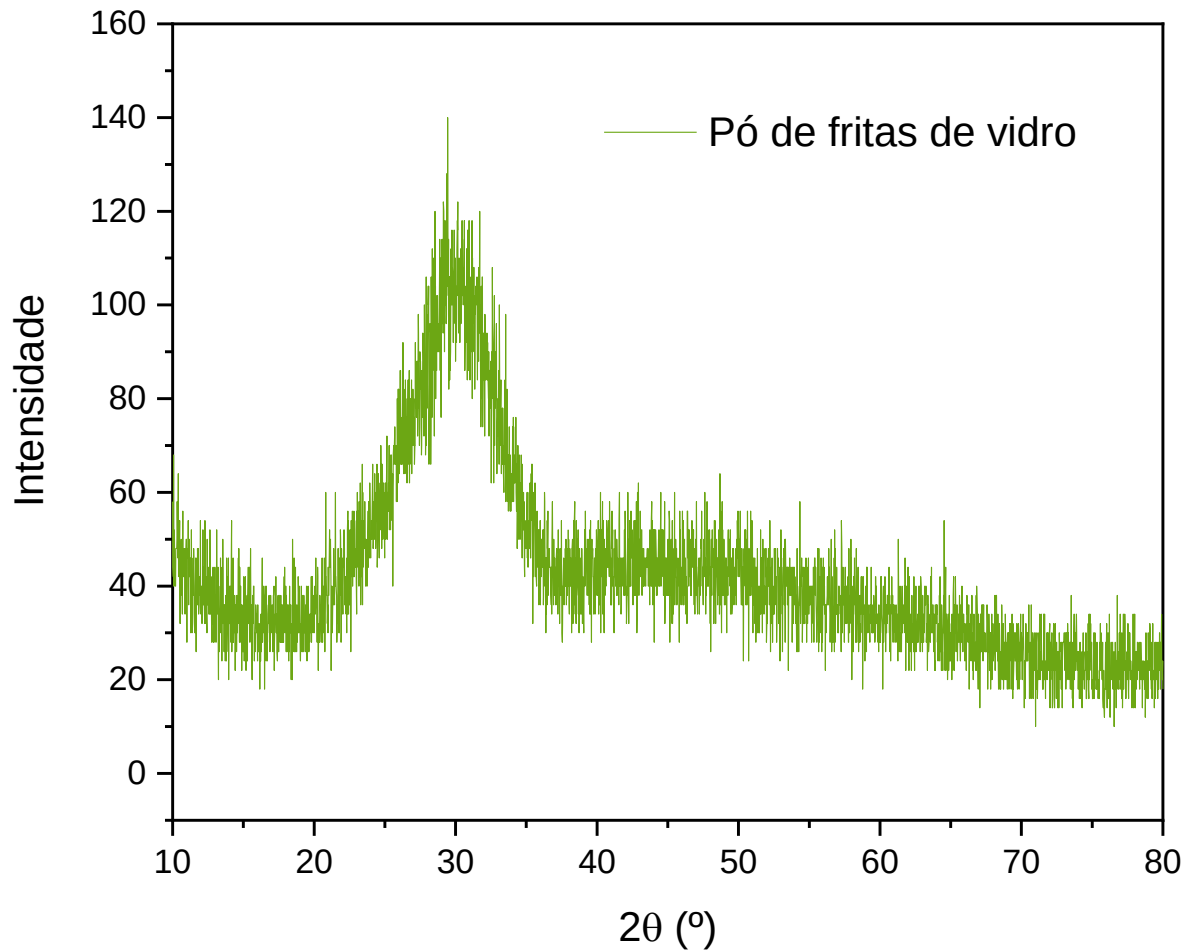


Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2.2 Difração de raios X do vidro

Utilizando a técnica de DRX, a formação do vidro foi confirmada, conforme Figura 38. O difratograma exibiu uma banda larga na região de $2\theta = 30^\circ$, sem a presença de picos de difração, característica típica de materiais não-cristalinos (Magalhães, 2023).

Figura 38 – Difractometria de raios X do pó de fritas de vidro, revelando um gráfico típico de materiais não-cristalinos. A presença do 'halo' na região de $2\theta = 30^\circ$, sem picos de difração, sugere a formação de um vidro.



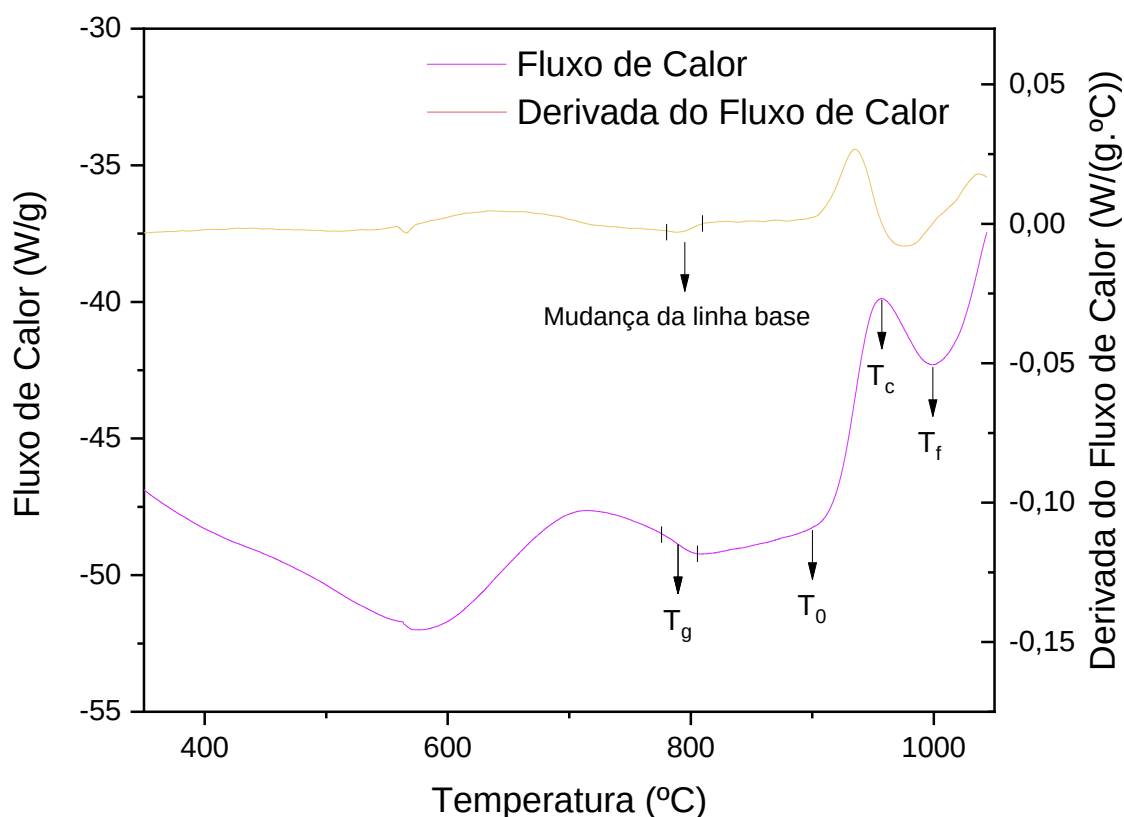
Fonte: Elaborado pelo autor.

Esse padrão difuso se deve a falta de uma estrutura ordenada. A banda larga na região de $2\theta = 30^\circ$ presente no difratograma é uma resposta difusa causada pela dispersão de raios X em várias direções, contrastando com picos de difração nítidos observados em estruturas cristalinas (Teixeira, 2014). Essa característica está presente em vidros, mas também em outros materiais como polímeros amorfos ou outros estados desordenados de matéria.

6.2.3 Análise térmica por DSC do vidro

As informações provenientes da análise de DSC oferecem uma visão detalhada do comportamento térmico do vidro, conforme Figura 39. No caso do presente trabalho, o comportamento térmico do vidro foi acompanhado até a temperatura de 1050 °C. A temperatura de transição vítrea, T_g , está na região de 743 °C. Em 905 °C é iniciado o processo de crescimento de cristais, simbolizada por T_0 , que indica o início do pico de cristalização. A temperatura do pico de cristalização, T_c , é de 930 °C. A temperatura relacionada ao início da fusão, T_f , é observada em 1000 °C.

Figura 39 - Análise térmica por DSC do pó de vidro, empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O termograma exibe regiões correspondentes às temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura inicial do pico de cristalização (T_0), temperatura do pico de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_f).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A temperatura de transição vítrea, determinada a partir da mudança da linha base, localizada em um pico endotérmico, é a temperatura pela qual o material passa de um estado vítreo, tendo como características a rigidez e a fragilidade, sendo quebradiço, para um estado

em que se torna mais flexível e deformável, assemelhando-se a um estado de borracha. A determinação dessa temperatura é importante para compreender e determinar temperaturas do processamento, possibilitando a moldagem (Alves, 2001).

Acima da T_g é iniciado o processo de cristalização do vidro. Isso significa que a rede estrutural vai sendo rearranjada de acordo com o recebimento de calor por um determinado período de tempo, levando a quebras de ligações. Ao atingir o pico de cristalização, sendo este um aumento na curva de calor específico, é indicada pela metade do intervalo entre início e final do processo de cristalização.

6.3 Vitrocerâmica

6.3.1 Fluorescência de raios X da vitrocerâmica

Na Tabela 17 são apresentados os valores percentuais dos óxidos presentes na vitrocerâmica fabricada a partir do tratamento térmico do vidro. É possível observar proximidade com os resultados de FRX do vidro, apesar de pequena variação de alguns elementos.

Tabela 17 - Análise química qualitativa-quantitativa da vitrocerâmica por meio da fluorescência de raios X.

Óxidos	%
SiO ₂	41,58
Al ₂ O ₃	36,04
CaO	21,82
Fe ₂ O ₃	0,18
SO ₃	0,16
K ₂ O	0,06
SrO	0,06
Ta ₂ O ₅	0,03
TiO ₂	0,03
ZrO ₂	0,01
CuO	0,01
MnO	0,01

ZnO	0,01
Ta ₂ O ₅	0,03

Fonte: Elaborado pelo autor.

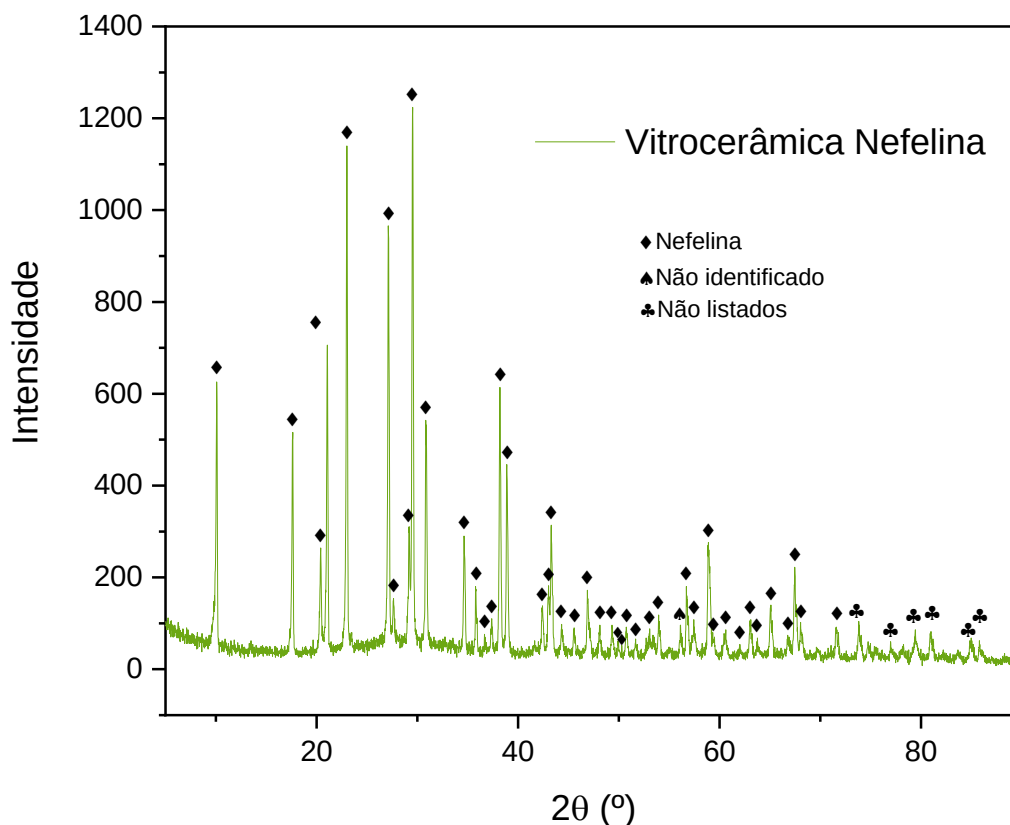
6.3.2 Difração de raios X da vitrocerâmica

O difratograma de raios X do material tratado termicamente à 930 °C é apresentado na Figura 40. Os picos correspondem à fase solução sólida de nefelina, identificada pela ficha 23-475. Conciliando a fase obtida pelo DRX com o diagrama ternário utilizado, a fase nefelina não está presente no diagrama. Entretanto, de acordo com a literatura, os materiais precursores utilizados são capazes de formá-la, além do fundente Na₂O ser um elemento presente, também, na fase nefelina. Assim, a quantidade de Na₂O foi considerável para levar um desvio de estequiometria, colaborando para a formação de outra fase cristalina, no caso a nefelina metaestável.

Nota-se a presença de um pico não identificado por nenhuma ficha referente às fases cristalinas catalogadas no software utilizado. Além disso, a presença de picos classificados como não listados se deve a ficha 23-475, correspondente à solução sólida de nefelina, ter apresentado resultados até 75°, enquanto para o presente trabalho a análise foi realizada até 90°.

O artigo intitulado *Metastable Solid Solution with Nepheline-type Structure in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ System*, publicado por Yoshioka em 1970, indica que é possível fabricar nefelina a partir do acréscimo de Na₂O ou K₂O à formulação. Estando em consonância com o utilizado no presente trabalho, os principais materiais foram SiO₂, Al₂O₃, CaO e Na₂O. Dessa forma, a partir dos elementos, da quantidade dos mesmos, da temperatura utilizada para fabricação do vidro e, posteriormente, da temperatura utilizada para a fabricação da vitrocerâmica, possibilitou-se a formação da fase nefelina.

Figura 40 - Difratometria de raios X da vitrocerâmica, com picos identificados conforme a ficha 23-475. A marcação dos picos relacionados à fase solução sólida de nefelina é indicada pelo símbolo ♦, a de um pico não identificado é indicada pelo símbolo ♠, e a referente a picos não listados é indicada pelo símbolo ♣.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.3.3 Método de Arquimedes da vitrocerâmica

A Tabela 18 apresenta os resultados de massa específica aparente, porosidade aparente e absorção de água para a pastilha vitrocerâmica.

Tabela 18 - Valores de massa específica aparente, porosidade aparente e absorção de água para a vitrocerâmica tratada a 930 °C, utilizando o método de Arquimedes.

Massa específica aparente (g/cm ³)	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)
2,60 ± 0,05	0,40 ± 0,11	0,10 ± 0,05

Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor estimado para a massa específica aparente foi de (2,60 ± 0,05) g/cm³, estando de acordo com o trabalho desenvolvido por Andreola et al. (2013), apresentando massa

específica aparente média de 2,6 g/cm³ para a fase nefelina. Quanto a absorção de água, o trabalho de Andreola *et al.* (2013) aponta o valor é de 0,41% e porosidade aparente 0,5%, para a vitrocerâmica tratada termicamente a 900 °C, enquanto o valor obtido no presente trabalho para absorção de água é de (0,10 ± 0,05)% e porosidade aparente (0,40 ± 0,11)% para a vitrocerâmica tratada termicamente a 930 °C.

A absorção de água está diretamente relacionada à porosidade, portanto, quanto maior a temperatura menores são os valores de absorção de água. Dessa forma, a diferença da temperatura em que ambos materiais vitrocerâmicos foram tratados termicamente é um dos fatores relacionados aos diferentes valores obtidos (Andreola et al., 2013).

6.3.4 Microdureza Vickers da Vitrocerâmica

Na Tabela 19 é possível observar o resultado das análises de microdureza Vickers da vitrocerâmica em HV, sendo a escala de dureza Vickers calculada dividindo-se a carga aplicada (em quilogramas-força) pelo quadrado da diagonal da impressão deixada pelo penetrador, para converter para o Sistema Internacional de Unidades (SI) a partir da multiplicação do valor de HV por 0,009807. Vale pontuar que foram realizadas 10 análises em uma mesma pastilha, em regiões distintas.

Tabela 19 - Microdureza Vickers da vitrocerâmica. Os resultados contemplam a unidade de medida de dureza na escala Vickers (HV) e seu valor correspondente em gigapascal (GPa).

Regiões	Dureza em HV	Dureza em GPa
1º	623	6,11
2º	595	5,84
3º	547	5,36
4º	582	5,71
5º	584	5,73
6º	616	6,04
7º	616	6,04
8º	598	5,87
9º	610	5,98
10º	601	5,89

Fonte: Elaborado pelo autor.

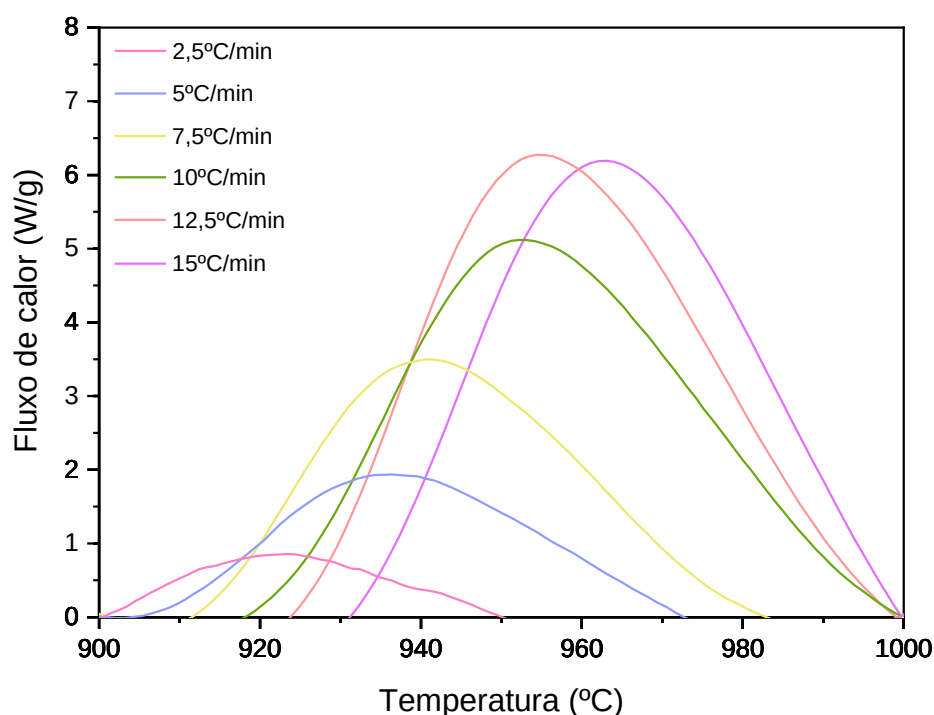
A partir dos resultados obtidos, obteve-se a média dos valores de microdureza Vickers e o desvio padrão, sendo $(602 \pm 25,0)$ HV, ou $(5,9 \pm 0,3)$ GPa. Os resultados assumiram valores menores quando comparados ao trabalho de Farias (2020), cujo material possui composição química semelhante e foi tratado termicamente em 850 °C por 30 e por 40 minutos, em 900 °C por 30 minutos, obtendo os valores de microdureza 802,9 HV, 752,3 HV e 709,1 HV.

De acordo com o artigo publicado por Magalhães (2023), vitrocerâmicas que possuem valor de microdureza Vickers entre 4,2 e 7,1 GPa possuem potencial para aplicação em revestimento de pisos. Peng (2005) aponta resultados entre 5,2 e 7,1 GPa para aplicação na construção civil. O valor médio de dureza obtido neste trabalho é de 5,9 GPa, o que demonstra a similaridade de valores correspondentes à materiais utilizados na indústria de construção civil, voltado ao revestimento de pisos.

6.4 Cinética de cristalização

A Figura 41 exibe os resultados de DSC para o vidro tratado termicamente em seis diferentes taxas de aquecimento, sendo elas 2,5 °C/min, 5 °C/min, 7,5 °C/min, 10 °C/min, 12,5 °C/min e 15 °C/min.

Figura 41 - Picos de cristalização do vidro em diferentes taxas de aquecimento, sendo elas 2,5 °C/min, 5 °C/min, 7,5 °C/min, 10 °C/min, 12,5 °C/min e 15 °C/min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 20 exibe os valores dos picos de cristalização correspondentes à Figura 41, em diferentes taxas de aquecimento. Esses dados desempenham papel crucial no estudo da cinética de cristalização.

Tabela 20 - Picos de cristalização em diferentes taxas de aquecimento.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura do pico de cristalização (°C)
2,5	923,5
5	936,4
7,5	940,5
10	952,2
12,5	954,4
15	963,0

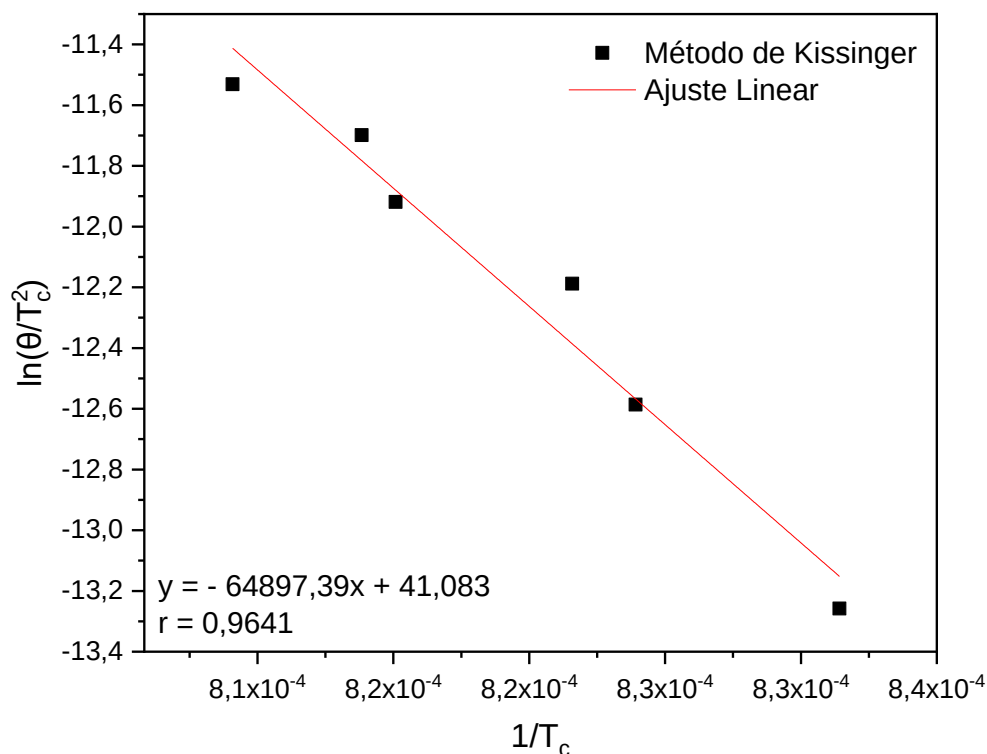
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que os picos de cristalização são deslocado para maiores faixas de temperaturas de acordo com o aumento da taxa de aquecimento, bem como apresentam maior intensidade. Em taxas elevadas há um menor tempo para o desenvolvimento da cristalização. Nesse sentido, uma maior taxa de aquecimento significa um aquecimento mais rápido, levando a amostra a cristalizar numa temperatura maior, ou seja, é observado um deslocamento do pico em função do aumento da taxa de aquecimento (Gabbott, 2008).

6.4.1 Método de Kissinger (1956-1957)

Neste trabalho, o método de Kissinger foi o primeiro a ser aplicado para o estudo da cinética de cristalização do vidro. Ele baseia-se na análise das taxas de aquecimento e das temperaturas associadas aos picos de cristalização. Considerando os picos de cristalização, pelo tratamento não-isotérmico, foi calculada a energia de ativação do vidro. Para isso, foi considerado o coeficiente angular da reta obtido por meio do gráfico de $\ln\left(\frac{\theta}{T_c^2}\right)$ versus $\frac{1}{T_c}$, que pode ser observado na Figura 42.

Figura 42 - Representação gráfica da função linear de $\ln \left(\frac{\theta}{T_c^2} \right)$ pelo inverso da temperatura $\frac{1}{T_c}$. A linearização da reta dada pelo método de Kissinger é usada para calcular a energia de ativação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram considerados 6 pontos para o vidro fabricado. Com isso, o coeficiente de correlação (r) expressa o relacionamento linear entre variáveis, tendo como resultado ideal o valor 1. Para o presente trabalho o valor obtido foi de 0,9641, indicando um bom valor de correlação linear. Com auxílio do gráfico presente na Figura 42, é possível observar o ajuste linear e, com isso, é obtida a equação da reta. A energia de ativação, E_a , foi calculada utilizando o coeficiente angular dessa reta, chegando-se ao valor de (539 ± 52) kJ/mol, sendo este o valor mínimo para que a reação ocorra.

6.4.2 Método de Augis-Bennet (1978)

O segundo método utilizado foi proposto por Augis e Bennett. Neste, é relacionada a taxa de aquecimento à temperatura do início do pico de cristalização e à temperatura do pico de cristalização. Considerando o início dos picos de cristalização, bem como os picos de cristalização, pelo tratamento não-isotérmico, foi possível calcular a energia de ativação, E_a , e a ordem de reação, ou modo de cristalização, n . Para isso, foi realizado o ajuste linear da reta

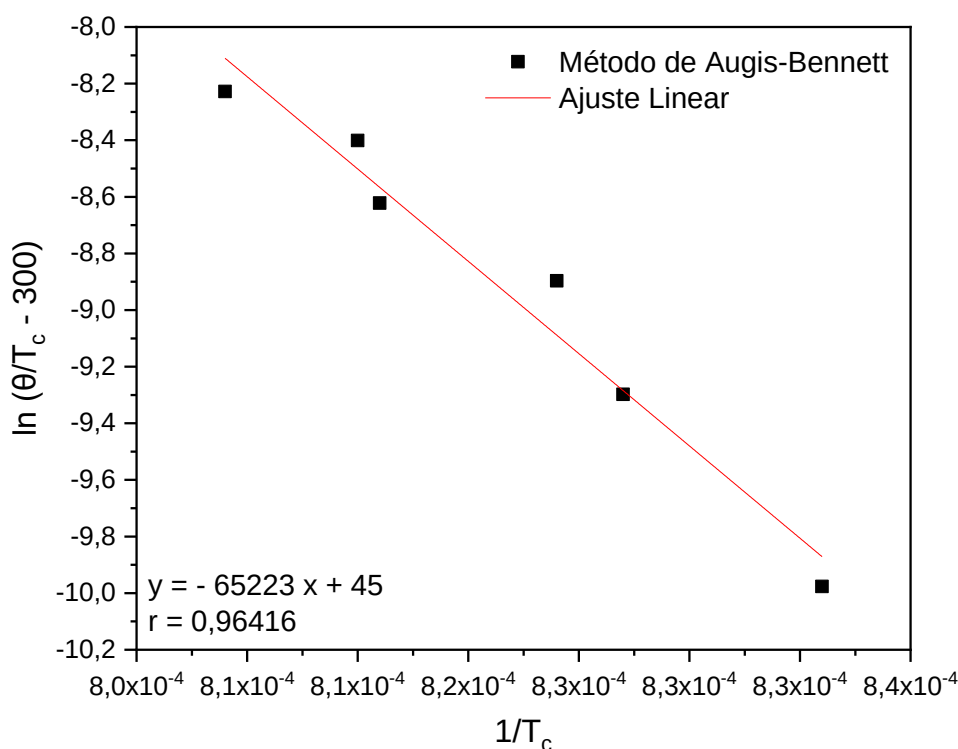
obtida e seu coeficiente angular, conforme Figura 43.

Nota-se o ajuste linear, possibilitando a obtenção da equação da reta. A energia de ativação, E_a , foi obtida similarmente ao método de Kissinger, a partir do coeficiente angular dessa reta, chegando-se ao valor de (542 ± 52) kJ/mol.

A energia de ativação calculada tanto pelo método de Kissinger, quanto de Augis-Bennett, é similar quando comparada à Wollastonita, presente no artigo de Magalhães (2023), ou Akemanita, presente nos trabalhos de Magalhães (2023) e Leme (2021), e à fase Merwinita (Leme, 2021).

As diferenças entre a energia de ativação de Kissinger e de Augis-Bennett são atribuídas às variações das formulações matemáticas e nos pressupostos de cada método. No método de Kissinger, é suposto que a ordem de reação é igual a 1, ou seja, que é de ordem única e controlada pela temperatura do pico de cristalização. Entretanto, o método de Augis-Bennett não faz uma suposição específica sobre a ordem de reação, o que permite maior flexibilidade quando a ordem de reação não é conhecida.

Figura 43 - Representação gráfica da função linear de $\ln \left(\frac{\theta}{T_c - 300} \right)$ pelo inverso da temperatura $\frac{1}{T_c}$. A linearização da reta dada pelo método de Augis-Bennett é usada para calcular a energia de ativação e o índice de Avrami.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.4.2.1 Índice de Avrami (n)

O índice de Avrami reflete a geometria da transformação e fornece dados sobre a dimensionalidade da transformação. Com isso, foi ajustada a equação de Avrami com os dados experimentais obtidos no presente trabalho. A Tabela 21 indica os valores de n obtidos pelas energias de ativação de Augis-Bennett, partindo dos valores da taxa de aquecimento em °C/min e da largura a meia altura do pico de cristalização (FWHM). O índice de Avrami calculado foi de 1,5. Por isso, a nucleação ocorre de forma tridimensional (Donald, 2004).

Tabela 21 - Valores de n obtidos pela energia de ativação de Augis-Bennett.

Taxa de Aquecimento (°C/min)	ΔT_{FWHM} (°C)	Parâmetro de Avrami (n)
2,5	36,24	1,52
5,0	34,44	1,63
7,5	37,47	1,51
10,0	42,51	1,35
12,5	40,90	1,41
15,0	43,62	1,33

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.4.3 Método de Matusita e Sakka (1980)

O terceiro método utilizado foi desenvolvido por Matusita e Sakka (1980). Neste método, a taxa de aquecimento está relacionada ao parâmetro de Avrami, n, e a temperatura do pico de cristalização.

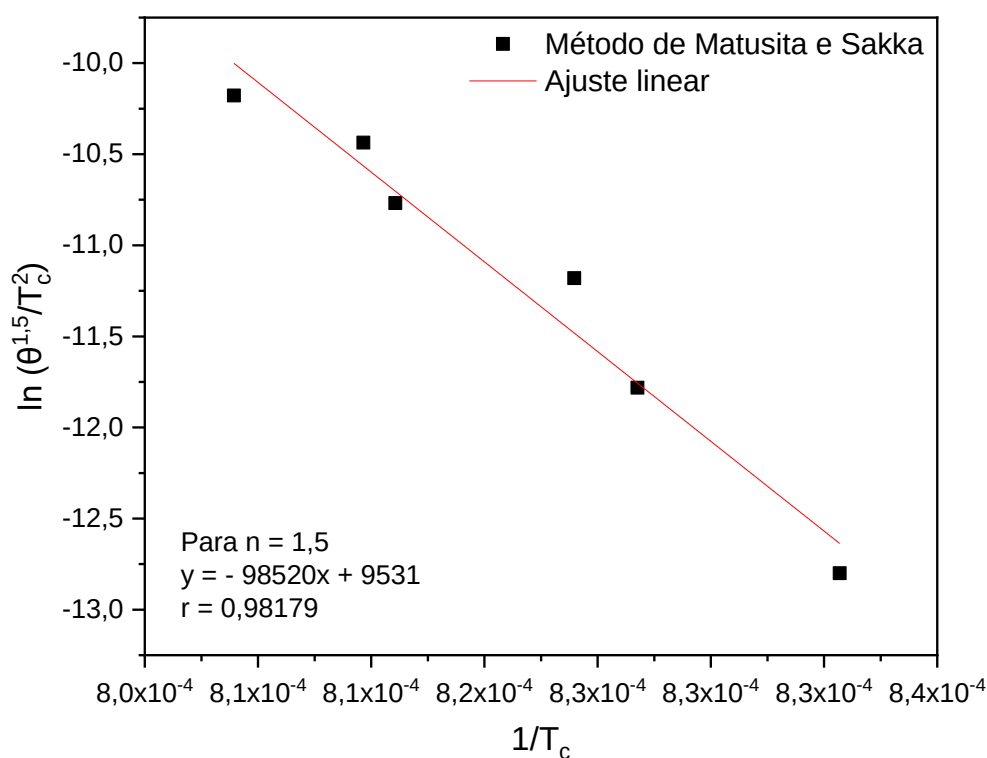
O cálculo do valor da energia de ativação (E_a) pelo método de Matusita e Sakka é influenciado pela energia de ativação de outro método previamente utilizado, o que pode afetar o resultado. Isso se deve à relação entre a E_a e o mecanismo de cristalização. O método de Kissinger, desenvolvido para determinar a E_a em reações que ocorrem a partir de um número fixo de núcleos (onde $n = 1$ e $m = 1$), não pode ser aplicado quando $n > 1$.

Para calcular o parâmetro m foi considerada a energia de ativação do método de Augis-Bennett e o coeficiente angular do método de Matusita e Saka obtido através do ajuste linear de $\ln \left(\frac{\theta^n}{T_c^2} \right)$ versus $\frac{1}{T_c}$, conforme Figura 44. Com isso, a energia de ativação foi obtida utilizando m

= 1,5, obtendo-se o valor de (546 ± 52) kJ/mol.

Dos resultados obtidos utilizando de diferentes métodos, que consideram diferentes parâmetros, é possível comparar os valores da energia de ativação obtida pelos métodos de Kissinger, Augis-Bennett e Matusita e Sakka, conforme a Tabela 22.

Figura 44 - Representação gráfica da função linear de $\ln \left(\frac{\theta^n}{T_c^2} \right)$ pelo inverso da temperatura $\frac{1}{T_c}$. A linearização da reta dada pelo método de Matusita e Sakka é usada para calcular a energia de ativação e o fator numérico referente a dimensionalidade do crescimento cristalino.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 22 - Energias de ativação correspondentes aos métodos de Kissinger, Augis-Bennett e Matusita e Sakka.

Método	Energia de ativação (kJ/mol)
Kissinger	(539 ± 52)
Augis-Bennett	(542 ± 52)
Matusita e Sakka	(546 ± 52)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme observado na Tabela 22, há variações nos valores de energias de ativação, o que se deve aos diferentes parâmetros utilizados em cada método. O método de Kissinger utiliza a taxa de aquecimento em relação à temperatura máxima do pico de cristalização. O método de Augis-Bennett incorpora a taxa de aquecimento, a temperatura do pico de cristalização e a temperatura do início do pico de cristalização.

O método de Matusita pressupõe uma ordem específica para a reação, sendo geralmente 2, 3 ou 4, baseando-se no valor calculado para o parâmetro de Avrami, n , fornecendo informações sobre o mecanismo de crescimento dos cristais. Essa diversidade de métodos resulta em aprimoramentos, contribuindo com a precisão do cálculo da energia de ativação e para a obtenção de informações sobre o tipo de nucleação e crescimento de cristais.

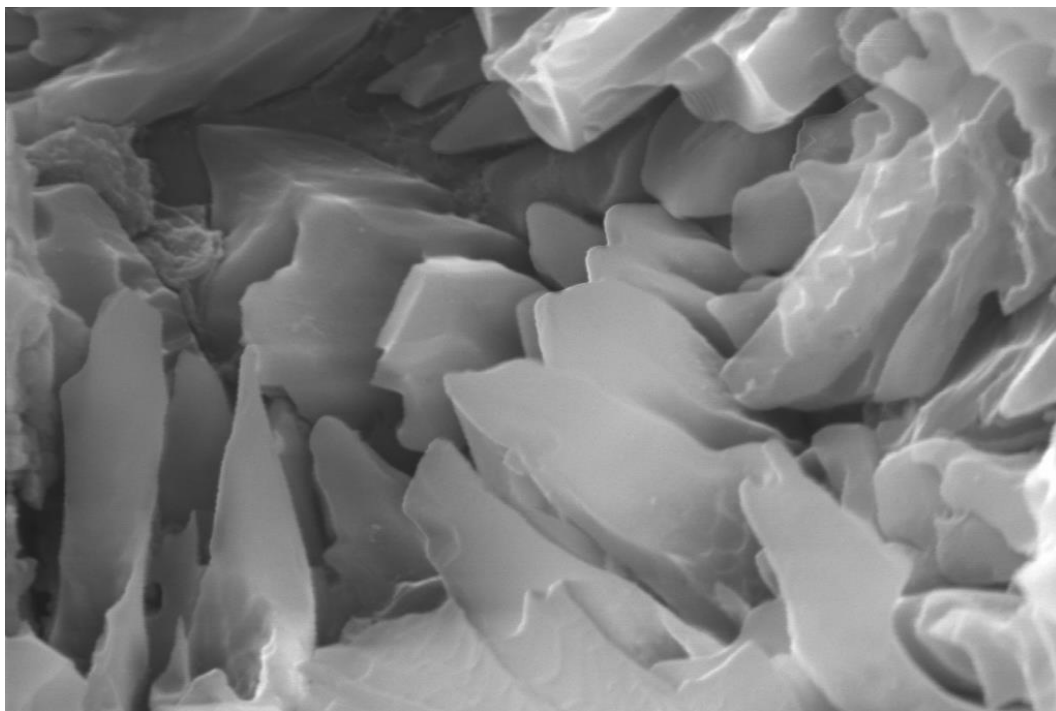
6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura proporciona uma visualização detalhada da topografia da superfície do material, contribuindo com a análise do processo de crescimento de cristais com base na morfologia exibida.

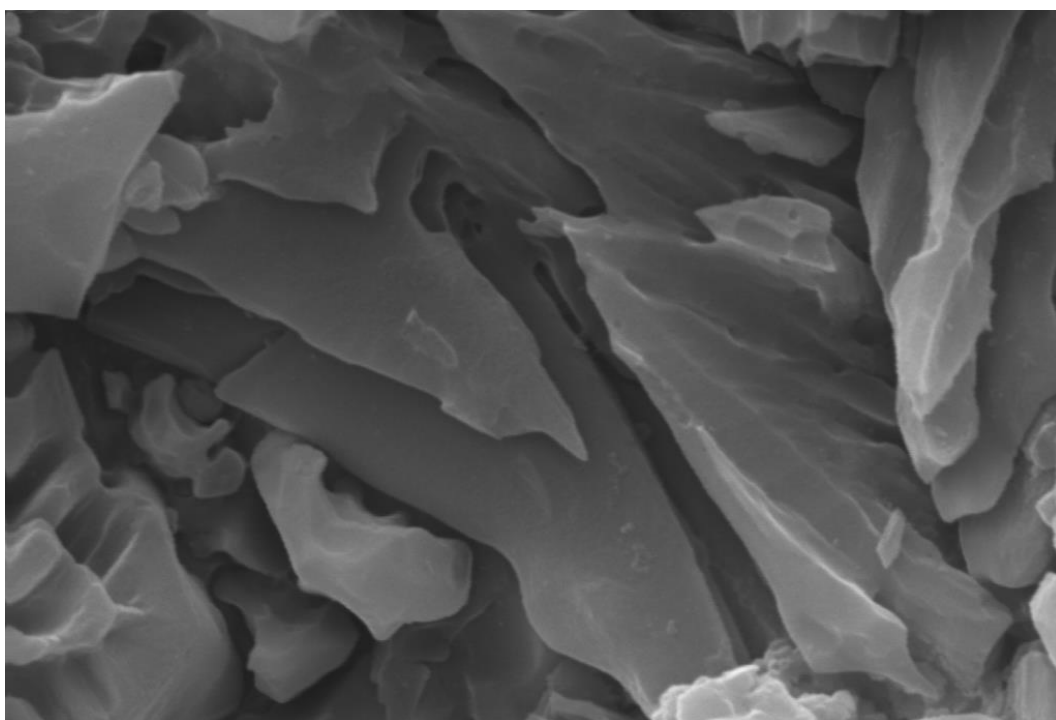
Conforme Figura 45, os cristais em formato indefinido, achatado e longo, com contorno irregular, crescendo ao redor ou se misturando a fase vítrea residual, sendo confirmado através de comparações com a literatura (Yoshioka, 1970; Martín et al., 2013), correspondente a cristalização tridimensional. Em algumas regiões são apresentados formatos mais alongados e demonstram orientações específicas em certa direção, enquanto outros demonstram um grau reduzido de alongamento. Alguns apresentam, ainda, rugosidade, que pode ser decorrente do ataque químico na superfície.

Com as imagens obtidas via MEV, foi possível afirmar que os cálculos dos parâmetros n e m correspondem adequadamente à dimensão e ao crescimento dos cristais, ocorrendo de forma tridimensional. É notável uma superfície rugosa, sendo correspondente a fase vítrea residual, em torno das lâminas achatadas e longas com contorno irregular.

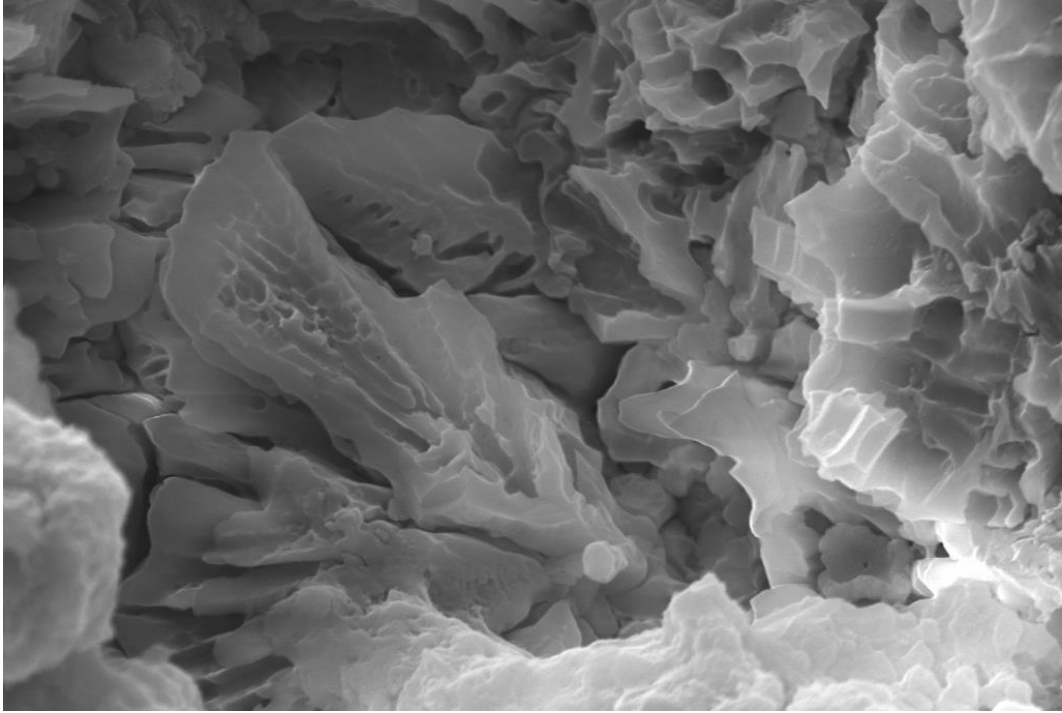
Figura 45 - (a), (b), (c), (d) e (e): Micrografias da superfície da amostra adquiridas por microscopia eletrônica de varredura, revelando a formação em formato indefinido, achatado e longo, com contorno irregular.



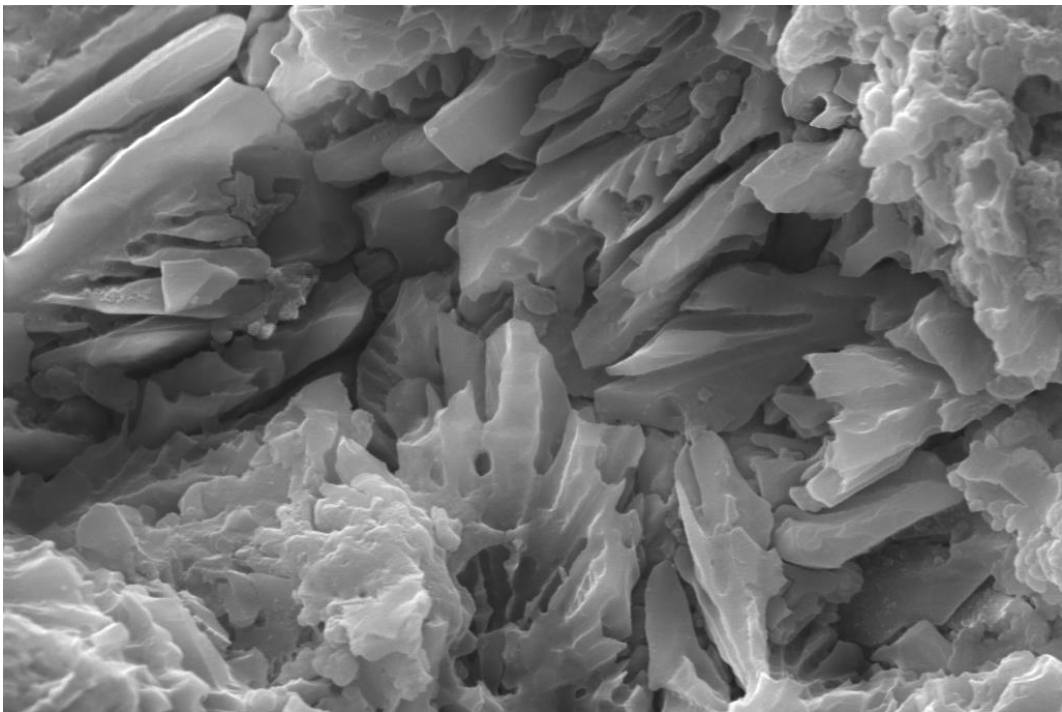
(a)



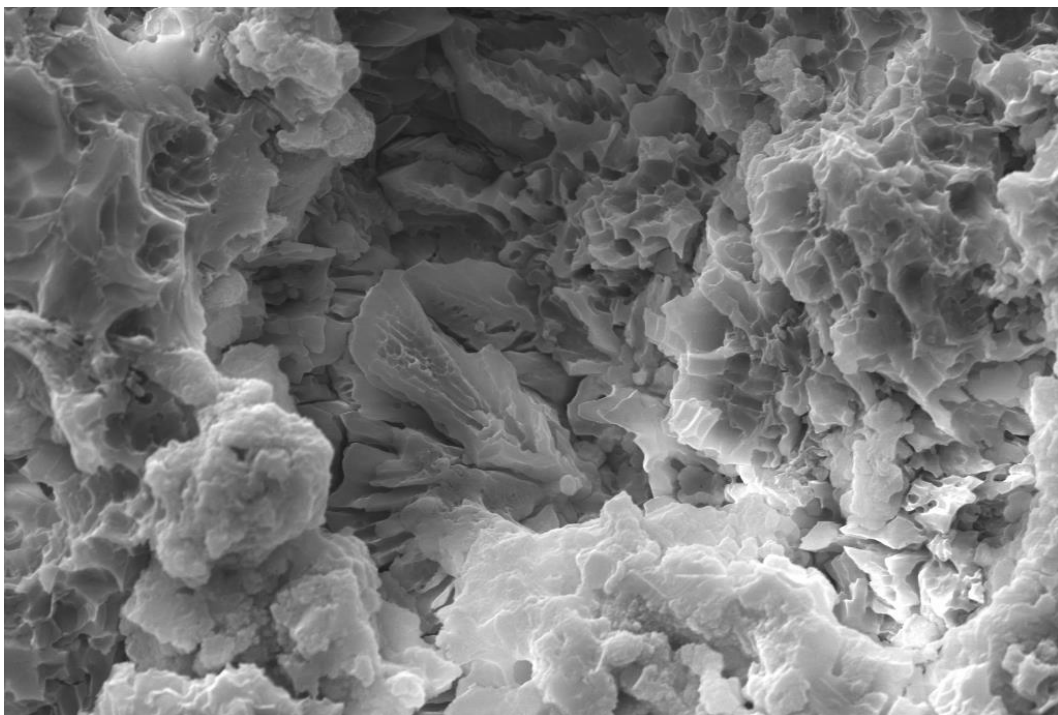
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Elaborado pelo autor.

7. CONCLUSÕES

O desenvolvimento do vidro e, posteriormente, da vitrocerâmica, demonstra a viabilidade da utilização da ADF na produção sustentável desses materiais. Essa abordagem representa uma prática ambiental sustentável, reutilizando este resíduo proveniente de indústria de fundição e contribuindo com a economia circular, reduzindo a dependência de matérias-primas virgens. A reintrodução da ADF no processo de fabricação não apenas promove a sustentabilidade ambiental, mas também agrega valor ao produto final, evidenciando o potencial positivo da abordagem de reutilização na indústria de materiais. A obtenção da fase solução sólida de Nefelina é significativa, indicando que os contaminantes presentes na areia não formaram múltiplas fases, consequentemente apontando-a como um material promissor a ser utilizado pela indústria vidreira.

As energias de ativação obtidas pelos métodos não-isotérmicos de Kissinger, Augis-Bennett e Matusita e Sakka foram próximas, demonstrando que, para este material, esses métodos são eficientes para determinação da energia de ativação do processo de cristalização. A partir desses métodos, os valores obtidos para o índice de Avrami, n , e para o fator numérico, m , indicaram um crescimento controlado por difusão, com morfologia aparente tridimensional.

Além disso, a partir dos resultados obtidos de microdureza Vickers, a vitrocerâmica apresenta potencial para aplicação na indústria de construção civil, podendo substituir o mármore e o granito, usado como revestimento de pisos.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os cálculos de comparação entre os custos de produção de vidros e vitrocerâmicas, provenientes de areia virgem e de areia descartada de indústrias de fundição, englobam uma variedade de fatores, incluindo propriedades físicas e químicas, sustentabilidade e desempenho. Ambos os materiais devem atender às regulamentações e normas aplicáveis à indústria, garantindo a segurança e atendendo aos padrões de qualidade estipulados. A proposta é que sejam calculados e comparados os custos de ambos os processos, para que sejam apresentados em conformidade com a demanda industrial, viabilizando a utilização da areia descartada de indústrias de fundição quanto ao seu custo-benefício.

O método de Ligerio, aplicado ao estudo da cinética de cristalização, difere dos métodos de Kissinger, Augis-Bennett e Matusita e Sakka apresentados no presente trabalho, trazendo consigo uma abordagem voltada à fração de cristalização. Este método matemático considera um intervalo de maior estabilidade do coeficiente linear, minimizando as variações e flutuações dos resultados ao calcular a energia de ativação e o expoente de Avrami. Não foram encontrados trabalhos utilizando os métodos mencionados, conciliando ao método de Ligerio, para a fase mencionada, tão pouco envolvendo o uso de resíduos. Por isso, sugere-se a aplicação deste método para descrever com maior precisão a cinética de cristalização do vidro cuja fase atingida é a nefelina metaestável.

REFERÊNCIAS

- AKERMAN, M. Introdução ao vidro e sua produção. **ABI VIDRO**, 2013.
- AKERMAN, M. Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. **CETEV - Centro Técnico de Elaboração do Vidro**, 2000.
- ALBUQUERQUE, M. C. C.; NICOL, R. **Economia Agrícola: O Setor Primário e a Evolução da Economia Brasileira**. São Paulo: McGraw-Hill, 1987.
- ALVES, L. M. **MATERIAIS CERÂMICOS**. Curitiba: Apostila Virtual, 2013. Disponível em: <https://www.academia.edu/14929194/MATERIAIS_CER%C3%82MICOS_Parte_I_Uma_Abordagem_Moder_na>. Acesso em: 30 set. 2023.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova na Escola**, Edição Especial, p. 13, 2001.
- ALZAHIRANI, A. S. Novel ion-exchangeable nepheline glass-ceramics for dental application. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 43, p. 5682-5690, 2023.
- AMERICAN FOUNDRY SOCIETY - AFS. Concessions No. 90-82109. **Foundry Sand Beneficial Reuse Manual (Special Report)**. Department Of Commerce And Community Affairs, Atlanta: Illinois, 1996.
- ANDRADE, L.B.; CAMIN, R.L.P.; PINTO, R.C.A. Areia descartada de fundição para uso em concreto de cimento Portland: análise do agregado. **Revista Matéria**, v.23, n.3, 2018.
- ANDREOLA, F. et al. Technological properties of glass-ceramic tiles obtained using rice husk ash as silica precursor. **Ceramics International**, v. 39, p. 5427-5435, 2013.
- ARAUJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 19, n.3, p. 325-329, 1997.
- ARRHENIUS, S. Über die reaktionsgeschwindigkeit bei der inversion von rohrzucker durch säuren. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, v. 4, n. 1, p. 226–248, 1889.
- ASFORA, V. K. **Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia Aplicada à Caracterização de Tijolos de Sítios Históricos de Pernambuco**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). **Desempenho do setor de Fundição**. 2018. Disponível em: <<http://www.abifa.org.br>>. Acesso em: 23 jan. 2023.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). **Desempenho do setor de Fundição**. 2009. Disponível em: <<http://www.abifa.org.br>>. Acesso em: 23 jan. 2023.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). **Índices Setoriais**. 2023. Disponível em: <https://www.abifa.org.br/>. Acesso em: 29 jun. 2023.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). **Produção de fundidos tem novo incremento em 2019**. 2020. Disponível em: <https://www.abifa.org.br/producao-de-fundidos-tem-novo-incremento-em-2019/>. Acesso em: 29 jun. 2023.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR **16661** – Materiais refratários densos conformados - Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. Rio de Janeiro, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR **10004:2004** – Resíduos Sólidos: Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR **10545-3**: Placas cerâmicas: Determinação da absorção de água, porosidade aparente, densidade relativa aparente e densidade aparente. Rio de Janeiro, 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR **15702**: Areia descartada de fundição - Diretrizes para aplicação em asfalto e em aterro sanitário. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR **15984**: Areia descartada de fundição – Central de processamento, armazenamento e destinação (CPAD). Rio de Janeiro, 2001.

AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E., Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, p. 283-292, 1978.

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

AVERY, H. E. **Basic Reaction Kinetics and Mechanisms**. 1. ed. The MacMillan Press Ltd. 1974.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. II. Transformation – Time Relations for Random Distribution of Nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 13, p. 212–224, 1940.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 14, p. 117–184, 1941.

BARBATO, C. N., OGASAWARA, T., SAMPAIO, J. A. Aproveitamento de feldspato pegmatítico da região Borborema-Seridó para produção de vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita. **Série Rochas e Minerais Industriais** - CETEM, 2008.

BARBOSA, S. T. R. et al. O efeito do tratamento térmico sobre a microdureza e cristalinidade de uma vitrocerâmica obtida da reciclagem de resíduos vítreos. **Revista Principia**, João Pessoa, n. 51, 2020.

BARCELOS, R. **Entre o Ouro e a Escória: Arqueometalurgia do Ouro no Brasil dos Séculos XVIII e XIX**. Tese (Doutorado). Departamento de Ciências e Técnicas do Patrimônio, Faculdade de Letras, Universidade do Porto, Portugal, 2019.

BASTIAN, K. C.; ALLEMAN, J. E. Microtox™ Characterization of Foundry Sand Residuals. **Waste Management**, v. 18, p. 227–234, 1998.

BENUTTI, M. A. Adornos e Joias: Materiais, Ferramentas e Técnicas de Confecção Através dos Tempos. **World Congress on Communication and Arts**, X., p. 42-47, Salvador, 2017. Disponível em: <<http://www.copec.eu/wcca2017/proc/works/9.pdf>>. Acesso em: 20 mai. 2023.

BOXER, C. R. A idade de ouro do Brasil: Dores e Crescimento de uma Sociedade Colonial. 3. ed. Tradução de Nair de Lacerda. Rio de Janeiro: **Nova Fronteira**, 2000.

BRASÍLIA [Constituição (1988)]. **Lei nº 12.305**, de 2 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília: Congresso Nacional, Brasília, 2010. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 05 fev. 2023.

BYINGTON, E. L. 2009. **O Projeto do Renascimento**. Simplíssimos Livros. Rio de Janeiro, 2009.

CACERES, P. G.; ATTIOGBE, E. K. Thermal Decomposition of Dolomite and the Extraction of its Constituents. **Minerals Engineering**, v. 10, n.10, p.1165-1176, 1997.

CALLISTER, W; RETHWISCH, D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 9º ed. John Wiley & Sons. New York, 2007.

CANTOR, B. **The Equations of Materials**. Oxford: University Press, USA, 2020.

CASOTTI, B. P.; BEL FILHO, E. D.; CASTRO, P. C. **Indústria de Fundição: Situação Atual e Perspectivas**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.33, p. 121-162, Mar. 2011. Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1721>>. Acesso em: 18 jan. 2023.

CASSAR, D. R. **Nucleação, Crescimento de Cristais, Relaxação e Escoamento Viscoso em Vidros de Dióxido e Diborato de Lítio**. 2014. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, 2014.

CHENGYU, W.; YING, T. Calculation of the Melting Temperatures of Silicate Glasses. **Glass Technology**, v. 24, n. 5, p. 278-282, 1983.

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

COLARES, C. O.; NELES, D. D.; SAGRILLO, V. P. D. Estudo da Caracterização e Reaproveitamento de Lã de Vidro na Obtenção de Materiais Vitrocerâmicos. **Anais do Congresso Anual da ABM**, 2014. Disponível em: <<https://abmproceedings.com.br/ptbr/article/estudo-da-caracterizacao-e-reaproveitamento-de-l-de-vidro-na-obtencao-de-materiais-vitrocermicos>>. Acesso em: 15 jun. 2023.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Produção Mais Limpa – Casos de Sucesso**. São Paulo, 2002.

COSTA, F. B. **Resolução de Sobreposição de Picos de Cristalização, pelo Método de Kurajica, Caso Não Isotérmico, em Vidros Teluretos e Fosfatos**. 2010. 88f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

DATHEIN, R. **Inovação e Revoluções Industriais: Uma Apresentação das Mudanças Tecnológicas Determinantes nos Séculos XVIII e XIX**. Publicações DECON Textos Didáticos. Departamento de Economia e Relações Internacionais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

DAWANG. **Método de Fundição em Areia: Tudo o que Você Deve Saber**. China, 2022. Disponível em: <<https://dawangcasting.com/pt/blog/sand-casting/>>. Acesso em: 29 jun. 2023.

DIAS, T. S. S. **Vitrocerâmica: Cristalização Controlada de Vidros Obtidos a Partir de Cinza de Biomassa**. 2023. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2023.

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

EMBAIXADA DA REPÚBLICA POPULAR DA CHINA NO BRASIL. **A Idade de Bronze na China**. 2004. Disponível em: <http://br.china-embassy.gov.cn/por/whjy/200408/t20040817_4466631.htm>. Acesso em: 03 ago. 2023.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, USA (EPA). **National Toxicology Program (NTP) Report on Carcinogens**. Ed. 14. Formaldehyde, 2011. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/topics/formaldehyde/>>. Acesso em: 29 jun. 2023.

EVANGELISTA, A. S. SILVA, J. Processo de fundição e sua versatilidade na fabricação de peças. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**. Ano 05, Ed. 03, Vol. 11, pp. 21-50, 2020.

FAGUNDES, A. B.; VAZ, C. R.; OLIVEIRA, I. L. Caminhos para a Sustentabilidade do Setor de Fundição no Brasil. **XII Simpósio de Administração da Produção, Logística e Operações Internacionais**, São Paulo, 2009.

FARIA, V. L. **Aplicação dos Métodos Isotérmico e Não-Isotérmico na Determinação da Energia de Ativação do Processo de Cristalização de um Vidro de Diopsídio (CaO·MgO·2SiO₂)**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

FARIAS, M. B. **Produção de Vitrocerâmico à Base de Cinza de Casca de Café (CCC) Obtendo as Fases Diopsídio e Nefelina**. 2020. 59f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE MINAS GERAIS (FIEMG). **Guia de boas práticas do setor de fundição**. Minas Gerais, 2010. Disponível em: <<https://www.sifumg.com.br/wp-content/uploads/2016/02/cartilha-de-fundicao.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2023.

FEI P., KAI-MING L., AN-MIN H. Nano-crystal glass–ceramics obtained from high alumina coal fly ash. **Fuel**, v. 84, p. 341-346, 2005.

FERREIRA, E. B., ZANOTTO, E. D., SCUDELLER, L. A. M. Nano Vitrocerâmica de Escória de Aciaria. **Química Nova**, v. 25, n. 5, pp. 731-735, 2002.

FIUME, E.; VERNÉ, E.; BAINO, F. Crystallization Behavior of SiO₂–P₂O₅–CaO–MgO–Na₂O–K₂O Bioactive Glass Powder. **Biomedical Glasses**, v. 5, p. 46-52, 2019.

FOKIN, V. M. et al. Homogeneous Crystal Nucleation in Silicate Glasses: A 40 Year Perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.2741, p.2681, 2006.

- Fokin, V. M., Zanotto, E. D. & Schmelzer, J. W. P. Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 321, 52–65, 2003.
- FU, L.; ENGQVIST, H.; XIA, W. Glass-Ceramics in Dentistry: A Review. **Materials (Basel)**, v. 13, ed. 5, 2020.
- GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. 1.ed. Blackwell Publishing Ltd, 2008.
- GABLER, L. **Casas de Fundição**. Memória da Administração Pública Brasileira (MAPA), 2015. Disponível em: <<http://mapa.an.gov.br/index.php/menu-de-categorias-2/273-casas-de-fundicao-1822-1832>>. Acesso em: 15 mar. 2023.
- GERMAN, R. M. Liquid-phase sintering. **Sintering theory and practice, Wiley-Interscience**, p. 225-312, 1996.
- GHISLENI, G.; LIMA, G. T. S. Estudo da Viabilidade de Reutilização da Areia de Fundição na Produção de Blocos de Concreto e Concreto Convencional. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, v. 9, n. esp., p. 551-570, Florianópolis, 2020.
- GHUSSN, L. **Síntese e Caracterização de Vidros Niobofosfatos e Ferrofosfatos Utilizados como Meio para Imobilização de U_3O_8** . Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.
- GOLDSCHMIDT, V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Skrifter Norske Videnskaps. **Matematisk – Naturwiss Akad**, p. 67, 1926.
- GONTARSKI, T. L.; CASALI, R. M. MIKOWSKI, A. Dureza Vickers – Definição, Normalização e Perspectivas de Pesquisa: Uma Revisão. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 15736-15754. Curitiba, 2021.
- GUALBERTO, H. R. **Influência das Variáveis de Sinterização nas Propriedades Mecânicas e Elétricas de Vitrocerâmicas Produzidas a Partir de Pó de Vidro Reciclado e Adição de Nb_2O_5** . 2019. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.
- GUIMARÃES, Z. A. S. **Sinterização e Caracterização de Biocerâmica Feldspática para Aplicação Odontológica**. 2017. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UNF). Campos Dos Goytacazes, 2017.
- GUPTA, P. K. Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids. **Journal of NonCrystalline Solids**, v.195, p.158-164, 1995.
- HERMENEGILDO, M. K. **Determinação da Concentração de Metais Presentes em Areia Verde de Fundição: Estudo de Caso da Fundição Tupy S.A.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). 2011. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.
- HOLLAND, W.; BEALL, G. **Glass – Ceramic Technology**. 2.ed. Ohio: The American Ceramic Society, 2002.
- IONASHIRO, M. Giolito: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- JAMES, P.F. Glass-Ceramics: New Compositions and Uses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 181, p. 1-15, 1995.
- JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. **American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 135, p. 416–442, 1939.
- KESSLER, H. L. **On the State of Medieval Art History**. The Art Bulletin, v. 70(2), p. 166–187, 1988.
- KIHARA, K. An X-Ray Study of the Temperature Dependence of the Quartz Structure. **European Journal of Mineralogy**, v. 2, n. 1, p. 63-77, 1990.
- KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 29, p. 1702-1706, 1957.
- KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature with Heating Rate In Differential Thermal Analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v.57, p. 217-221, 1956.
- LEME, T. S. **Desenvolvimento de Vitrocerâmico Utilizando Escória de Fundição**. 2019. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2019.

- LEME, T. S. et al. Crystallization kinetics of glass prepared with foundry slag. **Cerâmica**, v. 67, p. 359-364, 2021.
- LEVIN, E. M., ROBBINS, C. R. MCMURDIE, H. F. Phase Diagrams for Ceramists. **American Ceramic Society**, Columbus, Ohio, vol. 7, 1975.
- LORENZETTI, S. P. **Mercado Mundial de Ferro e Aço e a Participação do Brasil**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2023.
- LUZ, A. B., COELHO, J. M. Feldspato. **Rochas e Minerais Industriais - CETEM**, p. 413-429, 2005.
- MAGALHÃES, R. S. **Desenvolvimento e Caracterização de Material Vitrocerâmico Através de Vitrificação e Cristalização Controlada de Areia Descartada de Fundição e Calcário**. 2023. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2023.
- MAGALHÃES, RENATA DA SILVA. et al. Reuse of Spent Foundry Sand in Development of Glass-Ceramic Material with Wollastonite Phase. **Materials Research**, v. 26, p. 1-6, 2023.
- MARTÍN, M. I. et al. Crystallisation and Microstructure of Nepheline–Forsterite Glass-Ceramics. **Ceramics International**, v. 39, p. 2955 – 2966, 2013.
- MASCARENHAS FILHO, P. J. C. **Fundição em areia a verde: uma abordagem experimental**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). 2016 – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas, Bahia, 2016.
- MATOS, I. R. M. **Caracterização Estrutural e Espectroscópica de Vitrocerâmicos baseados em Vidros Teluretos dopados com Íons de Érbio**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.
- MATSINHE, J. V. **Formulação de Materiais Vitreos a partir de Cinza Pesada Resultante da Queima de Carvão Mineral: Efeitos de Fundentes**. 2012. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic-study on Crystallization of Glass by Differential Thermalanalysis: Criterion on Application of Kissinger Plot. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 38-39, p. 741–746, 1980.
- MATUSITA, K.; SAKKA, S.; MATSUI, Y. Determination of activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. **Journal Materials Science**, v. 10, p. 961–966, 1975.
- Mccolm, I. J. A. **Ceramic Hardness**. [S.I.]. Plenum Press, New York, 1990.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. 2022. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos>>. Acesso em: 22 jan. 2023.
- MODERN CASTING. 44th Census of World Casting Production. **American Foundry Society**, v. 100, n.º12, p. 23-27, 2010.
- MODERN CASTING. 45thCensus of World Casting Production. **American Foundry Society**, v. 101, n.12, p. 16-19, 2011.
- MODERN CASTING. Census of World Casting Production. **American Foundry Society**, v. 110, n.12, p. 35, 2020.
- MODERN CASTING. Census of World Casting Production: Total Casting Tons Hits 112 Million. **American Foundry Society**, v. 109, n.12, p. 22-25, 2019.
- MORO, N. **Processos de Fabricação - Fundição**. Curso Técnico de Mecânica Industrial – Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina, Gerência Educacional de Metal Mecânica, Florianópolis, 2007. Disponível em: <<https://norbertocetesc.pro.br/downloads/fundicao.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2023.
- NASCIMENTO, L. Parâmetros Cinéticos de Arrhenius Através da Reação do Al-HCl. **Educ.&Tecnol.** v. 22, p. 58-66, Belo Horizonte, 2017.
- NASCIMENTO, M. L. F. **Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos**. 2000. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

- NASCIMENTO, M. L. F. **Problemas Correntes Sobre Nucleação, Crescimento de Cristais e Difusão em Vidros**. 2004. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2004.
- NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. Colección Textos Universitarios, n 6, Madrid: 3. ed, 2003.
- NEVES, D. D. **Reaproveitamento de Resíduo de Lã De Vidro Oriundo da Logística Reversa de Refrigeradores na Obtenção de Vitrocerâmicas Do Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$** . 2015. Dissertação (Mestrado). Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, 2015.
- NEVES, E. **Obtenção de Material Vitrocerâmico a partir de Cinza Pesada de Carvão Mineral**. 2002. 125f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- OLIVEIRA, D. F. **Caracterização dos Finos de Areia de uma Fundição e sua Incorporação em Argamassa de Cimento**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2014.
- PADILLA, I.; DELGADO, A. L.; ROMERO, M. Kinetic Study of the Transformation of Sodalite to Nepheline. **American Ceramic Society**, v. 105, p. 4336-4347, 2022.
- REVINDER, et al. Artificial intelligence and machine learning in glass science and technology: 21 challenges for the 21st century. **Applied Glass Science**, vol. 12, p. 277-292, 2021.
- RODRIGUES, V. S. et al. Degradação Bacteriana da Resina Fenólica que Constitui na Aglomeração da Areia De Fundição, p. 1-7. **49º Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos**. São Paulo, 2018.
- RODRIGUES, V. S.; ANDRADE, L. M.; TENORIO, J. A. S. Biodegradation of Phenolic Compounds in Waste Foundry Sand: Physical and Chemical Characterization of Foundry Sand and Bacterial Degradation Kinetics. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 2021.
- ROMERO, M.; KOVACOVA, M.; RINCÓN, J. Ma. Effect of Particle Size on Kinetic Crystallization of an Iron-Rich Glass. **Journal of Materials Science**, v.43, p. 4135-4142, 2008.
- SAGGIORO, B. Z. **Caracterização de Superfícies de Vidros Expostas a Vapores de KNO_3** . 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, São Paulo, 2005.
- SALEEM, H. **Thermal Stability of Cubic and Nanocrystalline arc Evaporated TiCrAlN Coatings**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Linköpings universitet Institutionen för fysik, kemi och biologi, Suécia, 2014.
- SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A. **Separação Magnética e Eletrostática**. Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios, 5ª ed, cap 9, 367–395. Rio de Janeiro, 2010.
- SANTOS, F. A. Propriedades Mecânicas da Cerâmica Dentária Dissilicato de Lítio à Base de Sílica da Casca de Arroz, com e sem Adição de Óxidos. **68º Congresso da ABM**, v. 68, p-4258-4269, 2013.
- SANTOS, L. F. **Caracterização e Reaproveitamento das Areias Descartadas de Fundição (ADF) na Produção de Blocos de Concreto Sextavado para Pavimento Intertravado**. 2019. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2023.
- SCHEUNEMANN, R. et al. 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.
- Schmelzer, J. **Nucleation theory and applications**. Wiley-VCH, 2005.
- SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. New York State College of Ceramics at Alfred University: The Royal Society of Chemistry, 1997. p. 12-30
- SHELBY, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2º ed. 2005.
- SIDDIQUE, R.; SINGH, G. Utilization of Waste Foundry Sand (WFS) in Concrete Manufacturing. **Resources, Conservation and Recycling**, v.55, p. 885-892, 2011.
- SIDEL, S. M. et al. Expoente de Avrami pela Equação de JMAK para Método Não-Isotérmico de Análise Térmica. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation**, v. 1, n. 2, 2018.

- SILVA, K. D. **Reutilização do Resíduo de Areia de Fundição no Brasil e no Mundo: O Contexto do Estado de Minas Gerais**. 2010. Monografia (Especialização) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- SILVA, L. D. **Vitrocerâmica Altamente Bioativa, de Boa Resistência Mecânica e Baixo Módulo Elástico**. 2019. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.
- SILVA, R. A., MEDEIROS, J., TEIXEIRA, S. R. Crystallization kinetic of clear burning kaolinitic clay; Cinetica de cristalizacao de argila caulinitica de queima clara. **International Atomic Energy Agency**, 2009.
- SILVA, T. C. **Comparativo Entre os Regulamentos Existentes para Reutilização de Resíduos de Fundição**. 2007. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- SOUZA, A. E. et al. Photoluminescence of SrTiO₃: Influence of Particle Size and Morphology. **Crystal Growth and Design**, 12, p. 5671-5679, 2014.
- SOUZA, A. E. **Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados**. 2011. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), Bauru, São Paulo, 2011.
- SOUZA, J. P. **Estudo da Sinterização de Vidros Aluminossilicatos por Calorimetria Exploratória Diferencial**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- SOUZA, M. L.; AKERMAN, M.; ORTEGA, F. S. A Influência do Teor de Ferro nas Características de Aquecimento e Fragmentação do Vidro Sodo-Cálcico Temperado Termicamente. **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2014.
- SOUZA, S. A. **Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos: Fundamentos Teóricos e Práticos**. Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1982.
- STANWORTH, J. E. Physical Properties of Glass. **Oxford: Clarendon Press**, 1950.
- STANWORTH, J. E. Tellurite Glasses. **Nature**. v.169, p. 581-582, 1952.
- STOOKEY, S.D.; **Method of Making Ceramics and Products Thereof**. United States Patente Office, 1960.
- Storpiertis S. et al. **Ciências Farmacêuticas – Biofarmacotécnica**. Rio de Janeiro, 2009.
- STRNAD, Z. **Glass-Ceramic Materials: Glass Science and Technology**, v. 8, 1986.
- TEIXEIRA, S. R. et al. Glass-Ceramic Material From the SiO₂-Al₂O₃-CaO System Using Sugarcane Bagasse Ash (SCBA). **Materials Science and Engineering**, v. 18, n. 8, 2011.
- TEIXEIRA, S.R. et al. Characterization of a Wollastonite Glass-Ceramic Material Prepared Using Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA) as One of the Raw Materials. **Materials Characterization**, 98, p. 209-214, 2014.
- Wei, W., et al. A Mica/Nepheline Glass-Ceramic Prepared by Melting and Powder Metallurgy at Low Temperatures. **Materials Today Communications**, v. 11, p. 87-93, 2017.
- YADAV, A. K.; SINGH, P. A Review of the Structures of Oxide Glasses by Raman Spectroscopy. **RSC Advances**, v. 5, n. 83, p. 67583–67609, 2015.
- YOSHIOKA, T. A New Crystal with Kalsilite-Type Structure on the CaAl₂O₄-SiO₂ Join. **Chemical of Society of Japan**, vol. 43, p. 2317-2321, 1970.
- YOSHIOKA, T. Metastable Solid Solution with Nepheline-type Structure in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ System. **Chemical Society of Japan**, vol. 43, p. 1981-1987, 1970.
- ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- ZANARDI, I. **Resíduo Areia de Fundição como Objeto de Estudo nos Programas Stricto Sensu no Brasil**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2018.
- ZANOTTO, E. D. A Bright Future for Glass-Ceramics. **American Ceramic Society**, v. 89, n. 8, 2010.

ZANOTTO, E. D. Isothermal and Adiabatic Nucleation in Glass, **Journal Non-Crystalline**. v. 89, p. 361-370, 1987.

ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. Experimental Tests of the Classical Nucleation Theory for Glasses. **Journal Non- Crystalline Solids**, v. 74, p. 373-394, 1985.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The Glassy State of Matter: Its Definition and Ultimate Fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 1-6, 2017.

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

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

APÊNDICE A – Cálculos para Obtenção da Fase Vitrocerâmica.

Os cálculos podem ser observados abaixo.

Cálculo baseado no sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, e na estequiometria, para obtenção da fase vitrocerâmica anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$:

- Porcentagem de pureza dos materiais:

$$\text{SiO}_2 \text{ (ADF)} = 96,5\%$$

$$\text{CaO} = 97,5\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 96,5\%$$

- Massa molar dos materiais:

$$\text{SiO}_2 = 60,09 \text{ g/mol} \cdot 2 = 120,18 \text{ g/mol}$$

$$\text{CaO} = 56,08 \text{ g/mol} \cdot 1 = 56,08 \text{ g/mol}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 101,96 \text{ g/mol} \cdot 1 = 101,96 \text{ g/mol}$$

Considerando 1,027 de perda ao fogo para a ADF:

Para o SiO_2 puro,

$$\text{ADF} = 96,5\% \text{ de } \text{SiO}_2 = 120,18 \text{ g/mol} \cdot 1,027 = 123,42 \text{ g}$$

Para o óxido de cálcio,

$$56,08 - 95\%$$

$$x - 100\%$$

$$x = \frac{56,08}{95}$$

$$x = 59,03g$$

Para o óxido de alumínio,

$$101,96 - 97,5\%$$

$$x - 100\%$$

$$x = \frac{101,96}{97,5}$$

$$x = 104,57g$$

Utilizando o fundente óxido de sódio, calculando considerando 10% de fundente, que é a quantidade máxima a ser utilizada,

$$\text{Na}_2\text{O} = 61,98 \text{ g/mol}$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 61,98 \text{ g/mol} \cdot 10\% = 6,20g$$

Somando as massas e dividindo por 3 para a quantidade ser suficiente para preencher o recipiente de alumina no qual os materiais são fundidos,

$$\text{SiO}_2 = 123,42g : 3 = 41,14g$$

$$\text{CaO} = 59,03g : 3 = 19,68g$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 104,57g : 3 = 34,86g$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 6,20 \text{ g}$$

} A soma dos valores é 101,88g

Para calcular a temperatura de fusão foi calculada a porcentagem de cada material:

- SiO_2

$$101,88g - 100\%$$

$$41,14g - x$$

$$x = \frac{4114}{101,88}$$

$$x = 40,38\%$$

- CaO

$$101,88g - 100\%$$

$$19,68 - x$$

$$x = \frac{1968}{101,88}$$

$$19,32\%$$

- Al_2O_3

$$101,88g - 100\%$$

$$34,86g - x$$

$$x = \frac{3486}{101,88}$$

$$x = 34,22\%$$

- Na_2O

$$101,88g - 100\%$$

$$6,20g - x$$

$$x = \frac{620}{101,88}$$

$$x = 6,09\%$$

Calculando a temperatura de fusão,

$$T_f = 1400 + C_1 \cdot P_1 + C_2 \cdot P_2 + C_3 \cdot P_3 + C_4 \cdot P_4$$

$$T_f = 1400 + (-5) \cdot 19,32 + 3 \cdot 34,2 + 5,5 \cdot 40,4 + (-11) \cdot 6,1$$

$$T_f = 1561,1^\circ\text{C}$$