

Luis Fernando dos Santos

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL VITROCERÂMICO
ATRAVÉS DA VITRIFICAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DE AREIA
DESCARTADA DE FUNDIÇÃO E LODO DE ETA**

Presidente Prudente – SP

2025



LUIS FERNANDO DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL VITROCERÂMICO
ATRAVÉS DA VITRIFICAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DE AREIA
DESCARTADA DE FUNDIÇÃO E LODO DE ETA**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, sob a orientação da Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira.

Presidente Prudente – SP

2025

Santos, Luis Fernando dos.

Desenvolvimento de material vitrocerâmico através da vitrificação e cristalização de areia descartada de fundição e lodo de ETA / Luis Fernando dos Santos. - Presidente Prudente, 2025
84 f. : il.


Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Silvio Rainho Teixeira

.

1. Areia descartada. 2. lodo. 3. Vidro.
4. Vitrocerâmico. 5. Cinética. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE LUIS FERNANDO DOS SANTOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 14 dias do mês de abril do ano de 2025, às 14h, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de LUIS FERNANDO DOS SANTOS, intitulada **DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL VITROCERÂMICO ATRAVÉS DA VITRIFICAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DE AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO E LODO DE ETA.** 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. ALISSON MENDES RODRIGUES (Participação Virtual) do(a) Instituto de Engenharia, Ciência e Tecnologia (IECT) / Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Prof. Dr. WAGNER DA SILVEIRA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Francisco Beltrão, Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente, 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 pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

 Documento assinado digitalmente
SILVIO RAINHO TEIXEIRA
CPF: 28.794.3025-0103-40-0380
Verifique em <https://validar.br.gov.br>

Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA

Dedicatória

Dedico esta tese à minha família: à minha mãe, Judete Monsignatti; ao meu pai, Jurandir Bispo; à minha avó Maria (em memória); à minha irmã, Maraisa; e aos meus sobrinhos, João Marcos e Maria Julia.

Agradecimentos

Acima de tudo, agradeço a Deus, fonte de sabedoria e força, pela graça de conduzir-me até esta conquista.

Aos meus familiares, por sempre apoiarem e incentivarem minhas escolhas. À minha mãe, meu eterno obrigado. Por seu amor incondicional, por suas palavras de incentivo nos momentos de dúvida e por acreditar em mim mesmo quando eu não acreditava. Ao meu pai, que não apenas me incentivou a estudar, mas dedicou seu suor, seu tempo e seus recursos para custear meus estudos, garantindo que eu tivesse oportunidade que muitos sonham. Aos meus sobrinhos, que iluminaram meus dias de estudo. Saibam que, assim como vocês foram minha alegria, espero um dia ser exemplo de perseverança para vocês.

Aos amigos que fiz no LCGRS/LaMac: Renata, Thariany, Gleyson, Wagner Macedo, Wagner de Lages, Yann, Bruno, José Augusto, Leila, Felipe, Lauren, Ana Carla, Douglas, Agda e Rosane. Além de dividirem comigo a experiência técnica, também me ouviram e aconselharam em muitos momentos. Sem o apoio de vocês este trabalho não teria sido realizado.

Às equipes de outros laboratórios, Luana, Fabio, Murilo, Alessandra e Sheilla que me acolheram como parte de suas redes científicas e pessoais, meu profundo agradecimento. Vocês provaram que boas ideias – e boas risadas – não têm fronteiras.

Aos queridos Daniel e Jaqueline, companheiros inseparáveis da faculdade:

meu coração transborda gratidão por cada momento compartilhado. Mais do que colegas de curso, tornaram-se família.

À minha profunda gratidão a todos os professores das escolas pelo trabalho incansável, dedicação e paixão que diariamente transformam vidas: Lairce, Raiane e Carol.

Aos amigos que sempre estiveram ao meu lado, apoiando meu crescimento profissional: Cleber e Paulo.

Agradeço aos apoios da diretoria Margareth e ao vice-diretor Marcelo por sempre apoiarem o andamento do doutorado.

Ao Bruno e à Renata, companheiros conquistados nos corredores da pós-graduação e transformados em amigos para toda a vida: meu profundo agradecimento por terem sido meus parceiros intelectuais, meu apoio emocional e meu porto seguro durante o mestrado e o doutorado. Nos momentos de dúvida, vocês me trouxeram clareza; nos dias difíceis, trouxeram leveza; e nas vitórias, foram os primeiros a celebrar.

Ao Professor Gustavo Gibin, meu profundo agradecimento por ter acolhido e supervisionado meu estágio com tanta dedicação. Sou imensamente grato pela confiança e pelo apoio em cada etapa deste processo."

Sou extremamente grato ao professor Silvio Rainho Teixeira, que acreditou no meu potencial desde o início, aceitando trabalhar com resíduos de fundição. Sua orientação, paciência e confiança foram essenciais para meu crescimento acadêmico. Todos os ensinamentos que obtive a partir da orientação e convivência com um profissional tão admirável serão levados por toda minha vida.

Aos professores, Agda, Alisson, Wagner e Vitor, que compõem à banca avaliadora deste trabalho, pelas valiosas contribuições proporcionadas durante a qualificação e pela disponibilidade e atenção dedicadas a defesa.

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

RESUMO

Numa perspectiva de economia circular, a recuperação e reutilização de resíduos desempenha um papel fundamental. As fundições compram milhões de toneladas de areias siliciosas todos os anos para criar moldes que dão forma às peças fundidas. Essas areias, após diversos ciclos de uso, tornam-se resíduos conhecidos como areias descartadas de fundição, que precisam ser recuperadas ou encaminhadas para aterros industriais. Esta pesquisa mostrou resultados do desenvolvimento de um material vitrocerâmico pertencente ao sistema ternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ utilizando dois resíduos sólidos, areia de descartada de fundição e lodo de estação de tratamento de água. A areia foi submetida a uma análise granulométrica para remoção de partículas indesejáveis e caracterizada por técnicas como FRX, DRX, TG e MEV. Já o lodo da estação de tratamento foi avaliado por FRX e DRX. Uma composição foi preparada com o objetivo de obter um vidro que, após o processo de cristalização, apresentou a fase wollastonita como único componente cristalino. Os vidros produzidos foram analisados por DRX, DSC e FRX, tratados termicamente para a formação do material vitrocerâmico e posteriormente caracterizados por técnicas como DRX, espectroscopia de micro-Raman, microdureza, MEV e ensaios tecnológicos. Para compreender os mecanismos de cristalização, foi realizado um estudo cinético utilizando os métodos de Kissinger, Augis Bennett, Matusita Sakka e Kazumasa Matusita. A energia média de ativação foi de 538,5 kJ/mol com $n = m = 2$ indicando que o mecanismo de cristalização é controlado por interface e o crescimento de cristais são bidimensionais. Os resultados obtidos por DRX confirmaram a formação da fase wollastonita, desejada no material final. Os dados da espectroscopia de micro-Raman identificaram modos vibracionais característicos das ligações Ca-O e Si-O, confirmando a presença da wollastonita. Os ensaios de microdureza revelaram um aumento da resistência mecânica nos materiais vitrocerâmicos, com valores variando de 5,7 - 7,1 GPa em função da temperatura de tratamento térmico. Os resultados demonstram que o material vitrocerâmico obtido apresentou dureza e absorção de água próximo aos de pedras naturais - granito e mármore - que são utilizadas como revestimentos em aplicações internas e externas na construção civil.

Palavras-chave: areia descartada, lodo, vidro, vitrocerâmico, cinética.

ABSTRACT

From a circular economy perspective, the recovery and reuse of waste play a fundamental role. Foundries purchase millions of tons of silica sand annually to create molds for casting parts. After multiple usage cycles, this sand becomes waste, known as *discarded foundry sand* (DFS), which must either be recovered or sent to industrial landfills. This study presents results on the development of a glass-ceramic material within the ternary system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, using two solid wastes: discarded foundry sand and sludge from a water treatment plant (WTP). The sand underwent granulometric analysis to remove impurities and was characterized via XRF, XRD, TG, and SEM. The WTP sludge was analyzed by XRF and XRD. A specific composition was formulated to produce a glass that, after crystallization, yielded wollastonite as the sole crystalline phase. The synthesized glasses were analyzed by XRD, DSC, and XRF, then thermally treated to form the glass-ceramic material. The resulting product was characterized using XRD, micro-Raman spectroscopy, microhardness testing, SEM, and technological performance tests. To elucidate crystallization mechanisms, a kinetic study was conducted using the Kissinger, Augis-Bennett, Matusita-Sakka, and Kazumasa Matusita methods. The average activation energy was 538.5 kJ/mol, with $n = m = 2$, indicating an interface-controlled crystallization mechanism with bidimensional crystal growth. XRD confirmed the formation of the wollastonite phase, the target crystalline component. Micro-Raman spectroscopy identified vibrational modes characteristic of Ca-O and Si-O bonds, further confirming wollastonite presence. Microhardness tests revealed enhanced mechanical strength in the glass-ceramic materials, ranging from 5.7 to 7.1 GPa, depending on heat treatment temperature. The results demonstrate that the obtained glass-ceramic exhibits hardness and water absorption properties comparable to natural stones (e.g., granite and marble), commonly used as interior and exterior coatings in civil construction.

Keywords: discarded sand, sludge, glass, glass-ceramic, kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Peça de ferro fundido produzido pela indústria de fundição.	5
Figura 2 - Esquema básico de uma fundição.	6
Figura 3 - Areia verde utilizado no processo de moldagem.	7
Figura 4 - Processo de fundição de metal.	8
Figura 5 - Processo de desmoldagem das peças e areia com aditivos retornando para o processo de moldagem.	9
Figura 6 - Areia descartada de fundição (a) constituída de bentonita e pó de carvão (b) constituída de resinas fenólicas.	10
Figura 7 - Estação de tratamento de água localizado na cidade de Presidente Prudente -SP.	12
Figura 8 - Lodo removido da água durante o tratamento.	12
Figura 9 - Diagrama de Volume específico x temperatura, que mostra a relação entre líquido, sólido e estado vítreo.	14
Figura 10 - Esquema de (a) volume específico em função da temperatura para formação e cristalização do vidro, 1 → 2: líquido, 2 → 3: líquido super-resfriado; 3 → 4: vidro; 5 → 6: cristal; e (b) uma curva típica de viscosidade-temperatura do vidro, mostrando pontos.	16
Figura 11 - Variação da taxa de nucleação homogênea e da taxa de crescimento da fase cristalina em função da temperatura.	16
Figura 12 - Visão de Zachariasen de um vidro de óxido bidimensional. Os círculos vermelhos são átomos de Si e os círculos azuis são átomos de O. ...	20
Figura 13 - Diferentes maneiras de representar a mesma matriz de íons em um vidro de sílica.	21
Figura 14 - Como os modificadores de rede no vidro causam íons O sem ponte.	22
Figura 15 - Diagrama de fases do sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ conforme relatado por Osborn e Maun.	25
Figura 16 - vitrocerâmicos Neopariés® em blocos retangulares e sua aplicação na construção civil.	27
Figura 17 - A ADF-R proveniente dos processos de produção da empresa de fundição Prumetal, localizado na cidade de Presidente Prudente -SP.	31
Figura 18 - Lodo de estação de tratamento de água após ser triturado em moinho.	33
Figura 19 - Líquido vertido em água destilada – método quenching.	36
Figura 20 - Vidro produzido com ADF-R, lodo ETA e óxido de cálcio.	37
Figura 21 - Etapas dos procedimentos para obtenção do material vitrocerâmico.	38
Figura 22 - Distribuição granulométrica da ADF-R.	43
Figura 23 - Pedacos de ferro e material orgânico retidos nas primeiras peneiras da análise granulométrica.	44
Figura 24 - Difratograma de raios X da ADF-R.	46
Figura 25 - Curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) da amostra de ADF-R.	47
Figura 26 - MEV da ADF-R ampliado em 100x.	48

Figura 27 - MEV da ADF-R ampliado em 350x.	49
Figura 28 - Difratoograma da amostra de lodo ETA.	51
Figura 29 - Difratoograma de raios X do vidro.	53
Figura 30 - Eventos térmicos do vidro através da caracterização por DSC.	54
Figura 31 - Pastilhas de vidro antes do tratamento térmicos (branco) e pastilhas de vidro após tratamentos térmicos em diferentes temperaturas.	55
Figura 32 - Difratoograma de raios X das pastilhas do vitrocerâmico em diferentes temperaturas.	56
Figura 33 - Espectro de micros-Raman da pastilha de vitrocerâmicos tratado em diferentes temperaturas.	60
Figura 34 - MEV do material vitrocerâmico tratado termicamente a 820°C por 2h.	61
Figura 35 - MEV do material vitrocerâmico tratado termicamente a 880°C por 2h.	61
Figura 36 - MEV do material vitrocerâmico tratado termicamente a 940°C por 2h.	62
Figura 37 - MEV do material vitrocerâmico tratado termicamente a 1000°C por 2h.	62
Figura 38 - Evolução do pico de cristalização (não-isotérmico) em relação às taxas de aquecimento utilizadas para o vidro.	63
Figura 39 - Representação gráfica da função linear $\ln(\phi/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para o vidro.	65
Figura 40 - Representação gráfica da função linear $\ln(\phi/T_p - 300)$ vs. $1/T_p$ para o vidro.	66
Figura 41 - Representação gráfica da função linear $\ln(\phi^n/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para o Vidro.	67
Figura 42 - Cálculo da energia de ativação local por método de Kazumata Matusita.	68
Figura 43 - Determinação do parâmetro n em diferentes temperaturas.	70
Figura 44 - Determinação do parâmetro m.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química (% em peso) da ADF de acordo com diferentes autores.	11
Tabela 2 - número de coordenação e energia de ligação de alguns óxidos. ...	19
Tabela 3 - Principais constituintes dos vidros.....	23
Tabela 4 - Composição de vidros silicatos comercializados (% em peso).	23
Tabela 5 - Composição química do material vitrocerâmico Neoparies®.	26
Tabela 6 - Valores numéricos do coeficiente de Avrami n e índice de morfologia m em relação a diferentes mecanismos de cristalização.	29
Tabela 7 - Conjunto de peneiras.	32
Tabela 8 - Composição da mistura para obtenção do vidro.	36
Tabela 9 - Composição granulométrica da ADF-R pela série fina de acordo com a NBR 7181.....	42
Tabela 10 - Composição química da ADF-R.....	44
Tabela 11 - Composição química em óxidos do Lodo ETA obtida por análise de FRX.....	50
Tabela 12 - Análise química semiquantitativa do Vidro X (% - massa).	52
Tabela 13 - Valores de Microdureza, em HV e GPa do vidro produzido.	57
Tabela 14 - Valores em % de MEAq, PA e AA das pastilhas tratadas a em diferentes temperaturas.	58
Tabela 15 - Valores do pico de cristalização (Tc) do vidro x em diferentes taxas de aquecimento.....	64
Tabela 16 - Índice de Avrami (n) em função da taxa de aquecimento.	66
Tabela 17 - Energia de ativação local x fração de cristalização.	69
Tabela 18 - valores do parâmetro n por Kazumasa Matusita.	70
Tabela 19 - valores do parâmetro m por Kazumasa Matusita.	71
Tabela 20 - Valores de energia de ativação (Ea), n e m para o vidro produzido.	72

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos	4
3 REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 Processo de Fundição	5
3.2 Processo de moldagem em areia verde.....	6
3.3 Areia Descartada de Fundição - ADF	9
3.4 Lodo de estação de tratamento de água – Lodo ETA.....	11
3.5 Vidro – Definição.....	13
3.6 Transição Vítreá – T _g	13
3.7 Temperatura de fusão, transição vítreá e relaxação estrutural	14
3.8 Zachariasen e a Teoria do Arranjo atômico em Vidros	17
3.9 Tipos de Vidros	19
3.10 Material Vitrocerâmico	24
3.11 Vitrocerâmicos com fase Wollastonita - CaSiO ₃	25
3.12 Cinética de Cristalização.....	27
3.12.1 Modelo de Kissinger	27
3.12.2 Modelo de Augis-Bennett.....	28
3.12.3 Modelo de Matusita - Sakka	28
3.12.4 Modelo de Kazumasa - Matusita.....	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 Materiais	31
4.1.1 Areia Descartada de Fundição - ADF	31
4.1.2 Análise Granulométrica por Peneiramento	32
4.1.3 Beneficiamento e Secagem do Lodo ETA	33
4.2 Métodos	34
4.2.1 Fluorescência de Raios X – ADF-R e Lodo ETA	34
4.2.2 Difração de Raios X -ADF-R e Lodo ETA	34
4.2.3 Termogravimetria – ADF-R.....	35
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – ADF-R	35
4.3 Formulação do vidro	35
4.3.1 Análise Térmica Diferencial – DTA – Estudo da Cinética	37
4.3.2 Pastilhas de vitrocerâmicos	38
4.3.3 Espectroscopia de Micro Raman	39

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Pastilhas	39
4.3.5 Microdureza Vickers	39
4.3.6 Método de Arquimedes.....	40
4.3.7 Métodos de Cinética de Cristalização.....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 Caracterização física, química, estrutural e morfológica da Areia Descartada de Fundição.....	42
5.1.1 Distribuição Granulométrica.....	42
5.1.2 Fluorescência de raios X – FRX	44
5.1.3 Identificação das fases cristalinas.....	45
5.1.4 Comportamento térmico	46
5.1.5 Análise morfológica.....	47
5.2 Caracterização química e estrutural do Lodo de Estação de Tratamento de Água.....	49
5.2.1 Fluorescência de raios X – FRX	49
5.2.2 Análise mineralógica do lodo de ETA	51
5.3 Caracterização química, física e térmica do vidro.....	52
5.3.1 Determinação da composição química	52
5.3.2 Difração de raios X – Vidro	53
5.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	54
5.4 Caracterização do material vitrocerâmico	55
5.4.1 Identificação das fases cristalinas nos materiais vitrocerâmicos	56
5.4.2 Microdureza <i>Vickers</i>	57
5.4.3 Método de Arquimedes.....	58
5.4.4 Espectroscopia de micro Raman – Materiais Vitrocerâmicos	59
5.4.5 Morfologia dos materiais vitrocerâmicos.....	60
5.5 Cinética de Cristalização.....	63
5.5.1 Energia de Ativação.....	64
5.5.2 Método de Kissinger	64
5.5.3 Método de Augis-Bennett	65
5.5.4 Método de Matusita-Sakka	67
5.6 Cálculo da Energia de ativação do Vidro pelo método Kasumata Matusita	68
5.6.1 Mecanismo de cristalização – Kazumasa Matusita.....	69
6 CONCLUSÃO.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescente volume de resíduos e subprodutos industriais, o gerenciamento sustentável desses materiais tornou-se um desafio global. A escassez de locais adequados para disposição final e os altos custos envolvidos e os impactos negativos no meio ambiente – como a contaminação do solo, da água e riscos à saúde humana - impulsionam a busca por alternativas, como reciclagem, reutilização e desenvolvimento de tecnologias limpas que reduzam a geração de resíduos ^[1].

A indústria de fundição desempenha um papel crucial na fabricação de peças metálicas, atendendo às demandas de setores como o automobilístico, doméstico, agroindustrial e bélico ^[2]. Entretanto, a gestão de resíduos gerados pela indústria de fundição, como a areia descartada de fundição (ADF), representa um dos maiores desafios ambientais e financeiros enfrentados pelo setor. Os custos relacionados à destinação desses resíduos têm se tornado cada vez mais elevados, especialmente devido à ADF, que figura entre as principais despesas da indústria. Essa tendência de aumento nos custos é impulsionada por fatores como a distância para transporte e a concentração de mercado nos serviços de destinação, que frequentemente se limitam a um duopólio ou mesmo a um monopólio em algumas regiões. A falta de concorrência entre os prestadores de serviços de aterros industriais permite que esses fornecedores determinem preços elevados, aumentando ainda mais o ônus financeiro para o setor de fundição ^{[3][4]}.

De acordo com dados da Associação Brasileira de Fundição (ABIFA), em 2020, o Brasil gerou aproximadamente 1,5 milhão de toneladas anuais de areia descartada de fundição. Considerando que o setor apresenta crescimento médio de 2% a 4% ao ano — variável conforme a demanda dos segmentos automotivo, construção civil e outros — aplicando esse percentual de crescimento acumulativo (3%) ao volume de 2020, obtém-se, para 2024, uma estimativa de 1,7 milhão de toneladas de ADF. Esses números destacam a relevância da gestão sustentável desse resíduo, que, embora classificado como não perigoso (Classe II A/B, conforme NBR 10.004), demanda estratégias de reciclagem ou disposição adequada para minimizar impactos ambientais ^[5].

Estudos têm investigado alternativas para o reaproveitamento da ADF, um dos principais resíduos da indústria de fundição. Por exemplo, Sharma (2023) [6] tem explorado alternativas para o reaproveitamento da ADF em concretos utilizando rede neural artificial, conseguindo diminuir o número de testes necessários para prever a resistência mecânica da ADF em laboratório. Trabalhos como os de Siroma (2016) [7] demonstraram que a ADF pode ser incorporada parcialmente em misturas asfálticas, atendendo a critérios mecânicos. Esses estudos não apontam apenas para as vantagens ambientais da reutilização da ADF, como também destacam o seu potencial – reaproveitar esse material em vez de simplesmente descartá-lo - uma vez que a reutilização reduz os custos associados à sua disposição final pelas indústrias de fundição.

Além dos desafios enfrentados pela indústria de fundição, as empresas de saneamento básico desempenham um papel na promoção da saúde pública e no fornecimento de água potável, mas também geram grandes quantidades de resíduos, como o lodo de estação de tratamento de água (ETA). A destinação adequada desse resíduo é desafiadora devido à falta de soluções ambientalmente seguras e economicamente viáveis. Essa situação é agravada pela escassez de locais apropriados para descarte, resultando em maiores custos e impactos ambientais [8].

Estudos como os de Salmon (2025) [9] e Ilankoon (2018) [10] mostraram que os resíduos sólidos têm elevado potencial de reciclagem, agregando valor econômico e contribuindo para a sustentabilidade. A busca por métodos eficientes para reutilização desses resíduos sólidos, é essencial para minimizar seus impactos ambientais e aproveitar suas propriedades em novas aplicações [11].

Santos (2021) investigou a viabilidade da reutilização da areia de fundição descartada na produção de concreto para pavimentação intertravada. A pesquisa analisou as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material e seu impacto no desempenho do concreto. Os resultados mostraram que a substituição total da areia natural por areia de fundição é aceitável pelas normas regulamentadoras brasileiras [12].

A reutilização de resíduos sólidos, como ADF e lodo de ETA, para produção de vitrocerâmico por vitrificação e cristalização de vidros é uma alternativa sustentável que reduz a dependência de recursos naturais. Essa

abordagem não apenas contribui para o gerenciamento eficiente de resíduos, mas também permite o desenvolvimento de novos materiais com aplicações práticas, especialmente na construção civil, trazendo benefícios ambientais, sociais e econômicos ^[13].

Portanto, o presente estudo tem como objetivo reutilizar areia descartada de fundição e lodo de estação de tratamento de água, fornecidos pela Prumetal, empresa de fundição e a Companhia de Saneamento Básico (Sabesp), localizados na cidade de Presidente Prudente - SP, para desenvolver um material vitrocerâmico com fase cristalina Wollastonita (CaSiO_3), desejada. Este material, com dureza de 5 a 7 GPa e absorção de água próximo de 0% ^[14], apresenta potencial para aplicações como revestimentos cerâmicos em ambientes internos e externos na construção civil.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter material vitrocerâmico a partir da cristalização de vidro preparado com areia descartada de fundição e lodo de estação de tratamento de água.

2.2 Objetivos Específicos

Para que o objetivo geral pudesse ser alcançado, foram traçados como específicos:

- Caracterizar a areia descartada de fundição quanto a sua composição química, estrutural, térmica e morfológica.
- Caracterizar o lodo de estação de tratamento de água quanto a sua composição química e estrutural.
- Preparar uma composição para obtenção de vidro utilizando areia descartada de fundição, lodo de estação de tratamento de água e óxido de cálcio comercial.
- Caracterizar o vidro produzido.
- Tratar termicamente o vidro para obtenção do material vitrocerâmico.
- Caracterizar o material vitrocerâmico.
- Estudar a cinética de cristalização do vidro produzido.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Processo de Fundição

A fundição é um processo metalúrgico que consiste na confecção de peças desejadas (ferro ou alumínio) por meio do vazamento de metal líquido em um molde com a forma negativa da peça desejada [15].

Inicialmente, o metal é fundido para obter um líquido homogêneo. Em seguida, esse líquido é vazado no molde, onde se solidifica, resultando na peça fundida. A Figura 1 mostra a geometria de uma peça de fundição aplicada em equipamentos agrícolas. Esse processo permite a obtenção de peças com formas complexas e é amplamente utilizado em diversos setores industriais [16] [17].

Figura 1 - Peça de ferro fundido produzido pela indústria de fundição.



Fonte: [17]

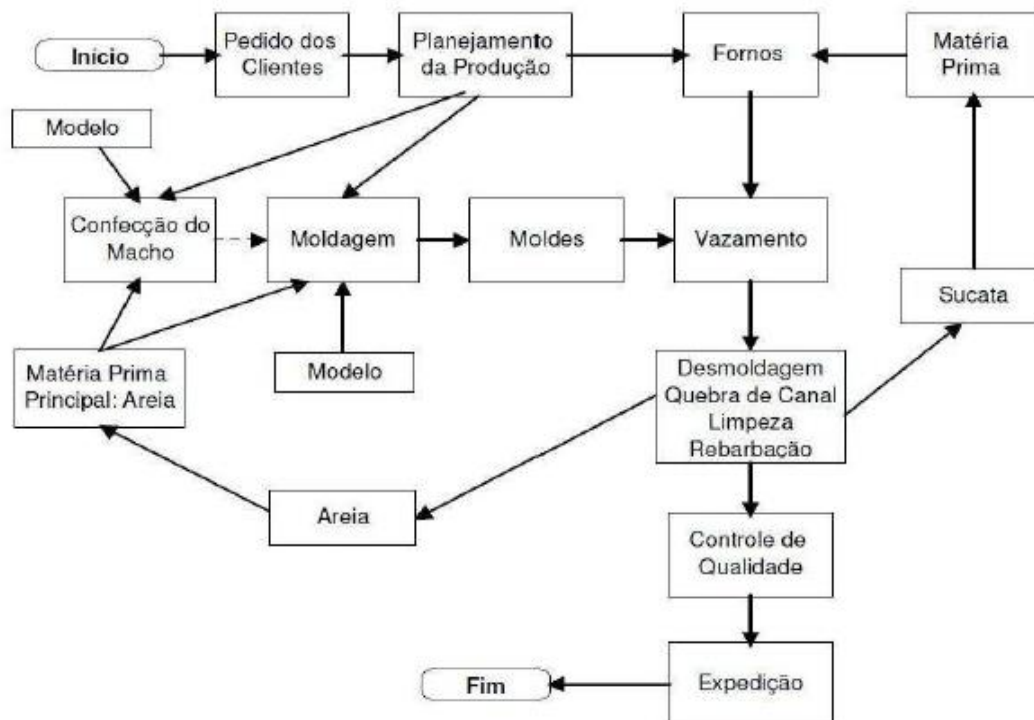
Esse método de fabricação de peças milenar evoluiu junto com humanidade e tornou-se hoje um dos métodos mais versáteis que permite a fabricação de peças nas mais variadas formas, complexidades e tamanhos, além da possibilidade de fabricação em série ou peças únicas (não se limita a produção em massa – moldes personalizados). Dentre os diversos métodos

utilizados para fabricação de objetos metálicos (usinagem, metalurgia em pó, soldagem, entre outros), a fundição se mostra como a mais versátil, devido a possibilidade de gerar peças de vários formatos, pesos e propriedades metalúrgicas [18]. As tecnologias existentes nessa indústria tornam seus produtos essenciais para os mais diversos tipos de atividades econômicas, como para fins mecânicos, industriais, utilização doméstica, artísticos, entre outros [19].

3.2 Processo de moldagem em areia verde

As etapas básicas de um processo de fundição (Figura 2), geralmente, se dividem em: projeto e confecção do modelo (peça desejada pelo cliente), confecção do molde e machos, vazamento do metal líquido, desmoldagem e acabamento. Em muitas situações, a fundição pode ser considerada como um processo de fabricação de peças metálicas que representa o caminho mais curto entre a matéria prima metálica e a peça semiacabada em condições de uso [20].

Figura 2 - Esquema básico de uma fundição.

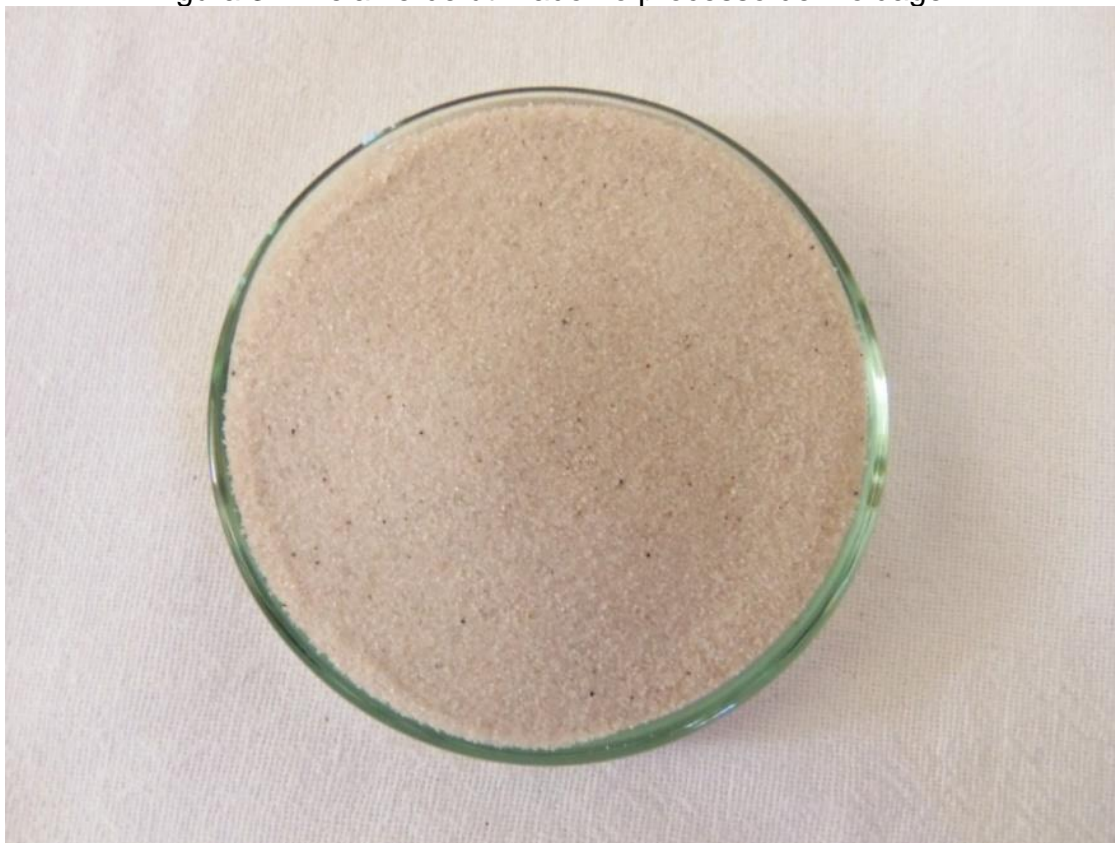


Fonte: [21]

O processo de moldagem a verde é o mais conhecido e empregado na fundição. É preferido por motivos de economia e pelo fato de permitir a produção de peças de qualidade na maioria dos metais, tanto ferrosos como não ferrosos, e poder ser utilizado na produção em série. Este processo consiste em compactar manualmente (ou à máquina) uma mistura plástica de areia, composta basicamente de areia silicosa, argila e água, sobre um modelo no formato da peça a ser fundida. Retirando o modelo e colocados os machos eventualmente necessários, o molde é fechado, calçado, podendo receber o metal imediatamente sem a necessidade de secagem [20].

Os constituintes básicos do processo de moldagem são, portanto, areia verde (Figura 3), geralmente composta de 85–95% de areia de sílica, 4–10% de argila bentonítica como ligante e 2–10% de aditivo carbonáceo (pó de carvão), para melhorar o acabamento da superfície de fundição [22] [23].

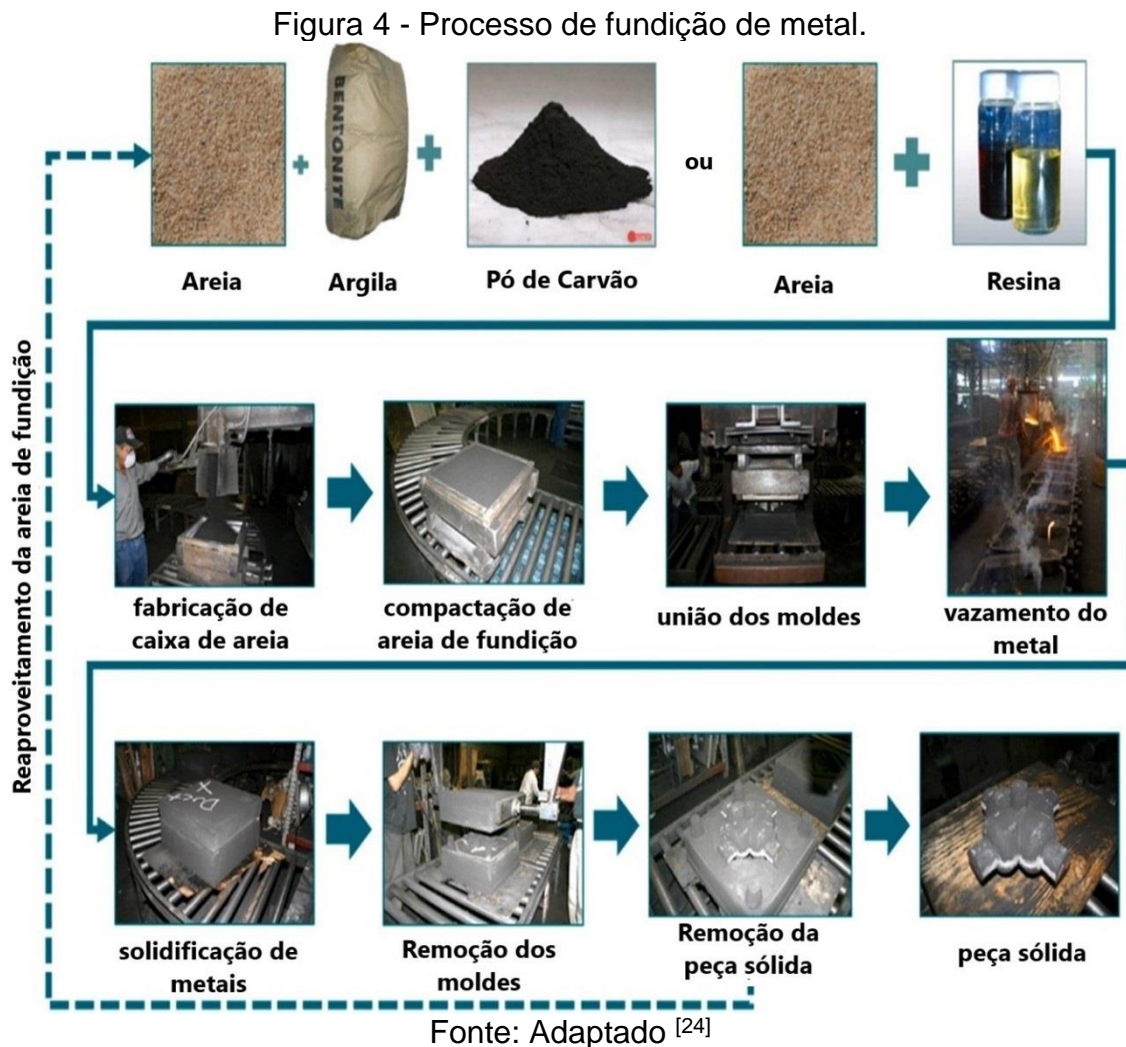
Figura 3 - Areia verde utilizado no processo de moldagem.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fundição pode optar por substituir a argila por resinas sintéticas, conhecida como areia quimicamente ligada ou areia aglomerada com resinas,

consiste em 93–99% de areia de sílica e cerca de 1–3% de ligante químico. A areia de sílica e os produtos químicos são completamente misturados e então um catalisador inicia a reação que cura e endurece a massa do molde. Os ligantes químicos mais comumente usados são resinas epóxi, silicatos de sódio, álcool furílico, uretanos fenólicos, entre outras [24][20]. A Figura 4 apresenta o processo de uma fundição na produção de uma peça metálica.



No processo de desmoldagem, a peça é retirada do molde e a areia verde com seus constituintes volta para o processo inicial de moldagem, de acordo com a Figura 5. De acordo com Siegel [20], 70% da areia verde é utilizada novamente no processo de moldagem.

Figura 5 - Processo de desmoldagem das peças e areia com aditivos retornando para o processo de moldagem.



Fonte: [25]

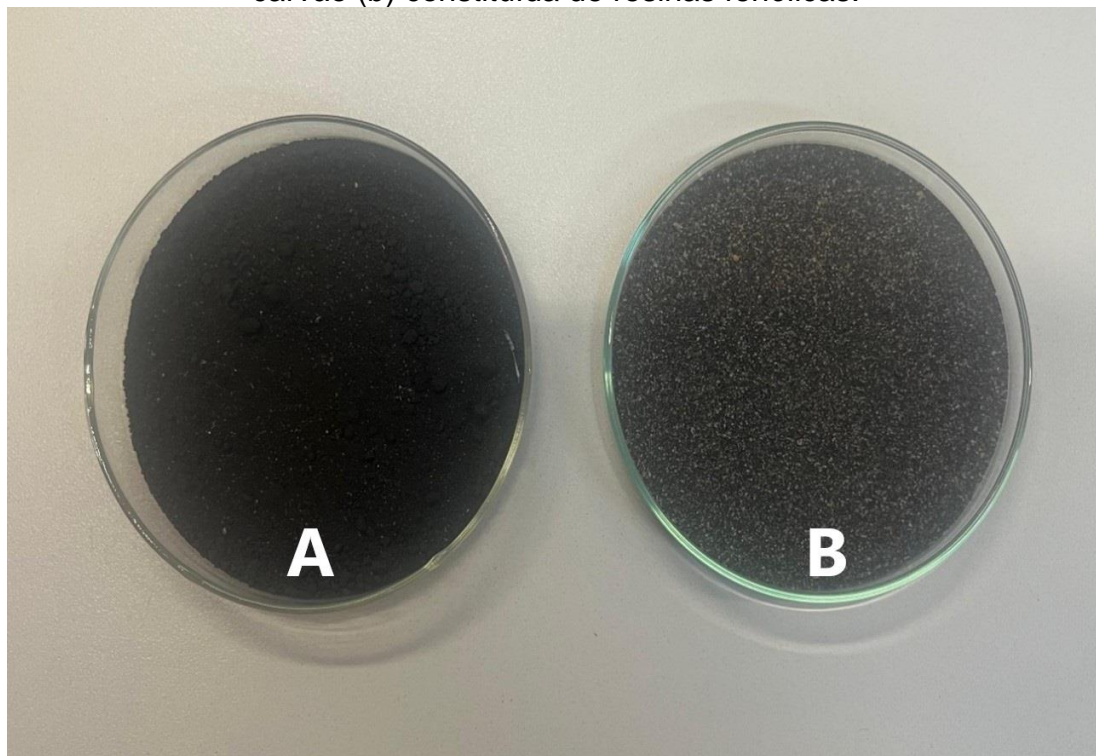
3.3 Areia Descartada de Fundição - ADF

A areia verde é um material fundamental no processo de fundição, mas sua vida útil é limitada por diversos fatores. Um dos principais é a perda de granulometria, que ocorre devido ao desgaste dos grãos de areia durante o processo de moldagem e à contaminação por outros materiais – resíduos de ligas metálicas, pedaços de escórias, partículas finas (poeiras) [26].

Essa alteração na distribuição do tamanho compromete a permeabilidade da areia, dificultando a saída dos gases durante a solidificação do metal e resultando em defeitos como porosidade e inclusões nas peças fundidas. Quando a areia verde perde todas essas características, é descartada do processo de fundição e a areia verde passa a se chamar areia descartada de fundição, tendo como sigla ADF na indústria de fundição [27].

A presença de aditivos carbonáceos (pó de carvão) confere cor preta à areia de fundição verde, enquanto a areia de fundição com resinas apresenta tons mais claros/acinzentados ou cor clara [28]. A Figura 6 representa visualmente a coloração da ADF de acordo com a origem dos aditivos.

Figura 6 - Areia descartada de fundição (a) constituída de bentonita e pó de carvão (b) constituída de resinas fenólicas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Estima-se que a geração de ADF no Brasil seja de 3 milhões de toneladas no ano de 2024 e que para cada tonelada de ferro fundido/alumínio produzida, 0,60 toneladas de ADF são gerada [29] [30].

Quanto às suas propriedades químicas, estas dependem do tipo de metal fundido, do ligante e dos aditivos utilizados [30]. Como pode ser observado na Tabela 1, seu principal componente é o óxido de silício (SiO_2), cuja faixa varia entre 84,00% e 98,59%.

Tabela 1 - Composição química (% em peso) da ADF de acordo com diferentes autores.

Constituintes ADF (%)	Autores						
	1 [31]	2 [32]	3 [33]	4 [34]	5 [35]	6 [36]	7 [37]
SiO₂	84.00	95.10	98.59	85.40	84.15	81.85	94.41
Al₂O₃	3.10	1.47	-	3.64	11.82	10.41	3.41
Fe₂O₃	3.60	-	0.42	1.45	1.53	1.82	0.58
SO₃	-	0.03	0.66	-	0.45	0.84	-
CaO	0.30	0.19	0.15	0.49	1.51	1.21	0.09
Na₂O	-	0.26	-	0.48	-	0.76	0.10
K₂O	0.40	0.68	0.06	0.38	0.29	0.49	0.45
MnO	-	-	-	0.03	-	-	0.01
TiO₂	0.10	0.04	0.06	0.16	0.26	-	0.03
P₂O₃	-	0.02	-	0.06	-	-	
MgO	-	0.19	-	0.66	-	1.97	0.05
Cr₂O₃	4.60	0.21	-	-	-	0.025	
NiO	0.30	-	-	-	-	0.005	
ZnO	-	-	-	-	-	0.018	
SrO	-	-	-	-	-	0.005	
Cl	-	-	-	-	-	0.071	
Perda ao Fogo	1.60	1.32	-	6.87	-	6.93	0.79

*ADF constituídas de bentonita e pó de carvão: autores 1, 4, 5, 6
 **ADF constituídas de resinas fenólicas: autores 2, 3 e 7

Fonte: [24]

3.4 Lodo de estação de tratamento de água – Lodo ETA

Para transformar a água bruta em água potável para consumo humano, as Estações de Tratamento de Água (ETA) (Figura 7) utilizam os processos de coagulação, floculação, decantação e filtração. Estes processos formam um resíduo sólido de características variáveis, que geralmente refletem características da água bruta captada para tratamento, dos reagentes utilizados na coagulação e do processo de tratamento empregado [38].

A geração deste resíduo durante o processo de tratamento de água ocorre pela desestabilização das partículas existentes na água, formadas por partículas de natureza química, física ou biológica, em sua grande maioria constituída de coloides. Após a desestabilização - processo que torna instáveis as partículas que estão suspensas na água - estas partículas se agregam umas às outras, formando flocos que são então removidos da água. Este resíduo, denominado lodo de água, é removido da água (Figura 8) por

processos físicos, em geral decantação/sedimentação, mais recentemente por flotação, e no processo de filtração utilizado para a clarificação final da água tratada [38] [39].

Figura 7 - Estação de tratamento de água localizado na cidade de Presidente Prudente -SP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 8 - Lodo removido da água durante o tratamento.



Fonte: [40]

Nas ETAs, o Fe e/ou Al são utilizados como coagulantes, no entanto se apresentam na forma mais comum de sais de ferro (Fe^{+3}) e alumínio (Al^{+3}) que desestabilizam as partículas devido às suas cargas. Quando o coagulante utilizado é o sulfato de alumínio, o lodo de ETA é conhecido como lodo de sulfato de alumínio. O mesmo acontece para lodo com sais de ferro [41].

3.5 Vidro – Definição

Ao longo da história, as definições de vidro foram refinadas, refletindo a evolução das teorias sobre cinética e termodinâmica. Em 1922, o químico russo Gustav Heinrich Johan Apollon Tammann [42] afirmou que “vidros são líquidos super-resfriados (LSR)”, ou seja, líquidos resfriados abaixo de seu ponto de fusão sem cristalizar.

Posteriormente, em 1932, o físico Simon (1893-1956) [43] trouxe uma nova perspectiva ao mostrar que, embora os vidros apresentem características de líquidos super-resfriados, eles não se encontram em equilíbrio termodinâmico. Ao contrário, os vidros estão congelados cineticamente, ou seja, sua estrutura atômica está "congelada" em uma configuração desordenada. Essa transição do estado vítreo para o estado de líquido super-resfriado ocorre em uma estreita faixa de temperatura, conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g) [44].

Atualmente, uma descrição, mais elaborada, que esclarece as propriedades gerais dos vidros é proposta por Zanotto e Mauro (2017):

O vidro é um estado condensado não cristalino e não equilibrado da matéria que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à de seus líquidos super-resfriados (SCL) originais, e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado SCL. Seu destino, no limite do tempo infinito, é cristalizar [45].

3.6 Transição Vítrea – T_g

Todos os vidros, sejam inorgânicos, orgânicos e metálicos, apresentam o fenômeno de transição vítrea (T_g). Trata-se de uma faixa de temperatura (não um ponto fixo) em que um vidro passa de um estado rígido e quebradiço

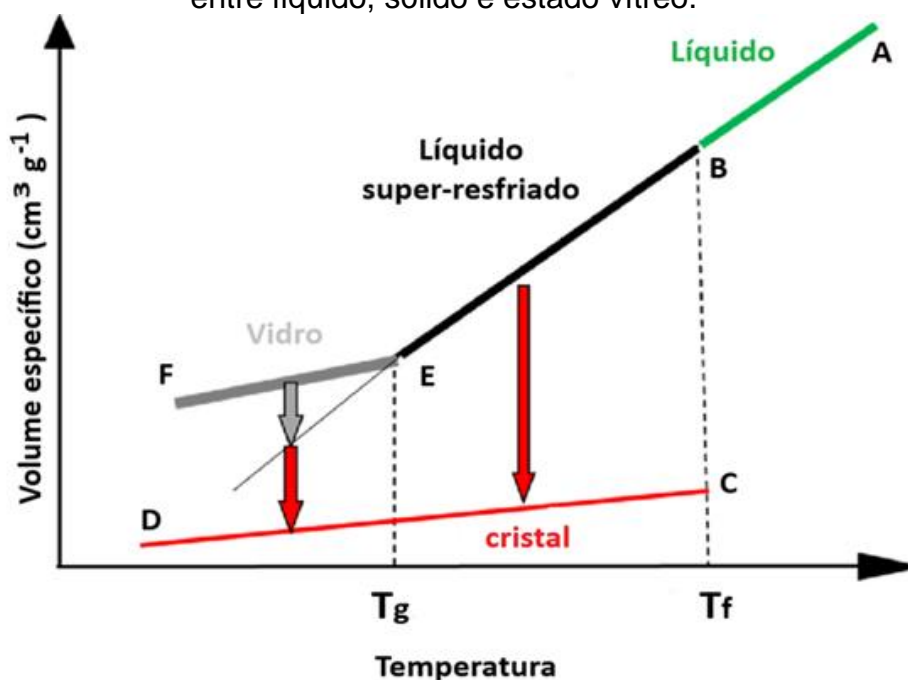
para um estado mais flexível e viscoelástico, sem atingir o ponto de fusão. Essa transição não é uma mudança de fase abrupta, como ocorre em sólidos cristalinos, mas sim um processo contínuo e difuso associado ao rearranjo das cadeias ou átomos do material [46].

Durante o aquecimento, os átomos ou moléculas do vidro começam a ganhar mobilidade limitada, passando de uma organização estática para uma maior liberdade de movimento, mas ainda sem atingir a fluidez completa de um líquido. Esse comportamento é descrito como o relaxamento estrutural do material, onde as ligações químicas permanecem intactas, mas os componentes internos ajustam-se progressivamente [46] [47].

3.7 Temperatura de fusão, transição vítrea e relaxação estrutural

Na Figura 9 é mostrado, de maneira esquematizada, o comportamento da variação de volume específico em função da temperatura em relação a velocidade de resfriamento de um líquido a partir de seu estado fundido (T_f), ponto A, até os seus estados solidificados, ponto D (sólido cristalino) ou ponto F (vidro).

Figura 9 - Diagrama de volume específico x temperatura, que mostra a relação entre líquido, sólido e estado vítreo.



Fonte: Adaptado [48]

Um líquido (A), ao ser resfriado, apresenta uma redução em seu volume de acordo com o segmento AB. Se a velocidade de resfriamento for suficientemente lenta, o reordenamento cristalino ocorrerá normalmente pela formação de núcleos estáveis e pelo crescimento destes na temperatura T_f . Essa temperatura permanecerá constante até que o processo de mudança de estado seja concluído (segmento BC). Ao diminuir essa temperatura, observa-se que a redução de volume (contração) do sólido continua, como representa o segmento CD ^[49].

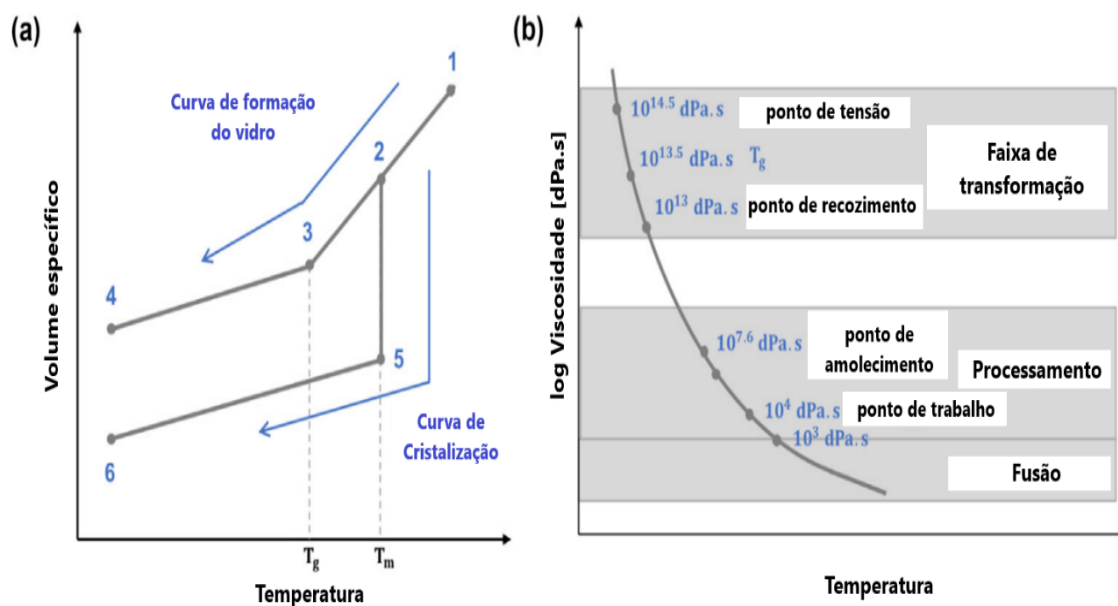
De outra maneira, se a velocidade de resfriamento, a partir do líquido, for suficientemente alta, o processo de nucleação-crescimento de cristais não ocorrerá. Com a rápida retirada de calor (segmento AE), a retração do material continuará ocorrendo até que a temperatura esteja próxima à de T_g . A partir dessa temperatura, os processos de difusão e reordenamento atômico ficam praticamente impedidos de ocorrer devido à alta viscosidade representada pela mudança na inclinação da curva (segmento E), em que se observa que a variação da taxa de retração com a redução da temperatura é menor quando comparada à do processo de formação de sólido cristalino. A T_g representa o início da transição vítrea. Em temperaturas inferiores a T_g , esse material assim resfriado é considerado um vidro. Na T_g para vidros silicatos, a viscosidade é da ordem de $10^{13} - 10^{14}$ dPa.s.^[49]. Conforme a representação esquemática na Figura 10.

Do ponto de vista cinético, as transformações líquido-sólido geralmente ocorrem por meio do crescimento de cristais dentro do corpo líquido, em uma taxa finita de crescimento e a partir de um número limitado de núcleos ou centros de nucleação. Assim, para a maioria dos materiais em que as taxas de crescimento de cristais são muito altas e/ou o número de núcleos formados por unidade de volume é elevado, a transformação líquido-sólido ocorre de maneira extremamente rápida, impossibilitando a formação de vidros ^[49].

De forma simplificada, a formação de um vidro ou de um material sólido no estado vítreo pode ser atribuída aos seguintes fatores:

- Baixa taxa de crescimento de cristais
- Baixa taxa de formação de núcleos;
- Combinação dos dois fatores mencionados anteriormente e alta taxa de resfriamento.

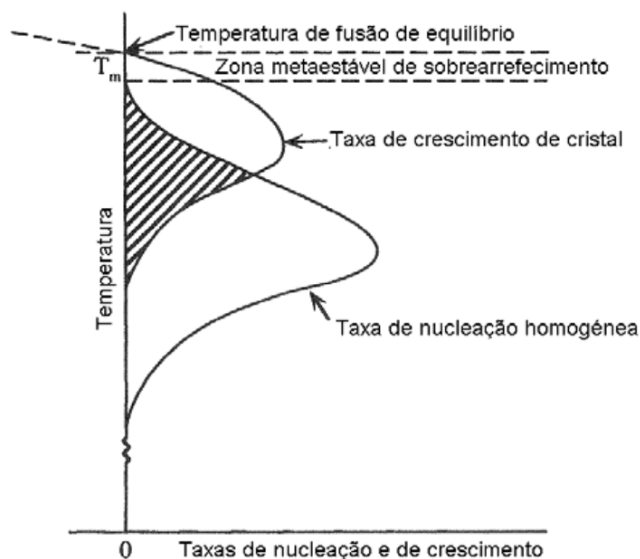
Figura 10 - Esquema de (a) volume específico em função da temperatura para formação e cristalização do vidro, 1 → 2: líquido, 2 → 3: líquido super-resfriado; 3 → 4: vidro; 5 → 6: cristal; e (b) uma curva típica de viscosidade-temperatura do vidro.



Fonte: [50]

Portanto, a cinética da formação de vidros também depende da taxa de resfriamento, taxa de nucleação (t_n), da taxa de crescimento de cristais (t_c) [51] e da definição de limites máximos que não podem ser ultrapassados (Figura 11) para que um líquido seja transformado em vidro durante o processo de resfriamento.

Figura 11 - Variação da taxa de nucleação homogênea e da taxa de crescimento da fase cristalina em função da temperatura.



Fonte: [52]

A energia livre de uma quantidade específica de material no ponto de fusão é idêntica tanto para o estado sólido quanto para o estado líquido. No entanto, em uma temperatura “ t ” abaixo do ponto de fusão (T_f), o material no estado cristalino apresenta uma energia livre mais baixa. Assim, desde que núcleos estejam disponíveis, a tendência do líquido é sempre cristalizar ^[53]

Na maioria dos sistemas de líquidos reais, existem núcleos disponíveis mesmo em temperaturas ligeiramente superiores ao T_f , como, por exemplo, impurezas, fragmentos de partículas não fundidas ou até mesmo as paredes do recipiente ^[49]. Na ausência desses núcleos, é necessário considerar a taxa de formação espontânea de núcleos ^{[53][54][55]}.

A formação de um núcleo — isto é, a semente de um cristal dentro de um líquido — envolve necessariamente a criação de uma interface entre o estado líquido e o estado cristalino. Durante o processo de cristalização, ocorre uma redução na energia livre total do sistema. No entanto, a formação da interface líquido-cristal resulta em um aumento na energia livre. Caso esse aumento seja maior do que a redução provocada pela cristalização, o núcleo será instável e não se formará. Assim, a nucleação de cristais estáveis só acontece quando o líquido é resfriado a uma temperatura inferior a um valor crítico. O grau de super-resfriamento necessário para tal formação depende da energia livre interfacial e da energia livre de cristalização específicas para cada sistema ^[55].

A vitrificação depende da interação entre os óxidos presentes, das características moleculares individuais de cada componente e, principalmente, do arranjo estrutural resultante ^[49].

3.8 Zachariasen e a Teoria do Arranjo atômico em Vidros

O estudo da estrutura dos vidros ganhou destaque com o aperfeiçoamento das técnicas de difração de raios X. Desde então, diversas teorias foram propostas para explicar sua configuração, sendo a mais aceita a teoria formulada por Zachariasen, em 1932. Essa teoria sugere que os átomos de um elemento presente no vidro formam uma rede conectada, sem ordem periódica, mas com energia de ligação comparável à da forma cristalina. De

acordo com essa abordagem, a coordenação de um átomo determina se ele contribui para a formação da estrutura vítrea [56].

Zachariasen estabeleceu quatro regras fundamentais para que um óxido seja capaz de formar uma estrutura vítrea desordenada [49]:

1. Cada átomo de oxigênio deve estar ligado a, no máximo, dois cátions.
2. O número de átomos de oxigênio ligados a um cátion deve ser reduzido, preferencialmente três ou quatro.
3. Para formar uma rede tridimensional, os oxigênios dos poliedros estruturais devem compartilhar vértices, mas não arestas.
4. Pelo menos três vértices devem ser compartilhados.

Com o compartilhamento dos vértices entre os poliedros, forma-se uma rede desordenada que se estende tridimensionalmente. Isso gera espaços entre os poliedros que compõem o vidro. O compartilhamento de vértices ocorre porque os cátions não se ligam diretamente, mas compartilham um átomo de oxigênio comum. Em geral, não se encontram ligações diretas cátion-cátion; a rede vítrea é composta predominantemente por ligações cátion-oxigênio-cátion [57].

A teoria de Zachariasen [56] é especialmente relevante para os óxidos que constituem o esqueleto da rede vítrea, conhecidos como formadores. Vidros compostos apenas por esse tipo de óxido, como o vidro de sílica pura, são pouco usuais, pois possuem aplicações limitadas a usos específicos ou de caráter científico. Os vidros comerciais, geralmente, contêm múltiplos óxidos, e nem todos seguem rigorosamente as regras de Zachariasen. Apesar disso, esses óxidos adicionais desempenham papéis importantes na estrutura do vidro, influenciando sua produção, formulação e propriedades finais [49].

De acordo com suas funções na rede vítrea, os óxidos podem ser classificados em diferentes grupos. Nesta abordagem, será adotada uma classificação expandida, que inclui:

1. Formadores primários (ou simplesmente formadores);
2. Formadores secundários (ou intermediários);
3. Modificadores intermediários;
4. Modificadores terminais.

A função de cada óxido na formação e estrutura do vidro está relacionada às suas energias de ligação interatômicas e ao número de coordenação, como detalhado na Tabela 2. É importante destacar que alguns óxidos podem desempenhar mais de uma função na rede vítrea, dependendo do número de coordenação e do sistema considerado. Por exemplo, a alumina (Al_2O_3) pode atuar como formadora, em coordenação tetraédrica, ou como intermediária, em coordenação trigonal [58]. Em certos casos, a alumina pode exercer ambas as funções simultaneamente, ajustando-se para estabilizar a estrutura vítrea por meio da compensação de cargas.

Tabela 2 - número de coordenação e energia de ligação de alguns óxidos.

Função	Fórmula	Número de coordenação	Energia de ligação cátion-oxigênio (kJ/mol)
Formadores	B_2O_3	3	496
	SiO_2	4	443
	Al_2O_3	4	420-332
	B_2O_3	4	372
Intermediários	ZnO	2	301
	PbO_2	2	303
	Al_2O_3	6	280-221
Modificadores	PbO	6	161
	MgO	6	154
	PbO	4	151
	ZnO	4	150
	CaO	8	134
	Na_2O	6	83
	K_2O	9	53

Fonte: [49]

3.9 Tipos de Vidros

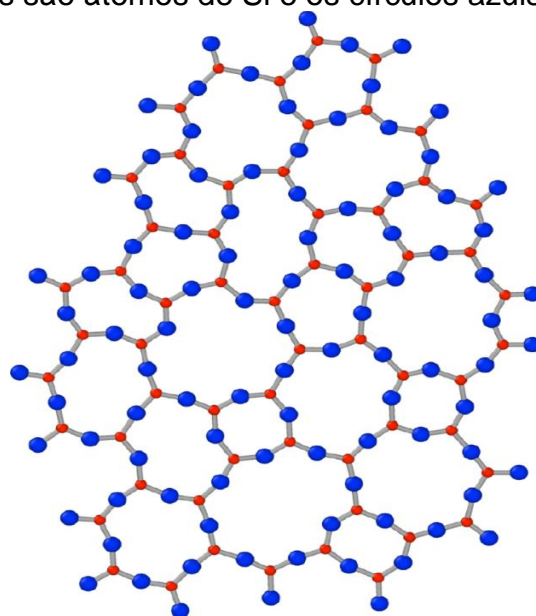
Vidros podem ser formados a partir de materiais inorgânicos, orgânicos e metálicos. A escolha da composição depende das propriedades desejadas, como alta resistência química, resistência a choques térmicos ou aplicações específicas, como vidros ópticos, eletrônicos (geralmente dopados), biovidros para enxertia óssea, entre outros [59]. Dessa forma, os processos mais comuns para obter vidros incluem fusão seguida de super-resfriamento (quenching) ou síntese química, como no processo sol-gel [49].

De acordo com seu principal constituinte formador, o vidro pode ser classificado como vidro de sílica, silicato, borato, fosfato, vanadato, arsênio, oxinitreto, germanato, flúor, entre outros [60]. Existem também vidros orgânicos, obtidos a partir de açúcares, como alguns tipos de balas e confeitos, além de vidros não óxidos, como os metálicos usados em ligas metalúrgicas [61].

Desconsiderando os vidros metálicos, e apesar de todos os tipos possuírem aplicações específicas, com alguns alcançando alto valor comercial, os vidros do tipo silicato, obtidos por fusão e resfriamento, representam quase a totalidade da produção mundial [49]. Embora seja possível formar diversos vidros inorgânicos sem sílica, o foco será apenas nesta subclasse (vidro tipo silicato).

Os vidros silicatos, assim como os minerais, não apresentam moléculas discretas em sua estrutura. Em vez disso, possuem redes tridimensionais interconectadas. A estrutura fundamental dessas redes é o tetraedro de silício e oxigênio (Si-O), em que um átomo de silício está centralmente ligado a quatro átomos de oxigênio, representado na Figura 12. Esses átomos de oxigênio são distribuídos espacialmente ao redor do silício, formando a geometria de um tetraedro [57].

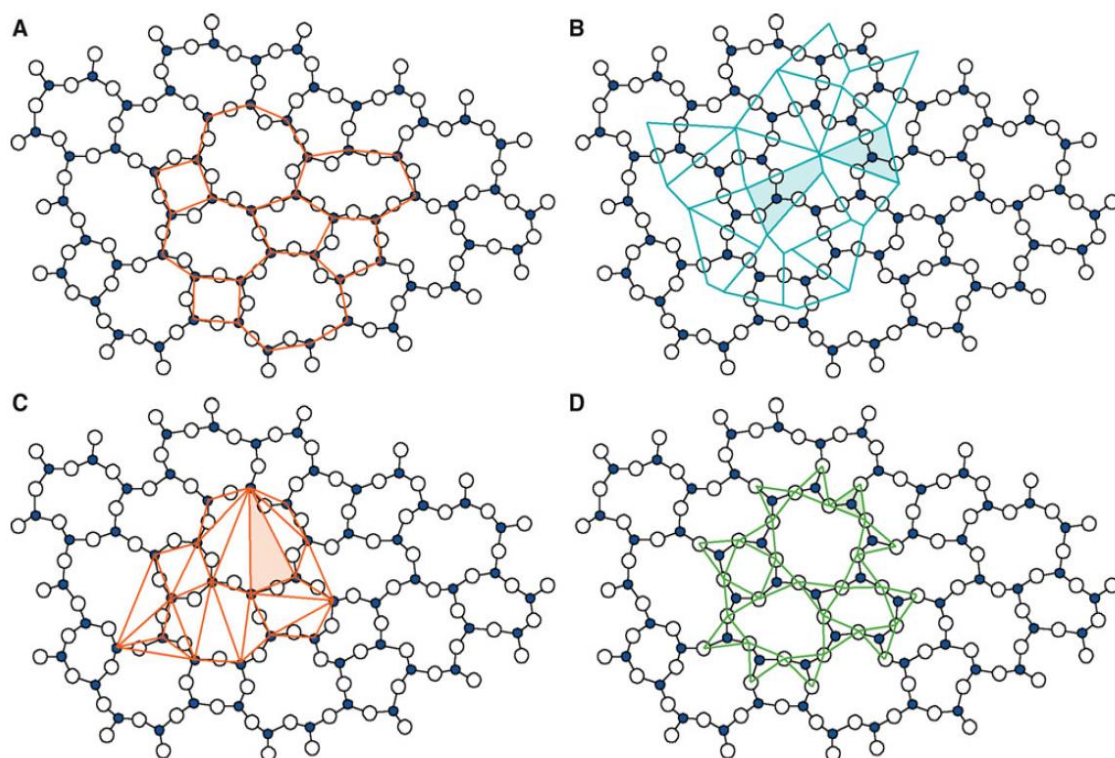
Figura 12 - Visão de Zachariasen de um vidro de óxido bidimensional. Os círculos vermelhos são átomos de Si e os círculos azuis são átomos de O.



Fonte: [62]

Os tetraedros de sílica estão conectados pelos vértices, por meio do compartilhamento de um átomo de oxigênio entre dois átomos de silício. Em uma rede tridimensional (Figura 13), todos os quatro átomos de oxigênio de um tetraedro podem ser compartilhados com outros quatro tetraedros. Esses átomos de oxigênio compartilhados são chamados de *oxigênios pontantes* [57][63].

Figura 13 - Diferentes maneiras de representar a mesma matriz de íons em um vidro de sílica.



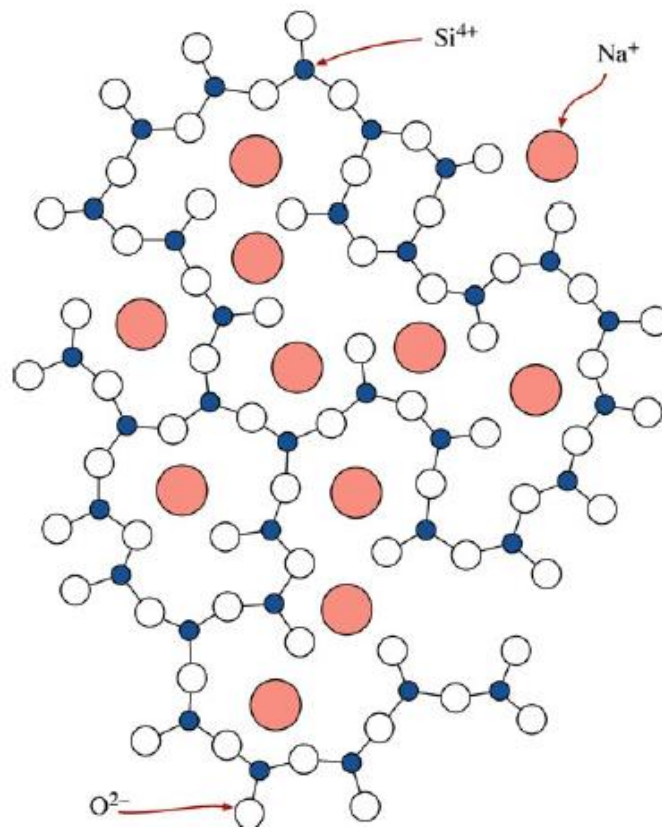
Fonte: [63]

Em vidros ou minerais de sílica pura, como o quartzo, a proporção entre silício e oxigênio é de 1:2. Embora o tetraedro seja descrito quimicamente como SiO_4 , a fórmula final do material é SiO_2 , porque cada oxigênio é compartilhado entre dois átomos de silício, formando pontes [57].

Quando átomos como sódio (Na) estão presentes no vidro, eles se ligam ionicamente a alguns átomos de oxigênio. Isso interrompe a continuidade da rede, fazendo com que certos átomos de oxigênio deixem de ser compartilhados entre dois tetraedros e fiquem ligados apenas a um átomo de silício. Esses átomos de oxigênio são chamados de oxigênios não pontes [49].

A introdução de óxidos alcalinos (Figura 14), como o Na_2O , tem um papel importante na formulação do vidro. Eles atuam como fundentes, reduzindo a viscosidade ao quebrar parcialmente a rede tridimensional, facilitando o processamento do material [63].

Figura 14 - Como os modificadores de rede no vidro causam íons O sem ponte.



Fonte: [63]

Quantidades significativas de diversos óxidos inorgânicos podem ser incorporadas em vidros à base de silicato. Elementos capazes de substituir o silício na estrutura do vidro são conhecidos como formadores de rede. Por outro lado, a maioria dos cátions mono e bivalentes não se integra diretamente à rede tridimensional; em vez disso, formam ligações iônicas com oxigênios não pontantes, sendo denominados modificadores de rede [64] [49].

Alguns íons bivalentes, como magnésio (Mg^{2+}) e zinco (Zn^{2+}), podem atuar tanto como formadores quanto como modificadores de rede. Essa dualidade depende da composição do vidro, incluindo a natureza química e as proporções dos demais constituintes presentes. A Tabela 3 apresenta os principais constituintes dos vidros [57] [64].

Tabela 3 - Principais constituintes dos vidros.

Mecanismo de Ação	Componentes	Definição
Vitrificantes	SiO₂, B₂O₃	Matérias-primas responsáveis pelo suporte vítreo.
Fundentes	Na₂O, CaO, K₂O, PbO, B₂O₃, Li₂O	Matérias-primas que contribuem com a diminuição da temperatura de fusão
Estabilizantes	Al₂O₃, PbO e ZnO	Matérias-primas cuja finalidade é melhorar a estabilidade química.
Componentes Secundários	Fe₂O₃, CoO, NiO, Cr₂O₃, CuO, V₂O₅, CeO₂	Matérias-primas que intervêm com funções muito específicas, como coloração.

Fonte: [49]

Os vidros silicatos apresentam composições distintas entre si, o que influencia na sua estrutura e conseqüentemente em suas propriedades. A Tabela 4 exhibe as composições de diferentes vidros silicatos que são frequentemente comercializados [65].

Tabela 4 - Composição de vidros silicatos comercializados (% em peso).

Tipos de vidro	SiO₂	Na₂O	K₂O	CaO	MgO	B₂O₃	Al₂O₃	PbO
Soda-Cal	72,1	14,0	-	9,9	3,2	-	0,8	-
Borossilicato	81,0	4,5	-	-	-	12,5	2,0	-
Aluminossilicato	54,5	-	-	17,5	4,5	10,0	14,0	-
	59,0	11,0	0,5	16,0	5,5	3,5	4,5	-
Silicato de chumbo	56,0	2,0	13,0	-	-	-	-	29,0
	3,0	-	-	-	-	11,0	11,0	75,0
Sílica	96,7	-	-	-	-	2,9	0,4	-
	99,9	-	-	-	-	-	-	-
Silicato de Sódio	Composição variável razão SiO ₂ – Na ₂ O de 21,6 a 3,7							

Fonte: [65]

3.10 Material Vitrocerâmico

Os materiais vitrocerâmicos destacam-se como multifuncionais e de alto valor tecnológico, com aplicações em arquitetura [66] optoeletrônica [67] implantes dentários [68] e até no gerenciamento de resíduos nucleares [69].

Materiais compostos, isto é, contêm pelo menos uma fase cristalina funcional imersa em uma matriz vítrea. Devido aos avanços das últimas seis décadas, Deubener (2018) [70] propõe a seguinte definição:

Vitrocerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos pela cristalização controlada de vidros, contendo pelo menos uma fase cristalina funcional e uma matriz vítrea residual. A fração volumétrica da fase cristalina pode variar de partes por milhão a quase 100%.

Os materiais vitrocerâmicos podem ser obtidos utilizando-se tratamentos térmicos e processos diversos [49], mas três deles constituem-se como os principais:

1) tratamento térmico de monólitos de vidro (vidro sólido pré-conformado), também conhecido como devitrificação controlada - transformação controlada de um vidro amorfo em um material parcialmente cristalino - é o método tradicionalmente mais utilizado;

2) resfriamento controlado de um líquido fundido a fim de facilitar a nucleação e o crescimento de determinadas fases cristalinas embebidas em material amorfo;

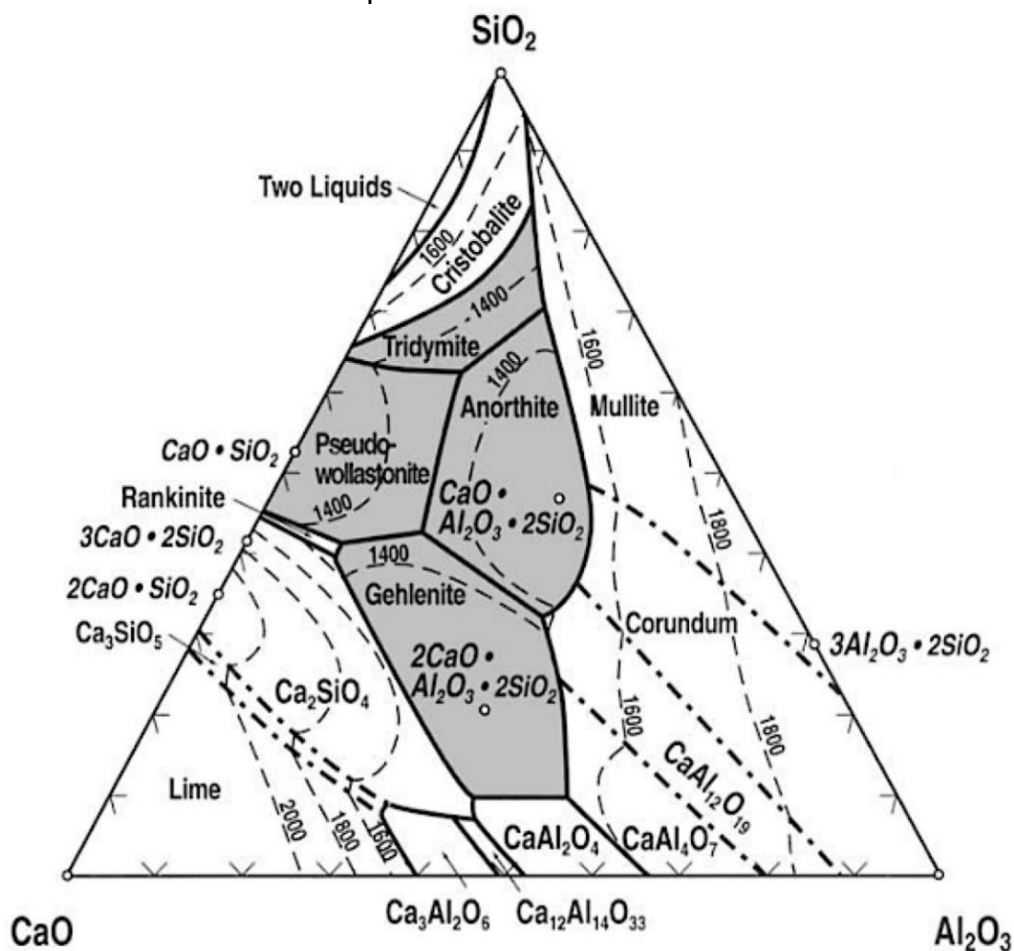
3) tratamento térmico para promover a sinterização e posterior cristalização de fritas e/ou vidro pulverizado. Pós compactados (comprimidos) densificam a baixas temperaturas por mecanismos de fluxo viscoso. Com a continuidade do tratamento térmico, promove-se a devitrificação. Neste caso, a devitrificação é uma etapa subsequente à sinterização, contribuindo para a microestrutura do vitrocerâmico.

Dependendo do processo adotado e da estrutura microcristalina do material, as propriedades resultantes serão diferentes [71] [72]. A diversidade das fases cristalinas nas microestruturas obtidas e da fase residual amorfa (vidro) também será resultado das taxas de aquecimento e resfriamento, patamares de temperatura e tempos de cada patamar.

3.11 Vitrocerâmicos com fase Wollastonita - CaSiO_3

A produção de materiais vitrocerâmicos contendo wollastonita no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figura 15) para aplicações na construção civil e arquitetura tem despertado grande interesse devido à ampla gama de possibilidades de uso. [73].

Figura 15 - Diagrama de fases do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ conforme relatado por Osborn e Maun.



Fonte: [74]

A wollastonita apresenta duas formas cristalinas, ou polimorfos, que se diferenciam pela temperatura de formação. A forma de baixa temperatura é comumente chamada de β -wollastonita, enquanto a de alta temperatura é conhecida como α -wollastonita [75].

A Nippon Electric Glass Co., Ltd. desenvolve materiais vitrocerâmicos Neopariés® [73], que apresentam uma aparência semelhante à do mármore,

alta resistência e produzidas pelo diagrama de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, sendo uma alternativa ideal à pedra natural para aplicações internas e externas na construção [76].

As principais matérias-primas utilizadas na produção dos materiais vitrocerâmicos Neopariés® incluem areia de quartzo, feldspato de sódio, além de carbonatos de cálcio e bário [73]. A composição química do material vitrocerâmico (em % em peso) está representado na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química do material vitrocerâmico Neopariés®.

Componentes	Porcentagem (%)
SiO₂	59,1%
Al₂O₃	6,8%
CaO	19,1%
K₂O	1,7%
Na₂O	1,7%
B₂O₃	0,6%
ZnO	6,8%
BaO	4,3%

Fonte: [73]

Este vidro é facilmente obtido por fusão na faixa de temperatura de 1400 °C a 1500 °C. O tratamento térmico dos espécimes é conduzido em um forno elétrico e então manter a temperatura de 1150°C, seguido de resfriamento para obter um material vitrocerâmico com uma aparência estética semelhante a mármore. O produto (Figura 16) apresenta uma superfície regular e clara, na qual porções com transparência e porções relativamente brancas são emaranhadas umas com as outras [73] [76].

Figura 16 - vitrocerâmicos Neopariés® em blocos retangulares e sua aplicação na construção civil.



Fonte: [73]

3.12 Cinética de Cristalização

3.12.1 Modelo de Kissinger

O modelo proposto por Homer E. Kissinger em 1957 [77] é amplamente utilizado para calcular a energia de ativação oriunda do processo de cristalização de vidros, devido à sua simplicidade e à necessidade de poucos parâmetros experimentais. Ele requer apenas os valores da temperatura correspondente ao pico de cristalização e as taxas de aquecimento, informações que podem ser obtidas por meio de Análise Térmica Diferencial (DTA) [78]. Uma característica do modelo de Kissinger é sua aplicação em reações de cristalização que se desenvolvem a partir de um número fixo de núcleos [79] previamente formados.

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{constante} \quad (1)$$

Nesta equação, T_p^2 é o quadrado da temperatura correspondente ao pico de cristalização em cada taxa de aquecimento (Φ), R representa a constante universal dos gases, e E_a é a energia de ativação [80]. Segundo a abordagem de Kissinger, o gráfico da relação em função de $1/T_p$ deve ser

linear, apresentando um coeficiente angular equivalente a E_a/R e um coeficiente linear representado por $\ln(A.R/E_a)$ [81].

3.12.2 Modelo de Augis-Bennett

Em 1978, J. A. Augis e J. E. Bennett [82] desenvolveram um método alternativo para determinar a energia de ativação associada à transformação de fase em materiais. Diferente do modelo anterior, eles não assumiram um coeficiente de Avrami fixo, permitindo que a ordem da reação varie. A equação ajustada por esses autores é apresentada abaixo:

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_p - T_0}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{constante} \quad (2)$$

Nesta equação, Φ é a taxa de aquecimento usada na análise DSC, T_p representa a temperatura correspondente ao pico de cristalização. A temperatura inicial (T_0) da análise é usualmente considerada como 300 K.

Além disso, Augis e Bennett sugeriram uma forma de calcular o coeficiente de Avrami (n), permitindo uma análise mais detalhada dos processos de cristalização. Na qual ΔT_{FWHM} é a largura do pico na metade de sua altura máxima. Este cálculo é realizado por meio da equação a seguir:

$$n = \frac{2,5}{\Delta T_{FWHM}} \cdot \frac{R \cdot T_p^2}{E_a} \quad (4)$$

3.12.3 Modelo de Matusita - Sakka

Matusita e Sakka (1984) [83] modificaram a equação do modelo proposto por Kissinger, argumentando que o mecanismo de cristalização deveria ser incluído na análise para melhorar a precisão na determinação da energia de ativação. Com base nesse ajuste, torna-se possível calcular o índice de morfologia m (Tabela 6), utilizando a Equação 5.

$$n\left(\frac{\Phi^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE_a}{RT_p} + \text{constante} \quad (5)$$

Tabela 6 - Valores numéricos do coeficiente de Avrami n e índice de morfologia m em relação a 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: Adaptado de Donald [84]

3.12.4 Modelo de Kazumasa - Matusita

Em 1965, T. Ozawa desenvolveu um método para determinar parâmetros cinéticos relacionados à cristalização de polímeros por meio de análises termogravimétricas [85] [86] [87]. A abordagem é representada pela Equação 6, amplamente conhecida como modelo de Ozawa [88].

$$\ln(\Phi) = -(1,0518) = -\frac{E_a}{RT_p} + constante \quad (6)$$

Nesta equação, Φ corresponde à taxa de aquecimento, R é a constante dos gases ideais, e E_a representa a energia de ativação. O valor de E_a pode

ser obtido pelo produto entre o coeficiente angular da reta e a constante dos gases ideais ^[89].

Matuzita e Sakka ^[90] propuseram a determinação da energia de ativação modificando a equação de Kissinger, conforme descrito no item (3.12.3). Posteriormente, Kazumasa Matusita derivou rigorosamente a equação 6 e propôs uma equação expressando o volume da fração de cristalização do vidro aquecido em diferentes taxas de aquecimento, propondo a equação 7.

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln \Phi - 1,0518m \frac{E_a}{RT_p} + constante \quad (7)$$

Esse modelo, permite determinar a E_a de cristalização do vidro considerando o mecanismo de cristalização envolvido no processo, sendo um dos modelos mais completos ^[90].

$$n = -d\ln[-\ln(\ln - x)] / d\ln \Phi \quad (8)$$

$$m = -d\ln[-\ln(\ln - x)] / d\left(\frac{1}{T}\right) \times \{R/[1.052 \times E(x)]\} \quad (9)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A fundição Prumetal e a Companhia de Saneamento Básico (Sabesp), ambas localizadas na cidade de Presidente Prudente -SP, forneceram, respectivamente, areia descartada de fundição com resinas (ADF-R) e lodo de estação de tratamento de água (Lodo ETA), respectivamente.

4.1.1 Areia Descartada de Fundição - ADF

A ADF-R utilizada nesse trabalho (Figura 17) é composta por resinas sintéticas fenólicas (compostos orgânicos) que atuam como aglomerante para os grãos de areia verde durante o processo de moldagem.

Figura 17 - A ADF-R proveniente dos processos de produção da empresa de fundição Prumetal, localizado na cidade de Presidente Prudente -SP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de separar e retirar contaminantes, como metais e matéria orgânica, a ADF-R foi submetida a uma análise granulométrica seguindo a

ABNT NBR 7181:2016: Solo – Análise granulométrica ^[91] antes das caracterizações.

4.1.2 Análise Granulométrica por Peneiramento

Para a ADF-R, foi realizada a análise granulométrica por peneiramento ^[91]. Inicialmente, uma amostra da ADF-R foi coletada, totalizando aproximadamente 2 kg. A ADF-R foi misturada em um recipiente fechado para garantir homogeneidade. Em seguida, a ADF-R foi colocada em uma estufa e seca a uma temperatura de aproximadamente 110°C por 24 horas. A secagem é uma etapa importante para não haver aglomeração das partículas, não comprometendo a precisão da análise. Após a secagem, a amostra seca foi pesada parcialmente, alcançando cerca de 1 kg em uma balança analítica (Marte Analítica - modelo ATY224) devido às restrições de capacidade do equipamento. As peneiras da série fina para o ensaio foram dispostas em ordem crescente de abertura de malha, iniciando pelo fundo e indo até a maior abertura, apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Conjunto de peneiras.

Conjunto de Peneiras – Série Fina		
ABNT	Abertura (mm)	Abertura (µm)
4	4,76	4760
8	2,38	2380
16	1,19	1190
30	0,59	590
50	0,29	290
100	0,149	149
200	0,0074	7,4
Fundo	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor

A ADF-R foi colocada cuidadosamente na peneira superior (a de maior abertura) para evitar desperdício e liberação de material pulverulento. A análise granulométrica foi realizada em um agitador em uma duração de 10 min com frequência 10 (intensidade da vibração - máxima). Após o peneiramento, a ADF-R retida em cada peneira foi removida e pesada utilizando uma balança analítica. Os pesos retidos em cada peneira foram registrados.

Os dados obtidos foram utilizados para construir uma tabela (porcentagem retida do material em cada peneira) e um gráfico de distribuição granulométrica, mostrando a porcentagem de material retido em cada faixa de tamanho de partícula.

4.1.3 Beneficiamento e Secagem do Lodo ETA

O lodo da estação de tratamento de água (Lodo ETA) foi coletado do processo de tratamento de água (Figura 18). Em seguida, foi submetido a um processo de secagem em estufa a uma temperatura aproximada de 100°C por 24 horas. Esse processo visa remover a umidade presente no lodo, transformando-o em um estado mais seco. Posteriormente, o lodo ETA seco foi transferido para um moinho de discos com agitação orbital da marca Marconi, modelo MA 360 e moído por 10 minutos, onde foi processado até atingir uma consistência de pó fino.

Figura 18 - Lodo de estação de tratamento de água após ser triturado em moinho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Métodos

4.2.1 Fluorescência de Raios X – ADF-R e Lodo ETA

A análise por FRX foi realizada de modo a identificar a composição química (porcentagem em óxidos) da ADF-R e do Lodo ETA. A análise de caráter qualitativo-quantitativo foi feita em vácuo de modo a garantir a averiguação precisa da composição em óxidos até mesmo dos elementos mais leves. A fonte de radiação primária utilizada foi um cátodo de Ródio (Rh) incidida em colimador de 5mm de diâmetro. A amostra foi acomodada em uma cápsula de material polimérico, retida por um *myler* na parte inferior e para garantir que a análise fosse realizada em vácuo mesmo com a amostra em pó, outro *myler* foi acomodado na parte superior, tendo este uma pequena abertura para garantir a condição proposta.

Para a análise de FRX, foi utilizado um equipamento Shimadzu, modelo XRF-700 com capacidade de varredura de Sódio (Na) a Escândio (Sc) e de Alumínio (Al) a Urânio (U), pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT – UNESP.

4.2.2 Difração de Raios X -ADF-R e Lodo ETA

As análises foram feitas com amostra em pó, disposta em porta amostras de alumínio e com o uso de um difratômetro Shimadzu, modelo DRX-6000, com fonte de radiação Cu-K α - $\lambda \sim 1,54\text{\AA}$, tensão de 40 kV e corrente de 30mA em varredura angular de 10° a 80° (2 θ) sob uma taxa de 2°/minuto, pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT – Unesp.

Os picos constatados tiveram as fases identificadas por meio do software associado ao equipamento, utilizando um método comparativo direto entre os difratogramas obtidos e as fichas do banco de dados cristalográficos JCPDS-ICDD.

4.2.3 Termogravimetria – ADF-R

A termogravimetria (TG) da ADF-R foi utilizando um equipamento da marca *TA Instruments*, modelo SDTQ 600. As curvas termogravimétricas foram medidas através da pesagem de cerca de 10 mg das amostras transferidas em um cadinho de alumina e tratadas até 800°C com razão de aquecimento de 10°C/minuto sob fluxo de 100mL/min de ar sintético, localizado ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT – Unesp.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – ADF-R

As micrografias da ADF-R foram obtidas a partir de um microscópio eletrônico de varredura Carls Zeiss. O equipamento está localizado no laboratório de Multiusuário de Análise de Matérias, Instituto de Física da Universidade Federal do Mato Grosso - UFMS. A ADF-R foi recoberta com ouro, depositados pela técnica de Sputtering, num equipamento Quorum-modelo Q150TE.

4.3 Formulação do vidro

A formulação do vidro foi obtida utilizando composições químicas (% de óxidos) da ADF e Lodo ETA. O vidro foi preparado no intuito de obter um material vitrocerâmico, tendo como fase cristalina principal, a wollastonita (CaSiO_3). Portanto, as formulações possuem uma relação de $\text{SiO}_2:\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ em torno de 1:0,92:0,08 mols. Como fonte de sílica, foi utilizado a ADF e Lodo ETA. De alumina foi utilizado o Lodo ETA, devido a presença do policloreto de alumínio. O reagente sintético utilizado foi o óxido de cálcio (CaO – grau de pureza 95% e massa molar de 56 g/mol) da marca Vetec. A Tabela 8 mostra os valores em porcentagem dos compostos presentes nas misturas.

Tabela 8 - Composição da mistura para obtenção do vidro.

Componentes	Massa (g)	Percentual (estequiométrico)
ADF-R e Lodo ETA (fonte de SiO₂)	25,0	49,41 %
Lodo ETA (fonte de Al₂O₃)	7,5	4,22 %
CaO (comercial)	27,5	46,37%
Total	60	100 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, os resíduos (ADF-R e Lodo ETA) foram passados na peneira de malha 30 mesh para reter possíveis contaminantes (descrito na análise granulométrica).

O preparo do vidro ocorreu por meio da mistura de ADF-R, Lodo ETA e óxido de cálcio, os quais foram pesados em uma balança analítica (Marte Analítica - modelo ATY224) e homogeneizados em um moinho de bolas por 24h (60 rotações por minuto). De acordo com os percentuais dos compostos presentes na mistura, a temperatura de fusão do vidro foi 1465°C. Este valor foi estimado a partir do método proposto por CHENGYU & YING (1983) [92], para vidros do tipo silicatos.

A mistura foi inserida em um cadinho de alumina com 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura, e levada ao forno (SERVIFOR-1700 °C, modelo SF-M220605) para fusão a 1465°C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e tempo de permanência de 30 minutos nesta temperatura. O líquido foi vertido em um recipiente contendo água destilada (Figura 19) em temperatura ambiente para a produção de frita (método quenching).

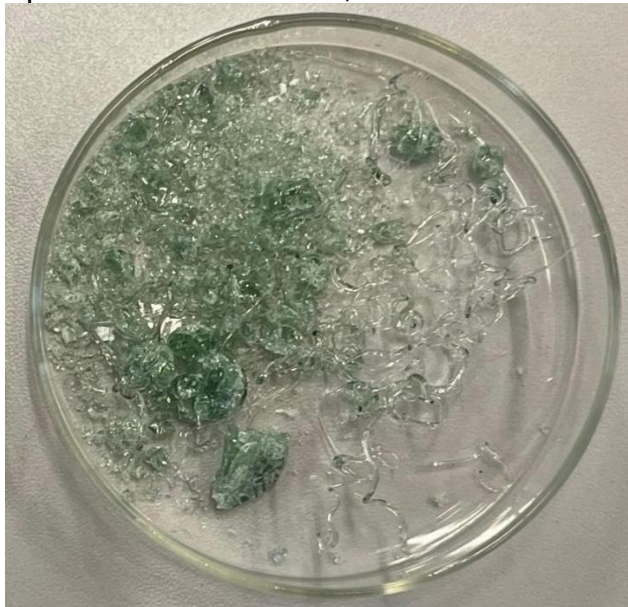
Figura 19 - Líquido vertido em água destilada – método quenching.



Fonte: Elaborado pelo autor

O vidro (Figura 20) foi moído, passado por uma peneira com malha 170 mesh (88 μ m) e caracterizada por fluorescência de raios X, difração de raios X e calorimetria exploratória diferencial - DSC (TA Instruments, modelo SDT Q600).

Figura 20 - Vidro produzido com ADF-R, lodo ETA e óxido de cálcio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.1 Análise Térmica Diferencial – DTA – Estudo da Cinética

As análises de DTA deste trabalho foram realizadas em um equipamento Netzsch DTA disponível no departamento de Física na USP de São Carlos. As amostras, com massa de 15mg, foram analisadas com diferentes taxas de aquecimento, 5, 7, 10, 15, 20 e 25°C min⁻¹ até 1200°C, com em atmosfera de ar e utilizando cadinho de platina. Essas variações são essenciais para efetuar o estudo da cinética de cristalização sob condições não-isotérmicas, utilizando o pico de cristalização de cada amostra.

Os métodos não isotérmicos são amplamente utilizados para estudar a cinética de transformações de fase, como a cristalização, em materiais. Diferentemente dos métodos isotérmicos, em que a temperatura é mantida constante, os métodos não isotérmicos envolvem o aquecimento ou resfriamento da amostra a uma taxa constante ou variável. Isso permite a obtenção de dados cinéticos em um intervalo amplo de temperaturas em um

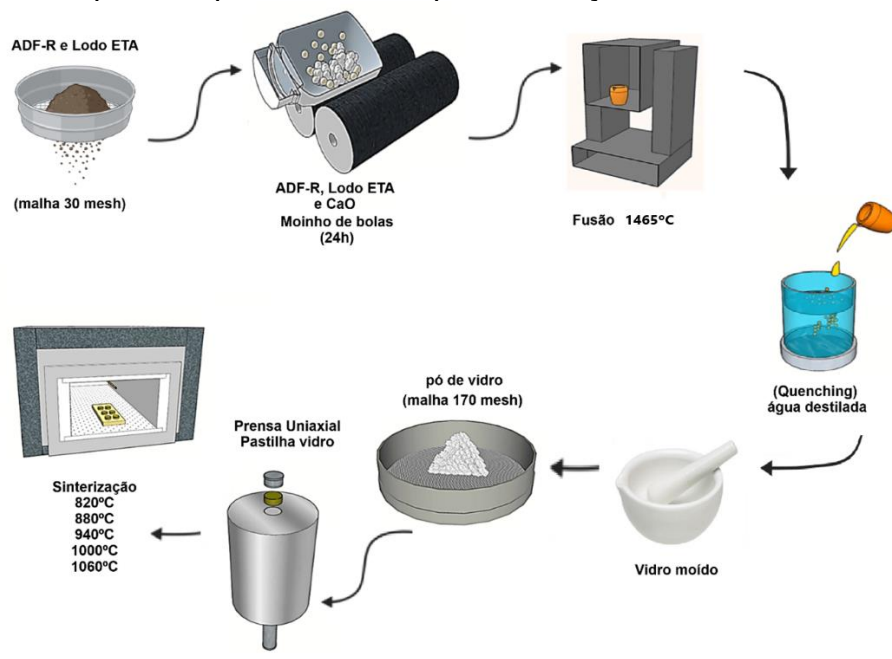
único experimento [77]. Entre os métodos mais comuns para análise não isotérmica estão o método de Kissinger, que permite determinar a energia de ativação a partir da variação da temperatura do pico de cristalização com a taxa de aquecimento, e o método de Ozawa-Flynn-Wall, que também fornece informações sobre a energia de ativação [88].

4.3.2 Pastilhas de vitrocerâmicos

Posteriormente, o pó de vidro foi destinado à confecção de pastilhas cilíndricas (1,5 mm diâmetro e 2 mm de altura), com o auxílio de uma prensa uniaxial Shimadzu, utilizando 0,5 g de amostra de vidro e aproximadamente uma gota de etilenoglicol como agente aglutinante, submetido a uma carga de 20 kN durante 3 minutos. As pastilhas foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas, 820°C (após o T_g), 880 (início da cristalização), 940°C (máximo do pico de cristalização), 1000°C e 1060°C (posterior ao pico de cristalização), com permanência de 2 horas em cada temperatura.

Na Figura 21 são apresentadas as etapas dos procedimentos experimentais para produção do vidro e, posteriormente, do material vitrocerâmico.

Figura 21 - Etapas dos procedimentos para obtenção do material vitrocerâmico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.3 Espectroscopia de Micro Raman

As pastilhas dos materiais vitrocerâmicos (820, 880, 940, 1000 e 1060°C) foram trituradas (em pó) e analisadas por um espectrógrafo micro-Raman Renishaw modelo inVia equipado com um microscópio Leica, com uma objetiva de 50, com aproximadamente, 1 μm^2 de resolução espacial e um detector CCD. Os espectros foram varridos entre 100 e 3200 cm^{-1} , com uma acumulação, tempo de 10 s, usando um comprimento de onda de 785 nm. O equipamento utilizado está disponível no Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia no Departamento de Física da FCT/UNESP.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Pastilhas

A morfologia dos materiais vitrocerâmicos (880, 940 e 1000°C), tratados termicamente em diferentes temperaturas, foram analisadas após ataque químico com ácido fluorídrico (HF), com um teor de 2,0% durante 1 minuto [93]. Para a análise de microscopia eletrônica foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) e sistema de análise química qualitativa e quantitativa OXFORD para detecção de elementos entre Boro e Urânio. Esse equipamento faz parte do Departamento de Química da USP.

4.3.5 Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza foram realizados em pastilhas cilíndricas dos materiais vitrocerâmicos (880, 940, 1000 e 1060°C) com 1,3 mm de diâmetro e 2mm de altura. As amostras foram submetidas a uma carga de 4,903 N com tempo de penetração de 10 s, sendo realizadas 10 medidas em diferentes regiões da amostra.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Polímeros da Faculdade de Engenharia – UNESP – Ilha Solteira - SP. O equipamento utilizado foi um Microdurômetro Shimadzu HMV2 para teste de dureza Vickers.

4.3.6 Método de Arquimedes

As pastilhas dos materiais vitrocerâmicos tratados a 880, 940, 1000 e 1060°C, foram submetidas ao método de Arquimedes para obter a massa específica aparente de queima (MEAq), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA).

Para realizar os cálculos da MEAq, PA e AA são necessário obter valores da massa imersa (m_i), massa úmida (μ) e massa seca em estufa (m_s). No caso da m_i a metodologia utilizada baseia-se no princípio de Arquimedes sobre o empuxo (E). No caso deste trabalho foi utilizado uma balança analítica e itens suplementares para realizar o método.

$$MEAq = \frac{m_s}{\mu - m_i} \quad (10)$$

A absorção de água (AA) foi obtida usando dados referentes a μ , m_i e m_s (equação 37) das pastilhas dos materiais vitrocerâmicos.

$$AA = \frac{\mu - m_s}{m_s} \times 100 \quad (11)$$

Por fim o percentual de porosidade aparente (PA) é determinado por meio do volume de poros abertos (V_{pa}) dividido pelo volume aparente (V_a), ou seja, a diferença entre μ e m_s dividido pela diferença entre μ e m_i :

$$PA = \frac{V_{pa}}{V_a} = \frac{\mu - m_s}{\mu - m_i} \times 100 \quad (12)$$

4.3.7 Métodos de Cinética de Cristalização

O estudo da cinética de cristalização foi utilizado diferentes métodos desenvolvidos para procedimentos não-isotérmicos. Os parâmetros obtidos usando esses métodos auxiliam na compreensão da fase cristalina em formação. O estudo foi desenvolvido por meio dos dados provenientes das análises de Análise Térmica Diferencial – DTA. Os métodos aos quais o vidro

foi submetido são: Kissinger, Augis-Bennett, Matusita - Sakka e Kazumasa -
Matusita

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização física, química, estrutural e morfológica da Areia Descartada de Fundição.

Nesta parte do estudo são apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações preliminares da areia descartada de fundição (ADF-R). O autor Silva (2015) ^[94] enfatiza que a importância da caracterização prévia de resíduos é essencial para qualquer aplicação, pois permite compreender sua composição química, física e morfológica, identificando impurezas que podem comprometer a viabilidade técnica e ambiental de processos como a produção de novos materiais.

5.1.1 Distribuição Granulométrica

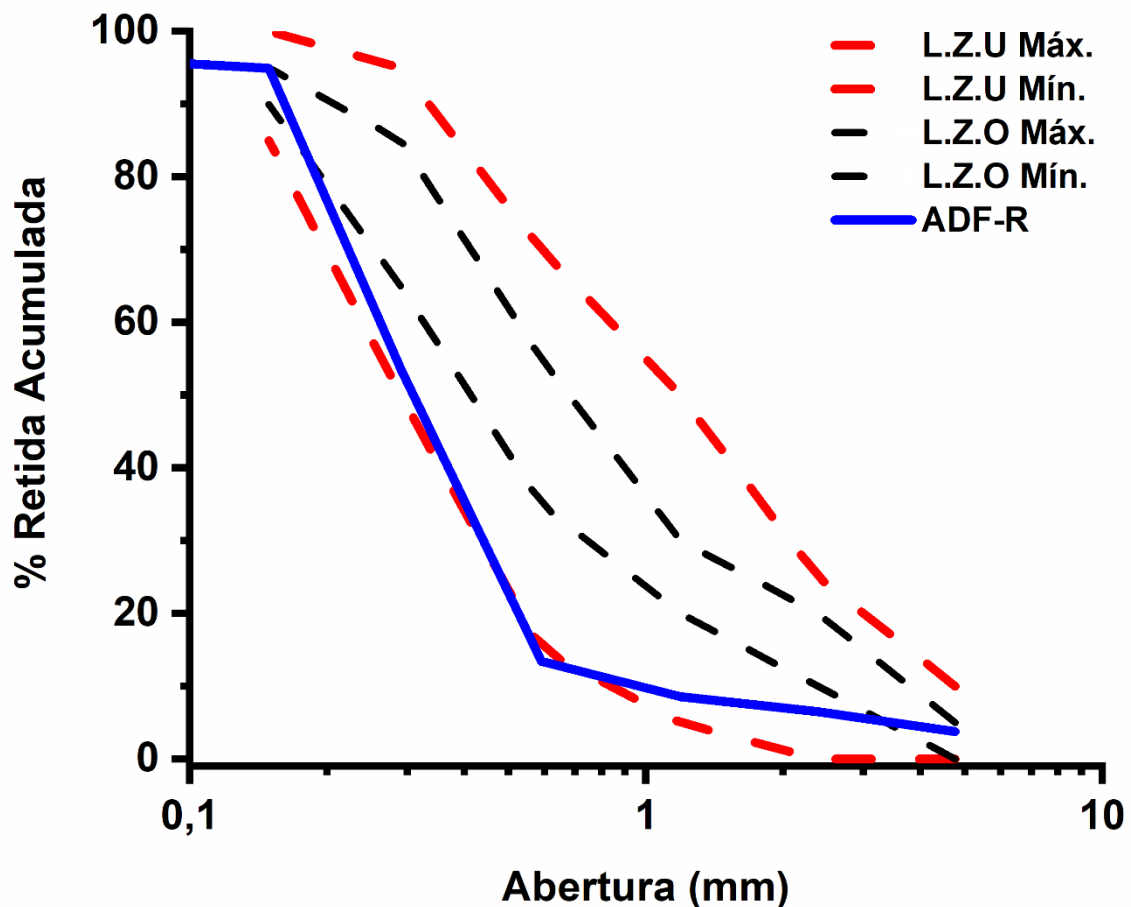
A análise granulométrica da ADF-R foi realizada para identificar e quantificar as diferentes frações granulométricas, permitindo a separação dos contaminantes, muitas vezes invisíveis a olho nu (impurezas macroscópicas). A Tabela 9 apresenta os valores de massa retida em cada peneira, bem como a porcentagem retida acumulada e seus limites de acordo com a NBR 7181 e com esses resultados foi possível elaborar a distribuição granulométrica - representação da proporção de diferentes tamanhos de partículas na ADF-R - apresentada na Figura 22.

Tabela 9 - Composição granulométrica da ADF-R pela série fina de acordo com a NBR 7181.

ADF R- 1 kg (1000g)							
Peneira	Abertura (µm)	Massa Retida (g)	% Retida Acumulada	Limites de Zona Utilizável (%)		Limites Zona Ótima (%)	
4	4760	37,3	3,73	0	10	0	5
8	2380	27,5	6,48	0	25	10	20
16	1190	20,8	8,56	5	50	20	30
30	590	48,4	13,40	15	70	35	55
50	290	402,2	53,62	50	95	65	85
100	149	413,2	94,94	85	100	90	95
200	7,4	46,3	99,57	---	---	---	---
FUNDO	0	4,3	100,00	---	---	---	---
NBR 7181							
Módulo de Finura: 1,8							

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 - Distribuição granulométrica da ADF-R.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da composição granulométrica da ADF-R, foi observado que a maior parte da ADF-R se concentrou nas frações granulométricas mais finas, sendo retidas nas peneiras de aberturas de 290, 149 e 7,4 μm , totalizando 871,7 g de amostra. Nas peneiras de abertura 4760, 2380, 1190 e 590 μm , identificamos a presença de contaminantes (aproximadamente 134 gramas), notadamente partículas de ferro e matéria orgânica (pedaços de folhas e galhos), conforme apresentado na Figura 23.

As partículas de ferro são provenientes do processo de fundição e podem ser reaproveitadas diretamente na fusão (forno), sendo reintegradas à produção de novos materiais metálicos. Já a matéria orgânica é proveniente do ambiente externo, uma vez que a areia descartada de fundição pode ser armazenada em local aberto e que folhas, galhos e outros detritos podem ser arrastados pelo vento ou se a área de armazenamento estiver próxima a áreas

verdes. Neste trabalho, foi utilizado apenas a porção da ADF-R que passou pela peneira de 590 μm e que dá sequência às próximas caracterizações.

Figura 23 - Pedacos de ferro e material orgânico retidos nas primeiras peneiras da análise granulométrica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2 Fluorescência de raios X – FRX

A composição química da ADF-R, na faixa granulométrica entre 590 e 7,4 μm , obtida por fluorescência de raios X, é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição química da ADF-R.

Material	Constituintes (%)							
	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	Outros*
ADF-R	96,22	1,53	0,98	0,77	0,19	0,16	0,06	0,09

* Concentração de óxidos (%) menor que 0,02%- Ta₂O₅, MnO, CuO, ZnO e NiO

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na fração granulométrica entre 30 e 200 mesh da ADF-R, o ensaio de fluorescência de raios X (Tabela 10) revelou uma elevada concentração de dióxido de silício (SiO_2), correspondendo a 96,22% da composição química. Esse alto teor é esperado, uma vez que a areia verde utilizada no processo de fundição é composta predominantemente por SiO_2 .

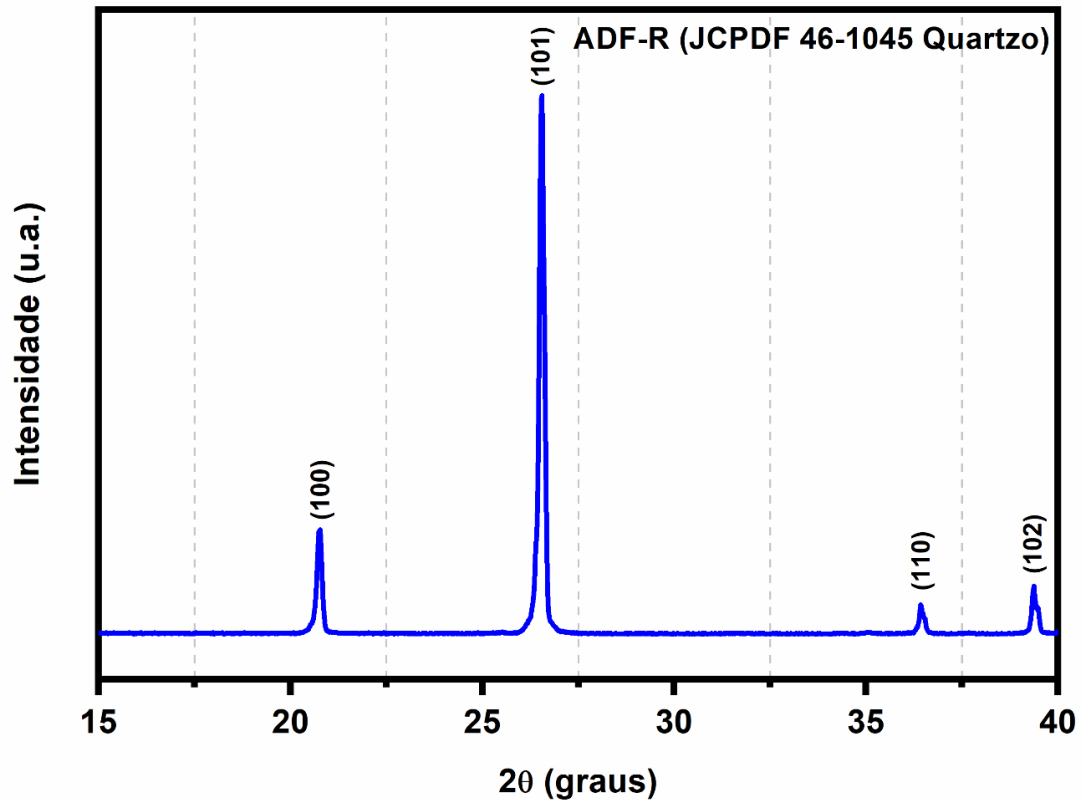
A presença de dióxido de enxofre, em uma concentração de 1,53%, está associada às resinas fenólicas presentes na ADF-R. Essas resinas, que são utilizadas como aglomerante no processo de moldagem, geralmente contêm compostos de enxofre em sua composição. Durante a queima das peças fundidas, a decomposição térmica das resinas pode gerar diversos óxidos, incluindo o dióxido de enxofre [95].

Os demais óxidos metálicos apresentam concentrações inferiores a 1% e podem estar relacionados a impurezas presentes na areia verde ou a aditivos utilizados durante o processo de fundição. Devido à baixa concentração desses elementos, é pouco provável que eles influenciem significativamente as propriedades da amostra de ADF-R.

5.1.3 Identificação das fases cristalinas

A análise por difração de raios X (Figura 24), confirmou a presença da fase quartzo- α (JCPDS 89-8938) na amostra, corroborando com o alto teor de sílica identificado pela fluorescência de raios X. A presença do quartzo- α , uma fase estável da sílica em temperatura ambiente, é coerente com a natureza predominantemente sílica da areia verde utilizada no processo de fundição [96]. Os demais elementos químicos, como reportados na análise de fluorescência de raios X, não foram identificados por estarem em baixa concentração.

Figura 24 - Difratoograma de raios X da ADF-R.



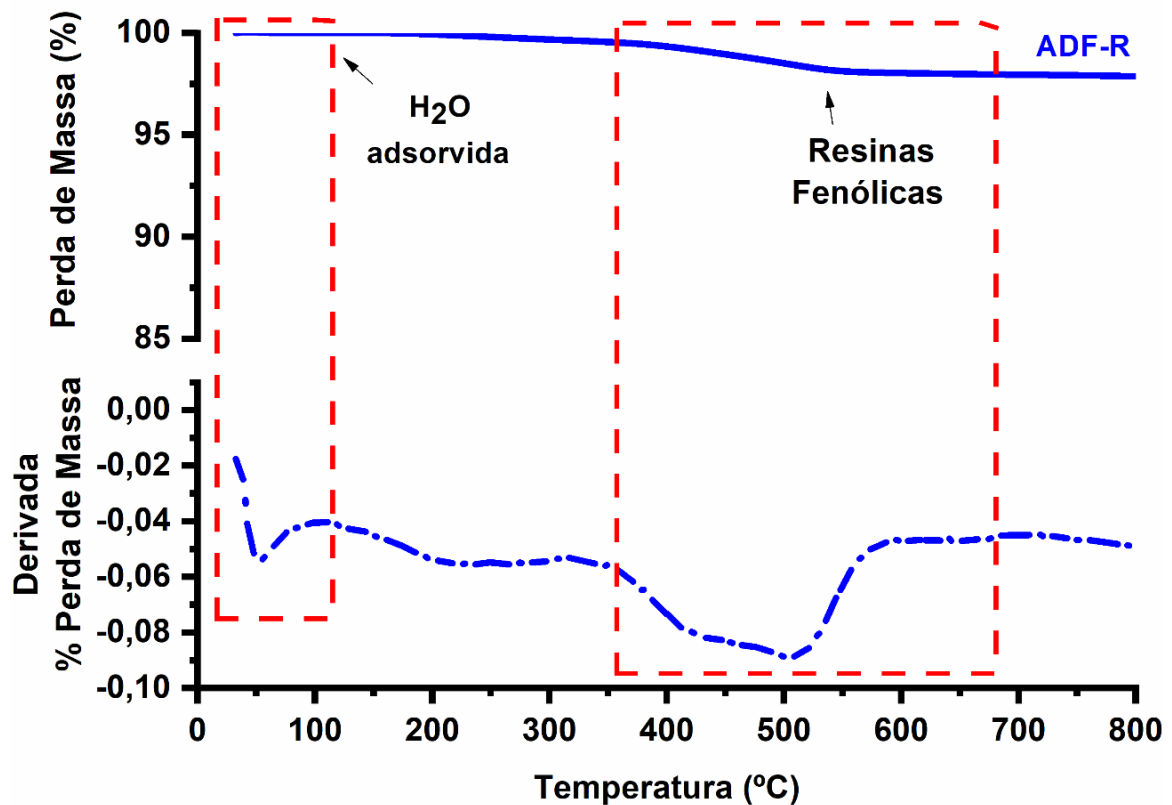
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.4 Comportamento térmico

A curva TG/DTG para a ADF-R é apresentada na Figura 25. Analisando a curva, notam-se dois intervalos de perda de massa, sendo o primeiro uma pequena perda de massa em aproximadamente 100°C, associada à liberação de moléculas de água na superfície dos grãos da ADF-R, com um $\Delta m = 0,01\%$. A segunda etapa de perda de massa é atribuída à degradação das resinas fenólicas, ocorrendo entre 350°C e 600°C com um $\Delta m = 1,57\%$.

A pequena perda de massa associada à degradação térmica da resina fenólica é relativamente pequena devido à composição da areia descartada de fundição. A maior parte da ADF-R é composta por sílica (confirmado pela FRX), que é termicamente estável, como observado na Figura 25 após 600°C nessa faixa de temperatura. Em geral, as decomposições das resinas fenólicas ocorrem entre 300 e 600°C [97].

Figura 25 - Curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) da amostra de ADF-R.

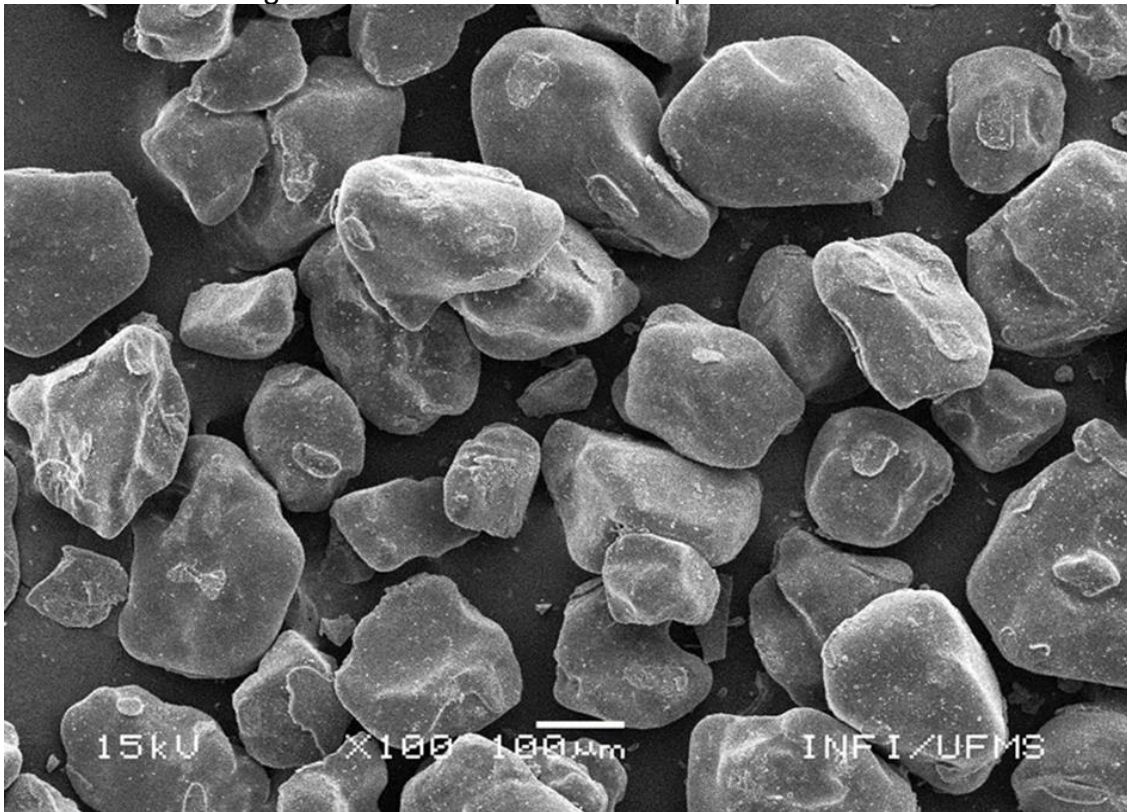


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.5 Análise morfológica

As imagens obtidas a partir da análise MEV são apresentadas nas Figuras 26 e 27. Na Figura 26, com uma ampliação de 100x, foi observado que a ADF-R possui uma morfologia de partículas de formato sub-angular, arredondado, e distribuição heterogênea, com tamanhos variados.

Figura 26 - MEV da ADF-R ampliado em 100x.

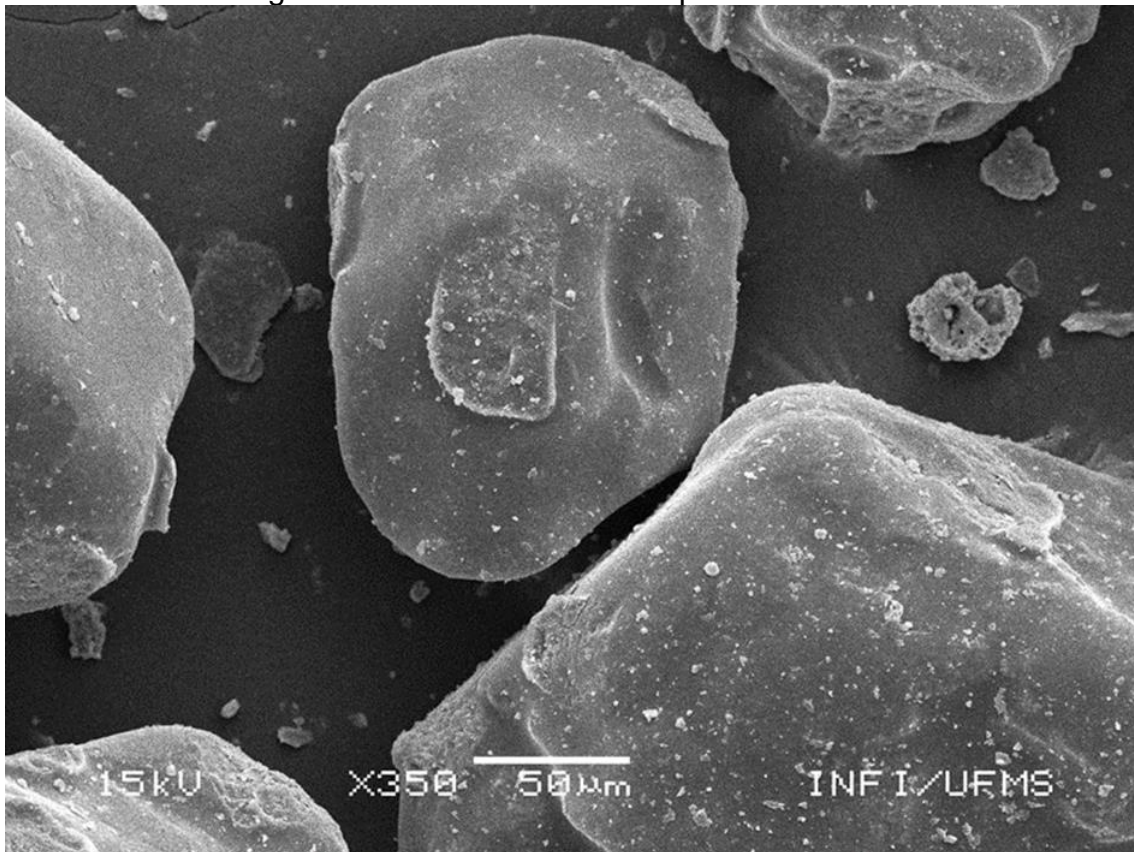


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 27 apresenta micrografia da ADF-R com uma ampliação de 350x. Em ambas as Figuras, é possível observar um material aderido à superfície do grão da ADF-R. A presença desse material está associada a capas de resinas fenólicas [98]. A função da resina fenólica utilizada no processo de fundição é manter os grãos de areia unidos e evitar que os grãos se desintegram quando exposto ao calor do metal fundido. Nas micrografias, ficam evidentes vestígios de resinas fenólicas aderidos na superfície do grão de areia.

De acordo com Santos [99] quando o metal líquido é vertido no molde constituído de areia verde e resinas fenólicas, ocorre a degradação térmica da resina fenólica, gerando gases e vapores devido à alta temperatura do metal fundido. Ou seja, grande parte das resinas fenólicas são evaporadas devido a altas temperaturas. A degradação térmica total da resina fenólica depende da temperatura e do tempo de exposição ao calor. Nem todas as áreas do molde são expostas à mesma temperatura por igual tempo. As regiões mais afastadas da superfície de contato com o metal fundido podem não atingir temperaturas suficientemente altas para causar uma completa degradação da resina.

Figura 27 - MEV da ADF-R ampliado em 350x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Caracterização química e estrutural do Lodo de Estação de Tratamento de Água.

Nesta parte do estudo são apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações preliminares do lodo da estação de tratamento de água (Lodo ETA). A granulometria do Lodo ETA, assim como a da ADF-R, encontra-se entre >30 mesh e <200 mesh, indicando uma distribuição de tamanho de partículas similar.

5.2.1 Fluorescência de raios X – FRX

Na Tabela 11 são apresentados os valores percentuais dos óxidos que constituem a composição química de amostra de Lodo ETA submetida à análise de FRX.

Tabela 11 - Composição química em óxidos do Lodo ETA obtida por análise de FRX.

Material	Constituintes (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Outros*
Lodo ETA	50,37	31,74	10,63	1,90	1,74	1,53	0,86	1,23

* Concentração de óxidos (%) menor que 0,03% - MnO, ZrO₂, Cr₂O₃, ZnO, P₂O₅, V₂O₅, SrO, Y₂O₃, NbO, Ga₂O₃ e NiO

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os óxidos detectados nesta análise, principalmente o óxido de silício (50,37%), são comumente encontrados em lodos de estações de tratamento de água. De acordo com Botero et al. (2019) ^[100], essa alta concentração de sílica pode ser atribuída à presença de sedimentos naturais na água bruta, que são removidos durante os processos de coagulação e floculação e se acumulam no lodo. Essa afirmação é corroborada por Morello (2024) ^[101], que também associam a presença de óxido de silício em lodos de tratamento de água à sedimentação natural.

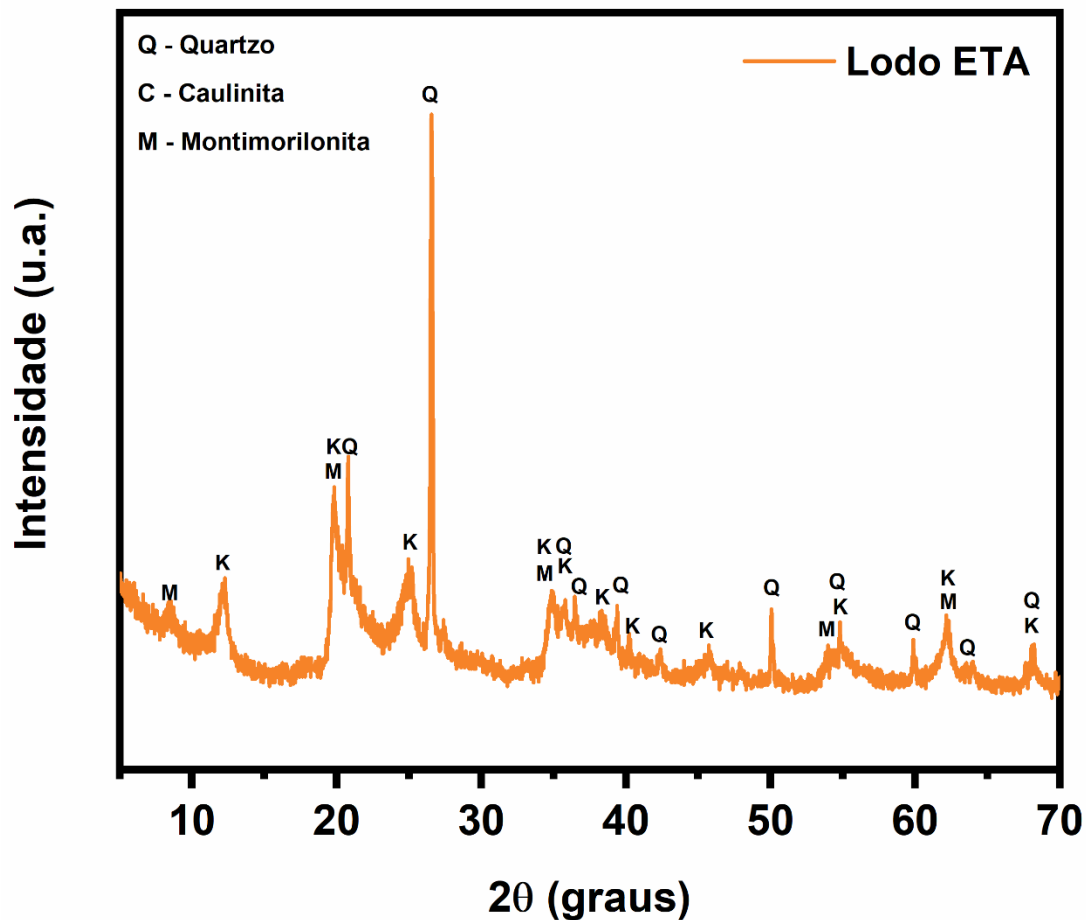
O óxido de alumínio (Al₂O₃), detectada em uma concentração de 31,74%, está frequentemente associada ao uso de coagulantes à base de alumínio, como o sulfato/policloreto de alumínio, no tratamento de água. Durante o processo de coagulação, o alumínio presente no coagulante se transforma em hidróxidos de alumínio, que, por sua vez, se desidratam e precipitam na forma de alumina, acumulando-se no lodo ^[102]. Além disso, a composição geológica da região de Presidente Prudente, caracterizada pela presença de caulinita Al₂Si₂O₅(OH)₄, gibbsita Al(OH)₃ e goethita FeO(OH), pode contribuir significativamente para a concentração de alumina no lodo ^[101].

A presença de óxido de ferro (Fe₂O₃) no lodo pode ser resultado do intemperismo de minerais de ferro, como a hematita Fe₂O₃ e a magnetita Fe₃O₄, presentes no solo da região. A decomposição desses minerais libera íons de ferro que, ao entrar em contato com o oxigênio, formam óxidos de ferro, os quais são transportados pela água até as estações de tratamento e se acumulam no lodo ^[103].

5.2.2 Análise mineralógica do lodo de ETA

A partir da técnica de Difração de raios X, foi obtido o difratograma da amostra de Lodo ETA apresentado na Figura 28, no qual se identificaram picos característicos da fase quartzo (SiO_2) - JCPDS 1-649, da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) - JCPDS 29-1488 e da montmorilonita ($(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) - JCPDS 29-1499.

Figura 28 - Difratograma da amostra de lodo ETA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme explanado na discussão da análise química pela técnica de fluorescência de raios X, a fase majoritária do quartzo está relacionada com a presença de óxido de silício, cuja concentração na amostra de lodo ETA é majoritária. A presença de quartzo no Lodo ETA é consistente com a composição mineralógica comum de muitos solos e sedimentos. A identificação de caulinita e montmorilonita no Lodo ETA é significativa devido às suas

propriedades argilosas. A caulinita é um mineral de argila primária, enquanto a montmorilonita é uma argila expansiva, ambos comuns em solos e sedimentos [104].

5.3 Caracterização química, física e térmica do vidro

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações do vidro produzido pelo processo de fusão seguido de super-resfriamento (quenching). Através de técnicas como fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), foi possível investigar a composição química, a estrutura e as propriedades térmicas do vidro.

5.3.1 Determinação da composição química

De acordo com a Tabela 12 é observado o percentual em massa dos óxidos que compõem o material vítreo. Esses resultados estão próximos aos valores estimados de forma estequiométrica utilizando os dados da Tabela 12.

Tabela 12 - Análise química semiquantitativa do Vidro X (% - massa).

Material	Constituintes (%)							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Outros*
Vidro	48,62	44,06	4,77	1,16	0,76	0,22	0,19	0,22

* Concentração de óxidos (%) menor que 0,1%- SrO, MnO, CuO, NbO, ZrO₂ e ZnO

Fonte: Elaborado pelo autor.

A estrutura dos vidros silicatos é predominantemente baseada em ligações covalentes entre átomos de silício (Si) e oxigênio (O), formando tetraedros de silício (SiO₄⁴⁻) e uma rede tridimensional. O cálcio (Ca²⁺), um modificador de rede, liga-se ionicamente aos tetraedros de silício, compensando as cargas negativas e contribuindo para a estabilidade da estrutura vítrea. No entanto, o excesso de cálcio, como no caso do vidro analisado (48,62% de CaO), pode levar à devitrificação. A alumina (Al₂O₃)

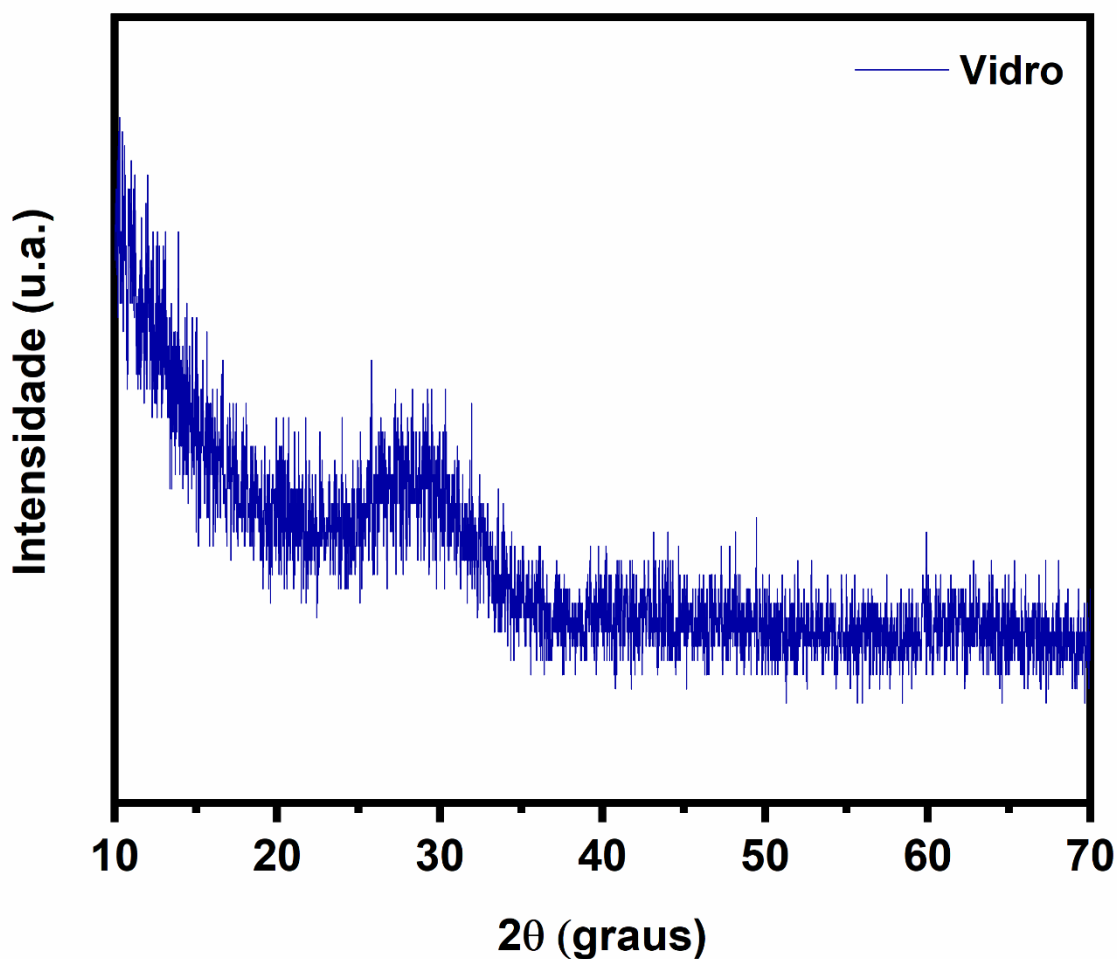
aumenta a estabilidade química do vidro, reduzindo a devitrificação e aumentando sua viscosidade [105].

As concentrações de SiO_2 e CaO (44,06% e 48,62%, respectivamente) no vidro foi calculada, visando a formação da fase cristalina de wollastonita (CaSiO_3) após tratamento térmico das pastilha.

5.3.2 Difração de raios X – Vidro

A partir do difratograma de raios X do vidro apresentado na Figura 29, é confirmado sua natureza não cristalina, evidenciada pela presença de um halo amorfo na faixa entre $20^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ característico de vidros do tipo silicatos [106]. Sendo assim, o processo de produção do vidro foi controlado de maneira eficaz para evitar a cristalização.

Figura 29 - Difratograma de raios X do vidro.

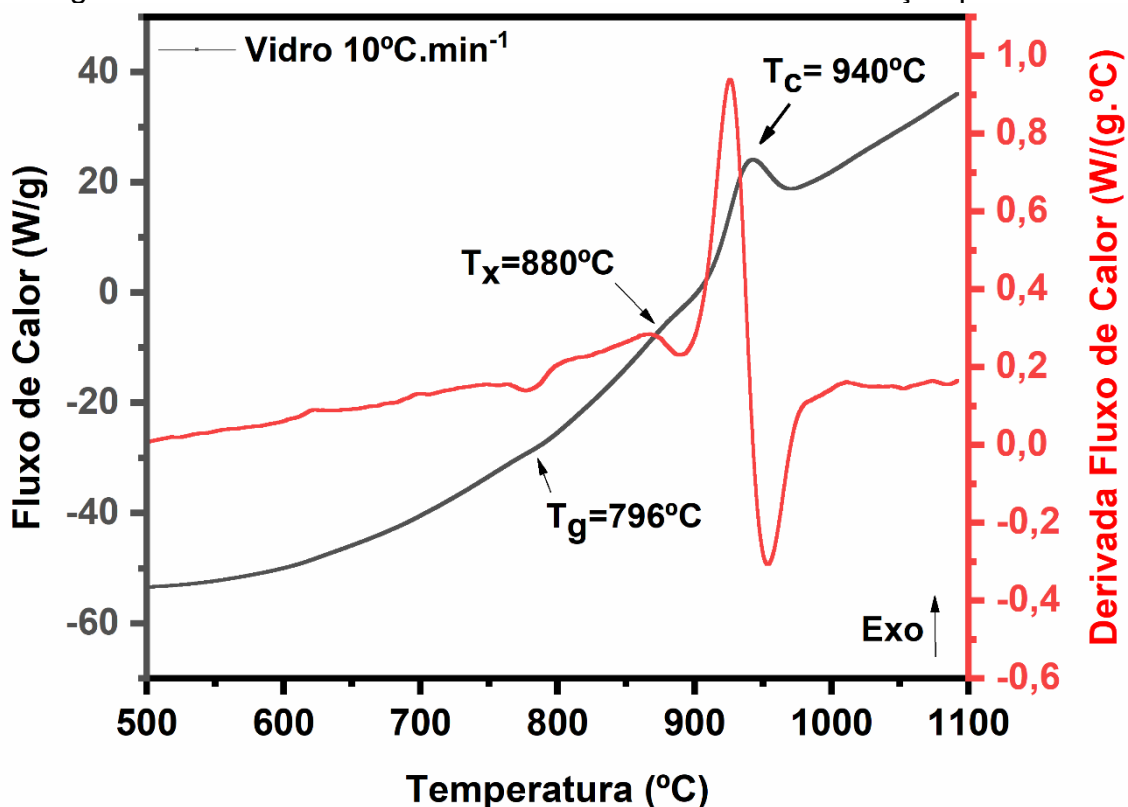


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A Figura 30 apresenta o termograma e a curva de DSC da amostra de vidro, juntamente com sua derivada em função do fluxo de calor. As curvas permitem identificar a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início da cristalização (T_x) e a temperatura do pico de cristalização (T_c) do vidro. Para obter esses dados, uma análise por DSC foi realizada em uma amostra de pó com granulometria inferior a 100 micrômetros e massa de 10 mg, utilizando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar e posteriormente analisada até 1100°C .

Figura 30 - Eventos térmicos do vidro através da caracterização por DSC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

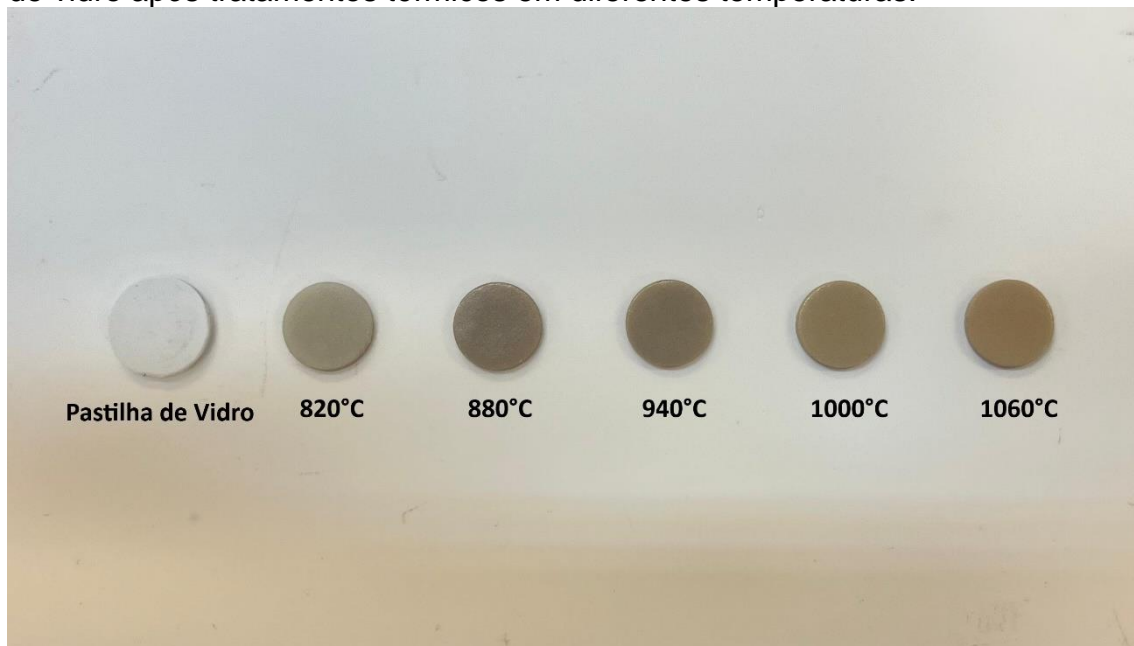
No termograma é observado um evento endotérmico (absorção de calor) em 769°C associado à temperatura de transição vítrea (T_g) do vidro. Embora o ponto de inflexão da T_g não seja diretamente observado na curva de DSC, ele pode ser detectado na curva da derivada da DSC.

A temperatura na qual o vidro inicia a cristalização (T_x) é 880°C , observada na curva da derivada da DSC. Já a temperatura de cristalização pode ser observada como um evento exotérmico em 940°C , ou seja, um único pico de cristalização.

5.4 Caracterização do material vitrocerâmico

Nesta parte dos estudos são apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações das pastilhas dos materiais vitrocerâmicos tratadas termicamente a 820 , 880 , 940 , 1000 e 1060°C por 2 horas, conforme apresentado na Figura 31. Foi realizado um teste preliminar com tratamento térmico por 1 hora, mas as pastilhas ficaram quebradiças nessas condições. Um teste preliminar realizado com tratamento térmico de 1 hora resultou em pastilhas excessivamente quebradiças, inviabilizando essa condição.

Figura 31 - Pastilhas de vidro antes do tratamento térmicos (branco) e pastilhas de vidro após tratamentos térmicos em diferentes temperaturas.

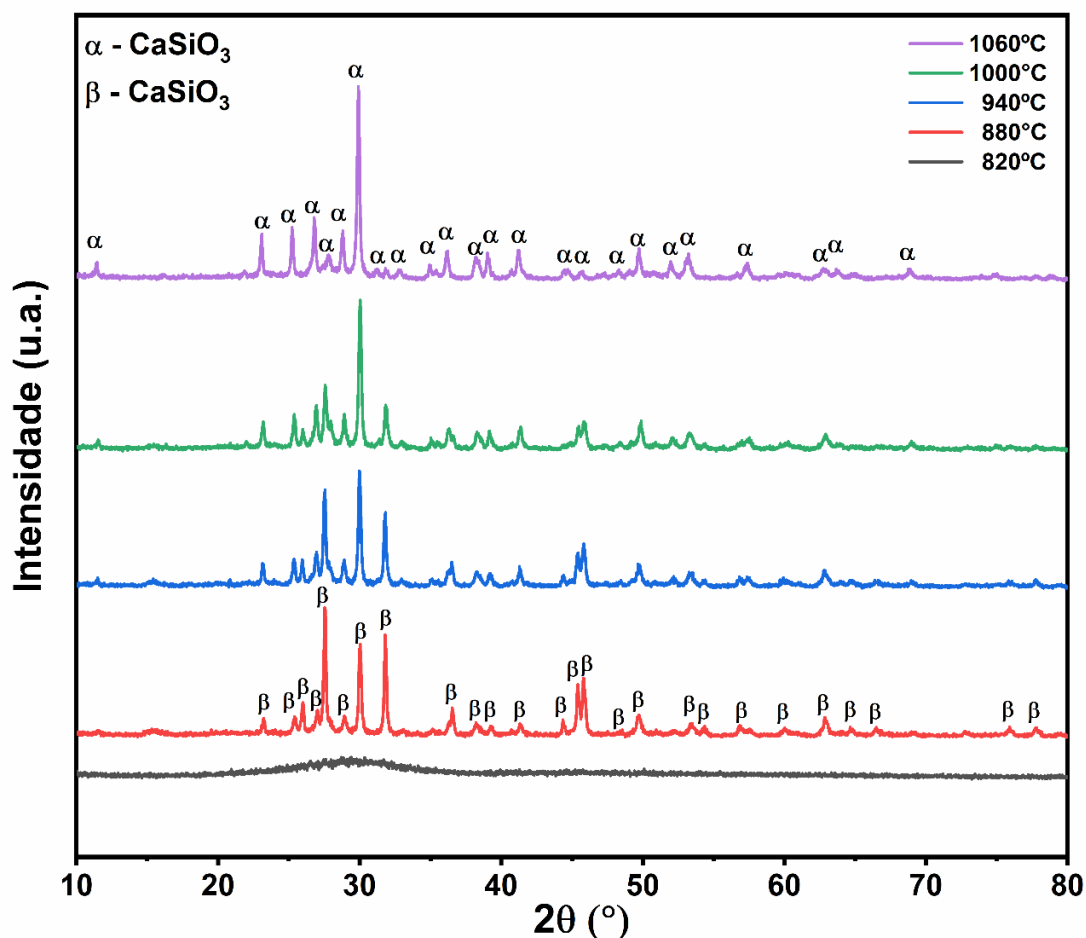


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.1 Identificação das fases cristalinas nos materiais vitrocerâmicos

A Figura 32 apresenta o difratograma de raios X das pastilhas do material vitrocerâmico tratadas termicamente a 820, 880, 940, 1000 e 1060°C por 2 horas.

Figura 32 - Difratograma de raios X das pastilhas do vitrocerâmico em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O difratograma da pastilha tratada termicamente a 820°C não apresenta picos de difração, evidenciando apenas um halo difuso em torno de 30° (2θ), o que indica que a amostra permanece amorfa nessa temperatura.

A partir de 880°C, surgem picos de difração correspondentes à fase cristalina beta-wollastonita, com simetria triclinica e grupo espacial P-1. Com o aumento da temperatura, a intensidade de alguns picos aumenta enquanto a de outros diminui, conforme ilustrado na Figura 32. Isso sugere uma mudança

do grupo espacial da fase beta-wollastonita (CaSiO_3) para a fase alfa-wollastonita (CaSiO_3).

Na temperatura de cristalização (T_x) de 880°C coexistem duas fases: a beta-wollastonita (JCPDF 3-626), com picos de difração mais intensos, e a alfa-wollastonita (JCPDF 2-506), caracterizada por menor intensidade e menos evidente no difratograma.

Com o aumento da temperatura de tratamento entre 880°C e 1000°C , ambas as fases da wollastonita são observadas, mas a fase alfa torna-se predominante, exibindo picos de maior intensidade. No difratograma das pastilhas tratadas a 1060°C , a fase-alfa wollastonita, triclinica e pertencente ao grupo espacial C-1, predomina, confirmando a transição estrutural com o aumento da temperatura.

5.4.2 Microdureza *Vickers*

A Tabela 13 apresenta os resultados das análises de microdureza *Vickers* e GPa das pastilhas de vitrocerâmicos tratadas a 880 , 940 , 1000 e 1060°C .

Tabela 13 - Valores de Microdureza, em HV e GPa do vidro produzido.

Pontos	Dureza em HV			
	880°C	940°C	1000°C	1060°C
1	581	634	603	682
2	562	646	677	679
3	541	544	689	698
4	549	643	683	698
5	559	605	663	702
6	561	638	664	677
7	654	622	665	683
8	558	597	574	725

9	633	591	621	714
10	627	652	642	978
Média	582,5	617,2	648,1	723,6
Dureza em GPa	5,70	6,05	6,35	7,09

Fonte: Elaborado pelo autor.

É observado um aumento significativo da dureza média com o aumento da temperatura de tratamento, passando de 582,5 HV (5,7GPa) a 880°C para 723,6HV (7,09GPa) a 1060°C. Esse aumento na dureza pode estar associado ao aumento da fração volumétrica da fase cristalina de alfa-wollastonita, que confere maior resistência mecânica ao material, devido à formação de uma rede cristalina mais densa e coesa. Resultados semelhantes foram encontrados por Soares (2023) ^[109], que reportou valores de microdureza em torno de 5,5 a 7,7 GPa para vitrocerâmicos bioativas com fase wollastonita.

5.4.3 Método de Arquimedes

A Tabela 14 apresenta os resultados de massa específica aparente (g/cm^3), porosidade aparente (%) e absorção de água (%), para as pastilhas do material vitrocerâmico tratado termicamente em 880, 940 e 1000 e 1060°C. Os resultados obtidos foram usando as Equações 10, 11 e 12.

Tabela 14 - Valores em % de MEAq, PA e AA das pastilhas tratadas a em diferentes temperaturas.

Amostra	MEAq (g/cm^3)	PA (%)	AA (%)
vitrocerâmico 880°C	2,64	0,70	0,50
vitrocerâmico 940°C	2,75	0,51	0,20
vitrocerâmico 1000°C	2,79	0,42	0,10
vitrocerâmico 1060°C	2,83	0,35	0,08

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme os dados apresentados na Tabela 14, observa-se que a absorção de água (AA%) reduz à medida que a temperatura aumenta. Esse comportamento está relacionado ao processo de sinterização, durante o qual as partículas se compactam, resultando em uma estrutura mais densa e menos porosa.

A redução da porosidade aparente (%) com o aumento da temperatura de tratamento indica que o processo de sinterização ocorre de maneira eficiente. Essa diminuição está associada ao fechamento dos poros e ao consequente aumento na densidade do material.

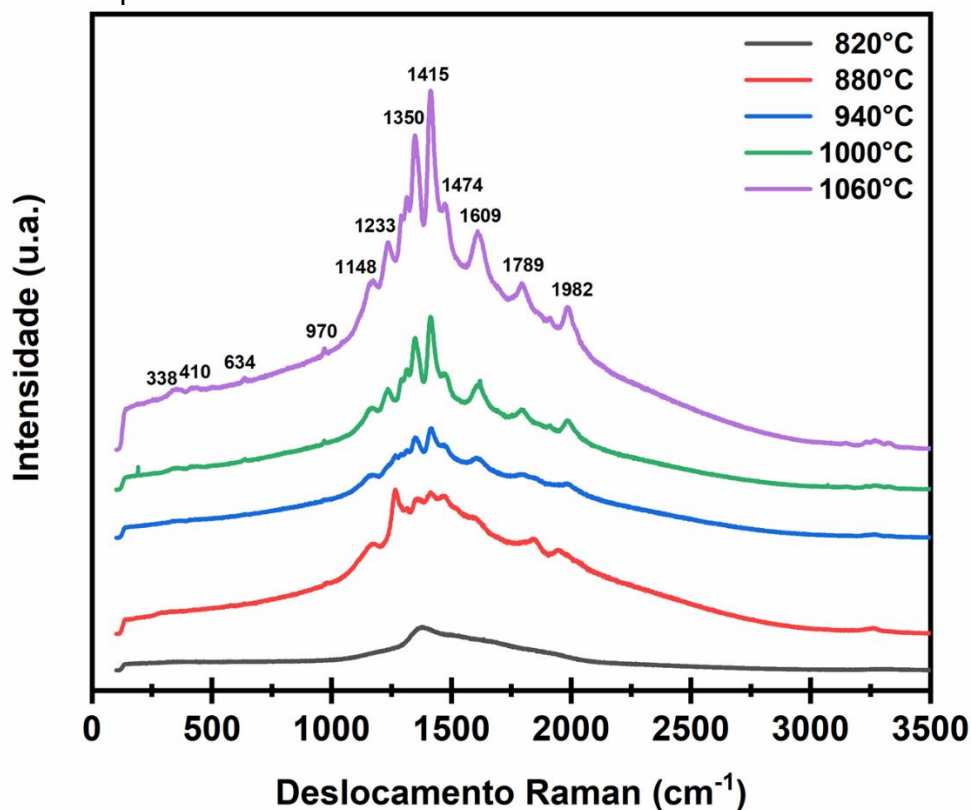
Além disso, os valores de MEAq apresentam crescimento com o aumento da temperatura de sinterização, variando de 2,64 a 2,83 g/cm³. Os resultados obtidos estão em concordância com os valores reportados por Ribas (2017) [108] para materiais vitrocerâmicos com fase wollastonita, com MEAq entre 2,60 e 2,82 g/cm³.

5.4.4 Espectroscopia de micro Raman – Materiais Vitrocerâmicos

A Figura 33 apresenta os espectros de espalhamento Raman dos materiais vitrocerâmicos submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 820, 880, 940, 1000 e 1060°C, utilizando um laser com comprimento de onda de 785 nm.

Os resultados da espectroscopia Micro-Raman das pastilhas do material vitrocerâmico revelam bandas associadas aos modos vibracionais das ligações Si-O e Ca-O. Contudo, os modos vibracionais de baixa intensidade relacionados ao Ca-O, observados em 338 e 410 cm⁻¹ (movimento de alongamento), tornam-se perceptíveis apenas nas amostras tratadas a 1000 e 1060°C. Já os modos vibracionais do Si-O, localizados em 643, 970, 1148 e 1233 cm⁻¹ (também correspondentes ao movimento de alongamento), são mais destacados nas amostras tratadas a 940, 1000 e 1060°C [109].

Figura 33 - Espectro de micros-Raman da pastilha de vitrocêramicos tratado em diferentes temperaturas.



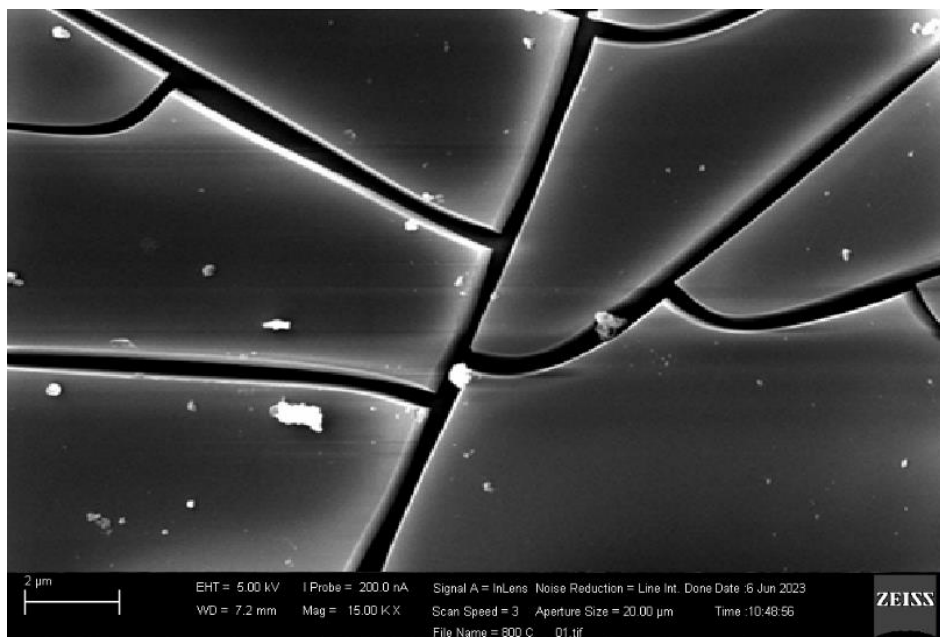
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.5 Morfologia dos materiais vitrocêramicos

As pastilhas do material vitrocêramico, tratada a 820, 880, 940 e 1000°C por 2 horas, foram submetidas após tratamento térmico, a um ataque químico com solução aquosa de 5% V/V de ácido fluorídrico (HF) por 1 minuto. O procedimento com solução de HF permite uma melhor visualização dos defeitos e contorno de grãos.

A Figura 34 apresenta a micrografia do material vitrocêramico tratada a 800°C. É observado na micrografia da superfície da amostra, uma matriz vítrea lisa e uniforme (homogênea) sem a presença de grãos ou cristais (ausência de figuras geométricas bem definidas).

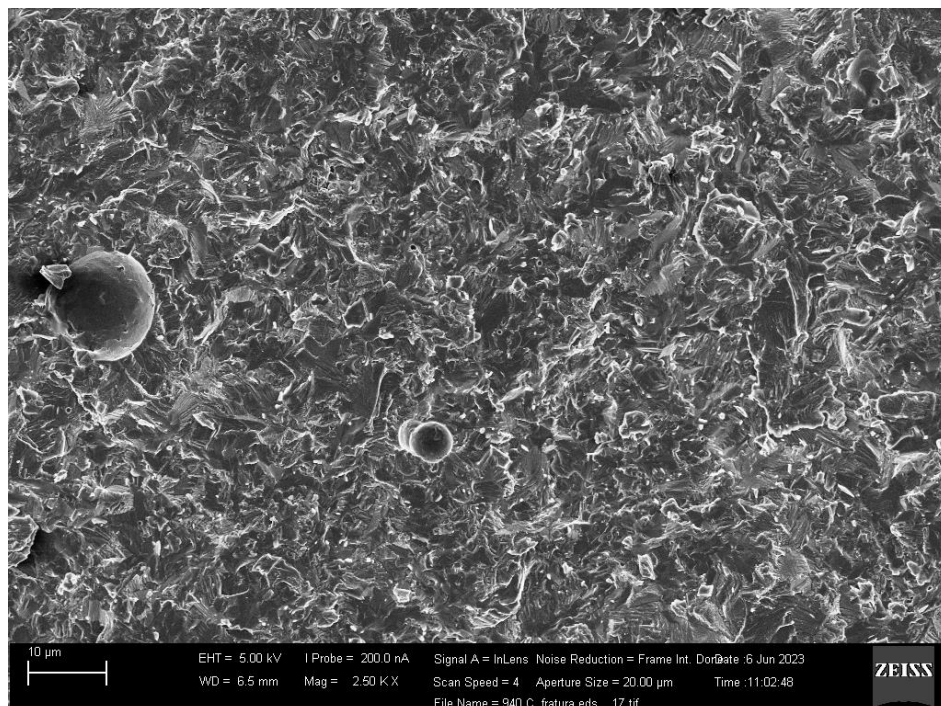
Figura 34 - MEV do material vitrocerâmico tratado termicamente a 820°C por 2h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 35 apresenta a micrografia da pastilha do material vitrocerâmico tratada a 880°C sendo o início da temperatura da cristalização (Tx). É possível observar placas difundidas na matriz vítrea.

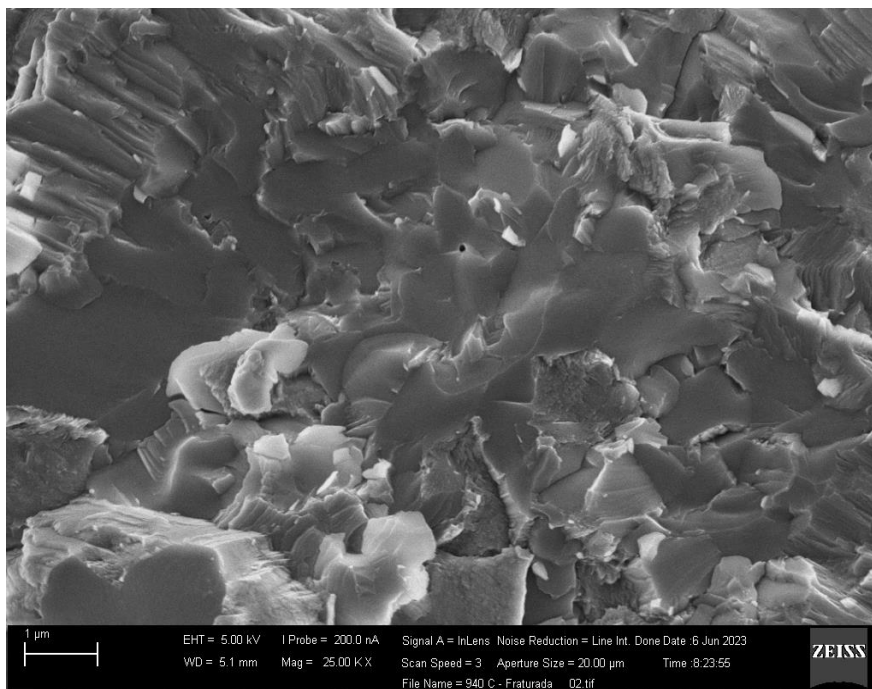
Figura 35 - MEV do material vitrocerâmico tratado termicamente a 880°C por 2h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

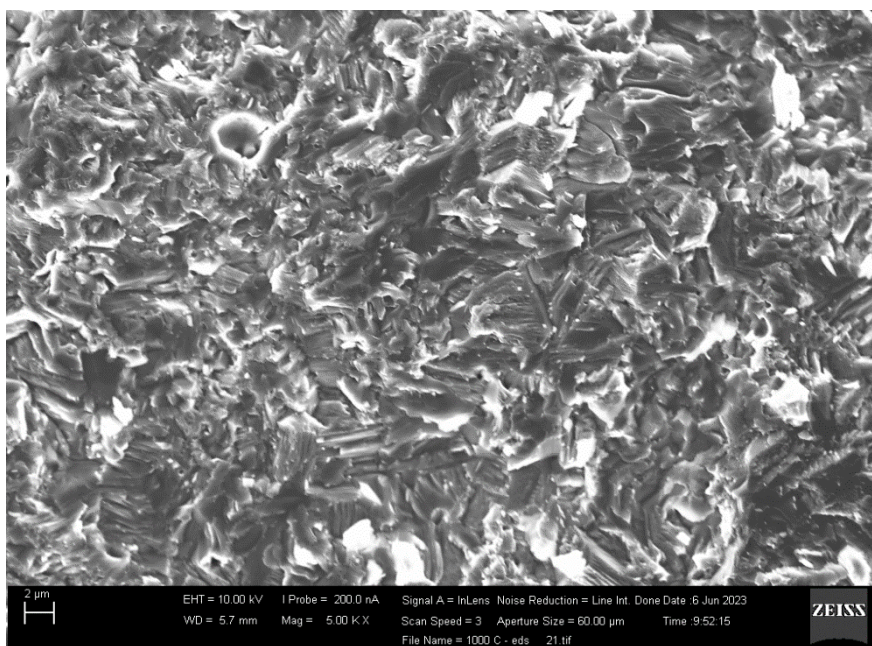
De acordo com a Figura 36 e 37 (material vitrocerâmico – 940 e 1000°C) observa-se predominantemente uma morfologia em placas, caracterizada por estruturas lamelares.

Figura 36 - MEV do material vitrocerâmico tratado termicamente a 940°C por 2h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37 - MEV do material vitrocerâmico tratado termicamente a 1000°C por 2h.

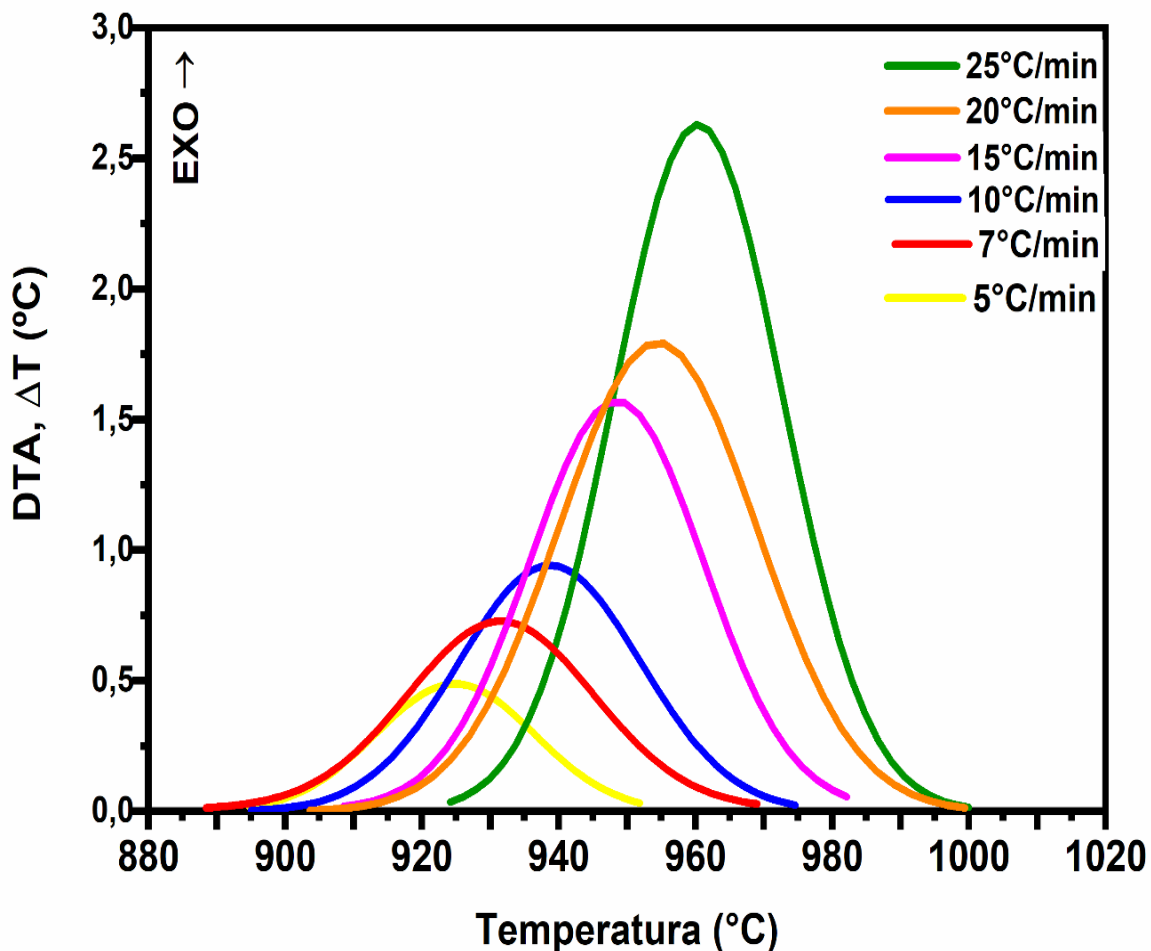


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.5 Cinética de Cristalização

A formação de cristais no vidro está correlacionada às temperaturas de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x) e pico de cristalização (T_p) [110]. Para investigar o processo de cristalização (não isotérmico) do vidro produzido (menor que $88 \mu\text{m}$) as curvas de análise térmica diferencial (DTA) foram medidas em função da taxa de aquecimento (5, 7, 10, 15, 20 e $25^\circ\text{C}/\text{min}$) desde a temperatura ambiente até 1020°C . Observa-se como esperado, (Figura 38) um deslocamento do pico de cristalização para maiores temperaturas à medida que a taxa de aquecimento aumenta.

Figura 38 - Evolução do pico de cristalização (não-isotérmico) em relação às taxas de aquecimento utilizadas para o vidro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 15 apresenta os valores de temperatura máxima do pico de cristalização para diferentes taxas de aquecimento. Os dados apresentados

foram utilizados para determinar os parâmetros cinéticos (energia de ativação, fração de cristalização e ordem da reação) para a amostra em pó de vidro produzido com granulometria menor que 88 μm .

Tabela 15 - Valores do pico de cristalização (T_c) do vidro x em diferentes taxas de aquecimento.

Vidro	5°C/min	7°C/min	10°C/min	15°C/min	20°C/min	25°C/min
T_c	924	931	940	948	954	960

Fonte: Elaborado pelo autor.

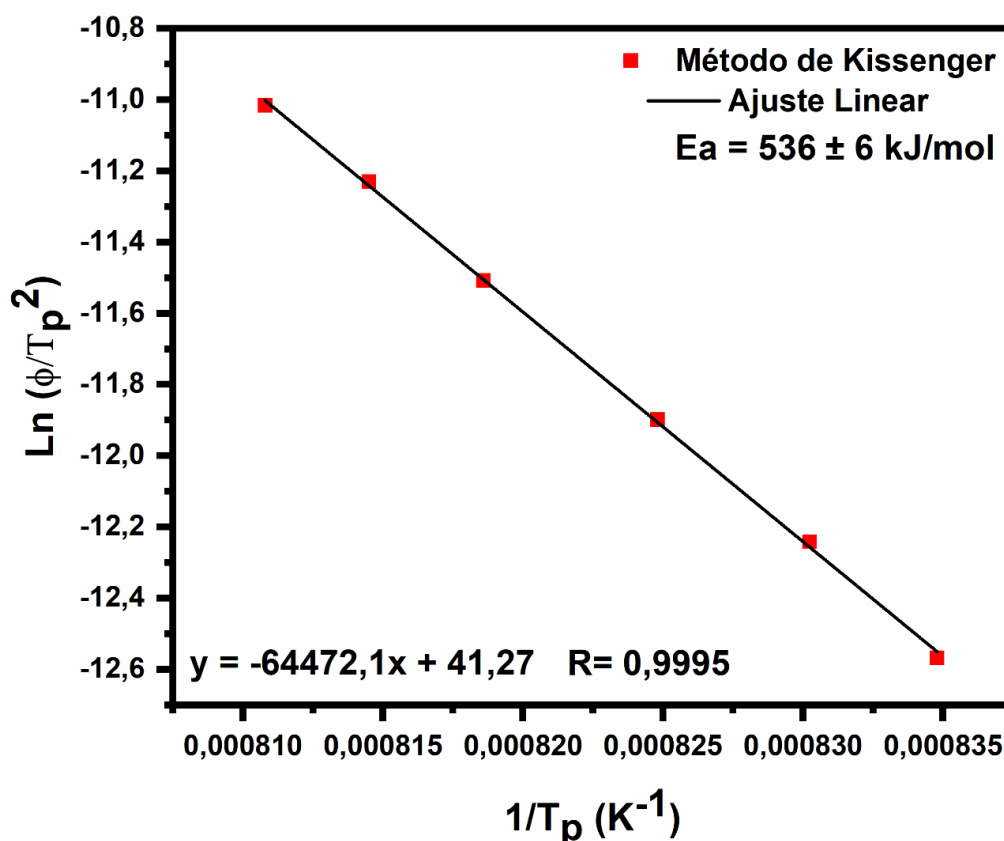
5.5.1 Energia de Ativação

A energia de ativação é um índice importante do processo de cristalização. De forma geral, a energia de ativação (E_a) é usada para indicar a energia necessária para a cristalização. Portanto, a E_a indica a dificuldade ou facilidade do processo de cristalização do vidro produzido.

5.5.2 Método de Kissinger

O método de Kissinger baseia-se nas taxas de aquecimento e nas temperaturas dos picos de cristalização do vidro (Tabela 15). A Figura 39 apresenta o ajuste linear e a equação da reta, a partir das quais a energia de ativação é determinada utilizando o coeficiente angular. O valor obtido para a energia de ativação (Equação 1) foi de $536 \pm 6 \text{ kJ/mol}^{-1}$, energia mínima necessária para que a reação ocorra.

Figura 39 - Representação gráfica da função linear $\ln(\phi/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para o vidro.



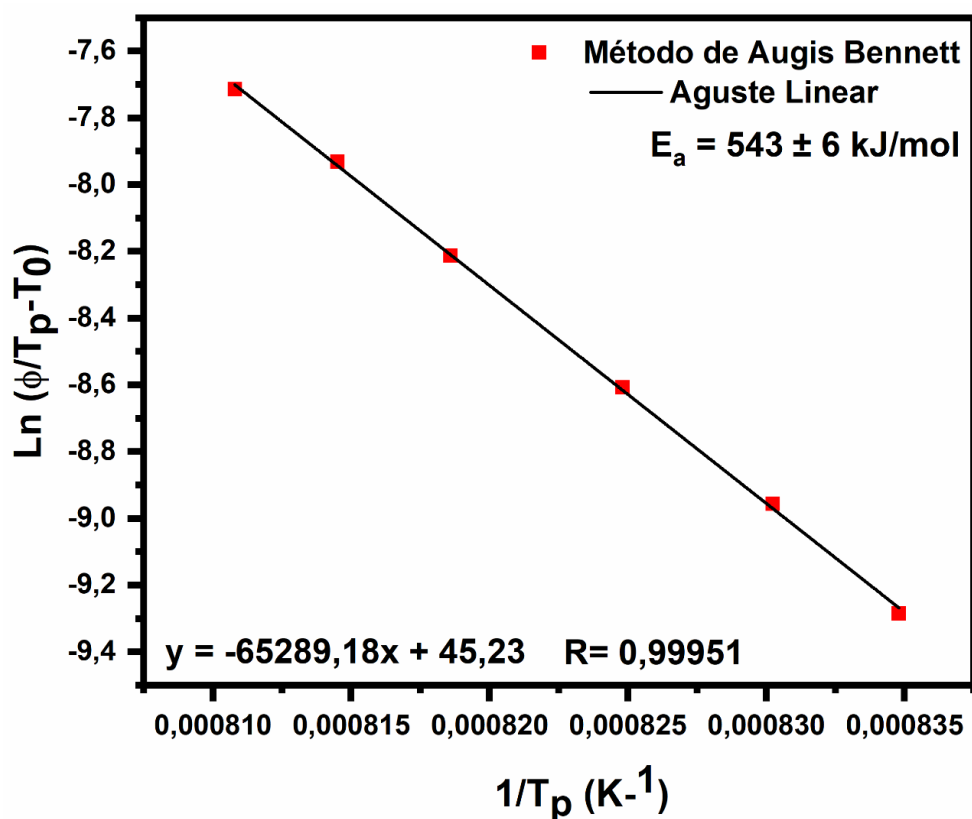
Fonte: Elaborado pelo autor

5.5.3 Método de Augis-Bennett

A Tabela 16 mostra os valores dos picos de cristalização (T_c) obtidos pelos dados DTA em diferentes taxas de aquecimento. Por meio desses números, o estudo da cinética de cristalização pelo método de Augis e Bennett (Equação 2) foi efetuado.

Utilizando o método de Augis e Bennett, dois parâmetros foram calculados, sendo eles a E_a e n que é a ordem da reação (índice de Avrami). A Figura 40 exibe o ajuste linear, a equação da reta e seu respectivo coeficiente angular. Observa-se que a E_a do vidro apresentou um valor de $543 \pm 6 \text{ kJ/mol}$.

Figura 40 - Representação gráfica da função linear $\ln(\phi/T_p-300)$ vs. $1/T_p$ para o vidro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O parâmetro n foi determinado utilizando a equação 4 para cada taxa de aquecimento e o valor médio obtido foi de 1,86, aproximadamente 2.

Tabela 16 - Índice de Avrami (n) em função da taxa de aquecimento.

Vidro	5°C/min	7°C/min	10°C/min	15°C/min	20°C/min	25°C/min	Média
n	2,00	1,71	1,87	1,90	1,69	2,00	1,86 $\pm 0,12$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Não foram observadas grandes variações do índice de Avrami em função da taxa de aquecimento, indicando uma ordem de reação que permanece constante, próximo de 2.

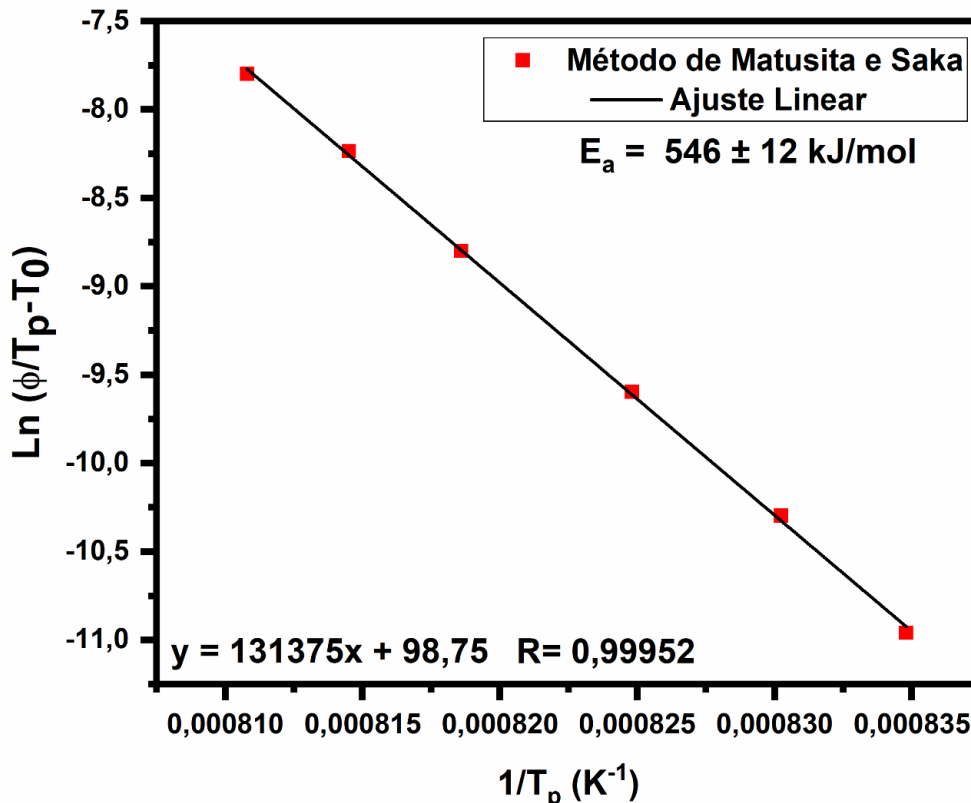
5.5.4 Método de Matusita-Sakka

O parâmetro numérico m determinado através da equação de Matusita-Sakka (equação 5) está associado à dimensionalidade, ou morfologia, do crescimento dos cristais. Nota-se na Figura 41 a equação da reta obtida por meio da regressão linear de $\ln(\phi/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para cada, na qual, o coeficiente angular é utilizado na determinação de m .

Os resultados a serem apresentados foram calculados utilizando a E_a obtida pelo método de Kissinger (Equação 1), e o valor de n foi utilizado do método de Augis e Bennet. O parâmetro m calculado apresentou o valor igual a 2 e energia de ativação 546 kJ/mol.

Wang et al (2024) ^[111] produziram um vidro do tipo silicato e, utilizando o método de Matusita e Sakka apresentou $m = 2$, conseguiram a cristalização do material, resultando em uma fase cristalina única de Wollastonita.

Figura 41 - Representação gráfica da função linear $\ln(\phi_n/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para o Vidro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

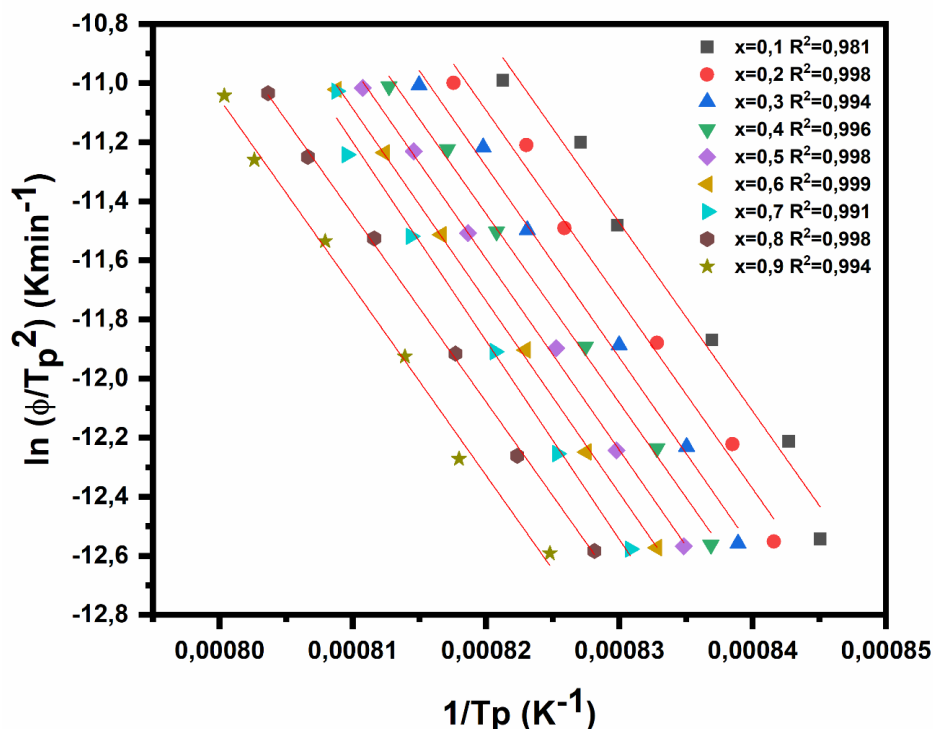
De acordo com DONALD (2004) ^[84] os valores de n e m apresentados na Tabela 6 na qual foi obtido a combinação de $n = m = 2$. Isso indica um

crescimento de cristais bidimensionais controlado por interface, além disso, a morfologia predominante é placas – crescimento lamelar - de acordo com as imagens de MEV apresentadas na (Figura 35 e 36).

5.6 Cálculo da Energia de ativação do Vidro pelo método Kasumata Matusita

Para estudar a cinética de cristalização do vidro em um processo de cristalização não isotérmico, a relação entre a fração de volume de cristalização e a temperatura foi mostrada na Figura 42 pelo método de Kasumata Matusita. Nesse método, a energia de ativação foi determinada para cada fração de cristalização (0,1 a 0,9) do vidro produzido, que difere dos outros métodos apresentados anteriormente. A Figura 43 apresenta a energia de ativação local para cada fração de cristalização.

Figura 42 - Cálculo da energia de ativação local por método de Kazumata Matusita.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de energia de ativação local para cada fração de cristalização estão listados na Tabela 17.

Tabela 17 - Energia de ativação local x fração de cristalização.

Fração de Cristalização (%)	Energia de Ativação (Ea) (kJ/mol)
0.1	523.5
0.2	525.1
0.3	530.6
0.4	524.8
0.5	530.9
0.6	533.5
0.7	551.7
0.8	521.4
0.9	523.0
Média	529.4 ± 8,8

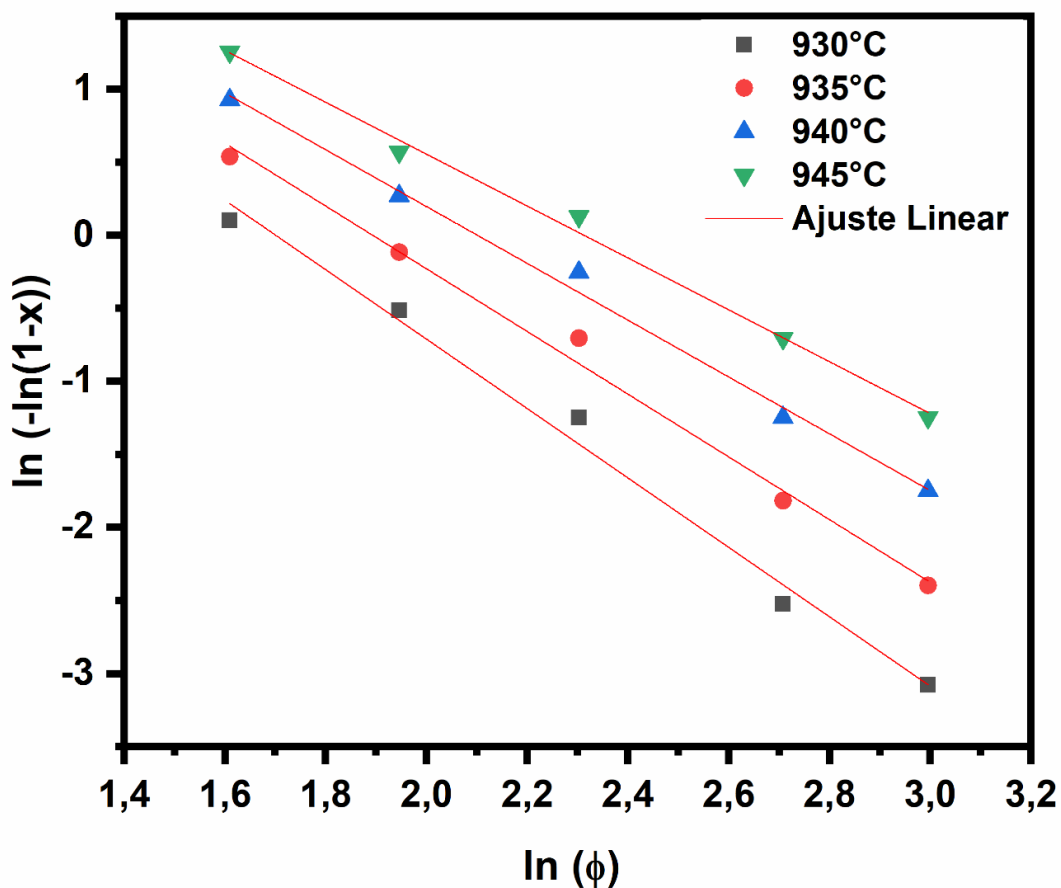
Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os valores listados na Tabela 17, não foram observadas grandes variações nos valores de energia de ativação local, na qual os valores ficaram dentro da faixa entre 523 a 552 kJ/mol⁻¹, tendo uma variação de aproximadamente 5,25%. Os resultados indicam que não há variação da energia de ativação local em função da fração de cristalização, ou seja, a energia de ativação é constante para todas as frações.

5.6.1 Mecanismo de cristalização – Kazumasa Matusita

Após determinar a energia de ativação local em função da fração de cristalização, foi possível determinar os parâmetros n e m, permitindo conhecer o mecanismo de cristalização do vidro.

Figura 43 - Determinação do parâmetro n em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Essas temperaturas foram escolhidas de modo que fosse possível a fração de cristalização em todas as taxas de aquecimento. Os valores e a média de n para cada temperatura estão apresentados na Tabela 18.

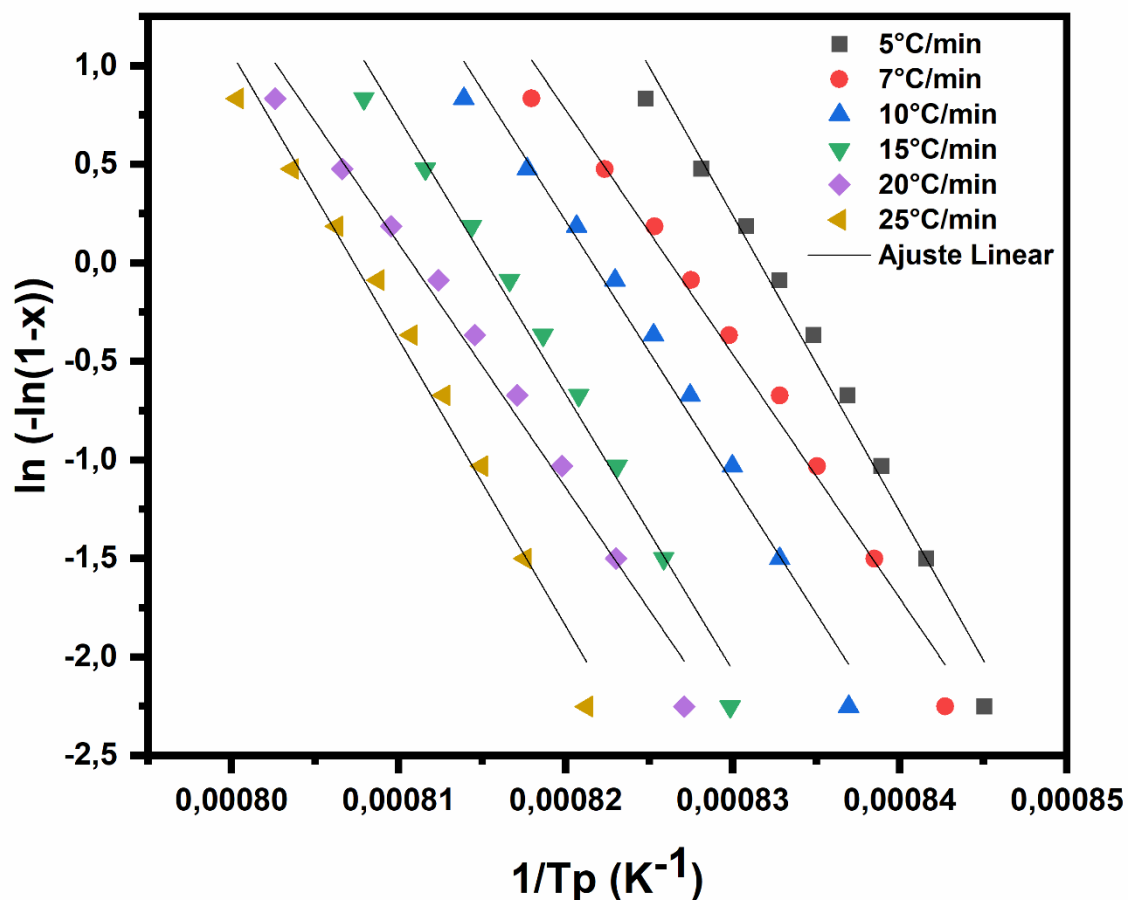
Tabela 18 - valores do parâmetro n por Kazumasa Matusita.

Temperatura (°C)	930	935	940	945	Média
n	2,37	2,15	1,94	1,77	2,06

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Tabela 18, a média do valor de n é aproximadamente 2, na qual foi determinado através do coeficiente angular das retas. E por fim, determinou se o parâmetro m em função da taxa de aquecimento, apresentados na Figura 44.

Figura 44 - Determinação do parâmetro m.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 19 mostra os valores de m em função da taxa de aquecimento. De acordo com os valores do parâmetro m, não houve grandes variações sendo todos próximos a 2.

Tabela 19 - valores do parâmetro m por Kazumasa Matusita.

Vidro	5°C/min	7°C/min	10°C/min	15°C/min	20°C/min	25°C/min	Média
m	2,25	1,85	1,98	2,09	1,85	2,17	2,03

Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, podemos concluir que $n = m = 2$. Segundo Donald ^[84] a cristalização do vidro ocorre a partir de um número fixo de núcleos e o crescimento é controlado pela interface gerando cristais bidimensionais. Os resultados obtidos são iguais aos métodos de Augis Benis e Matusita Saka.

De acordo com Mazzucato e Gualtieri ^[112] que também produziram materiais vitrificados com uma única fase, wollastonita, favorecendo um crescimento controlado por interface que gerou cristais bidimensionais (formação de placas e $n = 2$). A energia de ativação pelo Método de Matusita também foi calculada, resultando em um valor de E_a : 520kJ/mol.

A Tabela 20 apresenta os valores de energia de ativação obtidos pelos métodos Kissinger, Augis Bennett, Matusita - Sakka e Kasumasa - Matusita e os valores n e m para alguns métodos.

Tabela 20 - Valores de energia de ativação (E_a), n e m para o vidro produzido.

Métodos	Parâmetros	Vidro
Kissinger	E_a	536 kJ/mol \pm 6
Augis - Bennett	E_a	543 kJ/mol \pm 6
	n	2 \pm 0,12
Matusita - Sakka	E_a	546 kJ/mol \pm 12
	m	2
Kazumasa - Matusita	E_a (média)	529 kJ/mol \pm 8,8
	n	2,06 \pm 0,23
	m	2,03 \pm 15

Fonte: O Autor.

6 CONCLUSÃO

No presente estudo, os experimentos demonstraram a possibilidade de obter um material vitrocerâmico a partir da reutilização de dois resíduos, a areia descartada de fundição e lodo de tratamento de água. Através do diagrama de fase $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ e com uma mistura em peso de 49,41% SiO_2 (ADF-R e Lodo ETA), 4,34% Al_2O_3 de Lodo ETA e 46,37% CaO (após a fusão a 1465°C) é possível produzir um vidro e posteriormente um material vitrocerâmico com fase Wollastonita - CaSiO_3 confirmado pelos resultados de difração de raios X.

Além disso, as bandas obtidas por espectroscopia de micro-Raman correspondem aos modos de flexão e alongamento do Ca-O e o modo de alongamento do Si-O. Esses modos vibracionais são mais aparentes para as pastilhas do material vitrocerâmico tratadas termicamente a 1000 e 1060°C .

A cinética de cristalização (não isotérmica) foi estudada utilizando quatro métodos distintos, com uma energia média de ativação de $538,5$ kJ/mol. Os valores de n e m (iguais a 2) para o vidro indicaram um crescimento controlado por interface, com morfologia predominantemente em placas.

O aumento da temperatura ($820\text{--}1060^\circ\text{C}$) reduziu a absorção de água (AA) e a porosidade aparente (PA), enquanto houve aumento na massa específica aparente (MEAq). O material vitrocerâmico tratado termicamente a 1060°C foi o que apresentou maior densidade e menor porosidade.

Os dados obtidos por microdureza Vickers ($5,7\text{--}7$ GPa) revelam que os materiais vitrocerâmicos desenvolvidos possuem valores semelhantes aos de outros materiais vitrocerâmicos, encontrados na literatura, formados por SiO_2 , utilizados na construção civil como revestimento de pisos e paredes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SIDDIQUE, Rafat; SINGH, Gurpreet. Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 55, n. 11, p. 885-892, 2011.
2. ARULRAJAH, A., YAGHOUBI, E., IMTEAZ, M., & HORPIBULSUK, S. Recycled waste foundry sand as a sustainable subgrade fill and pipe-bedding construction material: Engineering and environmental evaluation. *Sustainable cities and society*, 28, 343-349, 2017.
3. SANTOS, L. F. dos; MAGALHÃES, R. S.; BARRETO, S. S.; SANTOS, G. T. A.; DE PAIVA, F. F. G.; DE SOUZA, A. E.; TEIXEIRA, S. R. Characterization and reuse of spent foundry sand in the production of concrete for interlocking pavement. *Journal of Building Engineering*, s. l., v. 36, p. 102098, 2021. Disponível em: <Acesso at: 14 jan. 2025>.
4. ASHISH, D. K.; VERMA, S. K. Robustness of self-compacting concrete containing waste foundry sand and metakaolin: A sustainable approach. *Journal of Hazardous Materials*, s. l., v. 401, p. 123329, 2021. Disponível em: <Acesso at: 14 jan. 2025>.
- 5 - ABIFA (Associação Brasileira de Fundição). *Dados sobre geração de areia descartada na indústria de fundição 2020*. Disponível em: <https://abifa.org.br/>. Acesso em: 5 mar. 2025
6. SHARMA, H., & KHAN, R. A. (2023). Predicting the mechanical properties of spent foundry sand concrete (SFSC) using artificial neural network (ANN). *Materials Today: Proceedings*, 93, 287-295.
7. SIROMA, R. S. Estudo da utilização de areia descartada de fundição (ADF) na formulação e no desempenho mecânico de misturas de concreto asfáltico. Joinville.
8. MESSA, G. N.; FIORE, F. A.; DE JESUS, A. M. D. Beneficial use of sludge from water treatment plants as a multiple resource: Potential and limitations. *Resources, Conservation & Recycling Advances*, s. l., p. 200247, 2025. Disponível em: <Acesso at: 14 jan. 2025>.
9. SALMAN, S., BHATTACHARJEE, P., RAHMAN, M., NUR, S. A., SINDHWANI, R., & ALI, S. M. Pathways to Advancing Sustainable Practices in Industrial Solid Waste Management: Unveiling Obstacles and Implications. *Next Research*, 100124, 2024.
10. ILANKOON, I. M. S. K., GHORBANI, Y., CHONG, M. N., HERATH, G., MOYO, T., & PETERSEN, J. E-waste in the international context—A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery. *Waste management*, 82, 258-275, 2018.

11. SHANTA, M. H.; CHOUDHURY, I. A.; SALMAN, S. Municipal solid waste management: Identification and analysis of technology selection criteria using Fuzzy Delphi and Fuzzy DEMATEL technique. *Heliyon*, s. l., v. 10, n. 1, 2024.
12. Santos, L. F. dos, Magalhães, R. S., Barreto, S. S., Santos, G. T. A., de Paiva, F. F. G., de Souza, A. E., Teixeira, S. R. (2021). Characterization and reuse of spent foundry sand in the production of concrete for interlocking pavement. *Journal of Building Engineering*, 36, 102098. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.102098>
13. IQBAL, M. F.; JAVED, M. F.; RAUF, M.; AZIM, I.; ASHRAF, M.; YANG, J.; LIU, Q. Sustainable utilization of foundry waste: Forecasting mechanical properties of foundry sand based concrete using multi-expression programming. *Science of The Total Environment*, s. l., v. 780, p. 146524, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146524>. Acesso em: 14 jan. 2025.
14. WOLLASTONITA (WOLLASTONITE). Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert. S. l.: s. n., 2017. Disponível em: <https://museuhe.com.br/mineral/wollastonita-wollastonite/>. Acesso em: 14 jan. 2025.
15. SIEGEL, M. Fundição. Associação Brasileira de Metais (ABM). 12. ed. São Paulo: Edilé, 1981.
16. BRADASCHIA, C. Fundição de ligas não ferrosas. 3. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais (ABM), 1971.
17. KONDIC, V. Princípios metalúrgicos de fundição. São Paulo: Polígono, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1973.
18. BALDAM, R. L.; VIEIRA, E. A. Fundição: processos e tecnologias correlatas. 2. ed. São Paulo: Érica, 2018.
19. SIEGEL, M. (Ed.). Curso de fundição. São Paulo: ABM, 1963. (Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT; Escola Politécnica da USP - EPUSP).
20. SIEGEL, M. Fundição. 15. ed. São Paulo: ABM, 1985.
21. WOBETO, E. I. Uma abordagem heurística para o problema de planejamento da produção em fundição – estudo de caso. 2008. 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – UFSM, Santa Maria, 2008.
22. MARIOTTO, C. L. Curso de areias de moldagem. 15. ed. São Paulo: ABM, 1986. 2 v.
23. MARIOTTO, C. L.; ALBERTIN, E.; FUOCO, R. Sistemas de enchimento e alimentação de peças fundidas. 1. ed. São Paulo: ABM, 1987.

24. GARCÍA, G.; CABRERA, R.; ROLÓN, J.; PICHARDO, R.; THOMAS, C. Systematic review on the use of waste foundry sand as a partial replacement of natural sand in concrete. *Construction and Building Materials*, s. l., v. 430, p. 136460, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136460>. Acesso em: 14 jan. 2025.
25. DEDINI INDÚSTRIA DE BASE. Relatório de sustentabilidade 2007. São Paulo: Dedini, 2007.
26. ALVEZ, B. S. Q. Estudo da viabilidade ambiental das areias descartadas de fundição. 2012. 183 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
27. KONDIC, V. Princípios metalúrgicos de fundição. São Paulo: Polígono, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1973.
28. MARIOTTO, C. L. Areias de moldagem aglomeradas com argila. São Paulo: Instituto de Pesquisa Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1978.
29. GUPTA, N.; SIDDIQUE, R.; BELARBI, R. Sustainable and Greener Self-Compacting Concrete incorporating Industrial By-Products: A Review. *Journal of Cleaner Production*, s. l., v. 284, p. 124803, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124803>. Acesso em: 14 jan. 2025.
30. MACRO AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERISATION OF WASTE FOUNDRY SAND REUSED AS AGGREGATE. *Road Materials and Pavement Design*, s. l., 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1625807>. Acesso em: 14 jan. 2025.
31. PAUL, P.; BELHAJ, E.; DILIBERTO, C.; APEDO, K. L.; FEUGEAS, F. Comprehensive characterization of spent chemical foundry sand for use in concrete. *Sustainability*, v. 13, p. 1-19, 2021. DOI: 10.3390/su132212881.
32. ETXEBERRIA, M.; PACHECO, C.; MENESES, J. M.; BERRIDI, I. Properties of concrete using metallurgical industrial by-products as aggregates. *Construction and Building Materials*, v. 24, p. 1594-1600, 2010. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.02.034.
33. PAIVA, F. F. G. de; SANTOS, L. F. dos; TAMASHIRO, J. R.; SILVA, L. H. P.; TEIXEIRA, S. R.; GALVÍN, A. P.; LÓPEZ-UCEDA, A.; KINOSHITA, A. Effect of phenolic resin content in waste foundry sand on mechanical properties of cement mortars and leaching of phenols behaviour. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 31, 2023. Article 100955. DOI: 10.1016/j.scp.2022.100955.
34. ALONSO-SANTURDE, R.; COZ, A.; VIGURI, J. R.; ANDRÉS, A. Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: green and core sand in clay bricks. *Construction and Building Materials*, v. 27, p. 97-106, 2012. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.022.

35. ARULRAJAH, A.; YAGHOUBI, E.; IMTEAZ, M.; HORPIBULSUK, S. Recycled waste foundry sand as a sustainable subgrade fill and pipe-bedding construction material: engineering and environmental evaluation. *Sustainable Cities and Society*, v. 28, p. 343-349, 2017. DOI: 10.1016/j.scs.2016.10.009.
36. BASAR, H. M.; DEVECI AKSOY, N. The effect of waste foundry sand (WFS) as partial replacement of sand on the mechanical, leaching and micro-structural characteristics of ready-mixed concrete. *Construction and Building Materials*, v. 35, p. 508-515, 2012. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.078.
37. PARK, C. L.; KIM, B. G.; YU, Y. The regeneration of waste foundry sand and residue stabilization using coal refuse. *Journal of Hazardous Materials*, v. 203–204, p. 176-182, 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.100.
38. UTILIZATION OF DEWATERED ALUM SLUDGE FROM WATER TREATMENT PLANTS AS A SUSTAINABLE GREEN ROOF SUBSTRATE. *Process Safety and Environmental Protection*, s. l., v. 194, p. 1325–1333, 2024. DOI: 10.1016/j.psep.2023.10.022.
39. GAMA DE ALMEIDA, M. B.; DANTAS DE JESUS, A. M.; PEREIRA, A. S.; FIORE, F. A. Evaluating centrifuged water treatment plant sludge as an adsorbent for nutrients, microorganisms, and heavy metals removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, s. l., v. 468, p. 142975, 2024. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.142975.
40. CONSELHO REGIONAL DE ENGENHARIA E AGRONOMIA DO AMAZONAS. Reaproveitando o lodo de estações de tratamento de água: alternativas sustentáveis. Disponível em: https://crea-am.org.br/creaam_site/reaproveitando-o-lodo-de-estacoes-de-tratamento-de-agua-alternativas-sustentaveis/. Acesso em: 26 jan. 2025.
41. TEIXEIRA, S. R.; DE SOUZA, S. A.; DE SOUZA, N. R.; ALÉSSIO, P.; SANTOS, G. T. A. Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. *Cerâmica*, s. l., v. 52, p. 215–220, 2024. DOI: 10.1590/0370-4467202179006.
42. TAMMANN, G. *Aggregatzustände - Die Zustandsänderungen der Materie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur*. Leipzig: Leopold Voss, 1922.
43. SIMON, F. Zum Prinzip von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes. *Zeitschrift für Physik*, v. 41, p. 806–809, 1927. DOI: 10.1007/BF01352906.
44. GUTZOW, I. S.; SCHMELZER, J. W. P. *The Vitreous State Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*. 2. ed. 2015.
45. ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, p. 490–495, 2017. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.010.

46. LANCELOTTI, R. F.; PEREIRA, L.; HESS, K.-U.; DINGWELL, D. B.; ZANOTTO, E. D. Flash-DSC provides valuable insights into glass relaxation and crystallization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, s. l., v. 646, p. 123242, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123242>. Acesso em: 14 jan. 2025.
47. RODRIGUES, L. R.; ACOSTA, M. H. R.; ZANOTTO, E. D. Flash-DSC provides valuable insights into glass relaxation and crystallization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, s. l., v. 646, p. 123242, 2024. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.123242.
48. LANCELOTTI, R. F.; PEREIRA, L.; HESS, K. U.; DINGWELL, D. B.; ZANOTTO, E. D. Recent crucial discoveries and perspectives on crystal nucleation in supercooled liquids and oxide glasses. *Progress in Materials Science*, s. l., v. 139, p. 101185, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101185>. Acesso em: 14 jan. 2025.
49. SILVA, A. C. Da. *O Processamento Cerâmico Sem Mistério*. 1. ed. s. l.: s. n., 2019. Disponível em: <https://www.disal.com.br/produto/5765791-O-Processamento-Ceramico-SemMisterio>. Acesso em: 14 jan. 2025.
50. Granados, L., Morena, R., Takamure, N., Suga, T., Huang, S., McKenzie, D. R., & Ho-Baillie, A. Silicate glass-to-glass hermetic bonding for encapsulation of next-generation optoelectronics: A review. *Materials Today*, 47, 131-155. 2021.
51. CASSAR, D. R. Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de dióxido de silício e diborato de lítio. S. l.: s. n., 2014.
52. SANTOS, Rodrigo; BASTOS, João P.; SANTOS, Luís F.; ALMEIDA, Rui. *Vidros Cerâmicos Nanocristalinos Transparentes*. Lisboa: Universidade de Lisboa, 2008.
53. CANTALINI, C.; PELINO, M. Characterization of Crystal Phases, Morphology and Crystallization Processes in Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramic. *Journal of Materials Science*, Norwell, v. 27, n. 2, p. 448–452, jan. 1992. DOI: 10.1007/BF01123212.
54. EROL, M.; ERDEM, E.; OZDUMAN, C. Crystallization Behaviour of Glasses Produced from Fly Ash. *Journal of the European Ceramic Society*, Barking, v. 21, n. 16, p. 2835–2841, 2001. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00046-3.
55. PERRET, D.; LOUIS, G.; BILLOT, F.; MARCHAND, P. Thermodynamic Stability of Waste Glasses Compared to Leaching Behavior. *Applied Geochemistry*, Oxford, v. 18, n. 8, p. 1165–1184, aug. 2003. DOI: 10.1016/S0883-2927(03)00017-9.
56. ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, p. 3841–3851, 1932. DOI: 10.1021/ja01347a005.

57. AKERMAN, M. *Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro*. CETEV - Centro Técnico de Elaboração do Vidro, Saint-Gobain – Vidros Brasil, 2000.
58. PAUL, A. *Chemistry of Glasses*. New York: Chapman and Hall, 1982.
59. ALVES, O. L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I. O. A arte de fazer vidros. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Edição especial – Maio 2001. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4121470/mod_folder/content/0/vidros-osvaldo%20alves.pdf. Acesso em: 14 jan. 2025.
60. XU, D.; PAN, C. Glass formation, structure, relaxation, and property of metal-organic framework (MOF) glasses: A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, s. l., 2024. DOI: 10.1016/j.pnsc.2024.06.003.
61. CARTER, C. B.; NORTON, M. G. *Ceramic Materials*. S. l.: s. n., s. d... Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4614-3523-5>. Acesso em: 14 jan. 2025.
62. JIUSTI, J. Estabilidade e habilidade de formação de vidros óxidos. S. l.: s. n., 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/12347>. Acesso em: 14 jan. 2025.
63. ALVES, L. M. *MATERIAIS CERÂMICOS – parte I e II, Uma Abordagem Moderna*. Apostila organizada como resultado de notas de aulas da disciplina MATERIAIS CERÂMICOS do curso de Engenharia de Materiais do Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologias, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Curitiba, 2013.
64. SHENDY, H.; KHATER, G. A.; SHAHIEN, M. G.; RAGAB, A. H.; HASSAN, A. A.; ZAYED, M. S.; ZAYED, M. H. Influence of crystallization on the mechanical, thermal, and magnetic properties of lithium iron phosphate glass ceramics. *Ceramics International*, v. 41, n. 8, p. 9470–9476, 2015. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.04.102.
65. MURTAZA, F.; ZUBAIR, S.; NARWAL, A. K.; HASSAN, A.; MEHMood, S. Effect of crystallization on the electrical properties of lead-free glass-ceramic dielectrics. *Materials Chemistry and Physics*, v. 262, p. 124216, 2021. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.124216.
66. RALSTON, J.; GRAY, R.; CHURCH, A. *Principles of Ceramic Processing*. 2. ed. s. l.: John Wiley and Sons, 2017.
67. MURRAY, R. W.; TOWER, P. L. *Ceramic Materials Processing. Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 1995. DOI: 10.1007/978-1-4615-1167-2.
68. MONTAZERIAN, M.; BAINO, F.; FIUME, E.; MIGNECO, C.; ALAGHMANDFARD, A.; SEDIGHI, O.; DECEANNE, A. V.; WILKINSON, C. J.; MAURO, J. C. Glass-ceramics in dentistry: Fundamentals, technologies,

experimental techniques, applications, and open issues. *Progress in Materials Science*, s. l., v. 132, p. 101023, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101023>. Acesso em: 14 jan. 2025.

69. ZHANG, Y.; MIR, A. H. A review of brannerite structured materials for nuclear waste management. *Journal of Nuclear Materials*, s. l., v. 583, p. 154512, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154512>. Acesso em: 14 jan. 2025.

70. UPDATED DEFINITION OF GLASS-CERAMICS. *Journal of Non-Crystalline Solids*, s. l., v. 501, p. 3–10, 2023. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.03.004.

71. BEALL, G. H.; PINCKNEY, L. R. Nanophase Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Malden, v. 82, n. 1, p. 5-16, jan. 1999. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01822.x.

72. PERRET, D.; LOUIS, G.; BILLOT, F.; MARCHAND, P. Thermodynamic Stability of Waste Glasses Compared to Leaching Behavior. *Applied Geochemistry*, Oxford, v. 18, n. 8, p. 1165-1184, ago. 2003. DOI: 10.1016/S0883-2927(03)00017-9.

73. TULYAGANOV, D. U.; DIMITRIADIS, K.; AGATHOPOULOS, S.; BAINO, F.; FERNANDES, H. R. Wollastonite-containing glass-ceramics from the CaO–Al₂O₃–SiO₂ and CaO–MgO–SiO₂ ternary systems. *Open Ceramics*, s. l., v. 17, p. 100507, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.openceram.2024.100507>. Acesso em: 14 jan. 2025.

74. OSBORN, E. F.; MUAN, A. *Phase Equilibria Diagrams of Oxide Systems*. Columbus: American Ceramic Society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, 1960.

75. LORENZO, C. D. G.; WATANABE, S. ReP USP. [S. l.: s. n.], [s. d.]. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/002988065>. Acesso em: 14 jan. 2025.

76. INDUCED CRYSTALLIZATION, POROSITY AND PROPERTIES OF SINTERED DIOPSIDE AND WOLLASTONITE GLASS-CERAMICS. *Journal of the European Ceramic Society*, [s. l.], v. 28, n. 3, p. 555–562, 2024. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.01.006.

77. KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, v. 29, p. 1702–1706, 1957. DOI: 10.1021/ac60130a007.

78. GUO, H. Crystallization Kinetics of Bi₂O₃-SiO₂ Binary System. In: *Advances in Glass Science and Technology*. InTech, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.74177.

79. MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis. *Physics and Chemistry of Glasses*, [s. l.], v. 20, p. 81–84, 1979.

80. GUO, H. Crystallization Kinetics of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Binary System. In: *Advances in Glass Science and Technology*. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/intechopen.74177>. Acesso em: 14 jan. 2025.
81. HENCH, L. L. Bioactive glasses: Implications for biocompatibility. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, [s. l.], v. 17, n. 11, p. 967–978, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>. Acesso em: 14 jan. 2025.
82. ZHANG, S.; MA, L.; LIU, S.; GUO, H. Influence of cooling rate on crystallization and phase composition of glass-ceramics in the CaO-MgO-SiO_2 system. *Ceramics International*, [s. l.], v. 50, p. 11634–11641, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.001>. Acesso em: 14 jan. 2025.
83. LIU, X.; WANG, Y.; ZHOU, J. Development of high-performance glass-ceramics for industrial waste recycling. *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 365, p. 132045, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.132045>. Acesso em: 14 jan. 2025.
84. Donald, I. W. Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC. *Journal of Non-Crystalline Solids* 345–346, 120–126 (2004).
85. RAJ, R.; MAJUMDAR, R.; VERMA, A. Exploring the applications of nano-engineered glass-ceramics. *Progress in Materials Science*, [s. l.], v. 134, p. 101302, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101302>. Acesso em: 14 jan. 2025.
86. AGATHOPOULOS, S.; TULYAGANOV, D. U.; FERNANDES, H. R. Effects of sintering temperature on the properties of glass-ceramics derived from fly ash. *Ceramics International*, [s. l.], v. 49, p. 11256–11264, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.045>. Acesso em: 14 jan. 2025.
87. WANG, L.; LIU, H.; CHEN, X. Mechanisms of crystallization in SiO_2 -based glasses and their implications for materials design. *Journal of Non-Crystalline Solids*, [s. l.], v. 547, p. 120314, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.120314>. Acesso em: 14 jan. 2025.
88. T.OZAWA; *J Thermal Anal* 2 1970 301 1kinetics of non isothermal crystallization process and activation energy for Crystal growth in amorphous materials
89. ALVES, F.; MOURA, J.; FERREIRA, C. Glass-ceramics in modern architecture: A review of aesthetic and structural applications. *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 503, p. 135701, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.135701>. Acesso em: 14 jan. 2025.
90. HAN, W., RAN, M., CHEN, C., REN, G., & CHEN, W. Non-isothermal crystallization kinetics of calcium pyroniobate ($\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) in $\text{SiO}_2\text{-CaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3$ glass. *Thermochimica Acta*, 734, 179702. 2024

91. ABNT NBR 7181:2016: Solo – Análise granulométrica. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 2016.
92. CHENGYU, W.; YING, T. Calculation of the melting temperatures of silicate glasses, *Glass Technology* 24 (5), p. 278-282, 1983.
93. MAGALHÃES, R. S.; SANTOS, L. F.; SANTOS, G. T. A.; PEREIRA, L. A. S.; FERNANDES, J. D.; ALBAS, A. E. S.; TEIXEIRA, S. R. Reuse of Spent Foundry Sand in Development of Glass-Ceramic Material with Wollastonite Phase. *Materials Research, São Carlos*, v. 26, supl. 1, e20220533, 2023.
94. Da Silva, O. H., Umada, M. K., Polastri, P., Neto, G. D. A., De Angelis, B. L. D., & Miotto, J. L. Etapas do gerenciamento de resíduos da construção civil. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 19, p. 39-48, 2015
95. DUNGAN, R. S.; REEVES, J. B., 3rd. Pyrolysis of foundry sand resins: A determination of organic products by mass spectrometry. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, [s. l.], v. 40, n. 8, p. 1557–1567, 2005. DOI: 10.1080/10934520500350646.
96. WASTE FOUNDRY SAND IN CONCRETE: A REVIEW. *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 156, p. 661–674, 2023. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.09.024.
97. DE PAIVA, F. F. G.; DOS SANTOS, L. F.; TAMASHIRO, J. R.; PEREIRA SILVA, L. H.; TEIXEIRA, S. R.; GALVÍN, A. P.; LÓPEZ-UCEDA, A.; KINOSHITA, A. Effect of phenolic resin content in waste foundry sand on mechanical properties of cement mortars and leaching of phenols behavior. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, [s. l.], v. 31, p. 100955, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.100955>. Acesso em: 14 jan. 2025.
98. RODRIGUES, V. S.; ANDRADE, L. M.; TENÓRIO, 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*, [s. l.], v. 16, p. 100575, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100575>. Acesso em: 14 jan. 2025.
99. SANTOS, L. F. dos; MAGALHÃES, R. S.; BARRETO, S. S.; SANTOS, G. T. A.; DE PAIVA, F. F. G.; DE SOUZA, A. E.; TEIXEIRA, S. R. Characterization and reuse of spent foundry sand in the production of concrete for interlocking pavement. *Journal of Building Engineering*, [s. l.], v. 36, p. 102098, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102098>. Acesso em: 14 jan. 2025.
100. BOTERO, W. G.; SANTOS, A. dos; DE OLIVEIRA, L. C.; ROCHA, J. C. Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água:

perspectivas de aplicação agrícola. *Química Nova*, [s. l.], v. 32, p. 2018–2022, 2023. DOI: 10.21577/0100-4042.20230051.

101. MORELLO, R.; DI CAPUA, F.; CESARO, A.; ESPOSITO, G.; PIROZZI, F.; FRATINO, U.; SPASIANO, D. Solutions for solid minimization in the sludge streamline of municipal wastewater treatment plants: Current state and recent developments. *Journal of Water Process Engineering*, [s. l.], v. 64, p. 105725, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105725>. Acesso em: 14 jan. 2025.

102. UTILIZATION OF WATER TREATMENT PLANT SLUDGE IN STRUCTURAL CERAMICS. *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 96, p. 282–289, 2023. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.10.012.

103. TEIXEIRA, S. R.; DE SOUZA, S. A.; DE SOUZA, N. R.; ALÉSSIO, P.; SANTOS, G. T. A. Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. *Cerâmica*, [s. l.], v. 52, p. 215–220, 2023. DOI: 10.1590/0366-6913202352191751.

104. CORREA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; FONTES, M. P. F.; TORRENT, J.; CURI, N. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, [s. l.], v. 32, p. 1017–1031, 2023. DOI: 10.1590/1980-2091202332230138.

105. SILICATE GLASS-TO-GLASS HERMETIC BONDING FOR ENCAPSULATION OF NEXT-GENERATION OPTOELECTRONICS: A REVIEW. *Materials Today*, [s. l.], v. 47, p. 131–155, 2023. DOI: 10.1016/j.mattod.2023.04.003.

106. NEW SINTERED WOLLASTONITE GLASS-CERAMIC FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS. *Ceramics International*, [s. l.], v. 44, n. 16, p. 20019–20027, 2023. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.04.042.

107. CASSAR, D. R., SERRA, A. H., PEITL, O., & ZANOTTO, E. D. (2020). Critical assessment of the alleged failure of the Classical Nucleation Theory at low temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 547, 120297.

108. RIBAS, R. G.; MONTANHEIRO, T. L. A.; MONTAGNA, L. S.; PRADO, R. F.; LEMES, A. P.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P. Water uptake in PHBV/wollastonite scaffolds: A kinetics study. *Journal of Composites Science*, v. 3, p. 74, 2019. DOI: 10.3390/jcs3010074.

109. WANG, Zhen; XU, Renze. Effects of particle size on the crystallization kinetics characterization in CaO–SiO₂-based glass, Part 2: In complex crystallization processes with two or more crystal phases. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 107, n. 12, p. 8142-8165

110. NASCIMENTO, A. Estudo da dinâmica de cristalização em vidros. 2023. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2023. Disponível em: <https://www.pfi.uem.br/wp->

content/uploads/2023/07/Tese_adriane_nascimento.pdf. Acesso em: 26 jan. 2025

111. WANG, Zhen; XU, Renze. Effects of particle size on the crystallization kinetics characterization in CaO–SiO₂-based glass, Part 2: In complex crystallization processes with two or more crystal phases. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 107, n. 12, p. 8142-8165

112. MAZZUCATO, E.; GUALTIERI, A. F. Wollastonite polytypes in the CaO-SiO₂ system. Part I. Crystallisation kinetics. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 27, p. 565-574, 2000.