

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais (POSMAT)

RENATA DA SILVA MAGALHÃES

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL
VITROCERÂMICO ATRAVÉS DE VITRIFICAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO
CONTROLADA DE AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO E CALCÁRIO**

Presidente Prudente – SP

2023

RENATA DA SILVA MAGALHÃES

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL
VITROCERÂMICO ATRAVÉS DE VITRIFICAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO
CONTROLADA DE AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO E CALCÁRIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como requisito para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira.

Presidente Prudente – SP

2023

Magalhães, Renata da Silva.

Desenvolvimento e Caracterização de Material Vitrocerâmico Através de Vitrificação e Cristalização Controlada de Areia Descartada de Fundição e Calcário/Renata da Silva Magalhães, 2023

170 f.: il.

Orientador: Silvio Rainho Teixeira

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista (Unesp). Faculdade de Ciências, Bauru, 2023

1. Vitrocerâmico. 2. ADF. 3. Vidros. 4. Cinética de Cristalização. 5. Resíduo de Fundição.

2. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

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

Aos 06 dias do mês de abril do ano de 2023, às 13:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de RENATA DA SILVA MAGALHÃES, intitulada **Desenvolvimento e caracterização de material vitrocerâmico através de vitrificação e cristalização controlada de areia descartada de fundição e calcário**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. SAMUEL MARCIO TOFFOLI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais / Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia - Unesp/Câmpus de Ilha Solteira, Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia - Unesp/ Câmpus de Ilha Solteira, Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente. Após a exposição pela doutoranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA



Documento assinado digitalmente
SILVIO RAINHO TEIXEIRA
0446275/04/0001 12/19/21-0008
Verifique em <https://validar.dig.br>

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por me conceder saúde física e proteção. Tenho certeza que sem ele eu não estaria mais nesse plano espiritual, pois persistir na busca do equilíbrio emocional é cansativo.

A minha mãe Ana Alice da Silva Magalhães pelo apoio mesmo não compreendendo nada do que eu faço e enfatizando que trabalho braçal é o verdadeiro trabalho. Certa vez ela me questionou “Quantos professores negros tem na sua universidade?”.

Agradeço a toda minha família, em especial, as minhas irmãs Rute, Raquel e Regiane que ficaram na torcida pela concretização desta etapa.

A minha namorada Rafaela da Silva Fonte por ser paciente, acreditar no meu potencial, me motivar e ser um exemplo de força e dedicação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, pela amizade, paciência e por ser um dos quais auxiliaram na construção do conhecimento o qual eu possuo atualmente.

Aos integrantes do Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS), em especial, a Profa. Dra. Agda Eunice de Souza Albas, pois sempre se mostrou disposta a me direcionar. Ao Prof. Dr. Wagner Dias Macedo Junior pela amizade e discussões enriquecedoras e ao Prof. Gleyson Tadeu de Almeida Santos por sempre me ouvir e me aconselhar.

A todos meus amigos, em especial Nathanael, Luis Fernando, Gleyson, Thariany, José Augusto, Luíz Augusto, Leila Maria, Wagner da Silveira, Felipe Chaves, Wagner Macedo, Gabriel e Bruno Potensa que contribuíram para o enriquecimento dos meus dias.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente me auxiliaram, sem as quais este trabalho não teria se concretizado.

Por fim, agradeço ao Programa de Pós-Graduação (POSMAT) por todo o auxílio durante esses anos e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida para o desenvolvimento desta pesquisa.

MAGALHÃES, R. S. **Desenvolvimento e Caracterização de Material Vitrocerâmico Através de Vitrificação e Cristalização Controlada de Areia Descartada de Fundição e Calcário**. 2023. 170f. Tese (Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2023.

RESUMO

As indústrias de fundição estão disseminadas por todas as regiões do planeta e geram milhões de toneladas de resíduos, que são descartados em aterros de resíduos industriais, ou em locais inadequados. Segundo a Associação Brasileira de Fundição (ABIFA), o Brasil ocupa o nono lugar no ranking mundial de produção de fundidos e descarta, anualmente, mais de 2,2 milhões de toneladas de areia de fundição usada. A areia descartada de fundição (ADF) tem como principal componente a sílica, e por isso apresenta um material alternativo para uso no desenvolvimento de vitrocerâmicos, retirando-a do meio ambiente. Neste trabalho, vitrocerâmicos são obtidos basicamente a partir da combinação de um resíduo, ADF, e um material comercial de baixo custo, calcário. Foram preparadas composições visando à obtenção dos vidros, que depois de cristalizados apresentassem a fase cristalina Wollastonita. Os vidros foram analisados utilizando diferentes técnicas (DRX, DSC e FRX), foram tratados termicamente para produção dos vitrocerâmicos, e então caracterizados por meio do DRX, Espectroscopia de micro-Raman, Microdureza, MEV e ensaios tecnológicos. Um estudo da cinética foi realizado visando compreender os mecanismos de cristalização, para isso três métodos foram aplicados, sendo estes Kissinger, Augis & Bennett e Matusita. Os resultados do DRX mostraram que a fase cristalina desejada, Wollastonita, foi obtida. Além disso, os dados de espectroscopia de micro-Raman exibem modos vibracionais pertencentes ao Ca-O e Si-O, com bandas características da β – Wollastonita. A microdureza dos vitrocerâmicos mostrou valores entre 6 e 8 GPa indicando uma aplicação como revestimento externo e interno.

Palavras chave: vitrocerâmicos, resíduos, areia de fundição, cinética, cristalização, reutilização.

MAGALHÃES, R. S. Development and Characterization of Glass-Ceramic Material Through Controlled Crystallization and Vitrification of Solid Spent Foundry Sand and Limestone. 2023. 170p. Thesis (PhD in Materials Science and Technology) – UNESP, Presidente Prudente, 2023.

ABSTRACT

The foundry industries are spread across all regions of the planet and generate millions of tons of waste, which are discarded in industrial waste landfills, or in inappropriate locations. According to the Brazilian Foundry Association (ABIFA), Brazil ranks ninth in the world ranking of castings production and annually discards more than 2.2 million tons of used foundry sand. The spent foundry sand (SFS) has silica as its main component, and for this reason it presents an alternative route for use in the development of glass-ceramics, removing it from the environment. In this work, glass-ceramics are obtained basically from the combination of a residue, SFS, and a low-cost commercial material, limestone. Compositions were prepared with a view to obtaining the glasses, which after crystallization had the crystalline phase Wollastonite. The glasses were analyzed using different techniques (XRD, DSC and XRF), heat treated to produce glass ceramics, and then characterized by XRD, micro-Raman spectroscopy, Microhardness, SEM and technological tests with the pilletes. A study of crystallization kinetics was carried out in order to understand the crystallization mechanisms, for that three methods were applied, namely Kissinger, Augis & Bennett and Matusita. The XRD results showed that the desired crystalline phase, Wollastonite, was obtained, in addition, the micro-Raman spectroscopy data exhibit vibrational modes belonging to Ca-O and Si-O, in addition to exhibiting characteristic bands of β - Wollastonite. The microhardness of the glass-ceramics showed values between 6 and 8 GPa, indicating a application as a coating.

Key words: glass-ceramics, waste, foundry sand, kinetics, crystallization, reuse.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 História da Fundição	18
3.2 O Cenário Mundial do Setor de Fundição	19
3.3 Processo de Fundição	21
3.3.1 Composição das Areias de Fundição	23
3.3.2 Areia Descartada de Fundição (ADF)	25
3.3.3 Destinação da ADF	26
3.4 Possibilidades de Reuso da ADF	28
3.5 Definição de Vidro	29
3.5.1 Diferenças entre Vidro e Sólido Amorfo	30
3.5.2 Transição Vítreas	32
3.5.3 Fusão do Vidro	33
3.5.4 Temperatura de Fusão, Transição Vítreas e Relaxação Estrutural	33
3.6 Influência do Resfriamento na Transição Vítreas	35
3.7 Tipos de Vidros	36
3.8 Teoria da Formação de Vidros a Base de óxidos	41
3.8.1 Critério de Goldschmidt (1926)	42
3.8.2 Regras de Zachariasen (1932)	43
3.8.3 Teoria de Stanworth (1950)	45

3.9 Cristalização	52
3.9.1 Nucleação	52
3.9.1.1 Nucleação Homogênea	53
3.9.1.1.1 Taxa de Nucleação Homogênea	59
3.9.1.2 Nucleação Heterogênea	60
3.9.1.2.1 Taxa de Nucleação Heterogênea	64
3.9.1.2.2 Agente de Nucleação	65
3.9.2 Crescimento de Cristais	69
3.9.2.1 Crescimento Normal ou Contínuo.....	69
3.9.2.2 Crescimento por Discordâncias em Espiral	72
3.9.2.3 Crescimento por Nucleação Superficial Secundária ou (2D)	74
3.10 Cinética de Cristalização	76
3.11 Material Vitrocerâmico	86
3.11.1 Definição de Vitrocerâmico	86
3.11.2 Estrutura Cristalina dos Silicatos	87
3.11.3 Tipos de Silicatos	89
3.11.3.1 Pirossilicatos	89
3.11.3.2 Metassilicatos.....	90
3.11.3.3 Aplicações de vitrocerâmicos com fases cristalinas de silicatos	91
3.11.3.4 Wollastonita	95
3.11.3.5 Aplicações da Wollastonita.....	98
4 MATERIAIS E MÉTODOS	101
4.1 Materiais Precursores	101
4.2 Métodos	102
4.2.1 Caracterização das Amostras	106

4.2.1.1 Fluorescência de Raios X – FRX	106
4.2.1.2 Análise Térmica	106
4.2.1.2.1 Análise Termogravimétrica (TG ou TGA)	107
4.2.1.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – CED ou DSC	108
4.2.1.3 Difratometria de Raios X – DRX	109
4.2.1.4 Espectroscopia de Micro-Raman	110
4.2.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	110
4.2.1.6 Microdureza Vickers	111
4.2.1.7 Métodos para Estudar a Cinética de Cristalização	112
4.2.1.8 Método de Arquimedes	112
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	115
5.1 Caracterização dos materiais precursores.....	115
5.1.2 Fluorescência de Raios X – FRX – ADFs.....	115
5.1.3 Difratometria de Raios X – DRX – ADFs.....	116
5.1.4 Análise Térmica – TG – ADFs	118
5.1.5 Fluorescência de Raios X – FRX – Calcário.	121
5.1.6 Difratometria de Raios X – DRX – Calcário	122
5.1.7 Análise Térmica – TG – Calcário	122
5.2 Caracterização dos Vidros (fritas).....	123
5.2.1 Fluorescência de Raios X – FRX – Vidros.....	124
5.2.2 Difratometria de Raios X – DRX – Vidros	125
5.2.3 Análise Térmica – DSC – Vidros	126
5.3 Caracterização dos Materiais Vitrocerâmicos	130
5.3.1 Difratometria de Raios X – DRX – Vitrocerâmicos	130
5.3.2 Espectroscopia de micro-Raman – Vitrocerâmicos	134

5.3.3 Microdureza Vickers – Vitrocerâmicos.....	138
5.3.4 Método de Arquimedes	139
5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	140
5.3.6 Cinética de Cristalização dos Vidros P, V e M.....	147
5.3.6.1 Método de Kissinger.....	150
5.3.6.2 Método de Augis e Bennett	152
5.3.6.3 Método de Matusita.....	155
6 CONCLUSÕES.....	158
7 REFERÊNCIAS.....	159

1 INTRODUÇÃO

Os países desenvolvidos ou em desenvolvimento, precisam se sustentar em pilares sociais, econômicos e industriais, ocasionando um elevado grau da industrialização, e consequentemente uma maior demanda por recursos naturais. Dentre os diversos setores industriais a fundição de metais ferrosos e não ferrosos é um dos segmentos, se não o maior, que utiliza areia natural em seu processo produtivo. De acordo com a revista Modern Casting (2019) o Brasil ocupa, em termos de produção mundial de fundidos (em 2018), o nono lugar (2,28 milhões de toneladas (MT)) perdendo a sétima posição, em consequência da crise econômica que o país sofreu nos últimos anos. No entanto, ele não foi o único país a perder posições no ranking mundial, por exemplo, a Rússia, de quinto lugar foi para sexto (4,2 MT), assim como a França que perdeu a nona posição e passou a ocupar a décima segunda (1,78 MT). A China, por vários anos consecutivos, é o principal produtor mundial, ocupando a primeira posição (49,4 MT). Apesar das constantes mudanças no ranking mundial, o setor de fundidos gera diferentes tipos de resíduos, dentre eles encontram-se areia de fundição usada, escória, cinza, coagulante, poeira (pó fino), entre outros.

Segundo Zhang et al. (2014) a China gera por volta de 30 milhões de toneladas de areia descartada de fundição (ADF) anualmente, seguida pela Índia, que atualmente ocupa o segundo lugar na produção mundial de fundidos, dispondo cerca de 11 milhões de toneladas por ano. No entanto, os dados fornecidos pelo setor de fundidos da Índia estão desatualizados, uma vez que, muitas indústrias operam de maneira irregular e desorganizada (BHARDWAJ e KUMAR, 2017). Os Estados Unidos por sua vez descarta entre 6 à 10 milhões de toneladas de resíduos anualmente, reciclando ou reutilizando apenas 15% destes (TORRES et al., 2017).

O Brasil apresenta uma estimativa, onde uma tonelada de material fundido produzido gera uma tonelada de ADF (ABIFA, 2009; KLINSKY, 2008). Em contrapartida, a pesquisa

de Dyer et al. (2018) estabelece que, a cada tonelada de peças de metal produzida, mundialmente, gera 600 kg de ADF. Através destas estimativas, em 2018, o Brasil descartou por volta de 1,37 à 2,28 milhões de toneladas de ADF.

Existem regulamentações estaduais e federais para o uso da ADF. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) foi a pioneira à regulamentar o seu uso e estabelecer exigências técnicas obrigatórias (CETESB, 2007). A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio da Comissão de Estudo do Meio Ambiente, que é pertencente ao Comitê Brasileiro de Fundição (CB-59), criou as NBR 15.702/2009 e 15.984/2011. No estado de Santa Catarina, o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), criou a resolução 011/2008, revisada em 06/09/2013, a qual estabelece critérios de utilização da ADF (CONSEMA, 2008). Estas regulamentações e normas são abrangentes e estabelecem diretrizes para projetos, construção e operação de áreas para receber, processar, armazenar e destinar areias descartadas de fundição para fins de reuso, reciclagem e disposição.

Segundo a norma ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004), os resíduos sólidos de fundição são considerados como não perigosos e não inertes e seu depósito deve ocorrer em aterros industriais licenciados. Entretanto, há muitos casos nos quais as empresas geradoras não utilizam esse meio, descartando os resíduos em locais impróprios, como lixões e aterros clandestinos, o que ocasiona graves pontos de poluição. Bastian e Alleman (1998) analisaram a interação das ADF com microrganismos presentes no solo. Das 13 ADF investigadas, 6 apresentaram toxicidade para bactérias emissoras de luz (*Vibrio fischeri*), fazendo com que as mesmas exibissem uma redução de 22% à 78% na produção de luz. Além disso, outros microorganismos exercem diferentes e importantes funções no ecossistema, exemplo, ciclo de nutrientes para fertilidade do solo, favorecendo a variedade de plantas (RODRÍGUEZ e FRAGA, 1999). Apesar das normas ambientais em vigor classificarem as ADF como resíduos

não perigos e não inertes, as mesmas, dependendo da composição química, podem conter elevados constituintes que se tornam uma ameaça aos microorganismos do solo.

A ADF é o principal resíduo sólido gerado no processo de fundição, sua composição química pode variar de acordo com, o processo produtivo, os aglomerantes utilizados e a areia natural utilizada na fabricação do molde (HARBEN e KUZVART, 1996; ANDRADE et al., 2018).

Contudo há uma crescente escassez de espaço em aterros certificados, alto custo para tratamento (devido à ecotoxicidade de algumas ADF) e a elevada taxa cobrada pelo transporte e descarte em m² (ANDRADE et al., 2018).

Do ponto de vista do desenvolvimento sustentável, é necessário implementar novas tecnologias, que contribuam para valorizar estes resíduos e assim minimizar os problemas ambientais associados ao seu descarte. Tendo em vista a sua composição, uma das possibilidades de valorização destes resíduos é vitrificá-los e posteriormente transformar o vidro em uma vitrocerâmico útil para a indústria da construção civil. Além do destino nobre para este resíduo, o produto gerado por ele (vitrocerâmicos) poderá substituir pedras naturais, como granito e mármore, com propriedades superiores, diminuir a exploração destes minerais e a consequente degradação ambiental (SILVA et al., 2020).

Além disso, a utilização de vidros e vitrocerâmicos, provenientes da vitrificação de resíduos, como materiais cerâmicos de construção têm numerosas vantagens, tais como: poupar matérias primas e energia, melhora da qualidade e redução de custo do material cerâmico final, além de reduzir a poluição do meio ambiente. O processo de vitrificação + cristalização tem sido muito utilizado para agregar valor a resíduos inorgânicos de origem minero-industriais (HÖLLAND e BEALL, 2002; RAWLINGS et al., 2006; ANDREOLA et al., 2016; ARULRAJAH et al., 2017).

Vitrocerâmicos são materiais micro ou nano-cristalinos, produzidos por nucleação e cristalização controladas de um precursor vítreo (CHIANG et al., 1997; HÖLAND e BEALL, 2002). O controle da microestrutura, característico desse processo, é uma poderosa ferramenta de engenharia de materiais, que permite a obtenção de produtos com excelentes propriedades. O uso de escória de alto forno para a fabricação de vitrocerâmicos é bem conhecido (MOLLA et al., 2017), mas a utilização de ADF para o mesmo fim ainda constitui-se em um desafio. A composição do vidro e a taxa de resfriamento influenciam a estrutura do material e irão determinar as características físicas e químicas (transmitir ou reter radiações eletromagnéticas, dureza, densidade, dentre outras) do material. De mesma importância é a microestrutura que é desenvolvida no material vitrocerâmico, uma vez que, ela também desempenha papel chave no controle das propriedades destes materiais. Portanto, uma grande variedade de configurações da microestrutura pode resultar do controle da composição do vidro e do tratamento térmico que dá à estes materiais uma vasta gama de importantes aplicações (NAVARRO, 2003; PINCKNEY e BEALL, 2008; ZANOTTO, 2010; MOLLA et al., 2017).

Neste contexto, o presente estudo tem como justificativa utilizar amostras de ADF coletadas em empresas da região de Presidente Prudente-SP, para desenvolver materiais vitrocerâmicos, tendo como fase cristalina, principal, a Wollastonita (CaSiO_3). Esta fase possui diferentes propriedades, dentre elas, dureza entre 4,5 e 5 mohs, aparência vítrea, baixa absorção de umidade e óleo, e baixo conteúdo volátil (VIRTA, 2000; BAUER et al., 1994). Com isso é possível aplicar o material em produtos cerâmicos voltados para a construção civil, produtos de fricção (freios e/ou embreagens), dentre outros.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver materiais vitrocerâmicos, à partir da vitrificação de areia descartada de fundição e calcário, tendo a Wollastonita como fase cristalina principal.

2.2 Objetivos Específicos

Caracterização das ADF coletadas nas indústrias da Região de Presidente Prudente – SP.

Obter vidros por meio da vitrificação da ADF e calcário.

Transformar os vidros obtidos, em materiais vitrocerâmicos e estudar a cinética de cristalização do vidro obtido à partir da ADF.

Caracterizar as propriedades físicas e químicas dos vidros e vitrocerâmicos obtidos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 História da Fundição

Supõe-se que, a fabricação de objetos metálicos através da fundição, iniciando pelo cobre, seja desenvolvida desde 5000 a.C. Esta hipótese seria possível, pois o cobre apresenta um ponto de fusão baixo, favorecendo sua confecção através de moldes primitivos (ROSSITTI, 1993). A evolução dos métodos de fundição em torno de 3300 a.C. (Idade do Bronze) possibilitou a produção de uma liga metálica, de bronze, onde a adição de estanho ao cobre favorecia a sua formação, além de aumentar a dureza do metal. Devido a esta propriedade, o material foi utilizado em armas e armaduras de guerra.

Após um período, na China e na Mesopotâmia a técnica de fundição já era conhecida, as peças metálicas eram produzidas utilizando o método de cera perdida. Artefatos antigos evidenciam que, entre 1700 e 1100 a.C, a dinastia Shang desenvolvia objetos artísticos através do processo de fundição (LOPER e CARL, 2003). Além disso, por volta de 1000 a.C os chineses iniciaram a produção de peças de ferro fundido em altas temperaturas, pois desenvolveram fornos específicos (RIBEIRO, 2008).

No período governado pelo império romano (27 a.C. a 395 d.C.) o processo metalúrgico utilizando o ferro, era popular e isso possibilitou a fabricação de uma variedade de material, desde armas a ferramentas.

No entanto, anos se passaram e nenhum progresso significativo, na fundição, foi evidenciado. Até que em 1638 d.C., Galileu Galilei, em seus estudos, descreveu sobre a resistência à ruptura dos materiais metálicos. Além disso, Benjamin Huntsman, em 1740, por meio de técnicas de adição de carbono ao ferro produziu o aço (RIBEIRO, 2008).

Segundo Landgraf et al. (1995), no Brasil o processo metalúrgico teve origem em São Paulo, com a primeira “fábrica” de fundição construída por volta de 1580. Naquela época as

casas de fundição eram conhecidas como engenhos de ferro, onde materiais preciosos, extraído das minas, eram fundidos e enviados a Portugal. Por volta do século XVIII a coroa portuguesa investiu na construção de vários engenhos de ferro, em diferentes locais, em virtude do descobrimento de ouro, dentre eles, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Bahia. Em 1854 a estrada de ferro construída pelo Barão de Mauá interligando a Praça 15 ao fundo da Baía de Guanabara, onde estava localizado o porto de Estrela, fez com que, as fábricas de fundições aumentassem sua produtividade por causa da demanda por ferrovias.

Posteriormente, com a construção de Brasília e investimento em indústrias automotivas, em solo brasileiro, transformaram o setor de fundidos, modernizando-se, para suprir as necessidades do mercado nacional (MODERN CASTING, 2019).

3.2 O Cenário Mundial do Setor de Fundição

Com o passar dos anos o setor de fundição mundial sofreu diversas mudanças, modernizando o processo produtivo, além de obter mão de obra qualificada. Este fato está associado a demanda por peças de metais ferrosos e não ferrosos, devido à crescente dependência da indústria automobilística, e de outros mercados, como, aéreo, aeroespacial, turbinas a gás, seja industrial ou comercial, dentre outros (MODERN CASTING, 2019).

Em 2018 o setor mundial de fundidos relatou um aumento de 2,6%, o que representa 2,5 milhões de toneladas, este resultado foi disponibilizado por 19 dos 28 países que expuseram um aumento produtivo nos últimos dois anos (MODERN CASTING, 2019).

Segundo o Censo Mundial de Produção de Fundidos, em 2018, a China produziu 49,4 milhões de toneladas (M.T), mantendo-se em primeiro entre os 10 maiores países do setor. De acordo com a Tabela 1, China, Estados Unidos (EUA) e Índia, detêm por aproximadamente 10 anos, os três primeiros lugares no ranking mundial. Esta liderança está associada aos investimentos que estes países aplicam no mercado, uma vez que, a China possui por volta de

26 mil indústrias de fundição, EUA 1,9 mil e Índia 4,6 mil, aproximadamente. O resultado expressivo apresentado pela China, nos últimos anos, em termos de toneladas produzidas e números de indústrias, é explicado pelo fato do país aumentar o número de fundições a cada ano, ao contrário de outros países que reduziram as mesmas. Além disso, o país sozinho apresentou em 2018 o valor de toneladas fundidas igual ou superior a soma das toneladas produzidas pelos nove países atrás dele no ranking (BHARDWAJ e KUMAR, 2017; MAVROULIDOU e LAWRENCE, 2018; MODERN CASTING, 2019).

Tabela 1: Top 10 países no Rank Mundial de Produção de Fundidos em diferentes anos.

Países	2009		2010		2018	
	Rank	M.T	Rank	M.T	Rank	M.T
China	1°	35,3	1°	39,6	1°	49,4
Índia	2°	7,44	2°	9,05	2°	13,4
EUA	3°	7,4	3°	8,24	3°	10,8
Japão	4°	4,4	5°	4,76	4°	5,6
Rússia	5°	4,2	6°	4,2	6°	4,2
Alemanha	6°	3,9	4°	4,79	5°	5,4
Brasil	7°	2,3	7°	3,24	9°	2,28
Coréia	8°	2,1	8°	2,23	8°	2,5
França	9°	1,74	10°	1,96	12°	1,78
Itália	10°	1,67	9°	1,97	10°	2,26
México	11°	1,5	11°	1,65	7°	2,9

Fonte: (MODERN CASTING, 2010, 2011, 2019).

O Brasil é um dos países entre as 10 maiores potências do setor de fundidos, ocupando a nona colocação no ranking mundial. Sua produção total no ano de 2018 foi aproximadamente

2,28 milhões de toneladas, sendo que a indústria automotiva consome 58% dos fundidos em geral, uma vez que, o alumínio, analisado separadamente, corresponde a 75% das vendas para o mesmo segmento industrial (MODERN CASTING, 2019; CASOTTI et al., 2011).

Vale ressaltar que, os estados brasileiros apresentam diferentes quantidades de fundidos produzidos (Tabela 2), onde a região Sul detém o maior percentual, 42,5%, seguido pelo Centro/MG e São Paulo com 23,9 e 23,6%, respectivamente (ABIFA, 2018).

Tabela 2: Produção regional de fundidos em toneladas (T) entre Janeiro e Dezembro de 2018.

Região	Período Jan-Dez/2018 (T)	% fundidos
Centro/MG	547.194	23,9
Norte/NE	71.783	3,2
Rio de Janeiro	155.411	6,8
São Paulo	538.568	23,6
Sul (PR/SC/RS)	970.423	42,5
Total	2.283.379	100

Fonte: (ABIFA, 2018).

3.3 Processo de Fundição

Os processos de fundição utilizados nas indústrias são de extrema importância, pois os mesmos interferem na precisão dimensional da peça obtida, no acabamento e nas propriedades mecânicas (SOARES, 2000).

A matéria prima usada no desenvolvimento do molde influencia na taxa de dissipação do calor, uma vez que, o material fundido é vazado (vertido) nesses moldes, como pode ser observado na Figura 1. Essa taxa de dissipação do calor está associada a uma variação da resistência mecânica da peça, por meio do tamanho final do grão (OLIVEIRA, 2013).

Figura 1: Processo de fundição utilizando moldes de areia base e aglomerantes.



Fonte: (MODERN CASTING, 2020).

Dito isto, os processos de fundição são classificados segundo o molde utilizado na fabricação de materiais (Tabela 3), sejam eles ferrosos ou não ferrosos:

Tabela 3: Moldes utilizados no processo de fundição.

Tipos de Moldes/Processos	
Moldes Metálicos	Moldes não Metálicos
Por gravidade	Areia verde
Por pressão	Cura frio
	Shell
	Cera perdida

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

O cenário mundial, para peças de alumínio, revela que o molde de fundição mais empregado pela maioria das indústrias é o sob pressão. Dentre os países que possuem um destaque no setor de fundidos, o Japão, Estados Unidos e alguns países da Europa, com

percentuais produtivos de 68, 59 e 55% respectivamente, são os que empregam este método em sua linha de produção (CASOTTI et al., 2011).

Para a fabricação de peças de alumínio o setor brasileiro de fundidos emprega diferentes moldes, dentre eles, os não metálicos sendo representados por moldes de areia, e metálicos que utilizam gravidade em coquilha e sob pressão (CASOTTI et al., 2011; SOARES, 2000).

Entretanto, a fundição de metais ferrosos usa um método tradicional para confecção dos moldes, tendo em sua composição, areias naturais e aglomerantes, também conhecidas como areias verdes e areias resinadas (HARBEN e KUZVART, 1996; ANDRADE et al., 2018).

3.3.1 Composição das Areias de Fundição

Conforme discorrido anteriormente, as indústrias de fundição que utilizam moldes de areia em seus sistemas produtivos, podem ou não incorporar duas composições distintas na obtenção de peças. Primeira composição, o molde contém areia natural, bentonita e pó de carvão, ou seja, areia verde. Segunda, o molde apresentará em seu conteúdo areia natural e resinas poliméricas, nesse caso, areia resinada (HARBEN e KUZVART, 1996; ANDRADE et al., 2018).

As areias naturais, utilizadas no processo industrial, são inseridas na linha produtiva para obtenção dos machos e no método de moldagem. De acordo com Giannini (1995) as indústrias podem utilizar diferentes tipos de areias, uma vez que, as mesmas podem influenciar no tipo de material confeccionado. As areias comumente usadas são, areia de quartzo (SiO_2), obtidas na natureza mediante a extração de rochas, seguido por cromita, zirconita, olivina e chamote.

O papel das areias naturais utilizadas nos moldes está associado ao seu baixo custo, assim como, sua resistência a esforços mecânicos, como compressão e tração, estabilidade

dimensional e térmica em altas temperaturas, refratariedade, quimicamente inerte a metais fundidos e alto ponto de fusão (SCHEUNEMANN, 2005).

O pó de carvão na composição da areia verde atua como um agente expansivo ao ser aquecido, fechando as camadas superficiais, minimizando a capacidade do metal líquido de se infiltrar no molde, e com isso, aprimora o acabamento superficial da peça (MELLO, 2004).

A bentonita, argila do grupo esmectita, possui características refratárias e de impermeabilização. Além disso, são utilizadas na regeneração de areias naturais usadas. Esta argila é um silicato de alumínio hidratado, no entanto, contém algumas impurezas, como, Fe, Ca, Na, Mg, Ti e K. Dependendo da localidade das jazidas, estas impurezas podem variar, seja no elemento e/ou na quantidade deste. Por exemplo, na Alemanha, França, Itália e Marrocos são encontradas bentonitas com predominância de Ca^+ , já nos Estados Unidos o Na^+ é predominante. No Brasil, especificamente no Nordeste, além do Ca, é encontrado o Mg^{2+} nas argilas, conhecidas como bentonitas cálcicas naturais (LUZ e OLIVEIRA, 2005; VIOTTI, 2006; OLIVEIRA, 2013).

Para se obter a areia verde esses compostos são misturados em diferentes proporções, respeitando uma faixa percentual e a finalidade produtiva de cada indústria de fundição. Geralmente, as faixas de trabalho utilizadas são: de 70 a 95% de areia, 2 a 10% de pó de carvão mineral, 5 a 15% de bentonita, ou um material com as mesmas propriedades, e de 2 a 5% de água (AFS, 1996; SIDDIQUE e SINGH, 2011; SINGH e SIDDIQUE, 2012).

Apesar dos moldes de areia verde serem amplamente empregados nas fundições, os mesmos ocasionam algumas desvantagens, devido à heterogeneidade das areias, tais como, acabamento superficial inferior e risco de erosão dos moldes (SOARES, 2000; SCHEUNEMANN, 2005).

De acordo com Siddique e Singh (2011) as areias resinadas contêm em sua composição cerca de, 93 a 99% de areia natural e 1 a 3% de um ligante químico. As indústrias de fundição

utilizam diferentes tipos de produtos químicos como aglomerantes, dentre eles, fenólico – uretanos, resinas epóxi e silicatos de sódio (SCHEUNEMANN, 2005).

Os ligantes químicos são empregados nas indústrias de fundidos por apresentar características moldáveis quando adicionado a água, estes aglomerantes ao serem misturados com a areia, e posteriormente umedecidos, formam uma pasta, que endurece por reações químicas, tornando o molde que o contém mais resistente. Entretanto, estes compostos são considerados tóxicos, e por serem adicionados à areia natural ocasionam uma contaminação à mesma, sendo o seu descarte, quando realizado de maneira inadequada, um problema ambiental (SCHEUNEMANN, 2005).

3.3.2 Areia Descartada de Fundição (ADF)

Em âmbito mundial, a ADF é o principal resíduo sólido produzido pelas indústrias de fundidos. Ela é o resultado da desmoldagem de diferentes peças, sendo que, durante esta etapa uma parcela da areia, verde ou resinada, volta para o processo produtivo e outra parte é descartada devido à ausência de diversas características, como, permeabilidade, moldabilidade, resistência a esforços mecânicos, estabilidade dimensional e térmica, refratariedade, dentre outras (SCHEUNEMANN, 2005).

No entanto, este resíduo pode conter, dependendo do processo produtivo e do aglomerante utilizado, diferentes elementos nocivos ao meio ambiente. Inúmeros autores mencionam, em seus estudos, que este resíduo pode apresentar um grau de toxicidade prejudicial ao solo, ocasionando um desequilíbrio ao ecossistema (BASTIAN e ALLEMAN, 1998; RODRÍGUEZ e FRAGA, 1999).

Segundo a revista Modern Casting (2019) o Brasil produziu, em termos de toneladas fundidas, no ano de 2018 um total de 2,28 MT, o que beneficia a economia, mas ao mesmo

tempo gera uma quantidade enorme de resíduos sólidos. De acordo Dyer et al. (2018) e Klinsky (2008), em seus estudos, ambos apresentam uma estimativa de ADF gerada por tonelada produzida, sendo que, para Dyer et al. (2018) uma tonelada de peças confeccionadas gera 600 kg de ADF, entretanto, para Klinsky (2008) uma tonelada de material fundido produz uma tonelada de ADF.

Sendo assim, o Brasil em 2018 gerou um montante de 1,37 a 2,28 milhões de toneladas de ADF.

Geralmente, os países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento apresentam, dentre vários problemas, um descaso e/ou pouco investimento em políticas públicas de preservação ao meio ambiente. No entanto, o cenário mundial de fundidos, revelado na revista Modern Casting (2019), onde China, Índia e Estados Unidos detém as primeiras colocações, sendo os Estados Unidos um país desenvolvido e modelo para o mundo, apresentam problemas relacionados ao descarte desse resíduo sólido (TORRES et al., 2017).

Com isso, podemos perceber que a ADF deixa de ser um problema regional e se torna mundial.

3.3.3 Destinação da ADF

No Brasil temos instituições, como CETESB, Comissão de Estudo do Meio Ambiente, CONSEMA, dentre outras, que possuem leis específicas para o controle ambiental e destino dos resíduos sólidos (CETESB, 2007; CONSEMA, 2008).

Segundo estas leis, os resíduos sólidos, devem ser depositados em aterros industriais licenciados. Estes aterros (Figura 2) possuem normas para conter este tipo de resíduo, não acarretando problemas ambientais e à saúde humana. Os aterros impermeabilizam o solo com

diferentes materiais que minimizam ou impendem a penetração de contaminantes, contidos nestes resíduos.

A ABNT NBR 10.004 qualifica os resíduos de ADF em diferentes grupos, sendo classificados como não perigosos (CLASSE I) ou não inertes (CLASSE IIA). As ADF possuem esta rotulação devido ao tipo de aglomerante utilizado nas areias de moldagem e ao processo produtivo, seja eles de metais ferrosos ou não ferrosos.

Figura 2: Aterro industrial licenciado



Fonte: (SINDIMEI, 2019).

Por meio de algumas iniciativas, públicas e/ou privadas, estes resíduos podem ter outros destinos além dos aterros industriais. Isso minimizaria custos referentes ao transporte, assim como a necessidade de outros locais que seriam utilizados para implementar mais aterros industriais. Algumas dessas iniciativas associadas ao reuso das ADF estão citadas no subtópico abaixo.

3.4 Possibilidades de Reuso da ADF

As pesquisas sobre resíduos da indústria da fundição se concentram nas ADF devido ao seu maior volume (86% do volume de resíduos gerados) e também pelas várias aplicações possíveis (SPONCHIADO et al., 2016), tais como: utilização na fabricação de cimento Portland, agregado em concreto (TORRES et al., 2017) e pavimentação de rodovias (PASETTO e BALDO, 2016; ARUL et al., 2017). Alguns trabalhos envolvem os resíduos de fundição, sem separação (TORRES et al., 2017) ou misturados com outros resíduos (MYMRIN et al., 2016). O número de artigos publicados sobre a utilização de ADF em cimento e artefatos de concretos é extenso, entretanto, poucos trabalhos foram encontrados sobre a utilização de ADF na produção de vidros e de material vitrocerâmico.

Martin et al. (2016) estudaram a produção de vidro soda-cal com substituição parcial da areia por ADF, como fonte de sílica. Eles concluíram que a substituição de 25% de sílica por ADF é possível, resultando em um vidro verde, devido à presença do ferro. Correia (2015) produziu fritas cerâmicas com ADF substituindo a sílica, nas porcentagens de 25 à 75%, e utilizando dois compostos diferentes de lítio como fundente. Os resultados foram positivos com relação à substituição da sílica pura por frações (25, 50 e 75%) de ADF na formulação de fritas cerâmicas.

No trabalho de Polli (2014), foi estudada a incorporação de ADF calcinada em substituição a sílica pura, nas porcentagens de 25 a 100%, na fabricação de vidros e vitrocerâmicos, pertencentes ao sistema quaternário $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$. Foram identificadas quatro fases cristalinas, a 900 °C, akermanita ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$) e o diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), acima de 950 °C gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) e melilita ($(\text{Ca,Na})_2[(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Al,Si})_3\text{O}_7]$), aumentando a cristalização com a temperatura de tratamento

térmico. As imagens obtidas por microscopia óptica e eletrônica relatam a formação de uma estrutura dendrítica para as amostras 25, 50 e 75%-ADF para os três tratamentos térmicos.

3.5 Definição de Vidro

Na tentativa de explicar o que é um vidro, muitas definições surgiram com a evolução do conhecimento científico, dentre elas, podemos citar as principais publicações (Tabela 4).

Tabela 4: Definições de vidros publicados por diferentes autores.

Autor	Ano	Definição
Elliott	1990	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal.”
Zarzycki	1991	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos.”
Varshneya	1994	“Vidro é um sólido que tem a estrutura de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”

Shelby	1997	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea.”
--------	------	--

Fonte: (ALVES et al., 2001), adaptado pelo autor.

É evidente que, naquela época, diferentes pesquisadores não compreendiam o significado de sólido amorfo e sólido não-cristalino, sendo os mesmos empregados para definir vidro.

Atualmente, após anos de estudos e considerações sobre os conceitos envolvidos, Zanotto e Mauro (2017) definiram o vidro como: “O vidro é um estado condensado da matéria, não cristalino e fora do equilíbrio termodinâmico, que exibe o fenômeno de transição vítrea. A estrutura do vidro é semelhante a do líquido super-resfriado que o originou, e ele relaxa espontaneamente em direção ao estado líquido super-resfriado. Seu destino final é, portanto, cristalizar.”

3.5.1 Diferenças entre Vidro e Sólido Amorfo

O conceito de formação de vidro proposto por Zachariasen foi utilizado por Gupta (1995) para interpretar e esclarecer as diferenças estruturais entre os termos vidro e sólido amorfo. Em seu artigo, *Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids*, ele expõe os diferentes conceitos que envolvem ambos os termos, e com isso, não é correto referí-los como equivalentes.

De acordo com Gupta (1995) os sólidos não-cristalinos são materiais que exibem uma estrutura tridimensional topologicamente desordenada, com ordem de curto alcance equivalente àquela do cristal correspondente, ou seja, os átomos presentes na estrutura não possuem uma ordem a longa distância, e por isso apresentam ausência de periodicidade translacional. Além disso, os conceitos termodinâmicos, exposto no artigo, envolvidos na formação de um sólido não-cristalino, considera vidro se o material exibir o fenômeno de transição vítrea. Por outro lado, os sólidos amorfos, que também são sólidos não-cristalinos, não apresentam este fenômeno.

Os conceitos envolvidos, na diferenciação dos termos estruturalmente, utilizam regras onde um bom SNC (sistema não-cristalino) deva satisfazê-las.

Primeira, a ordem de curto alcance do sistema não-cristalino deve ser igual à ordem de curto alcance do cristal correspondente.

Um fato interessante é que, o significado de *cristal corresponde* está associado à primeira fase cristalina a nuclear num sistema não-cristalino.

Segunda, um SNC é topologicamente desordenado.

Ou seja, uma estrutura topologicamente desordenada apresenta resistência em cristalizar, uma vez que, para ocorrer qualquer mudança na ordem topológica é fundamental que aconteça quebras de ligações atômicas e que outras ligações ocorram. No entanto, um material que apresenta estrutura topologicamente ordenada cristaliza facilmente, pois rearranjos atômicos são desnecessários.

Terceira, a ordem de curto alcance do vidro = a ordem de curto alcance do material em fusão.

Esta regra é facilmente observável em vidros desenvolvidos pelo método de fusão-resfriamento, pois quando o material em fusão sofre resfriamento rápido, sua estrutura “congela”. Devido a este fato, a estrutura do vidro possui o mesmo ordenamento atômico do

material fundido. No entanto, o método de obtenção de um sólido não-cristalino não influencia na terceira regra, pois independente do método de fabricação, seja fusão-refriamento, sol-gel, deposição a vapor, dentre outros, o material só será um vidro se, também, satisfazer a terceira regra.

Quarta e última regra, *a ordem de curto alcance do sólido amorfo $\neq$ a ordem de curto alcance do material em fusão.*

Um material para ser considerado um sólido amorfo viola a terceira regra. Este fato está associado ao número de coordenação, uma vez que, no estado líquido (material em fusão) ele exibe um número de coordenação maior que no estado amorfo.

Para uma maior compreensão, o número de coordenação está diretamente relacionado ao número de átomos vizinhos em contato, ou seja, um ou mais átomos A ao redor do átomo B.

Vale ressaltar, que o autor propõe, em seu artigo, conceitos estruturais e termodinâmicos para diferenciar um vidro de um sólido amorfo. Além disso, as regras expostas auxiliam na compreensão teórica e experimental dos mesmos.

3.5.2 Transição Vítrea

O fenômeno de transição vítrea, T_g , é uma característica dos materiais vítreos, sejam estes orgânicos, metálicos ou inorgânicos. Este fenômeno é evidenciado quando uma faixa de temperatura separa, termodinamicamente, o líquido super-resfriado do vidro. Neste intervalo, considerando um resfriamento rápido, os átomos presentes no material perdem mobilidade translacional e começam a vibrar pontualmente. A T_g pode apresentar uma faixa de valores diferentes, e isso está associado à história térmica do material, resfriamento ou aquecimento rápido e lento, além disso, a composição química é outro fator que influencia na T_g (ARAUJO, 1997; CASSAR, 2014; ALVES, 2001).

3.5.3 Fusão do Vidro

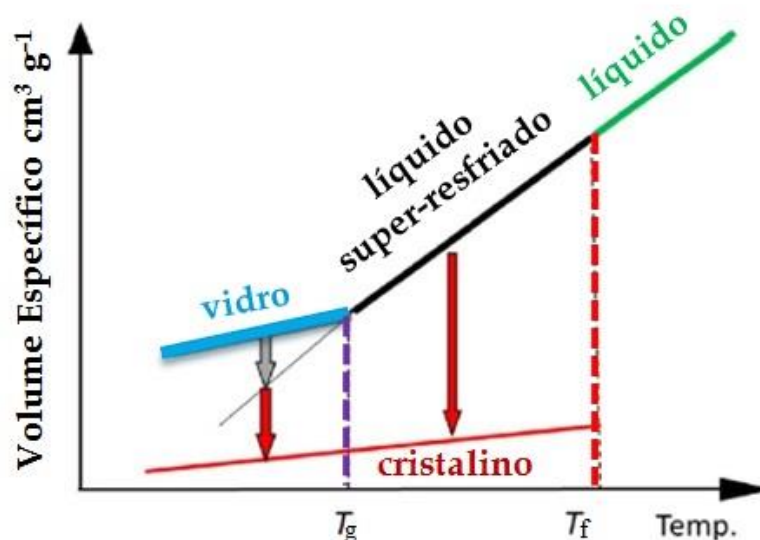
A fusão, no processo de obtenção de um vidro, ocorre por meio do aquecimento de materiais precursores que satisfaçam a sua formação. Durante o aquecimento os materiais precursores, atingem a temperatura de fusão (T_f) ou temperatura liquidus (T_L), apresentando características de um líquido. A temperatura liquidus é conhecida, na literatura, quando se trata de vidros. Podemos dizer que ela é uma temperatura limite onde ocorre a separação de diferentes estados, sendo que acima dela um material é líquido e abaixo, pode seguir diferentes caminhos na formação de sua estrutura, tendo seus átomos ordenados periodicamente a longo alcance ou desordenado a longo alcance (COSTA, 2010; ALVES, 2001).

3.5.4 Temperatura de Fusão, Transição Vítre e Relaxação Estrutural

Para uma melhor compreensão do que foi dito, a Figura 3 representa, esquematicamente, a formação de um vidro ou de um material cristalino. Quando um material é aquecido a altas temperaturas, acima de T_f , tem-se um líquido. O líquido, linha verde, é termodinamicamente estável acima de T_f , tendo seus átomos, ou moléculas, mobilidades translacional, rotacional e vibracional. Assim que o líquido começa a ser resfriado esta mobilidade atômica sofre alterações. No ponto T_f o material pode seguir dois caminhos, além disso, T_f (linha vermelha tracejada) é a temperatura máxima onde líquido (estrutura desordenada) e cristal (estrutura ordenada) podem coexistir. Outro fato é que, em T_f ocorre uma redução do volume específico, pois as moléculas perdem mobilidade e começam a se ordenar em períodos regulares. À medida que a inclinação da reta diminui (linha vermelha

contínua), conseqüentemente, o volume específico diminui. Nesta região os átomos possuem maior ordenamento a longo alcance. Em outras palavras, no estado sólido os átomos ou moléculas possuem menor grau de liberdade ao serem comparados com os líquidos. Em contraponto, outra região desta mesma figura, tem-se um líquido super-resfriado (linha preta), onde sua existência está entre T_f e T_g . Seu volume reduz continuamente devido a uma menor mobilidade atômica se comparada ao líquido, e por ser termodinamicamente instável qualquer perturbação no sistema iniciará o processo de cristalização. Vale ressaltar que à medida que o fundido é resfriado, a viscosidade aumenta, até atingir uma faixa de temperatura onde cessa a mobilidade translacional, ou seja, os átomos apenas vibram pontualmente. Esta faixa de temperatura é conhecida como transição vítrea (linha roxa). Logo, abaixo de T_g temos um vidro (linha azul) e acima de T_g um líquido super-resfriado. O vidro possui um volume específico superior ao cristalino, isso porque, no vidro os átomos não possuem ordem a longo alcance. Além disso, assim como o líquido super-resfriado, os vidros também são termodinamicamente instáveis, entretanto, apenas o vidro apresenta o fenômeno de relaxação estrutural. Ou seja, quando o sistema termodinâmico sofre alguma alteração, seja na temperatura ou pressão, o vidro apresenta maior mobilidade atômica e relaxam em direção ao líquido super-resfriado (prolongamento da linha do líquido super-resfriado em cinza) (ZANOTTO e MAURO, 2017; CASSAR, 2014; AKERMAN, 2000; ALVES, 2001; NAVARRO, 2003).

Figura 3: Variação do volume específico de uma massa fixa em função da temperatura

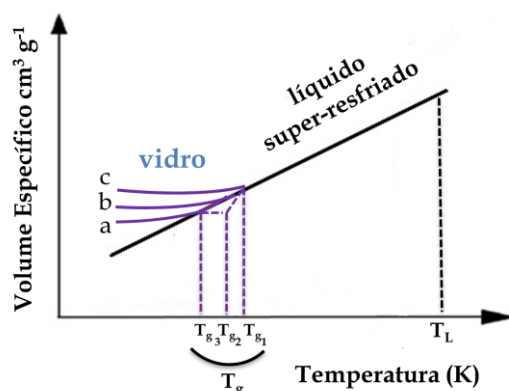


Fonte: (ZANOTTO e MAURO, 2017) adaptado pelo autor.

3.6 Influência do Resfriamento na Transição Vítea

A T_g pode assumir diferentes valores de acordo com a taxa de resfriamento do material fundido. A Figura 4 mostra um líquido super-resfriado que, termodinamicamente, apresenta limitações na sua mobilidade atômica. No entanto, pode existir, mesmo que pequeno, um início de arranjo atômico com átomos vizinhos, sem a formação de cristais. Quando a taxa de resfriamento é lenta (curva a) a T_g apresenta valores baixos de temperatura, além disso, os átomos têm um tempo maior para se rearranjarem, com isso apresenta um volume específico menor. Por outro lado, quando a taxa de resfriamento é rápida (curva b, c) a T_g apresenta valores mais altos de temperatura, logo, os mesmos átomos não terão tempo disponível para se rearranjarem e consequentemente, seu volume específico será maior (ARAÚJO, 1997).

Figura 4: Fenômeno de transição vítrea em função da taxa de resfriamento



Fonte: (ARAÚJO, 1997) adaptado pelo autor

3.7 Tipos de Vidros

A partir da evolução do conhecimento científico, a idéia dos vidros serem, apenas, obtidos por compostos inorgânicos, caiu em descrédito. No entanto, a sociedade ainda tem como vidros os materiais presentes no nosso dia a dia, por exemplo, copos, pratos, travessas, potes, vidros de janelas, dentre outros. Existem diferentes tipos de vidros, sendo os mais conhecidos os vidros inorgânicos, seguido pelos vidros orgânicos e vidros metálicos. Além disso, há uma quantidade significativa de compostos que podem ser utilizados na formação destes vidros. A título de conhecimento, a Tabela 5 mostra alguns compostos que podem ser utilizados na obtenção de diferentes vidros (ALVES, 2001).

Tabela 5: Compostos químicos utilizados na obtenção de diferentes tipos de vidros.

Óxidos	B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 , PbO_2 , SeO_2
Sulfetos, Selenetos, Fosfetos e Teluretos	S, Se, P, Te. Os compostos se originam entre esses elementos e outros (menos eletronegativos), por exemplo, As_2S_3 , Sb_2S_3 , CS_2 , Bi_2Se_3
Haletos	Vidros Cloretos multicomponentes baseados em $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $BiCl_3$, $ThCl_4$ Vidros Fluoretos à base de BeF_2 , AlF_3 , ZrF_4 , HfF_4
Nitratos	KNO_3 – $Ca(NO_3)_2$ e muitas outras misturas binárias contendo nitratos alcalinos e alcalino-terrosos
Sulfatos	$KHSO_4$ e outras misturas binárias e ternárias
Carbonatos	K_2CO_3 , $MgCO_3$, $CaCO_3$, Na_2CO_3 dentre outros
Acetatos	$Na(CH_3COO)$, $Li(CH_3COO)$
Orgânicos	Glicerol, Glicose, Poliestireno $(-CH_2-)_n$
Orgânicos Mistos	Silicone
Ligas Metálicas	Au_4Si , Pd_4Si

Fonte: (ALVES, 2001) adaptado pelo autor

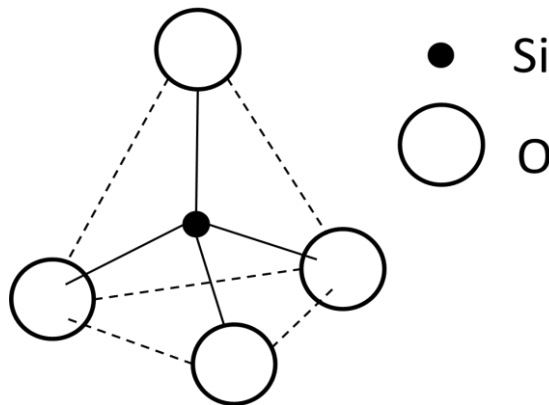
É importante salientar que um vidro pode ser obtido por diferentes processos de fabricação como, fusão e resfriamento, deposição química de vapor, processo sol-gel, entre outros. Entretanto, o processo de fusão e resfriamento é o mais comum em escala industrial (ALVES, 2001; ALVES, 2013).

Os vidros inorgânicos, em especial os que contêm óxido de silício em sua formação, serão discutidos e expostos nas próximas páginas. É claro que podemos formar inúmeros

vidros inorgânicos que não contêm sílica, no entanto, o foco será apenas nesta subclasse de vidros.

A estrutura dos vidros silicatos é constituída por redes conectadas tridimensionalmente. Sendo o tetraedro de SiO_4 (Figura 5) a unidade básica desta estrutura. Nota-se que o átomo de silício está localizado no centro e os oxigênios nos vértices do tetraedro, uma vez que, esta configuração está associada ao conceito de ligação ou número de coordenação (ZARZYCKI, 1991; ALVES, 2013; AKERMAN, 2000).

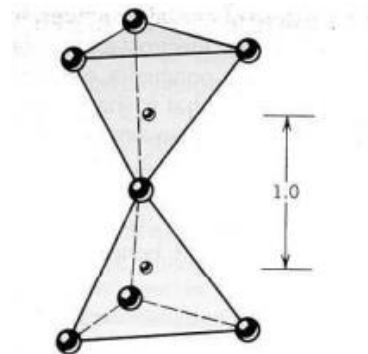
Figura 5: Unidade básica do vidro silicato (tetraedro de silício - SiO_4)



Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2019) adaptado pelo autor.

Nos materiais vítreos os tetraedros de SiO_4 se conectam pelo vértice, como mostra a Figura 6. Essas unidades se conectam pelo vértice, a fim de maximizar a distância entre os cátions e minimizar a repulsão eletrostática (ZARZYCKI, 1991; ALVES, 2013).

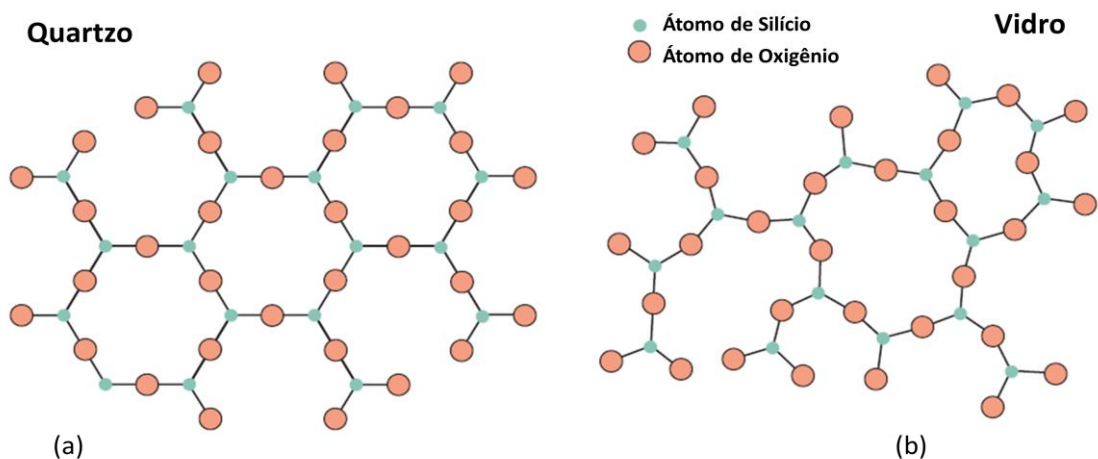
Figura 6: Maximização da distância entre os cátions (coordenação tetraédrica), ligação pelo vértice.



Fonte: (ALVES, 2013).

A Figura 7 mostra o compartilhamento dos oxigênios (através dos vértices) presentes nos tetraedros de SiO_4 , em vidros ou em minerais como o quartzo, na formação de uma estrutura periodicamente desordenada ou ordenada, ambas a longo alcance (CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

Figura 7: Representação bidimensional das estruturas (a) dióxido de silício cristalino (quartzo) e (b) dióxido de silício não-cristalino (vidro).



Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

Os vidros silicatos apresentam composições distintas entre si, o que influencia na sua estrutura e consequentemente em suas propriedades. A Tabela 6 exhibe as composições de diferentes vidros silicatos que são frequentemente comercializados (ALVES, 2013).

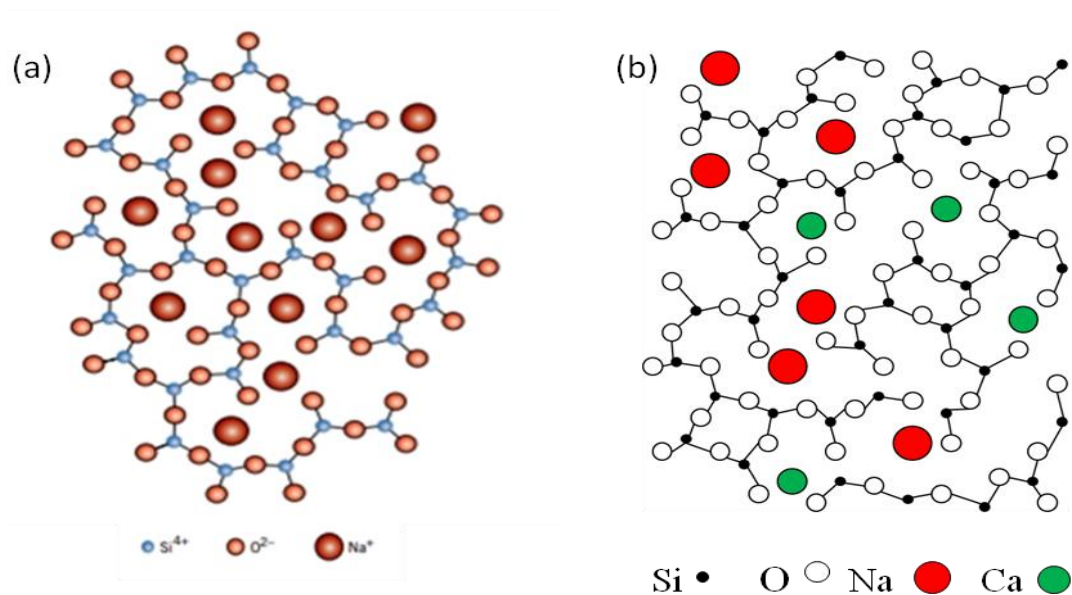
Tabela 6: Composições de vidros silicatos comercializados (% em peso)

Tipos de vidro	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	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 fundida	96,7	-	-	-	-	2,9	0,4	-
	99,9	-	-	-	-	-	-	-
Silicato de sódio	Composição variável razão SiO ₂ – Na ₂ O de 1,6 a 3,7							

Fonte: (ALVES, 2013).

Em termos estruturais, as configurações destes vidros variam de acordo com sua composição. Por exemplo, a Figura 8 mostra duas representações estruturais a) vidro silicato de sódio e b) vidro soda-cal. É visível que os silicatos formam a rede dos vidros com facilidade, enquanto os íons alcalinos e alcalinos terrosos ocupam posições específicas na estrutura, fazendo com que, ocorra um equilíbrio de cargas (CALLISTER e RETHWISCH, 2019; ALVES, 2013).

Figura 8: Representação das posições dos íons nas estruturas (a) vidro silicato de sódio (b) vidro soda-cal



Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2019; ALVES, 2013) adaptado pelo autor.

Para compreender como as estruturas dos materiais vítreos são formadas, algumas teorias estruturais foram criadas a fim de elucidar questões relacionadas aos formadores de rede vítrea. Na próxima seção algumas teorias serão expostas.

3.8 Teoria de Formação de Vidros a Base de Óxidos

Em primeiro lugar, a existência dessas teorias consiste em explicar o porque de algumas substâncias apresentarem maior facilidade de formar rede vítrea do que outras. Além disso, os vidros estudados, por essas teorias, tinham em sua composição o SiO_2 , uma vez que, os primeiros vidros conhecidos, historicamente, foram produzidos utilizando areia (ZARZYCKI, 1991; AKERMAN, 2000).

3.8.1 Critério de Goldschmidt (1926)

Goldschmidt propôs, em suas observações, uma teoria estrutural simples para explicar a formação dos vidros. Segundo ele, uma fórmula estequiométrica, A_nO_m , relacionando os raios iônicos, r_c e r_o , do cátion A e do oxigênio O, respectivamente, devem apresentar valores entre 0,2 e 0,4 Angstrom (Å). Em síntese, a razão r_c/r_o corresponde ao número de coordenação dos compostos formadores de rede, por exemplo, para a faixa de valores citada anteriormente, 0,2 a 0,4 Å, esses compostos apresentam uma configuração triangular ou tetraédrica (GOLDSCHMIDT, 1926; ZARZYCKI, 1991).

De acordo com a razão r_c/r_o do SiO_4 , e com o auxílio das Tabelas 7 e 8, observa-se que esta unidade básica possui o pré-requisito, segundo Goldschmidt, para formar uma rede vítrea, uma vez que, o valor de 0,29 está dentro da faixa dos óxidos com configuração tetraédrica (SHELBY, 2005; ALVES, 2013; ZARZYCKI, 1991).

Tabela 7: Relação entre os raios iônicos r_c/r_o e o numero de coordenação.

Número de Coordenação	r_c/r_o	Poliedro de Coordenação
2	0 – 0.155	Linha
3	0.155 – 0.225	Triângulo
4	0.225 – 0.414	Tetraedro
6	0.414 – 0.732	Octaedro
8	0.732 – 1.0	Cubo
12	1.0 – 1.0	Cubo octaedro

Fonte: (ALVES, 2013).

Tabela 8: Valores dos raios iônicos de alguns elementos químicos.

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

Fonte: (ALVES, 2013).

É importante destacar que, em casos como o do BeO, o critério imposto por Goldschmidt se torna ineficaz, visto que, a razão dos raios iônicos se encontra dentro do valor imposto, 0,225. No entanto, o óxido em questão não é um formador de rede vítrea (SHELBY, 2005; ZARZYCKI, 1991).

3.8.2 Regras de Zachariasen (1932)

Assim como Goldschmidt aplicou a sua teoria para compostos óxidos, Zachariasen também o fez. As idéias de Zachariasen (1932) revelam que, apenas alguns óxidos são

formadores de vidro. Em seu artigo, uma menção a teoria proposta por Goldschmidt é exposta, no entanto, o mesmo enfatiza que as condições para um vidro ser formado são mais complexas que associá-las, somente, aos raios iônicos.

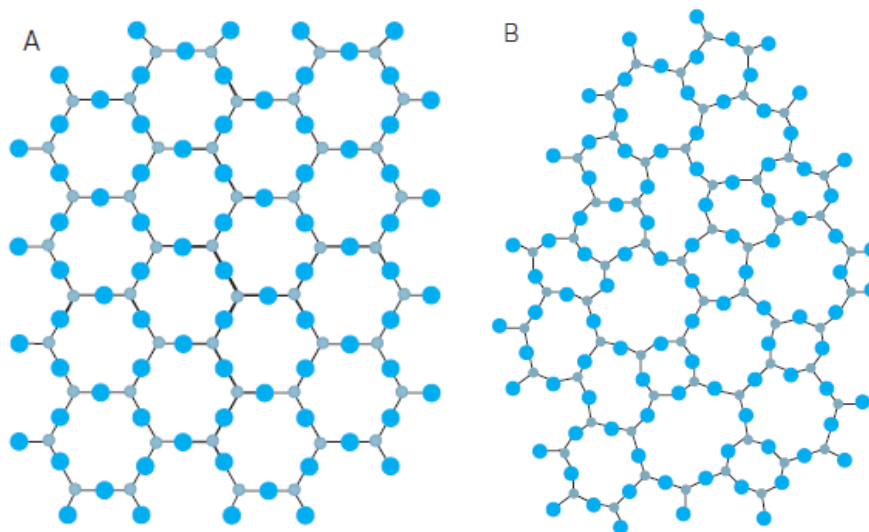
Uma característica da teoria de Zachariasen está no fato da formação de cadeias sem simetria e periodicidade, sendo um pré-requisito para obter um vidro. Além disso, os átomos de oxigênio não podem se conectar a mais do que dois cátions na estrutura, visto que, isto afetaria os diferentes ângulos obtidos através das ligações cátion – oxigênio impedindo a formação de uma rede não-cristalina (ZACHARIASEN, 1932; SHELBY, 2005; ZARZYCKI, 1991).

Através das observações de óxidos formadores de vidros como, SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 , a afirmação da quantidade de oxigênios conectados ao cátion foi sustentada. Inclusive, as unidades básicas destes compostos devem se conectar entre si pelos vértices, jamais pelas faces ou arestas, pois quanto maior a distância entre os cátions, menores será a repulsão eletrostática (ZACHARIASEN, 1932; SHELBY, 2005; ZARZYCKI, 1991).

Portanto, o *modelo de rede aleatória* proposto por Zachariasen, Figura 9 (B), define que uma estrutura vítrea possua arranjos tridimensionais, sem simetria e periodicidade, onde as unidades básicas, conectadas pelos vértices, não se repetem em intervalos regulares.

Diante disso, para que uma estrutura vítrea seja formada quatro regras devem ser respeitadas: (1ª) Cada íon de oxigênio não pode estar ligado a mais do que dois cátions; (2ª) O número de coordenação de íons de oxigênio sobre o cátion central deve ser pequeno, ou seja, 4 para a coordenação tetraédrica ou 3 para triangular; (3ª) Poliedros de oxigênio compartilham vértices, não arestas ou faces; (4ª) Para obter um caráter tridimensional, no mínimo três vértices de cada poliedro devem estar conectados.

Figura 9: Representação bidimensional (A) estrutura cristalina simétrica e periódica; (B) estrutura vítrea com ausência de simetria e periodicidade.



Fonte: (ZACHARIASEN, 932; ALVES, 2001).

Zachariasen, além de propor que compostos como, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 e As_2O_3 , são formadores de rede vítrea, devido aos inúmeros fatores mencionados anteriormente, explica que, alguns óxidos que não possuam estas características, por exemplo, Na_2O , CaO , K_2O , Al_2O_3 , PbO , ocupem posições aleatórias na estrutura ocasionando rearranjo atômicos, esses compostos são conhecidos como modificadores de rede ou intermediários (ZARZYCKI, 1991).

3.8.3 Teoria de Stanworth (1950)

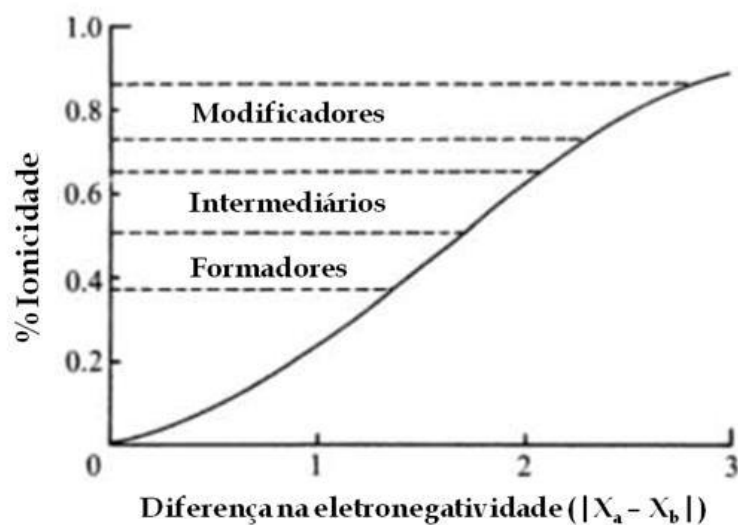
Inúmeras teorias estruturais, para a formação de vidros, foram propostas ao longo dos anos. Para evoluirmos nosso conhecimento analisaremos a hipótese de Stanworth (1950), no qual baseou sua teoria na eletronegatividade dos íons, uma vez que, a diferença da eletronegatividade dos elementos possibilita obter valores percentuais da ligação iônica. Esta teoria se sustentou nos conceitos de Linus Pauling. Segundo Stanworth os óxidos capazes de

formar vidro devem apresentar um determinado grau de covalência na ligação A-O, sendo o cátion A e o oxigênio O.

Corroborando com as idéias de Zachariasen, o pesquisador afirma que, para obter uma estrutura vítrea é necessário a presença de formadores de rede. Além disso, o mesmo afirma que alguns materiais vítreos podem apresentar, em seu conteúdo, modificadores de rede e/ou intermediários (ZARZYCKI, 1991; ALVES, 2001; STANWORTH, 1950, 1952).

Como foi exposto, sua teoria apresenta critérios associados à eletronegatividade, com isso, para um óxido ser considerado um formador de rede é imprescindível a ligação entre o cátion e o oxigênio ser 50% iônica e 50% covalente. Cátions modificadores de rede possuem uma eletronegatividade baixa e sua ligação com o oxigênio revela um caráter fortemente iônico. Já os cátions intermediários podem substituir os formadores em uma estrutura. No entanto, a composição deve conter uma quantidade significativa de formador de rede, pois sozinhos os cátions intermediários não formam estrutura vítrea. Utilizando os dados da Tabela 9 e associando com a Figura 10, a ligação Si-O é aproximadamente 50% iônica, pois o O⁻ apresenta uma eletronegatividade de 3,5 enquanto o Si⁺ 1,8, através da diferença desses valores é possível obter o percentual iônico da ligação (ZARZYCKI, 1991; STANWORTH, 1950, 1952).

Figura 10: Estimativa do grau de ionicidade de uma ligação a partir da diferença na eletronegatividade.



Fonte: (ZARZYCKI, 1991).

Tabela 9: Classificação dos óxidos de acordo com sua eletronegatividade em relação ao oxigênio. Segundo Stanworth (1950).

Formadores de rede	Intermediários	Modificadores de rede
B = 2.0	Be = 1.5	Mg = 1.2
Si = 1.8	Al = 1.5	Ca = 1.0
P = 2.1	Ti = 1.6	Sr = 1.0
Ge = 1.8	Zr = 1.6	Ba = 0.9
As = 2.0	Sn = 1.7	Li = 1.0
Sb = 1.8		Na = 0.9
		K = 0.8
		Rb = 0.8
		Cs = 0.7

Fonte: (ZARZYCKI, 1991).

Mediante sua teoria, Stanworth acreditava que o TeO_2 apresentava os critérios de um formador de rede vítrea, visto que, o Te possui a mesma eletronegatividade que o P. Com isso, iniciou suas experiências com diferentes composições e obteve sucesso no desenvolvimento dos primeiros vidros a base de TeO_2 . No entanto, esse critério tem suas exceções, pois o Sb possui a mesma eletronegatividade que o Si e o processo para obtenção de vidros Sb_2O_3 é mais complexo se comparado aos vidros de SiO_2 (ZARZYCKI, 1991; OLIVEIRA, 2005).

Apesar desta correlação não ser, totalmente, satisfatória suas contribuições no desenvolvimento de vidros TeO_2 e afirmações associadas aos compostos formadores, modificadores e intermediários de rede vítrea, fortaleceram a teoria de Zachariasen e o conhecimento sobre a estrutura de um vidro (ALVES, 2001; OLIVEIRA, 2005).

Por fim, uma teoria em especial deve ser mencionada, onde, a força da ligação está relacionada à capacidade do composto vitrificar. Partindo do conceito que, para um material cristalizar é preciso que ocorra um rearranjo atômico periódico, ou seja, é necessário haver quebra de ligações, Sun desenvolveu critérios associando a força da ligação à capacidade de óxidos vitrificarem (ZARZYCKI, 1991).

Em uma breve explicação, a força de ligação MO em óxidos MO_x é obtida através da energia de dissociação (E_d) destes óxidos, posteriormente o valor obtido é dividido pelo número de oxigênios que circunda o átomo M, ou seja, pelo número de coordenação Z. De acordo com o autor a E_d dos compostos foram obtidas por meio de caracterizações espectroscópicas. A Tabela 10 fornece estimativas relacionadas à “resistência da ligação”. Os óxidos formadores de rede vítrea devem apresentar valores da energia de ligação maior que 90 kcal mol^{-1} , os modificadores resistências menores que 60 kcal mol^{-1} e os intermediários valores entre $60\text{-}73 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ZARZYCKI, 1991).

Como todas as teorias expostas anteriormente, existiram algumas exceções e, com essa não seria diferente. No entanto, os critérios mencionados por Sun (Tabela 10) são utilizados nos dias atuais, entretanto, com algumas alterações e com junções a outras teorias, para diferenciar os óxidos formadores, modificadores e intermediários em uma estrutura vítrea (ZARZYCKI, 1991).

Tabela 10: Energia de ligação de óxidos após os critérios de Sun.

M em MO _x	Valência	Energia de dissociação, E _d , para MO _x (kcal. mol ⁻¹)	Número de Coordenação Z	Energia de ligação B _{m-o} =E _d /Z (kcal.mol ⁻¹)
Formadores de rede				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
Ge	4	431	4	108
Al	3	402-317	4	101-79
B	3	356	4	89
P	5	442	4	88-111
V	5	449	4	90-112
As	5	349	4	70-87
Sb	5	339	4	68-85
Zr	4	485	6	81
Intermediários				
Ti	4	435	6	73
Zn	2	144	“2”	72
Pb	2	145	“2”	73
Al	3	317-402	6	53-67
Th	4	516	8	64
Be	2	250	4	63
Zr	4	485	8	61
Cd	2	119	“2”	60

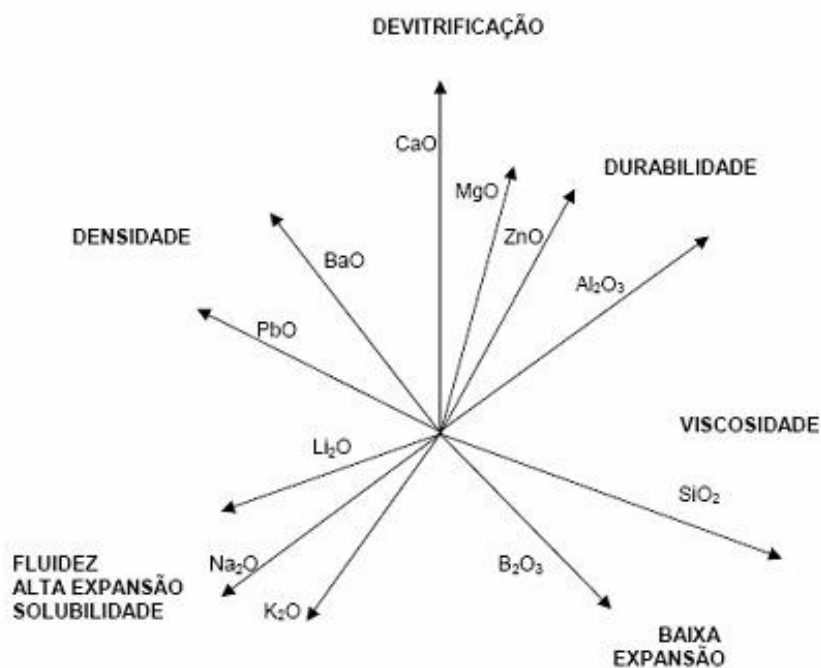
Modificadores de rede				
Sc	3	362	6	60
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Sn	4	278	6	46
Ga	3	267	6	45
In	3	259	6	43
Th	4	516	12	43
Pb	4	232	6	39
Mg	2	222	6	37
Li	1	144	4	36
Pb	2	145	4	36
Zn	2	144	4	36
Ba	2	260	8	33
Ca	2	257	8	32
Sr	2	256	8	32
Cd	2	119	4	30
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13
Rb	1	115	10	12
Hg	2	68	6	11
Cs	1	114	12	10

Fonte: (ZARZYCKI, 1991).

Além da diferença entre os óxidos presentes na rede vítrea, independente de qualquer teoria, é importante salientar que os mesmos influenciam as propriedades dos vidros, uma vez que, os arranjos estruturais são dependentes da composição química. É possível observar, Figura 11, que a inserção de diferentes óxidos altera as propriedades dos vidros. Por exemplo, na composição de um vidro onde o Na_2O está inserido aumenta-se a fluidez, expansão e solubilidade deste vidro, no entanto, o mesmo apresenta uma durabilidade baixa. Outros

exemplos estão presentes na mesma figura, o Al_2O_3 aumenta a durabilidade e a viscosidade do vidro, o BaO e o PbO aumentam a densidade e reduzem a viscosidade, além de aumentarem a expansão térmica, já o CaO favorece a devitrificação (AKERMAN, 2000).

Figura 11: Funções relativas dos óxidos no vidro



Fonte: (AKERMAN, 2000).

Conclui-se que, os modelos estruturais, em especial, o modelo de rede aleatória foi desenvolvido a fim de elucidar problemas relacionados à formação de uma estrutura vítrea. Dentre muitos, este modelo continua sendo considerado como a melhor explicação de uma matriz aleatória, ou seja, com unidades estruturais sem periodicidade a longo alcance. Atualmente, o mesmo pode ser utilizado para exemplificar estruturas vítreas de óxidos e não-óxidos. Entretanto, outro fator importante deve ser considerado na formação de uma estrutura vítrea, por exemplo, a cinética, pois por meio dela é possível prevenir a cristalização durante o resfriamento do material. Como mencionado na Figura 3, na formação de um vidro, por exemplo, utilizando o método de fabricação fusão/resfriamento, é importante estudar e então

controlar a taxa de resfriamento a qual o fundido está submetido, uma vez que, os líquidos tendem a cristalizar quando o resfriamento é lento e não cristalizam quando submetidos a resfriamentos rápidos. Como consequência desse fato, estudos voltados para processos cinéticos de cristalização, nucleação e crescimento de cristais, foram desenvolvidos. Desde então, o requisito para que uma estrutura vítrea fosse formada, do ponto de vista cinético, é evitar uma alta taxa de nucleação (NAVARRO, 2003; COSTA, 2010).

3.9 Cristalização

A cristalização é a junção de dois processos, nos quais, durante o resfriamento, ou aquecimento, uma ou mais fases ordenadas são formadas. O primeiro processo é a nucleação. Resumidamente, a nucleação está associada à formação de núcleos de uma nova fase, sólida, em meio a uma fase líquida em que, para o caso dos vidros pode ser utilizado o termo matriz vítrea. O segundo processo é o crescimento de cristais, onde os núcleos formados que permaneceram estáveis se desenvolvem aumentando o seu tamanho. Neste processo, a cristalização, que é uma transformação de fase, cessará quando o crescimento desses núcleos atingirem condições de equilíbrio (CARDOSO, et al, 2005; REIS, 2005).

3.9.1 Nucleação

Sabemos que todo material vítreo encontra-se em um estado metaestável, onde qualquer perturbação no sistema termodinâmico pode influenciar esta condição, fazendo com que os átomos busquem o estado de equilíbrio. Se esta perturbação for iniciada por meio de oscilações térmicas, o sistema desencadeará, em nível atômico, regiões na matriz vítrea com uma elevada energia superficial e volumétrica. Uma vez que, os átomos possuam energia livre capaz de movê-los de uma região para outra, nota-se o surgimento de locais mais ordenados

intitulados embriões. Estes locais compostos por íons, átomos ou moléculas podem atingir ou não um determinado raio crítico (r^*). Para todo conjunto de átomos que possuem tamanhos maiores que r^* , rompendo a barreira termodinâmica, se tornará um núcleo. Os átomos que não atingem o r^* eliminam sua energia se dissolvendo na matriz vítrea. Estas oscilações energéticas, associadas ao rompimento da barreira termodinâmica, são conhecidas como nucleação (NASCIMENTO, 2004; CALLISTER e RETHWISCH, 2019; KINGERY et al., 1976).

A nucleação pode ocorrer no volume ou na superfície da matriz vítrea por meio das contribuições termodinâmicas e cinéticas. Na condição volumétrica, os núcleos são formados no interior da matriz, e na superficial, originam na face e crescem em direção ao interior do vidro (NASCIMENTO, 2004).

Contudo, a nucleação sinaliza o início da cristalização, fazendo com que fatores como, temperatura, viscosidade, difusão, taxas de nucleação e de crescimento, influenciem nas propriedades do material, por exemplo, térmica, mecânica e óptica. Quando a taxa de nucleação é alta, a matriz apresentará inúmeras regiões nucleadas contendo cristais de tamanhos próximos. Em contrapartida, se a taxa de nucleação é baixa haverá poucos locais nucleados, com cristais de tamanhos maiores, dependendo da taxa de crescimento. Com isso, pode-se dizer que o domínio do processo de nucleação é um dos meios de se obter um material vitrocerâmico com propriedades controladas (NASCIMENTO, 2004; KINGERY et al., 1976; CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

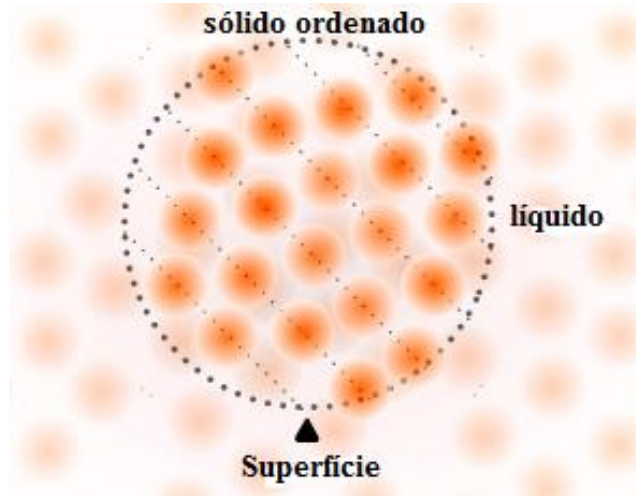
3.9.1.1 Nucleação Homogênea

A nucleação homogênea é uma das diferentes condições de nucleação que pode ocorrer em uma matriz vítrea. Ela acontece em locais energeticamente favoráveis, em pontos aleatórios no volume do material, ou seja, não há regiões preferenciais para a formação dos

núcleos. Além disso, os núcleos originados possuem os mesmos íons, átomos ou moléculas do cristal em formação (mesma composição química). Resumidamente, para ocorrer à nucleação homogênea a matriz vítrea precisa apresentar configurações estruturais, energética e quimicamente idênticas sem apresentar defeitos (POLLI, 2014; NASCIMENTO, 2004; KINGERY et al., 1976).

Uma vez que, um embrião (conjunto de átomos ordenados) é formado na matriz vítrea (líquido) (Figura 12) a energia volumétrica neste ponto diminui, liberando joules por centímetro cúbico devido ao novo volume. Ao mesmo tempo origina-se uma superfície interfacial entre o líquido e o sólido, possuindo uma energia positiva em relação àquela encontrada no interior do embrião (nova fase), que está relacionada ao trabalho necessário para a criação da mesma. Contudo, se a superfície interfacial cresce, a energia livre associada a esta interface também aumenta, agindo como um obstáculo à formação do cristal (cristalização) (COSTA, 2010; POLLI, 2014; CARDOSO et al., 2008). A Figura 12 apresenta um núcleo com geometria esférica para auxiliar a compreensão dos mecanismos que englobam a formação de núcleos homogêneos. No entanto, os núcleos podem ser formados e apresentar diferentes tamanhos, geometrias, estruturas e composições. Além disso, podem apresentar em seu interior íons, átomos ou moléculas distintas, curiosamente, podem não possuir homogeneidade em seu interior (química e estrutural) (POLLI, 2014; NEVES, 2002).

Figura 12: Ilustração da nucleação de uma nova fase (geometria esférica) em uma matriz vítrea.



Fonte: (CARDOSO et al., 2008) adaptado pelo autor.

De acordo com a teoria clássica de nucleação homogênea considera-se que o núcleo formado possua em seu interior homogeneidade química e estrutural. Além disso, que possua composição química e estrutural da fase no qual foi originado (NEVES, 2002).

Examinando as contribuições energéticas (modelo teórico) entre as fases presentes no material para formar uma nova fase, define-se que:

$$\Delta G_t = -V\Delta G_v + S\Delta G_s \quad (1)$$

Onde ΔG_t é a variação de energia livre total do sistema, ΔG_v é a energia livre associada à unidade de volume (V) para que ocorra a formação de uma nova fase, e ΔG_s energia livre de superfície entre as duas fases (sólido/líquido) presente no material (NASCIMENTO, 2004).

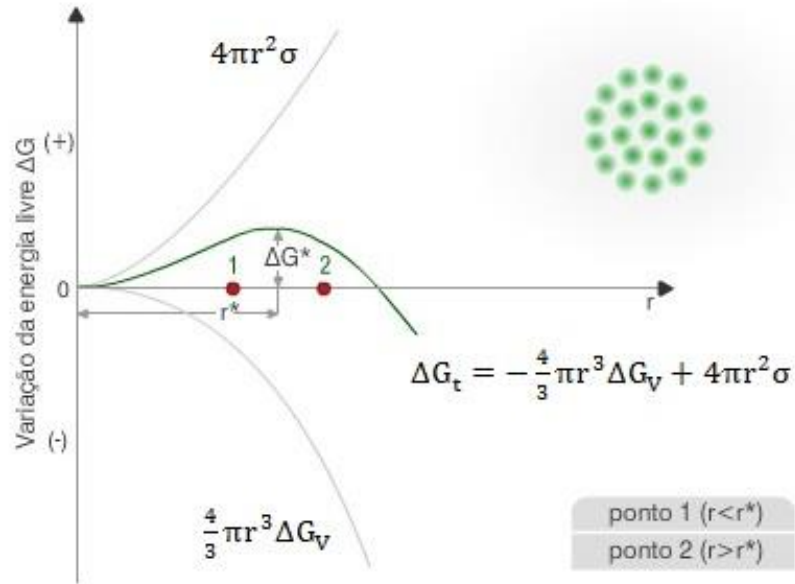
Assumindo que o núcleo possua uma geometria esférica, isotrópico e de raio r , tem-se $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ e $S = 4\pi r^2$, e, que ΔG_s possa ser igualado a σ (tensão superficial). A equação (1) rearranjada será:

$$\Delta G_t = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (2)$$

Analisando a equação 2 observa-se que a nucleação pode ser impedida ou iniciada dependendo dos valores de r , essa condição, também, pode ser visualizada na Figura 13. Quando r possui valores pequenos, menores que o r^* , o termo associado à energia livre de superfície predomina ocasionando um ΔG_t positivo, ou seja, a energia livre total do sistema aumentará e o núcleo se tornará instável. Consequentemente se dissolverá na matriz interrompendo a nucleação. Por outro lado, quando os valores de r aumentam possuindo um raio superior ao r^* o termo correspondente a energia livre por unidade de volume prevalece, logo ΔG_t será negativo, isto é, a energia livre total do sistema irá diminuir e o núcleo será estável, promovendo a nucleação. Além disso, podemos obter valores de r igual ao r^* isto implica que o embrião poderá seguir dois caminhos, dissolver ou crescer na matriz, pois ambos os processos diminuirão a energia livre no sistema (COSTA, 2010; CARDOSO et al., 2008; CALLISTER e RETHWISCH, 2019; KINGERY et al., 1976).

Resumidamente, a equação 2 promove uma curva (Figura 13) decorrente à somatória dos termos de energia livre que a compõe, passando por um valor máximo de energia, que é a energia livre de Gibbs (ΔG^*) necessária para a formação de um núcleo estável e de raio crítico r^* (COSTA, 2010; CARDOSO et al., 2008; CALLISTER e RETHWISCH, 2019; KINGERY et al., 1976; ADAM e GIBBS, 1965).

Figura 13: Comportamento das energias livres superficial, volumétrica e total em função ao raio do embrião.



Fonte: (CARDOSO et al., 2008) adaptado pelo autor.

Os r^* dos núcleos assim como a energia livre de Gibbs ou barreira termodinâmica, podem ser obtidos derivando a equação 2 em relação à r e igualando a zero. Desta forma define-se o r^* (ADAM e GIBBS, 1965) e, em seguida, substitui-se esta resolução na expressão de energia livre total para determinar ΔG^* :

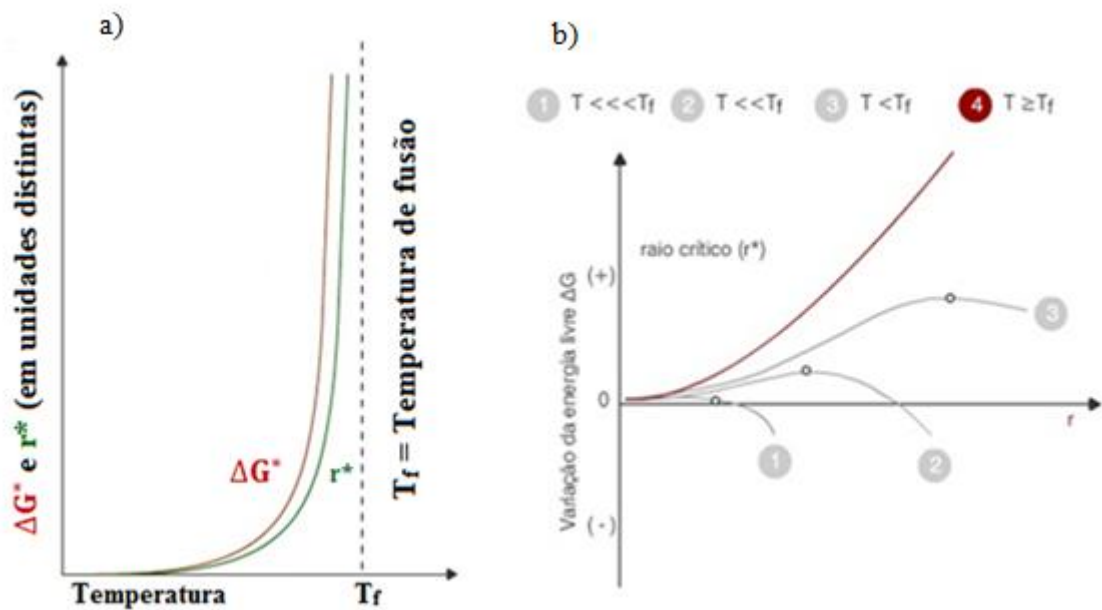
$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (3)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{\Delta G_V^2} \quad (4)$$

As Figuras 14 a) e 14 b) em conformidade com as equações 3 e 4 revelam a variação do r^* e ΔG^* com a temperatura. De acordo com a Figura 14 a) o r^* tende ao infinito em

temperaturas próximas a temperatura de fusão (T_f), e como resultado não há uma diminuição de ΔG_v significativamente capaz de impedir o aumento de ΔG^* , devido à contribuição da energia livre superficial. No entanto, o r^* e a ΔG^* diminuem com um elevado super-resfriamento favorecendo a nucleação (COSTA, 2010; CARDOSO et al., 2008).

Figuras 14 a) e 14 b): Variação do r^* e da ΔG^* com a temperatura e o efeito do super-resfriamento, com base nas equações 3 e 4.



Fonte: (CARDOSO et al., 2008) adaptado pelo autor.

A Figura 14 b) evidencia o impacto do super-resfriamento, ou resfriamento rápido, no valor do r^* e da ΔG^* , ou seja, para temperaturas muito menores, ou menores, que a T_f tem-se diferentes valores do r^* e consequentemente de ΔG^* , com isso, é possível observar que abaixo de T_f a nucleação ocorre com maior facilidade (CALLISTER e RETHWISCH, 2019; CARDOSO et al., 2008).

3.9.1.1.1 Taxa de Nucleação Homogênea

A quantidade de núcleos formados em uma matriz líquida, também conhecida como taxa de nucleação, é determinada por meio do número de núcleos estáveis formados, por unidade de volume e de tempo. Segundo Zanotto e James (1985) a taxa de nucleação pode ser expressa por:

$$I = N_V v_0 \exp \left[- \frac{(\Delta G_D + \Delta G^*)}{k_B T} \right] \quad (5)$$

Onde ΔG_D é a energia de ativação para nucleação ou barreira cinética para nucleação (em J/mol), ΔG^* é a energia livre de Gibbs para formar um núcleo estável e de r^* (J/mol), k_B constante de Boltzmann igual a $1,38 \times 10^{-23}$ J/átomos.K e T a temperatura em Kelvin. O fator pré-exponencial $N_V v_0$ apresenta uma faixa de valores entre 10^{41} e 10^{42} m⁻³s⁻¹, no qual v_0 é a frequência de vibração fundamental da rede e N_V o número de unidades estruturais da fase ordenada por unidade de volume da matriz.

Admitindo que o transporte de íons, átomos ou moléculas via interface sólido/líquido seja controlado por difusão, tem-se:

$$D = v_0 \lambda^2 \exp \left(\frac{\Delta G_D}{k_B T} \right) \quad (6)$$

Sendo D o coeficiente de difusão e λ a distância de salto atômico da ordem do parâmetro de rede do cristal.

Na condição do coeficiente de difusão estar relacionado com a viscosidade (η), esta pode ser exposta por meio da equação de Eyring (1936) dada por:

$$D_{\eta} = \frac{k_B T}{\lambda \eta} \quad (7)$$

Unindo as equações 6 e 7 e reordenando-as obtém-se:

$$\frac{k_B T}{v_0 \lambda^3 \eta} = \exp \left(\frac{\Delta G_D}{k_B T} \right) \quad (8)$$

Em seguida substitui-se a equação 8 na equação 5 e determina-se que a taxa de nucleação homogênea no regime estacionário:

$$I = \frac{N_V k_B T}{\lambda^3 \eta} \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right) \quad (9)$$

3.9.1.2 Nucleação Heterogênea

Na prática, toda fase nucleada pode conter algum tipo de defeito (cristalinos ou inclusões), com isso conclui-se que a nucleação heterogênea acontece com mais facilidade e frequência que a nucleação homogênea (STRNAD, 1986).

A nucleação heterogênea se inicia em locais propícios na matriz, que são conhecidos como superfícies catalisadoras e agentes de nucleação, sendo substâncias capazes de estimular energeticamente o processo de nucleação, reduzindo a barreira termodinâmica. No entanto, as superfícies que se tornarão catalisadoras deverão apresentar o fenômeno de molhamento. Este fenômeno é conhecido pela facilidade de estabelecer o contato entre um líquido e uma superfície sólida (NASCIMENTO, 2004).

Na nucleação heterogênea as superfícies catalisadoras podem ser partículas de impurezas presentes no vidro, trincas, contornos de grão, inclusões, bolhas, interface cristal/líquido, entre outras (NASCIMENTO, 2004; COSTA, 2010).

Considerando o caso em que o núcleo se origina no formato semi-esférico em cima de uma superfície plana, como mostra a Figura 15, sua estabilidade está sob a influência das tensões superficiais e o ângulo de molhamento, ou seja:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{LSubs} - \sigma_{SSubs}}{\sigma_{SL}} \quad (10)$$

No qual, σ_{SL} é a energia superficial sólido-líquido, σ_{LSubs} energia superficial líquido-substrato, σ_{SSubs} energia superficial sólido-substrato e θ o ângulo de molhamento (NEVES, 2002; COSTA, 2010).

Figura 15: Representação da formação de um núcleo heterogêneo sobre uma superfície plana e horizontal.



Fonte: (CARDOSO et al., 2008) adaptado pelo autor.

De acordo com Höland e Beall (2002) e Navarro (2003) a variação total de energia livre para o processo de nucleação heterogênea pode ser determinada por:

$$\Delta G_{Het}^* = \Delta G_{Hom}^* f(\theta) \quad (11)$$

Onde $f(\theta)$ é obtido por:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos^3 \theta \quad (12)$$

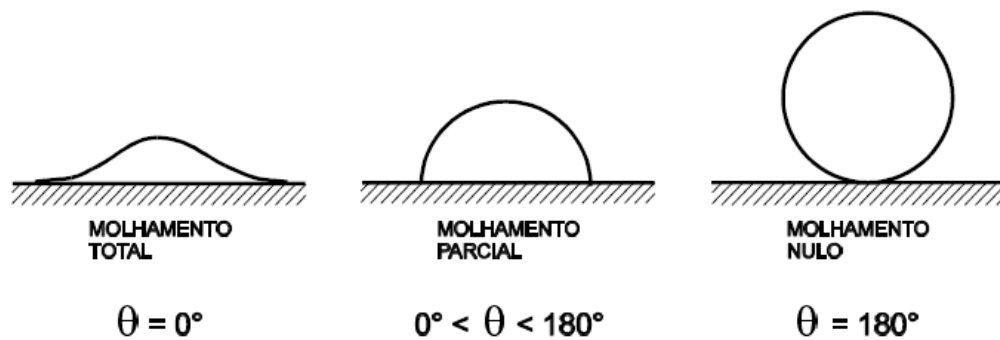
Sendo ΔG_{Het}^* a energia livre ou barreira termodinâmica para a nucleação heterogênea, $f(\theta)$ fator de correção, θ ângulo de contato (ou ângulo de molhamento) e ΔG_{Hom}^* energia livre de Gibbs para a nucleação homogênea.

A equação 11 revela que $f(\theta)$ diferencia as energias livres de nucleação heterogênea da homogênea, uma vez que, ΔG_{Het}^* envolvida na formação da semi-esfera é igual ou menor que ΔG_{Hom}^* , pois $f(\theta) \leq 1$ para $0 \leq \theta \leq \pi$ (NASCIMENTO, 2004).

A influência do ângulo θ na inibição ou promoção da nucleação heterogênea é ilustrada na Figura 16. Quando $\theta = 180^\circ$ a superfície repele a fase nucleante, mostrando que a energia livre necessária para que ocorra o processo de nucleação heterogênea, seja a mesma demonstrada para a nucleação homogênea, pois $f(\theta) = 1$, com isso a nucleação heterogênea pode não ocorrer. Em compensação, as superfícies que possuem um $0^\circ < \theta < 180^\circ$ apresentam maior afinidade com a fase a ser nucleada, favorecendo o processo de nucleação heterogênea. Por exemplo, para um $\theta = 90^\circ$ tem-se um molhamento parcial com a fase nucleante (forma semi-esférica), a energia livre superficial envolvida na nucleação heterogênea é a metade daquela utilizada na nucleação homogênea, pois $f(\theta) = \frac{1}{2}$. Para um ângulo $\theta = 0^\circ$ a fase nucleante se espalha em cima da superfície, ocasionando um

molhamento total. Esse cenário é visto como ideal, pois apresenta as melhores condições de contato e assim uma fácil nucleação heterogênea (NEVES, 2002; COSTA, 2010; CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

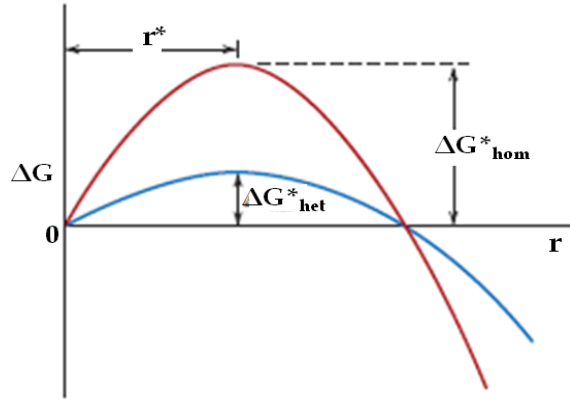
Figura 16: Comportamento da fase nucleante e a superfície para diferentes ângulos de molhamento (θ).



Fonte: (CAMPOS, 1978) adaptado pelo autor.

Corroborando com o parágrafo anterior, a Figura 17 revela uma drástica redução da energia livre de nucleação heterogênea comparada à nucleação homogênea, devido à influência do ângulo de molhamento (para $\theta < 180^\circ$). Nota-se também que o raio crítico para que um embrião se torne um núcleo é o mesmo para ambos os processos de nucleação, uma vez que, a energia superficial é a mesma (equação 3) (COSTA, 2010; CAMPOS, 1978; CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

Figura 17: Comparação das energias livres envolvidas na nucleação homogênea e heterogênea com o r^* .



Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

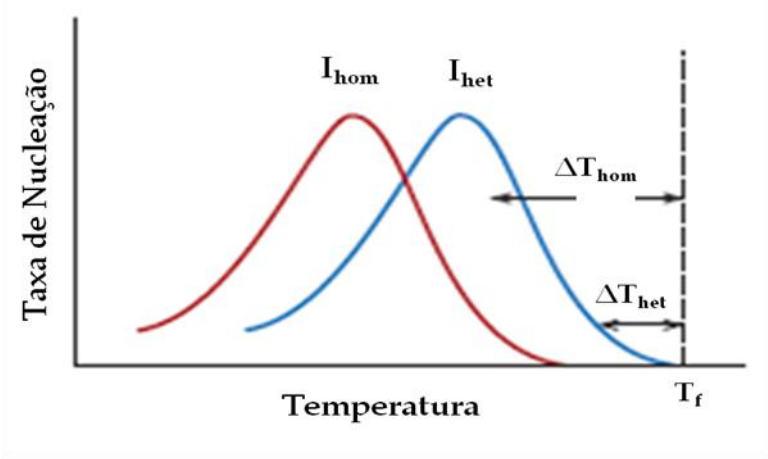
3.9.1.2.1 Taxa de Nucleação Heterogênea

O processo de nucleação heterogênea origina-se em temperaturas elevadas, próxima à temperatura de fusão ou líquido, se comparado à nucleação homogênea, além disso, o grau do super-resfriamento é menor (Figura 18). Com isso, a barreira termodinâmica diminui (CALLISTER e RETHWISCH, 2019). Contudo, a taxa de nucleação heterogênea pode ser expressa de modo similar àquela demonstrada para a nucleação homogênea, apresentando poucas modificações, como, o fator de correção que está inserido em ΔG^*_{Het} :

$$I = N_s \frac{k_B T}{h} \exp \left[-\frac{(\Delta G^*_{Het} + \Delta G^*)}{k_B T} \right] \quad (13)$$

Em que N_s é o número de unidades estruturais do líquido em contato com o substrato por unidade de área, para o caso de nucleação em uma superfície plana.

Figura 18: Taxa de nucleação em função da temperatura tanto para a nucleação homogênea, quanto para a nucleação heterogênea.



Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2019) adaptado pelo autor.

3.9.1.2.2 Agentes de Nucleação

Os agentes de nucleação, também conhecidos como agentes nucleantes, como já foi visto, favorecem a nucleação heterogênea assim como a cristalização no volume do material. Estes são formados e/ou introduzidos (em pequenas porções) no material a ser fundido, ocasionando uma descontinuidade na estrutura vítrea (RINCÓN, 1992). Os agentes nucleantes são classificados em diferentes grupos conforme a Tabela 11.

Tabela 11: Classificação dos agentes nucleantes

Colóides metálicos	Colóides formados no vidro (por reações de oxirredução): Cu Colóides introduzidos: Pt, Ag
Óxidos	Por alterações de valência: TiO ₂ , MoO ₃ , V ₂ O ₅ Por descompensação de carga na rede vítrea: P ₂ O ₅
Halogênios	F-
Separação de fase	Vidro em vidro

Fonte: (RINCÓN, 1992).

Segundo os autores Rincón (1992), Allix (2013) e Riaño (2006), ao serem adicionados na composição do vidro colóides metálicos com quantidade máxima de 1%, estes agem precipitando o metal através de reações químicas. A quantidade de colóides precipitados está sujeito à solubilidade dos elementos que compõe a massa a ser fundida em altas temperaturas.

Alguns elementos da família 1 e 8B da tabela periódica foram considerados os melhores agentes de nucleação, como:

Cu, Ag, Au: família 1B

Ru, Rh, Pd: família 8B

Os, Ir, Pt: família 8B

Outro fator que deve ser considerado na formação de colóides metálicos é o resfriamento da massa fundida, sendo efetuado de maneira lenta. No entanto, para obter um vidro é necessário que o resfriamento seja rápido, minimizando a formação dos colóides, porém se aquecer o vidro acima de T_g estes íons (agentes nucleantes) irão atuar aumentando a taxa de nucleação da fase cristalina principal e seu mecanismo de ação será baseado na nucleação heterogênea (RIAÑO, 2006).

Outro grupo de agentes nucleantes que continuamente são pesquisados, são os óxidos. Estes podem ser introduzidos na faixa de 2 a 8% molar na composição do material vítreo. Inúmeros óxidos são utilizados para iniciar o processo de nucleação, como:

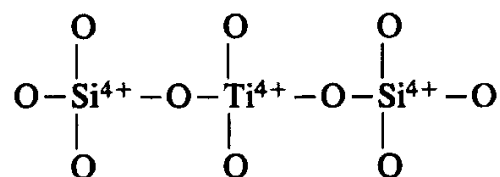
TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , P_2O_5 . . .

Embora os mecanismos de nucleação para este grupo de agentes nucleantes ainda não são exatos, devido às variáveis associadas à composição do material a ser fundido, tratamento térmico e história térmica, eles geralmente ocorrem da seguinte forma:

- Agentes de nucleação atuando por um mecanismo de mudança de valência/desequilíbrio de carga.

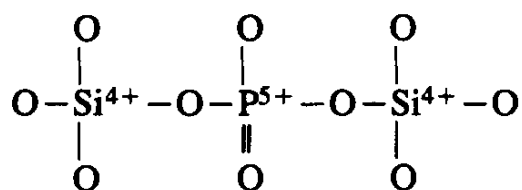
Esta condição impulsiona a nucleação heterogênea por meio da ausência de periodicidade na rede vítrea. Por exemplo, o TiO_2 , na forma de Ti^{3+} é estável em elevadas temperaturas, por outro lado, em baixas temperaturas ocorre a mudança de valência para Ti^{4+} , ocasionando a descontinuidade na rede (Figura 19) (RINCÓN, 1992; ALLIX, 2013).

Figura 19: Representação estrutural do Ti^{4+} ocasionando a descontinuidade na rede do Si^{4+}



Outro composto que facilita a nucleação heterogênea é o P_2O_5 . Nota-se que o P^{5+} gera oxigênios não ligantes na estrutura vítrea, gerando um desequilíbrio de carga e com isso promovendo a nucleação (Figura 20) (RINCÓN, 1992).

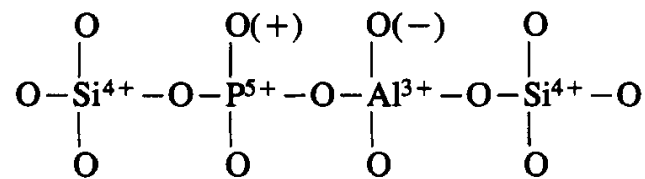
Figura 20: Representação estrutural do P^{5+} atuando por um desequilíbrio de carga na rede do Si^{4+}



Outro cenário pode ocorrer no processo de nucleação envolvendo óxidos. Ao inserir o grupo AXO_4 (onde $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ou V e $\text{A} = \text{cátion}$). Para o caso de $\text{X} = \text{P}$, sendo representado por APO_4 , na rede vítrea, os mesmos poderão iniciar uma desordem na estrutura, em razão de obter o número de coordenação de equilíbrio. Entretanto, esses íons irão provocar uma separação estrutural em duas fases (RINCÓN, 1992).

Quando um A é adicionado na rede vítrea, o mesmo compensa a carga em excesso. Por exemplo, ao adicionar Al_2O_3 à composição do vidro, o Al^{3+} compensa a carga em excesso do fósforo. Onde O^+ e O^- são compartilhados (Figura 21).

Figura 21: Representação estrutural do Al^{3+} compensando a carga em excesso causada pelo fósforo na rede do Si^{4+}



No caso dos halogenetos, por exemplo, o F^- estimula o processo de nucleação, pois o valor do seu raio iônico é próximo ao do oxigênio ($r_{\text{F}} = 1,33$ e $r_{\text{O}} = 1,38 \text{ \AA}$). Dessa maneira, ele se introduz na estrutura vítrea precipitando o CaF_2 (RINCÓN, 1992). Em outras palavras, quando incorporado na composição do vidro, o flúor rompe as ligações entre os tetraedros de silício (Si-O-Si) e produz ligações Si-O- e Si-F . Além disso, fluoretos dispersos na matriz vítrea podem se ligar a cátions de menor valência (cátions modificadores de rede) (HAYAKAWA et al., 1998). Desta forma, a cristalização da fluorita (CaF_2) acontece de maneira espontânea se comparada a silicatos ou aluminossilicatos, pois íons Ca^{2+} e F^- são parcialmente móveis na rede vítrea, enquanto o silício e o alumínio são teoricamente imóveis, uma vez que, os mesmos são formadores e intermediários de rede vítrea (WOOD e HILL, 1991).

3.9.2 Crescimento de Cristais

No processo de transformação de fase, também conhecido como cristalização, evidenciam-se duas etapas principais, nucleação e crescimento, sendo a nucleação, como já foi mencionado, o processo no qual o embrião (conjunto de átomos, íons ou moléculas) que, acima de um determinado raio crítico (r^*) rompendo a barreira termodinâmica, se torna um núcleo estável, e com isso, tende a crescer. Já o processo de crescimento envolve a transferência de matéria para o interior na nova fase, seja por meio da antiga fase ou através do contorno de grão (NEVES, 2002).

O crescimento desses cristais acarretará na diminuição da concentração de núcleos na matriz vítrea, pois íons, átomos e moléculas se difundem através da matriz buscando sítios energeticamente favoráveis para efetuar ligações, uma vez que, para haver crescimento, os átomos não precisam romper barreiras termodinâmicas, e para nuclear é essencial o rompimento (VEKILOV, 2010).

Teoricamente existem três modelos para fundamentar o processo de crescimento de cristais, os quais são baseados no tipo de interface líquido-cristal:

- Crescimento normal ou contínuo;
- Crescimento por discordâncias em espiral;
- Crescimento por nucleação superficial secundária.

Os modelos possuem diferenças entre si na maneira como a interface líquido-cristal é analisada (NASCIMENTO, 2004).

3.9.2.1 Crescimento Normal ou Contínuo

Este modelo parte da hipótese que a interface líquido-cristal seja rugosa, ou seja, que possua assimetria em escala atômica. Além disso, todos os lugares na matriz são

energeticamente favoráveis para que ocorram as ligações, e com isso, íons, átomos ou moléculas podem ser aderidos ou removidos da interface com a mesma probabilidade (NASCIMENTO, 2004; NEVES, 2002). A Figura 22 esquematiza o mecanismo no qual o crescimento acontece.

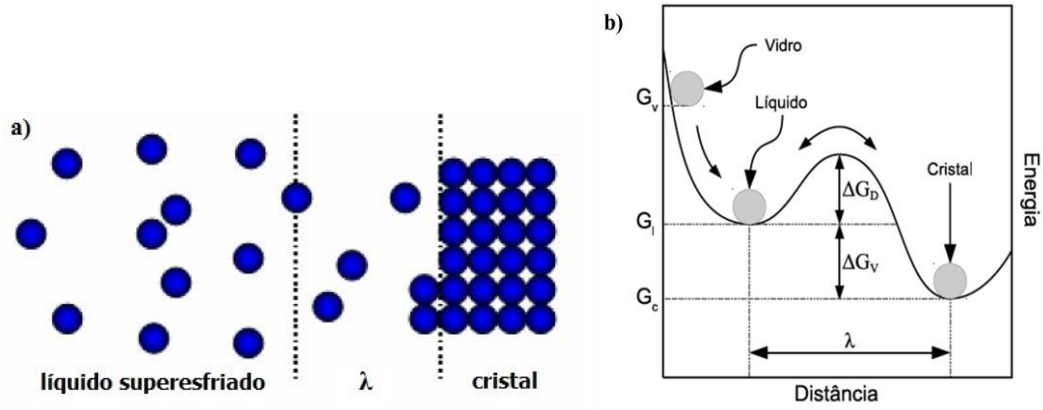
Figura 22: Representação do Crescimento Normal ou Contínuo



Fonte: (CASSAR, 2014).

Como mencionado anteriormente, é essencial que a matriz vítrea ceda unidades estruturais para que a nova fase cresça. No entanto, para esse processo iniciar-se é indispensável que os íons ou átomos possuam uma frequência de saltos da matriz para o núcleo, e que a mesma seja superior àquela realizada em sentido contrário (Figura 23 a) (NASCIMENTO, 2004).

Figura 23 a) e b): a) Representação, teórica, dos átomos dispostos nas fases vítrea, cristalina e na interface (λ); b) Ilustração do mecanismo de crescimento de cristais utilizando duplo poço de potencial.



Fonte: (NASCIMENTO, 2004; CASSAR, 2014).

Teoricamente, a Figura 23 b) retrata a distância que os átomos precisam percorrer para que ocorra uma mudança de fase e posteriormente o crescimento, assim como as energias envolvida nesta transformação (NASCIMENTO, 2004). Admitindo que a frequência de saltos da matriz vítrea (líquido) para o núcleo cristalino seja ν_{lc} e no sentido contrário ν_{cl} , temos duas expressões:

$$\nu_{lc} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \quad (14)$$

$$\nu_{cl} = \nu_0 \exp\left(-\frac{|\Delta G| + \Delta G_D}{RT}\right) \quad (15)$$

Sendo ν_0 a frequência de saltos, ΔG_D a energia cinética e $|\Delta G| = G_l - G_c$ a barreira de energia termodinâmica. Portanto, a taxa de crescimento de cristais é definida como $u = \lambda(\nu_{lc} - \nu_{cl})$ (COSTA, 2010; NASCIMENTO, 2004). Inserindo as equações 14 e 15 na equação definida para a taxa de crescimento de cristais, tem-se:

$$u = \lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right] \quad (16)$$

Resumidamente, o crescimento normal ou contínuo é um modelo teórico no qual ocorre a adesão ou remoção de átomos na interface líquido-cristal, desde que, a frequência de saltos atômicos da matriz para o cristal seja superior àquela realizada no sentido contrário. Além disso, os locais energeticamente favoráveis não possuem uma alteração considerável com a temperatura (NASCIMENTO, 2004; COSTA, 2010).

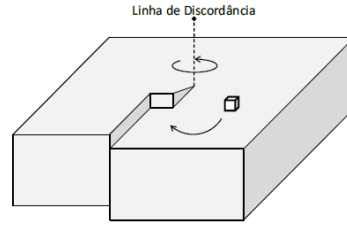
Uma vez que este modelo explica o crescimento normal atuando por meio da ocupação de átomos em regiões energeticamente favoráveis, é necessário expor que o mesmo não pode ser utilizado para explicar a cristalização em diferentes sistemas. De acordo com a literatura, poucos são os sistemas que crescem por meio deste modelo, por exemplo, SiO₂ e GeO₂, evidenciando a necessidade de outros modelos teóricos (NASCIMENTO, 2004).

3.9.2.2 Crescimento por Discordâncias em Espiral ou em Hélice

Teoricamente, neste modelo a interface líquido-cristal é lisa, entretanto, com imperfeições em escala atômica. Partindo da hipótese do crescimento de cristais exposto no modelo normal ou contínuo, em que os átomos podem ser aderidos ou removidos na interface líquido-cristal, teoriza-se que o mesmo ocorre para o crescimento por discordâncias em espiral. Contudo, as regiões onde os átomos podem se conectar ou desconectar, apresentam imperfeições com geometria em discordância em espiral (ou em hélice) (NASCIMENTO, 2004).

Representativamente nota-se (Figura 24) as regiões disponíveis para que ocorra o crescimento por meio da discordância em espiral.

Figura 24: Representação teórica do crescimento por discordância em espiral.



Fonte: (CASSAR, 2014).

Matematicamente, a taxa de crescimento de cristais por discordância em espiral pode ser expressa por meio da equação 17 admitindo que u dependa da temperatura:

$$u = f \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp \left(-\frac{|\Delta G|}{RT} \right) \right] \quad (17)$$

Sendo λ a interface líquido-cristal, ou seja, a distância de salto atômico de uma fase para outra, ΔG a energia livre de Gibbs, D_u o coeficiente de difusão efetivo e f a fração de regiões disponíveis para que aconteça o crescimento de cristais, dada por:

$$f = \frac{\lambda \Delta G}{4\pi\sigma V_m} \quad (18)$$

De acordo com Nascimento et al., (2004) esta fração pode apresentar grandezas entre 0 e 1, ocasionando diferentes formas de crescimento cristalinos, por exemplo, quando $f \approx 1$ o modelo de crescimento normal ou contínuo é evidenciado. No entanto, quando $f \approx 0$ o crescimento ocorre por nucleação superficial (2D). Além disso, é possível obter outra relação que depende da temperatura ao considerar $\lambda \approx \sqrt[3]{V_m/N_A}$, $\alpha = 0,5$ e dados provenientes da aproximação de Turnbull (1950) e Skapski (1948) para ΔG :

$$f \approx \frac{\Delta T}{2\pi T_m} \quad (19)$$

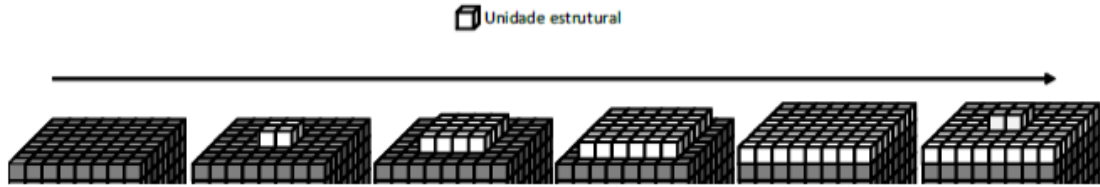
Onde $\Delta T = T_m - T$ é o resfriamento a partir da temperatura de fusão T_m .

3.9.2.3 Crescimento por Nucleação Superficial Secundária ou (2D)

O processo de crescimento por nucleação superficial (2D), Figura 25, ocorre por meio da formação de um núcleo bidimensional na interface líquido-cristal. O crescimento deste núcleo cessará quando a camada estiver totalmente revestida. Entretanto, o crescimento pode prosseguir quando sítios energeticamente desfavoráveis tornam-se propícios a formação de conjuntos de átomos, uma vez que, perturbações no sistema termodinâmico podem originar regiões com alta energia superficial e volumétrica. Um diferencial deste crescimento é que, uma camada nucleia e cresce separadamente da outra. Além disso, a interface deve apresentar regiões, atômicas lisas e com ausência de defeitos. Outro fator é que, a mesma apresente uma menor concentração de sítios favoráveis para a adesão atômica (UHLMANN, 1971, 1982; CASSAR, 2014).

Vale enfatizar que, se a taxa de nucleação do núcleo secundário é parcialmente pequena, favorecendo um alto crescimento de um núcleo secundário antes que se origina um novo núcleo secundário, obtem-se um crescimento camada por camada, como mostra a Figura 25. Em outras palavras, o crescimento do cristal acontece por camadas, primeiro um núcleo secundário surge, cresce revestindo toda a superfície do cristal, e posteriormente outro núcleo surge repetindo o mesmo processo, com isso, tem-se um ciclo (UHLMANN, 1971, 1982; CASSAR, 2014).

Figura 25: Representação, esquemática, do crescimento por Nucleação Superficial Secundária (camada por camada)



Fonte: (CASSAR, 2014).

No entanto, outra situação pode ocorrer. Por exemplo, se a taxa de nucleação do núcleo secundário for parcialmente alta, um núcleo secundário cresce e antes que o mesmo envolva toda a camada, outro núcleo secundário surge. Com isso, tem-se um crescimento do tipo polinúcleos, Figura 26, (UHLMANN, 1971, 1982; CASSAR, 2014).

Figura 26: Representação, esquemática, do crescimento por Nucleação Superficial Secundária (polinúcleos).



Fonte: (CASSAR, 2014).

A taxa de crescimento u do modelo em questão é dada por:

$$u = C \frac{D_u}{\lambda^2} \exp\left(-\frac{B}{T\Delta G}\right) \quad (20)$$

Onde os parâmetros C e B dependem da taxa de nucleação do núcleo secundário. Comparando o tamanho do cristal secundário em relação ao primário podem acontecer duas situações. A primeira está associada à obtenção de cristais grandes em relação aos cristais primários. Já na segunda situação os cristais secundários são relativamente pequenos se comparados aos primários (UHLMANN, 1971, 1982; CASSAR, 2014).

$$B = \frac{\pi \lambda V_m \sigma^2}{k_B} \quad (\text{Cristais Pequenos}) \quad (21)$$

$$B = \frac{\pi \lambda V_m \sigma^2}{3k_B} \quad (\text{Cristais Grandes}) \quad (22)$$

3.10 Cinética de Cristalização

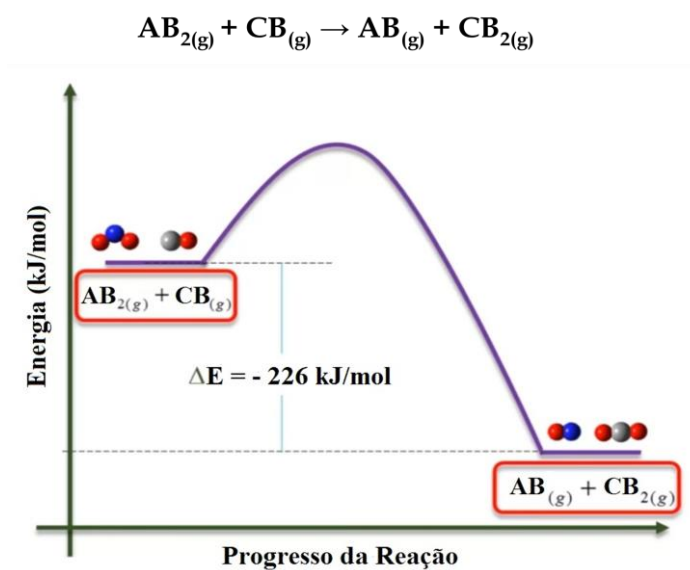
O estudo da cinética de cristalização visa, dentre vários objetivos, obter e analisar parâmetros, cinéticos e termodinâmicos, associados às reações físico-químicas entre substâncias, além de interpretar como estes parâmetros interferem nas propriedades dos materiais.

Entretanto, é necessário mencionar e compreender sobre os conceitos que envolvem a cinética química, uma vez que, vários modelos aplicados à cinética de cristalização derivam e utilizam parâmetros associados à cinética química, além de conceitos da termodinâmica propostos por Gibbs (ALLIX e CORMIER, 2013).

Para auxiliar na aprendizagem é essencial entender o que é e para que servem os parâmetros envolvidos nas etapas. Primeiro, para que uma reação ocorra é necessário que íons ou moléculas colidam, efetivamente, com uma quantidade específica de energia. Com o propósito explicativo analisaremos a reação hipotética abaixo. Nota-se que no início da reação, Figura 27, tem-se os reagentes $AB_{2(g)} + CB_{(g)}$ com uma determinada energia, por outro

lado, os produtos $AB_{(g)} + CB_{2(g)}$, localizados no final da curva, possuem uma energia menor se comparada à energia dos reagentes. Logo é possível observar que se trata de uma reação exotérmica, pois a variação de energia (ΔE) é negativa (AVERY, 1974).

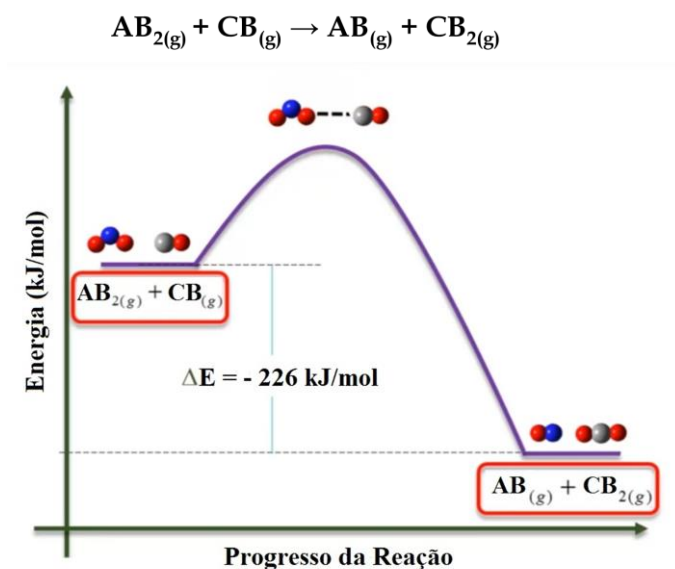
Figura 27: Representação das colisões moleculares e a energia envolvida na etapa I



Fonte: (AVERY, 1974) adaptado pelo autor.

Consequentemente, se as colisões forem efetivas os íons ou moléculas iniciarão transições estruturais, como pode ser observado no topo da Figura 28. Este conceito foi abordado, de forma distinta, no tópico 3.10.

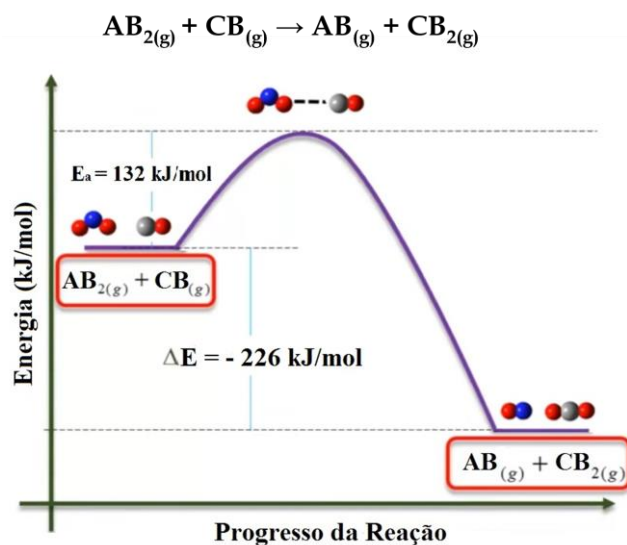
Figura 28: Representação das colisões moleculares e a energia envolvida na etapa II



Fonte: (AVERY, 1974) adaptado pelo autor.

Outro fato é que, mesmo liberando 226 kJ/mol de energia, reação exotérmica, é preciso fornecer uma quantidade de energia mínima para que a reação se inicie, ou seja, é preciso proporcionar uma energia de ativação (E_a), que neste caso específico é de 132 kJ/mol (Figura 29).

Figura 29: Representação das colisões moleculares e a energia envolvida na etapa III



Fonte: (AVERY, 1974) adaptado pelo autor.

Dentre os parâmetros de interesse no estudo da cinética química e de cristalização, tem-se a E_a , podendo ser encontrada usando a da equação de Arrhenius (1889) que correlaciona a constante da velocidade k , que é um parâmetro cinético, com a energia de ativação E_a que é um parâmetro termodinâmico, a partir da relação:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (23)$$

Onde k_0 , fator pré-exponencial, está associado com a frequência das colisões efetivas; R é a constante dos gases, T a temperatura em graus Kelvin e $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ está associado à fração molecular que contém o mínimo de energia necessária para reagir, apresentando valores entre 0 e 1, onde 1 equivale a 100% das moléculas (AVERY, 1974).

Outra forma de expressar a equação 23, facilitando a obtenção dos dados, é aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da equação, obtendo:

$$\ln k = \ln \left(k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \right) \quad (24)$$

É possível observar, equação 24, que o termo após a igualdade possui uma multiplicação. Assim, usando uma propriedade de logaritmo onde, o logaritmo do produto é igual à soma dos logaritmos, tem-se:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (25)$$

Rearranjando a equação 25 obtém-se a equação de uma reta ($y = ax + b$):

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (26)$$

Logo, $\ln k = y$; $-\frac{E_a}{R} = a$ (coeficiente angular); $\frac{1}{T} = x$ e $\ln k_0 = b$ (coeficiente linear).

Com isso, os parâmetros E_a e k_0 podem ser obtidos utilizando a equação de Arrhenius.

Por meio da equação 26 podemos concluir que, quanto maior a temperatura maior serão as colisões entre os íons, conseqüentemente, maior será a velocidade da reação. Outra relação é, quanto menor a E_a maior será a velocidade da reação, pois menor será a barreira termodinâmica para que a reação ocorra (CANTOR, 2020; AVERY, 1974; NASCIMENTO, 2017).

Svante August Arrhenius (1859 – 1927), conhecido pela equação que leva o seu sobrenome, foi um físico-químico sueco que representa um marco no estudo da cinética química, pois desenvolveu a primeira teoria ácido-base. Vale ressaltar que, mediante a equação 26 é possível calcular a variação da constante da velocidade de uma reação em função da temperatura, além de fornecer parâmetros, como a E_a (CANTOR, 2020).

A partir da cinética química estudos sobre a cinética de cristalização foram desenvolvidos, em diferentes lugares e por diferentes pesquisadores, com a intenção de compreender os processos que envolvem nucleação e crescimento destes núcleos. Neste contexto os químicos, Volmer e Weber se destacaram, pois em 1926 expuseram em seu trabalho conceitos sobre nucleação, o que originou a atual Teoria Clássica de Nucleação (em inglês – Classical Nucleation Theory) (VOLMER e WEBER, 1926).

Outra teoria, com tal relevância, foi desenvolvida por Johnson e Mehl – Avrami – Kolmogorov (JMAK) conhecida como teoria de transformação de fase. Inclusive, esta teoria foi exposta de maneira independente pelos pesquisadores (CANTOR, 2020).

Em 1939 o professor americano, e metalúrgico influente, Robert Franklin Mehl, trabalhando com um dos seus alunos de pós-graduação W. Johnson na Carnegie Tech desenvolveu e publicou sua pesquisa na *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, com o título *Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth*. O interessante é que no mesmo ano, 1939, o físico Palestino/Americano Melvin Avrami, pois era filho de cidadãos Americanos, publicou um artigo intitulado *Kinetics of Phase Change I* no *Journal of Chemical Physics* apresentando mudanças significativas na teoria de transformação de fase. Devido a este fato a ordem de reação n é conhecida como parâmetro de Avrami. Outro pesquisador que apresentou contribuições ao modelo foi o Russo, matemático e físico, Andrei Kolmogorov publicando, em 1937, um trabalho denominado *A Statistical Theory for the Recrystallization of Metals* no *Journal Izvestiya Akademii Nauk SSSR Seriya Materialicheskaya* (Anais da Academia de Ciências da União das Repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS): Série de Materiais) (JOHNSON e MEHL, 1939; AVRAMI, 1939; KOLMOGOROV, 1937).

Vale ressaltar, que no processo de transformação de fase as conversões, entre as fases não-cristalina para cristalina representadas por $\gamma \rightarrow \alpha$, são concluídas após um determinado tempo. Logo, a cinética de cristalização teorizada por JMAK apresenta um modelo no qual, núcleos surgem aleatoriamente no espaço e seu crescimento está vinculado à geometria esférica do núcleo, ao tempo regular t e ao tempo em que os núcleos estáveis crescem, sendo representado por τ . Assim que um núcleo estável surge, o tempo τ é zero, no entanto, núcleos podem ser precipitados a todo o momento. Com isso os núcleos começam a crescer em tempos t diferentes, mas sempre em seus próprios $\tau=0$ (JOHNSON e MEHL, 1939; KOLMOGOROV, 1937; AVRAMI, 1939, 1940, 1941). Além disso, é importante mencionar que tais argumentos foram aplicados para reações isotérmicas. Com essas considerações, é evidente a dependência da fração cristalizada em relação ao tempo:

$$x(t) = 1 - \exp[(-kt)^n] \quad (27)$$

Sendo t o tempo efetivo, k a constante da velocidade exposta na equação de Arrhenius e n a ordem da reação, ou cientificamente chamado como parâmetro de Avrami, indicando o modo de cristalização.

Para obter a fração cristalizada x em um tempo t , é necessário efetuar cálculos (integração do pico exotérmico), onde um momento $t_i=0$ é associado à temperatura no qual a reação exotérmica inicia, e um $t_n=t$ a uma temperatura entre o início e o fim da reação. Uma vez que, a integral corresponde à área sob o pico, a equação pode ser representada como:

$$x = \frac{A_T}{A} \quad (28)$$

Sendo A_T a área determinada entre um instante inicial (t_i) até um instante (t_n) e A é a área total sob o pico exotérmico, ou seja, de t_i até t_f .

Por meio do modelo de JMAK, teorizado para reações isotérmicas, alterações foram aplicadas para estudar a cinética de cristalização associada a experimentos não-isotérmicos. Neste trabalho será utilizada esta alteração. Logo, durante o tratamento não-isotérmico a temperatura está variando linearmente com o tempo em uma taxa de aquecimento $\phi = dT/dt$, dada por:

$$T = T_0 + \phi t \quad (29)$$

Onde T_0 é a temperatura inicial e T a temperatura no tempo t .

Nesta condição a temperatura varia conforme o tempo, com isso, k não será uma constante, portanto a equação 27 deve ser reescrita como:

$$x = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t k(t) dt \right)^n \right] \quad (30)$$

Dentre os principais parâmetros de interesse, da cinética de cristalização, tem-se: a energia de ativação (E_a), uma vez que, esta é a energia mínima necessária para iniciar uma reação; a constante k_0 , também conhecida como fator pré-exponencial para cada reação; n que é a ordem da reação, ou conhecido como parâmetro de Avrami, indicando o modo de cristalização e m que é um parâmetro numérico associado à dimensionalidade, ou morfologia, do crescimento dos cristais (ROMERO et al., 2006; MATUSITA e SAKKA, MATSUI, 1975; MATUSITA e SAKKA, 1980).

Diferentes métodos, utilizando condições não-isotérmicas, foram desenvolvidos para obter esses parâmetros, dentre eles, Homer E. Kissinger (KISSINGER, 1956, 1957), J. A. Augis e J. E. Bennett (AUGIS e BENNETT, 1978) e Matusita (MATUSITA e SAKKA, MATSUI, 1975; MATUSITA e SAKKA, 1980).

No presente trabalho estes métodos foram aplicados a fim de obter e compreender esses parâmetros.

Iniciando pelo mais utilizado, e aparentemente o mais simples, na literatura, tem-se o método de Kissinger (1956, 1957). Acredita-se que esta crença de facilidade, está relacionada à obtenção dos dados, uma vez que, o método se baseia apenas no ponto máximo da curva de DSC (ou DTA) para diferentes taxas de aquecimento. Usando deduções baseadas nas equações de Murray e White (1949; 1955) e Arrhenius (1889), Kissinger obteve:

$$\ln \left(\frac{\Phi}{T_p^2} \right) = - \frac{E_a}{R \cdot T_p} + \text{const.} \quad (31)$$

Onde T_p é a temperatura máxima do pico de cristalização, ϕ a taxa de aquecimento, R a constante dos gases e E_a a energia de ativação. Para facilitar os cálculos é possível gerar um gráfico de $\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right)$ versus $\frac{1}{T_p}$ obtendo o coeficiente angular $\frac{E_a}{R}$, e assim, a energia de ativação é extraída.

Outro método de interesse, desenvolvido por Augis e Bennett (1978), apresenta alterações aquele proposto por Kissinger. Inclusive, o autor alega em seu artigo que estas alterações eram necessárias para tornar o método preciso, pois o método de Kissinger apresenta limitações abrangendo apenas um pequeno intervalo do expoente de Avrami, onde $n \leq 1$, com isso, a equação se torna obsoleta quando a ordem de reação n é maior que 1. Devido a este fato Augis e Bennett propôs que:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p - T_0}\right) = -\frac{E_a}{R \cdot T_p} + \text{const.} \quad (32)$$

Sendo ϕ a taxa de aquecimento, R a constante dos gases, T_p é a temperatura máxima do pico de cristalização, T_0 a temperatura inicial do pico exotérmico e E_a a energia de ativação. Curiosamente, P. G. Boswell, em 1980, expôs em seu artigo que, as equações de Kissinger e Augis – Bennett apresentavam resultados inadequados quando T_0 exibisse valores baixos (BOSWELL, 1980). Apesar do modelo, denominado Augis-Bennett/Boswell, não fazer parte do presente trabalho, vale expor sua alteração:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{R \cdot T_p} + \text{const.} \quad (33)$$

Além de obter a E_a , Augis e Bennett (1978) propõe no mesmo artigo, usando conceitos matemáticos, uma forma de obter o valor do parâmetro n . Além disso, o autor menciona que,

o valor de n influencia no formato do pico de cristalização, logo, quanto maior o valor de n mais estreito é o pico e o inverso também se aplica. A equação é utilizada com os dados provenientes do DSC ou DTA, para o qual o valor da largura total na metade do pico de cristalização é extraído e inserido na equação (34), juntamente com outros dados, com isso, n pode ser obtido:

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \cdot \frac{RT_p^2}{E_a} \quad (34)$$

Por fim, tem-se o método de Matusita (MATUSITA e SAKKA, MATSUI, 1975; MATUSITA e SAKKA, 1980), onde os autores sugeriram e publicaram uma modificação da equação de Kissinger:

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right) = -\frac{m \cdot E_a}{R \cdot T_p} + \text{const.} \quad (35)$$

Uma forma de extrair o valor de m , que é um parâmetro numérico associado à dimensionalidade (ou morfologia) do crescimento dos cristais, é utilizando dados provenientes de outros métodos, ou seja, através da equação de Kissinger e Augis-Bennett os parâmetros E_a e n são obtidos, e com isso, m pode ser encontrado.

Todos os modelos aqui citados são comumente usados em estudos sobre cinética de cristalização de vidros, dentre eles, Nascimento et al. (2004), Romero et al. (2006) e Silva et al. (2011) estudaram a cristalização de mulita a partir de diferentes materiais, Teixeira et al. (2011) e Leme et al. (2021) estudaram a cinética de cristalização de vidros desenvolvidos com resíduos.

Vale ressaltar que, os valores de n e m obtidos pelos diferentes métodos expostos, serão comparados e discutidos no tópico 5.3.6.3. As Tabelas 12 e 13 exibem diferentes valores de n

e m auxiliando na determinação do crescimento de cristais e o mecanismo de cristalização predominante na amostra.

Tabela 12: Diferentes valores de n para o crescimento controlado pela difusão

Crescimento controlado pela difusão	
Condições de transformações	Valor do índice de Avrami (n)
Com taxa de nucleação crescente	> 2.5
Com taxa de nucleação constante	2.5
Com taxa de nucleação decrescente	1.5 – 2.5
Com taxa zero de nucleação	1.5

Fonte: (DONALD, 2004).

Tabela 13: Valores de n e m para diferentes mecanismos de cristalização

Mecanismo de Cristalização	n	m
Nucleação no Volume		
Crescimento Tridimensional	4	3
Crescimento Bidimensional	3	2
Crescimento Unidimensional	2	1
Nucleação Superficial	1	1

Fonte: (MATUSITA e SAKKA, 1980).

Enfatizando que, este trabalho será o primeiro a avaliar a cinética de cristalização de vidros desenvolvidos com o resíduo de ADF.

3.11 Material Vitrocerâmico

3.11.1 Definição de Vitrocerâmico

Os vitrocerâmicos são materiais compostos por uma, ou mais, fases cristalinas inseridas em uma matriz vítrea, e obtidos através da cristalização controlada de vidros. Entretanto,

outros materiais vitrocerâmicos, também, podem ser desenvolvidos através da devitrificação, no qual, o vidro é resfriado de forma que a temperatura, a pressão e/ou o tempo não estejam sob controle (HÖLAND e BEALL, 2002; CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

Esses materiais, sintetizados, são formados por nano ou microcristais que influenciam nas propriedades do material, por exemplo, a propriedade óptica. Nesse contexto, materiais vitrocerâmicos comercializados como a Vision® e a CorningWare®, marcas de utensílios de cozinha transparentes fabricadas pela Corning France e Corning USA, contendo nanocristais da fase cristalina Aluminossilicato de lítio e agentes nucleantes como TiO_2 e ZrO_2 apresentam partículas menores que 100 nm. Além disso, estas matérias, por meio de um tratamento térmico adequado, possuem um índice de refração próximo ao do vidro precursor e, devido a esse processo vitrocerâmicos transparentes são desenvolvidos (SHELBY, 2005; CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

Entretanto, para obter um material com essas características é necessário compreender e controlar os mecanismos envolvidos na nucleação e no crescimento de cristais (SHELBY, 2005; CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

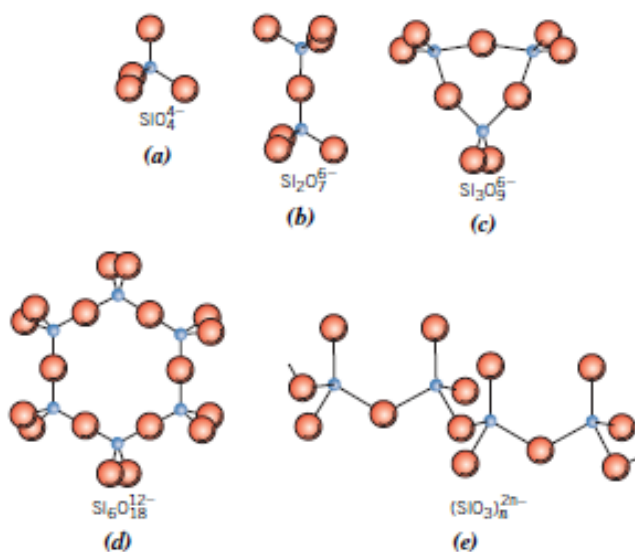
Teoricamente os materiais vitrocerâmicos, sintetizados, apresentam resistência superior aos vidros, baixa porosidade, baixa absorção de água e maior dureza (SHELBY, 2005; CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

3.11.2 Estrutura cristalina dos Silicatos

As estruturas cristalinas dos silicatos apresentam diferentes configurações, uma vez que, o compartilhamento entre os tetraedros de SiO_4^{4-} para formar uma rede ordenada são bastantes complexos. No entanto, a Figura 30 mostra alguns compartilhamentos evidenciados em diferentes estruturas como, SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ e $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$. Estruturas de monocadeias, Figura 30(e), apesar de complexas são possíveis, uma vez que, cátions como

Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} atuam em duas maneiras. Em primeiro lugar eles unem ionicamente as unidades estruturais, SiO_4^{4-} , entre si. Em segundo, efetuam um equilíbrio de cargas na estrutura com o intuito que a neutralidade seja obtida (CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

Figura 30: Representação das estruturas formadas a partir de tetraedros de SiO_4^{4-}



Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

Analisando essas configurações as estruturas mais simples são construídas a partir do SiO_4^{4-} (Figura 30(a)) e do $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (Figura 30(b)). Uma das fases compostas por meio do compartilhamento de SiO_4^{4-} é a Forsterita (Mg_2SiO_4) que possui dois íons de Mg^{2+} conectados a cada tetraedro de silício, desta maneira cada íon de Mg^{2+} tem seis oxigênios como vizinhos mais próximos. Para a formação da estrutura de $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ os tetraedros de silício compartilham o mesmo oxigênio. Uma fase formada a partir dessa configuração é a Akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) apresentando dois íons, Ca^{2+} e Mg^{2+} , ligados a cada $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (CALLISTER e RETHWISCH, 2019).

3.11.3 Tipos de Silicatos

Como já mencionado, os tetraedros de silício se conectam pelos vértices entre si e a diferentes elementos químicos. As estruturas formadas possuem quatro denominações:

1. Ortossilicatos ou Nesossilicatos: os tetraedros de silícios (SiO_4^{4-}) são independentes.
2. Pirossilicatos ou Sorossilicatos: $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, os tetraedros compartilham o mesmo oxigênio com íons conectados aos seus vértices.
3. Metassilicatos ou Inossilicatos: $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ e SiO_3^{2-} , dois vértices são compartilhados formando inúmeras estruturas em anéis ou em cadeias.
4. Dissilicatos ou Filossilicatos: ocorrem quando tetraedros de sílica compartilham três átomos de oxigênio para formar uma rede bidimensional contínua, em camadas.

Neste trabalho apenas duas, das quatro classificações, serão abordadas sendo estas os Pirossilicatos e Metassilicatos (HÖLLAND e BEALL, 2002).

3.11.3.1 Pirossilicatos

São estruturas cristalinas com configuração Si_2O_7 , compostos por dois tetraedros que compartilham um único oxigênio.

Razão $\text{O/Si} = 7/2 = 3,5$, para uma maior compreensão veremos cada átomo presente nesta configuração:

$$2\text{Si}^{4+} = 8$$

$$7\text{O}^{2-} = -14$$

$\text{Si}_2\text{O}_7 = -6$, logo podemos reescrever, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ e por meio da relação O/Si , tem-se $(\text{SiO}_{3,5})^{3-}$ (HÖLLAND e BEALL, 2002).

3.11.3.2 Metassilicatos

Esses silicatos possuem duas configuração para o $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$. A primeira apresenta arranjos de tetraedros de silício em cadeias, e a segunda arranjos cíclicos. Fases com composições correspondendo a cadeias simples de $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$, são denominados Piroxênios. Em contraponto, fases com cadeia duplas de $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$, são conhecidos como Anfibólios (HÖLLAND e BEALL, 2002).

Os Piroxênios são compostos por tetraedros de silício que compartilham átomos de oxigênio, formando cadeias ou anéis.

Razão $\text{O/Si} = 3/1 = 3$, veremos a configuração:

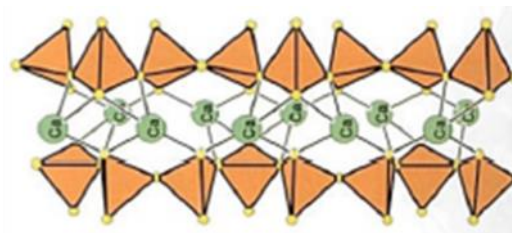
$$1\text{Si}^{4+} = 4$$

$$3\text{O}^{2-} = -6$$

$\text{SiO}_3 = -2$, logo podemos demonstrar como, SiO_3^{2-}

Algumas fases cristalinas que pertencem ao subgrupo dos piroxênios são Wollastonita (CaSiO_3) (Figura 31), o Berílio ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) e o Diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) (HÖLLAND e BEALL, 2002).

Figura 31: Estrutura da Wollastonita CaSiO_3



Fonte: ALVES (2013).

3.11.3.3 Aplicações de vitrocerâmicos com fases cristalinas de silicatos

Os vitrocerâmicos são comercializados para vários segmentos, para cada qual, o sistema cristalino e o tratamento térmico, controlado, governam as propriedades do material. Um exemplo são as panelas da Pyrex® (Figura 32), exibindo uma das potenciais aplicações para estes materiais (CALLISTER e RETHWISCH, 2019; PYREX®, 2022).

Figura 32: Panela de vitrocerâmico da Pyrex®



Fonte: (PYREX®, 2022).

Além dessa aplicação outros vitrocerâmicos, contendo fases cristalinas distintas, são fabricados para obter CookTops (Figura 33), uma vez que, esse produto necessita oferecer uma alta resistência ao choque térmico. As fases cristalinas presentes nesse tipo de produto proporcionam um baixo coeficiente de expansão térmica, e para que isso ocorra tanto a fase cristalina quanto a fase vítrea residual, combinadas, precisam apresentar um baixo coeficiente de expansão térmica (SHELBY, 2005).

Figura 33: Cooktops de vitrocerâmico da Schott e da EuroKera



Fonte: (SCHOTT CERAN®, 2021; KERABLACK® PLUS, 2021).

Outro exemplo de vitrocerâmicos pertence ao sistema de óxidos Alumina–Silício–Magnésio, produzindo a fase Cordierita que possui excelentes propriedades dielétricas em frequências de micro-ondas. Em contrapartida, se o magnésio for retirado do sistema e o potássio e flúor forem inclusos, tendo um Aluminossilicato de Potássio, o vitrocerâmico terá uma fase conhecida como Fluoroflogopita apresentando uma microestrutura composta por plaquetas. Em primeiro lugar, essa microestrutura é usinada com muita facilidade utilizando ferramentas comuns. Em Segundo, pode ser produzida em larga escala oferecendo uma variedade de aplicações como componentes de alto vácuo, isoladores dielétricos e peças para ônibus espaciais. Um dos vitrocerâmicos, comercializados, que possuem essas características é conhecido como Macor® como mostra a Figura 34 (SHELBY, 2005).

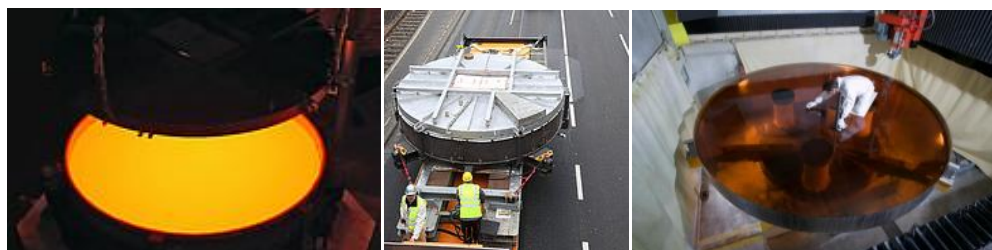
Figura 34: Vitrocerâmicos usináveis para aplicação industrial



Fonte: (MACOR® MACHINABLE GLASS – CORNING, 2021; MACOR® MACHINABLE GLASS CERAMIC, 2021).

Uma aplicação na óptica que leva em consideração alta transparência e zero porosidade são os vitrocerâmicos utilizados em espelhos telescópio. Nota-se, Figura 35, que estes espelhos Zerodur® são fabricados, em Mainz na Alemanha, e transportados para Cerro Paranal no Chile. Curiosamente esses espelhos possuem 4,2 m de diâmetro com óptica adaptativa, auxiliando em pesquisas astronômicas (SHELBY, 2005; ESO1715 – ORGANISATION RELEASE, 2017).

Figura 35: Moldagem e transporte do espelho secundário para o Extremely Large Telescope (ELT), concluído pela SCHOTT.



Fonte: (ESO1715 – ORGANISATION RELEASE, 2017).

Dentro desta vasta aplicação, tem-se ainda, a militar, na qual vitrocerâmicos são confeccionados para integrar mísseis balísticos, ou seja, devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência, alto módulo de elasticidade e propriedades dielétricas uniformes a Corning® Pyroceram®, dentre outras, produz um material vitrocerâmico, fabricado em formatos de cones para as pontas de mísseis, como mostra a Figura 36 (LEE et al., 2018; MISSILE DOMES AND MISSILE RADOMES, 2021).

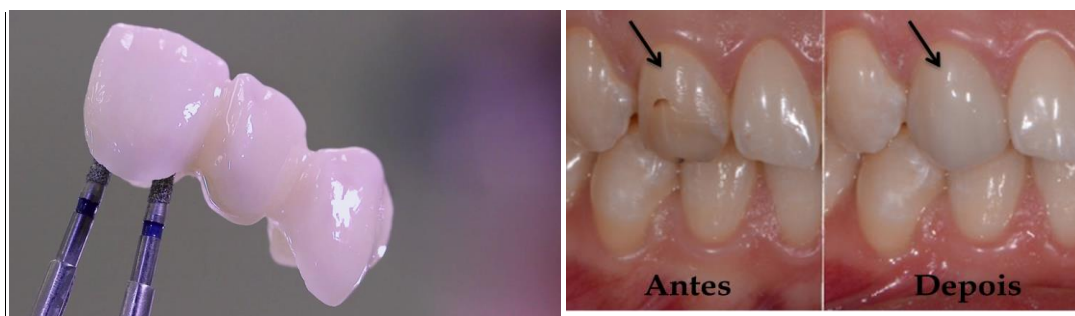
Figura 36: Cúpula de mísseis de material vitrocerâmico



Fonte: (LEE et al., 2018; MISSILE DOMES AND MISSILE RADOMES, 2021).

Uma aplicação, destes materiais, popularmente conhecida é a odontológica (Figura 37). Uma vez que, vitrocerâmicos contendo fases específicas são bioativos, possuem dureza elevada e esteticamente são atraentes (SHELBY, 2005; JORQUERA et al., 2016).

Figura 37: Vitrocerâmicos odontológicos para implantes dentários



Fonte: (MCDONALD, 2019; JORQUERA et al., 2016).

Por fim, a aplicação de interesse deste trabalho é na área da construção civil. Vale ressaltar que, as aplicações expostas nesta tese são para demonstrar o quão os vitrocerâmicos possuem diversas potencialidades, sendo que inúmeras não foram mencionadas nesta pesquisa.

Mediante o exposto, vitrocerâmicos que apresentam estruturas de silicatos em cadeias, exibem cristais fibrosos e semelhantes a agulhas, e por isso, têm maior resistência à fratura. Outro fato importante é que esses vitrocerâmicos, quando fabricados com escórias de alto

forno, são particularmente baratos e usados na construção civil como revestimentos, planos ou curvos, de pisos e paredes (Figura 38). Esse produto, contendo escórias de alto forno, são denominados Sitalls e apresenta em sua composição as fases Wollastonita e Diopsídio (SHELBY, 2005).

Figura 38: Revestimento vitrocerâmico para pisos e paredes



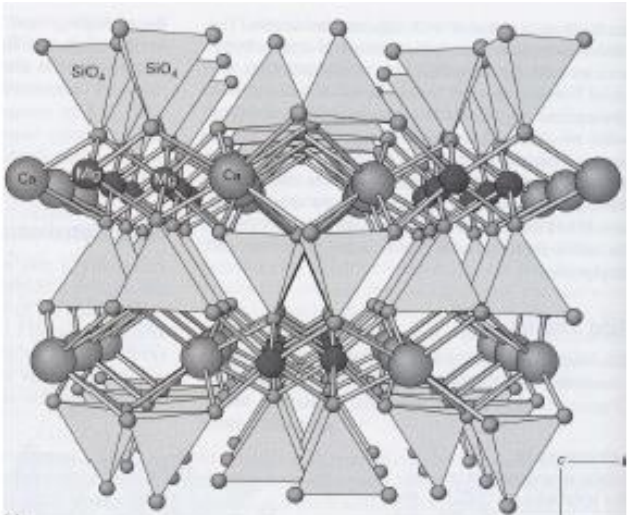
Fonte: (NEOPARIÉS, 2021).

3.11.3.4 Wollastonita

A Wollastonita (Figura 39) é um Metassilicato de cálcio pertencente ao grupo dos Piroxênios. Este silicato exibe duas modificações, uma é de baixa temperatura, β – CaSiO_3 , e outra de alta temperatura, α – CaSiO_3 . Enquanto a de alta temperatura mostra um sistema cristalino triclinico, a de baixa temperatura apresenta algumas modificações onde o primeiro é monoclinico podendo ser encontrado na literatura como, Wollastonita 2M e Parawollastonita, e o segundo é triclinico com a denominação Wollastonita – Tc ou β - Wollastonita. Ambos os sistemas apresentam semelhanças, mas devido às diferenças no empilhamento, a forma triclinica se expõe com uma leve inclinação no plano óptico axial ou assimetria no padrão obtido por difração de raios X (IBAÑEZ e SANDOVAL, 1993; AZAROV et al., 1995; HENMI et al., 1983; WENK, 1969; SHAMSUDIN et al, 2017; PARK et al., 2004).

Vale ressaltar que, íons como Mg, Fe, Ca, Na, K, dentre outros, podem ocupar os interstícios, considerando os seus estados de coordenação.

Figura 39: Representação estrutural da Wollastonita



Fonte: ALVES (2013).

Posteriormente, a Associação de Minerais Industriais (do inglês – Industrial Minerals Association) determinou mudanças na nomenclatura, devido a inúmeras terminologias presentes em diferentes áreas. Devido a este fato, o termo Wollastonita deve ser utilizado para as formações à baixa temperatura, e o Pseudowollastonita para os de alta temperatura. No entanto, é possível encontrar em diversas pesquisas atuais, variações politípicas, como Wollastonita 1A, 2A, 3A, 4A, 5A e outra como Cyclowollastonita. Estes politipos, mesmo os com sistema cristalino monoclinico, possuem distorções em empilhamento, ocasionando uma assimetria (Tabela 14) (IBAÑEZ e SANDOVAL, 1993; HENMI et al., 1983; WOLLASTONITE, 1993).

Tabela 14: Parâmetros cristalinos da Wollastonita

	a(Å)	b (Å)	c(Å)	α	β	γ	Grupo
Wollastonita 1A	7,94	7,32	7,07	90°	95,37°	103,43°	P1
Wollastonita 2M	15,43	7,32	7,07	90°	95,30°	90°	P2 ₁ /a
Pseudowollastonita	6,90	11,78	19,65	90°	90,68°	90°	B2/b

Fonte: (IBAÑEZ e SANDOVAL, 1993; WOLLASTONITE, 1993).

Curiosamente, a Pseudowollastonita possui outra denominação, ou sinônimo, que está relacionado ao país onde a pesquisa foi publicada, sendo esta a Cyclo wollastonita. Apesar de apresentar diferentes denominações elas são idênticas. Além disso, a temperatura em que a Wollastonita transita para Pseudowollastonita aumenta quando a taxa de aquecimento é elevada. Logo, quando o material é submetido a taxas de aquecimento de 8,8; 3,6 e 1,0 °C/min. as temperaturas são de 1232, 1225 e 1198 °C, respectivamente. Inclusive, a Wollastonita pura modifica-se em Pseudowollastonita a 1125 °C, entretanto, a presença de impurezas altera esta temperatura, diminuindo-a ou elevando-a (IBAÑEZ e SANDOVAL, 1993; AZAROV et al., 1995; HENMI et al., 1983; WENK, 1969).

A fabricação da Wollastonita sintética vem crescendo nas últimas décadas, como por exemplo, a Alemanha que produz Wollastonitas a partir de matérias primas locais. Países da Europa e da Ásia seguiram o mesmo padrão da Alemanha, pois sintetizar o material se tornou uma alternativa mais econômica, uma vez que, os preços elevados não são atrativos para a importação (IBAÑEZ e SANDOVAL, 1993).

Esse interesse crescente na fase Wollastonita está relacionado com as características físicas e químicas (Tabela 15) que o material exibe:

Tabela 15: Características gerais da Wollastonita com sistema cristalino triclinico

Massa molecular	116 g/cm ³
Densidade	2,75 – 2,9 g/cm ³
Ponto de fusão	1544 °C
Índice de refração	1,62 – 1,63
Dureza (Mohs)	4 - 5
Brilho	Vítreo e sedoso

Morfologia	Agregados radiais, folhos e fibrosos
Cor	Geralmente branco, às vezes cinza claro ou verde
Ataque químico	Decompõe-se em HCl concentrado
Plano óptico axial	Aproximadamente (010)

Fonte: (IBAÑEZ e SANDOVAL, 1993).

3.11.3.5 Aplicações da Wollastonita

A fase cristalina Wollastonita, mineral ou sintetizada, possui diversas aplicações, dentre elas, como reforço em materiais híbridos. No entanto, para estas aplicações estudos de compatibilidade devem ser realizados em resinas/plásticos. A Wollastonita reduz o volume do meio orgânico, além de contribuir positivamente nas propriedades físicas e químicas. Outro fato é que, este material híbrido supera as fibras de origem mineral, fornecendo uma maior resistência mecânica à flexão e tração, além de ser hidrofóbico. Comercialmente, materiais plásticos híbridos que utilizam poliésteres, polivinil, nylon e polipropileno contém Wollastonita em suas composições (IBAÑEZ e SANDOVAL, 1993).

No segmento automotivo a Wollastonita é empregada, pois proporciona estabilidade dimensional, produz um aumento da resistência a arranhões e melhora a resistência ao impacto das peças, com isso, permite que peças mais leve sejam fabricadas (VIRTA, 2000; BAUER et al., 1994).

O material, também, é aplicado em peças elétricas e eletrônicas, por exemplo, caixas de computador e conectores eletrônicos, uma vez que, a Wollastonita eleva a capacidade de isolamento e de resistência ao fogo (VIRTA, 2000; BAUER et al., 1994).

Quando pulverizado, a Wollastonita possui outras aplicabilidades. No segmento de tintas, por exemplo, fornecendo uma excelente aderência e anti-fissuras, flexibilidade e controle de brilho (VIRTA, 2000; BAUER et al., 1994).

Na construção civil, especificamente nos revestimentos de pisos e paredes, as Wollastonitas possuem propriedades anticorrosivas, desempenho mecânico excelente em termos de adesão, dureza, flexibilidade, sem alterar o grau de brilho da peça (Figura 40). Além disso, o material apresenta baixa absorção de umidade e de óleo, podem ser utilizada em sistemas de baixa viscosidade (VIRTA, 2000; BAUER et al., 1994).

Figura 40: Revestimento Vitrocerâmico da Imerys® tendo a Wollastonita como fase cristalina principal.



Fonte: (WOLLASTONITE, 2021).

Um dos gigantes no setor de revestimentos contendo Wollastonita como principal fase cristalina, é comercialmente conhecido como Neoparies®, que é fabricado a partir de matérias-primas puras (Figura 41). Este material é o primeiro vitrocerâmico empregado como revestimento na construção civil (HÖLLAND e BEALL, 2002).

Figura 41: Aplicações do revestimento Neoparies® da Nippon Electric Glass Co., Ltd.



Fonte: (NEOPARIÉS, 2021).

Dentro das características que os vitrocerâmicos ofertam tem-se a possibilidade de desenvolver estruturas heterogêneas, ou seja, estes materiais não apresentam grandes restrições para a incorporação de outros elementos. Teoricamente, um íon só pode ser substituído, na estrutura, se o raio iônico do substituto variar menos de 15% em relação ao seu. Além disso, as substituições isomórficas ocorrem, quase sempre, em algumas proporções. No entanto, essas substituições podem gerar enormes variações na estrutura e com isso outras fases cristalinas podem surgir. Em síntese, a possibilidade de inserção de impurezas na estrutura de materiais vitrocerâmicos contribui para a utilização de resíduos, como materiais precursores, na sua fabricação (PERÉZ et al., 2012).

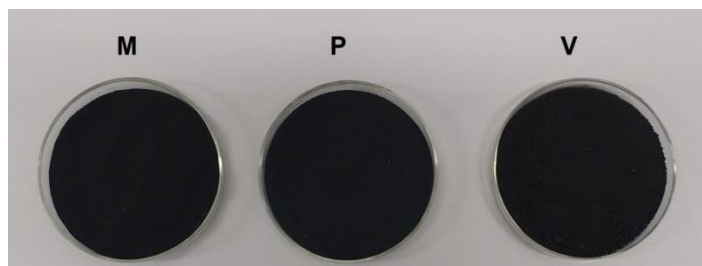
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais Precursores

Neste trabalho foram utilizados resíduos de ADFs, adquiridos por meio de três indústrias de fundição, localizadas na região de Presidente Prudente, São Paulo. Estes resíduos possuem um alto teor de SiO_2 que é um dos principais formadores de rede vítrea.

As areias verdes, que dão origem as ADFs, são compostas por areia natural, bentonita (argila) e pó de carvão, atuando como um aglomerante para os grãos de areia (HARBEN e KUZVART, 1996; ANDRADE et al., 2018). A Figura 42 mostra as ADFs denominadas M, P e V utilizadas neste trabalho.

Figura 42: ADFs provenientes de diferentes indústrias de fundição



Fonte: O autor

Outro precursor usado, o calcário (Figura 43), possui um elevado teor de CaO em sua composição. Além disso, dependendo da região onde a extração foi efetuada, o mineral apresenta valores distintos de MgO , e com isso, possuem diferentes classificações (SOARES, 2007). Neste trabalho, o calcário utilizado é denominado dolomítico, no qual o teor de MgO varia entre 2,1 a 10,8 % em massa (ARENALES, 2013).

Figura 43: Calcário dolomítico utilizado como fonte de CaO



Fonte: O autor

4.2 Métodos

As formulações dos vidros foram obtidas utilizando as composições químicas (FRX) dos resíduos de ADFs e calcário. Os vidros foram preparados no intuito de obter um vitrocerâmico, tendo como fase cristalina principal, a Wollastonita (CaSiO_3). Portanto, as formulações possuem uma relação de SiO_2 :CaO em torno de 1:1 mols. A Tabela 16 mostra os valores em porcentagem dos compostos presentes nas misturas.

Tabela 16: Composições estimadas dos Vidros, P, V e M utilizando ADFs e Calcário

Componente	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	TiO_2	(% em massa)
Vidro – P	42,2	4,6	42	1,8	8,2	0,9	0,3	100
Vidro – V	40,1	4,7	41,1	5,2	7,5	0,8	0,6	100
Vidro – M	41,75	4,6	41,85	2,5	8,1	0,8	0,4	100

Fonte: O autor

O preparo dos vidros ocorreu por meio da mistura de ADF e calcário, os quais foram pesados em uma balança analítica e homogeneizados com auxílio de um almofariz de alumina.

De acordo com os percentuais dos compostos presentes na mistura, as temperaturas teóricas de fusão dos vidros foram 1458 °C para o vidro P, 1462 °C para o vidro V e 1455 °C para o vidro M. Estes valores foram estimados a partir do método proposto por Chengyu e Ying (1983), para vidros 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 1500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. e tempo de permanência de 30 minutos nesta temperatura. O líquido foi vertido em um recipiente contendo água destilada em temperatura ambiente para a produção de frita (Figura 44).

Figura 44: Forno de fusão com máximo de temperatura de 1700 °C



Fonte: O autor

Os vidros foram moídos, passados por uma peneira com malha 170 mesh (88 μ m) e caracterizados por um equipamento de análise térmica (TA Instruments, modelo SDT Q600). As amostras foram analisadas com diferentes taxas de aquecimento, 10, 15, 20, 25 e 30

°C/min. até 1300 °C, estas variações são essenciais para efetuar o estudo da cinética de cristalização sob condições não-isotérmicas, além de exibir os principais eventos térmicos como, T_g , T_c e T_f .

Posteriormente, uma parcela do pó foi destinada à confecção de pastilhas de vidro, com o auxílio de uma prensa uniaxial Shimadzu, utilizando 0,5 g de amostra de vidro e submetida a uma carga de 20 kN durante 3 minutos. As pastilhas foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas, seguindo a ordem: 875, 941 e 1050 °C para o vidro P; 863, 912 e 1050 °C para o vidro V e por fim 870, 906, 945 e 1050 °C para o vidro M.

Vale ressaltar que, durante as tentativas de obter vidros com composições favoráveis na formação da Wollastonita, como fase cristalina principal, foram feitos 12 vidros, com apenas 5 apresentando a exigência acima. Destes 5 vidros, 3 estão presentes neste trabalho. Os 7 restantes foram excluídos, pois durante a fusão das misturas o cadinho de alumina sofreu um ataque químico, conforme a Figura 45, elevando o teor de Al_2O_3 nos vidros, o que favoreceu a cristalização de fases indesejáveis.

Figura 45: Corrosão do cadinho de alumina durante a fusão das misturas



Fonte: O autor

As 2 outras composições que apresentam a Wollastonita como fase cristalina principal não serão expostas neste trabalho, uma vez que, o método e a composição para a obtenção destes dois vidros foram distintos. A critério de curiosidade, estes vidros foram calculados utilizando um diagrama de fase ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, ao contrário dos vidros que compõem esta tese, que foram calculados por meio da molaridade do SiO_2 e CaO presentes na mistura. Outro fato é que os dois vidros extintos possuem um fundente em sua composição, sendo este o K_2O , diferente dos outros 3 vidros que não possuem este composto.

Do ponto de vista ambiental e econômico, é interessante mencionar o quanto de material utilizado, ADFs e calcário, é convertido em vidro. Um exemplo, Figura 46, pertence a uma das composições não exposta nesse trabalho, no entanto, estes cálculos podem servir como base ou direção para outras composições. Nota-se que, para uma mistura de 137,57 g de ADF + calcário, a quantidade obtida de vidro útil foi 90,74 g, isto porque o método utilizado ocasiona perdas de material vítreo, o qual está aderido ao cadinho de alumina. Ao considerar esta conversão sem perdas, tem-se um total de 99,36 g. Vale ressaltar que o calcário e a ADF utilizados, apresentam percentuais de perda ao fogo, o que reduz a quantidade de vidro obtido. Esta composição contém 62,57 g de ADF-V e 75 g de calcário.

Figura 46: Quantidade de vidro obtido a partir da mistura de ADF-V e calcário



Fonte: O autor

Todos os materiais expostos nesse trabalho foram caracterizados por diferentes técnicas, as quais serão discutidas nos próximos tópicos.

4.2.1 Caracterização das Amostras

4.2.1.1 Fluorescência de Raios X - FRX

As amostras foram caracterizadas por FRX, (Shimadzu EDX 7000), para determinar as concentrações mássicas dos óxidos presentes nos materiais. As análises ocorreram mediante a inserção da amostra em um suporte de poliéster, analisando uma área de 10 mm² na qual a radiação incidente, fonte de Rh, ocasionou as excitações. A varredura ocorreu no modo qualitativo-quantitativo, sob o intervalo energético do Na-U, em temperatura ambiente e em vácuo. O equipamento utilizado está disponível no laboratório de pesquisa (Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos – LCGRS e Laboratório de Materiais Cerâmicos – LaMaC, FCT/UNESP).

4.2.1.2 Análise Térmica

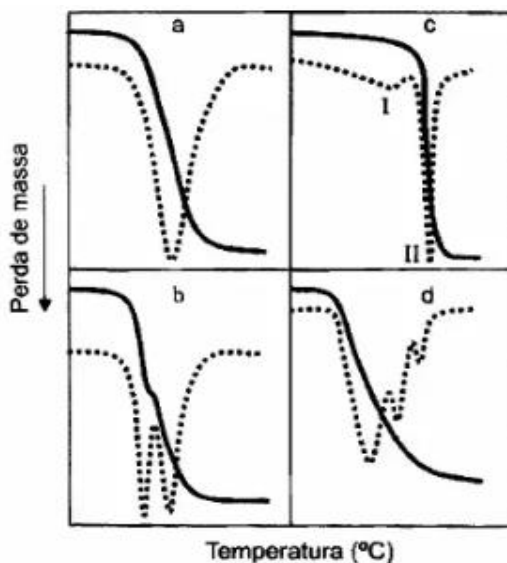
A análise térmica é uma caracterização que envolve diferentes grupos de técnicas, dentre elas podemos citar a Análise Termogravimétrica (ATG – Português ou TGA – Inglês) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (CED – Português ou DSC – Inglês). Essas técnicas evidenciam reações químicas ou físicas de uma ou mais substâncias em função do tempo, da temperatura e de seu fluxo de calor, enquanto a amostra é submetida a uma atmosfera específica, e uma programação controlada de temperatura. A realização da análise térmica nos materiais precursores tem como objetivo observar reações associadas à decomposição de matéria orgânica, transformações de fases e suas respectivas perdas ou ganhos de massa

durante as reações. Nos materiais vítreos utiliza-se o DSC com o objetivo de determinar a temperatura de transição vítrea, cristalização e fusão. Além disso, a partir dos dados de DSC, o estudo da cinética de cristalização é efetuado (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009). As análises térmicas, deste trabalho, foram realizadas utilizando o equipamento que está disponível no laboratório de pesquisa (Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos – LCGRS, FCT/UNESP)

4.2.1.2.1 Análise Termogravimétrica (TG ou TGA)

A análise termogravimétrica pode ser evidenciada por meio de processos térmicos que ocasionam um desnível da linha base, isso porque durante a análise ocorrem variações na massa da amostra, devido a diferentes fatores, por exemplo, à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição. É um monitoramento da massa em função da temperatura e do tempo. Durante a análise, a amostra pode apresentar mudanças na sua estrutura química, consequentemente alterará as suas propriedades físicas. Esta curva, ou termograma (Figura 47), mostra diferentes comportamentos de amostras conforme o aumento da temperatura. Além disso, para uma melhor avaliação e visualização dos eventos térmicos, pode-se inserir a DTG (linha tracejada) que é a derivada da curva TGA (linha contínua) (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Figura 47: Curvas de TGA e sua DTG. As curvas b, c e d mostram reações sobrepostas.



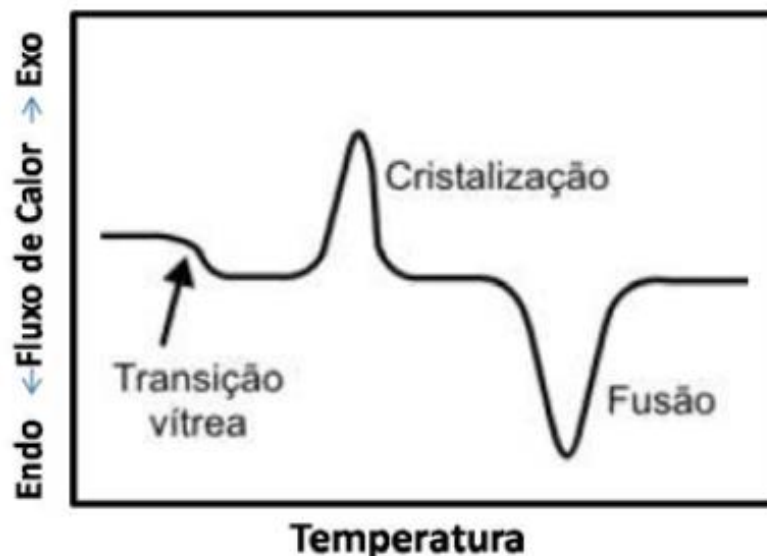
Fonte: (WENDLANDT, 1986).

4.2.1.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – CED ou DSC

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica utilizada para medir a variação de energia entre uma amostra e uma referência, termicamente inerte, em função da temperatura ou do tempo. Durante a análise, por fluxo de calor, a amostra e a referência são aquecidas pela mesma fonte, e, a variação de temperatura é verificada através de termopares em contato com ambas. A Figura 48 apresenta eventos térmicos associados a esta técnica, na qual são observadas mudanças físicas e químicas. Notam-se diferentes reações como: transição vítrea, picos exotérmicos e endotérmicos, ou seja, relaxação estrutural do material, liberação de calor (cristalização), e absorção de calor (fusão), respectivamente (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Outro dado que pode ser extraído a partir da área dos picos exotérmicos é o calor de reação, onde o ΔH é fornecido com uma alta precisão.

Figura 48: Representação de uma curva de DSC



Fonte: (LEMOS, 2003).

4.2.1.3 Difratometria de Raios X – DRX

A análise de difratometria de raios X (DRX) é uma técnica utilizada para identificação de fases cristalinas presentes nos materiais. Mediante interação da radiação eletromagnética, raios X, com o material em estudo, são fornecidas as distâncias entre os planos presentes no retículo cristalino. Desta forma, é possível analisar o grau de organização estrutural, apresentando padrões ordenados, desordenados ou intermediários, por exemplo, cerâmicas, vidros e vitrocerâmicos, respectivamente (SCZANCOSKI et al., 2009).

As amostras presentes neste estudo foram analisadas usando um equipamento Shimadzu XRD, com $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e $\text{CuK}\alpha_2$ ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e 30 mA. A varredura foi realizada na faixa de ângulos (2θ) de 10° a 80° , utilizando fendas de divergência e recepção com 1° abertura em modo contínuo, com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$. O equipamento utilizado está disponível no laboratório de pesquisa (LCGRS e LaMaC, FCT/UNESP).

4.2.1.4 Espectroscopia de Micro-Raman

A Espectroscopia de micro-Raman é uma técnica utilizada para identificar bandas relacionadas aos modos vibracionais das moléculas que compõem o material. Essas bandas são detectadas por meio da interação da radiação com o material, ocasionando um espalhamento de luz monocromática. Analogamente, a interação radiação/matéria promove excitações moleculares, ocasionando transições energéticas vibracionais. Quando excitados, os elétrons dos níveis superiores tendem a retornar ao nível energético inicial e no momento que essas moléculas retornam ao seu estado energético de origem liberam fótons com comprimento de onda diferente. Neste processo, os fótons produzidos com comprimentos de onda maiores que os da fonte emissora, caracterizam o espalhamento Raman Stokes, e os que são produzidos com comprimentos de onda menores que os da fonte, caracterizam o espalhamento Raman anti-Stokes (MACHADO, 2007).

As pastilhas tratadas termicamente foram 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, 10 % de potência do laser, usando um laser 785 nm. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente. O equipamento utilizado está disponível no Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia no Departamento de Física da FCT/UNESP.

4.2.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para obter imagens de alta resolução, da ordem de microns ou nanômetros, da superfície do material em

estudo. A varredura se dá por meio de um feixe de elétrons focalizado, em que a interação com a superfície da amostra fornece sinais sobre a morfologia do material (SOUZA, 2011).

A morfologia dos vitrocerâmicos P, V e M, tratados termicamente em diferentes temperaturas: 875, 941 e 1050 °C para o vidro P; 863, 912 e 1050 °C para o vidro V e por fim 870, 906, 945 e 1050 °C para o vidro M, foram analisadas após ataque químico com ácido fluorídrico, com um teor de 2,5% durante 1 minuto. O MEV utilizado, Carl Zeiss, modelo EVO LS 15, possui como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aplicando uma tensão de aceleração entre 1 a 50 kV. Esse equipamento faz parte do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

4.2.1.6 Microdureza Vickers

A dureza é uma dentre várias técnicas que se enquadra nas propriedades mecânicas. A análise de microdureza, a qual um material é submetido, é obtida por meio da deformação plástica que é ocasionada por um penetrador com formato cônico, esférico ou piramidal. Neste trabalho, os ensaios foram realizados em pastilhas cilíndricas de vitrocerâmicos com o mesmo diâmetro. 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 para obter uma média.

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

4.2.1.7 Métodos para Estudar a Cinética de Cristalização

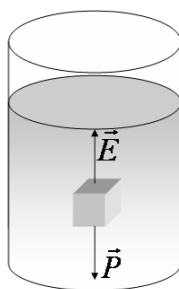
Para o estudo da cinética de cristalização foi utilizado diferentes métodos desenvolvidos para procedimentos não-isotérmicos. Os parâmetros obtidos usando esses métodos auxiliam na compreensão das fases cristalinas em formação. O estudo foi desenvolvido por meio dos dados provenientes do DSC. Os métodos aos quais os Vidros P, V e M foram submetidos são: Kissinger, Augis-Bennett e Matusita.

4.2.1.8 Método de Arquimedes

As pastilhas dos materiais vitrocerâmicos P, V e M, tratadas a 1050 °C, foram submetidas ao método de Arquimedes para obter a massa específica aparente de queima (MEAq), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA). Essa temperatura foi escolhida, pois as amostras estão completamente cristalizadas.

De acordo com esse método, quando um corpo é imerso em um fluido em equilíbrio (Figura 49), seja total ou parcialmente imerso. Uma força vertical é aplicada a esse corpo com sentido oposto ao peso do corpo imerso, ressaltando que, a força aplicada é de mesma intensidade do peso deslocado pelo fluido (HALLIDAY, 2003).

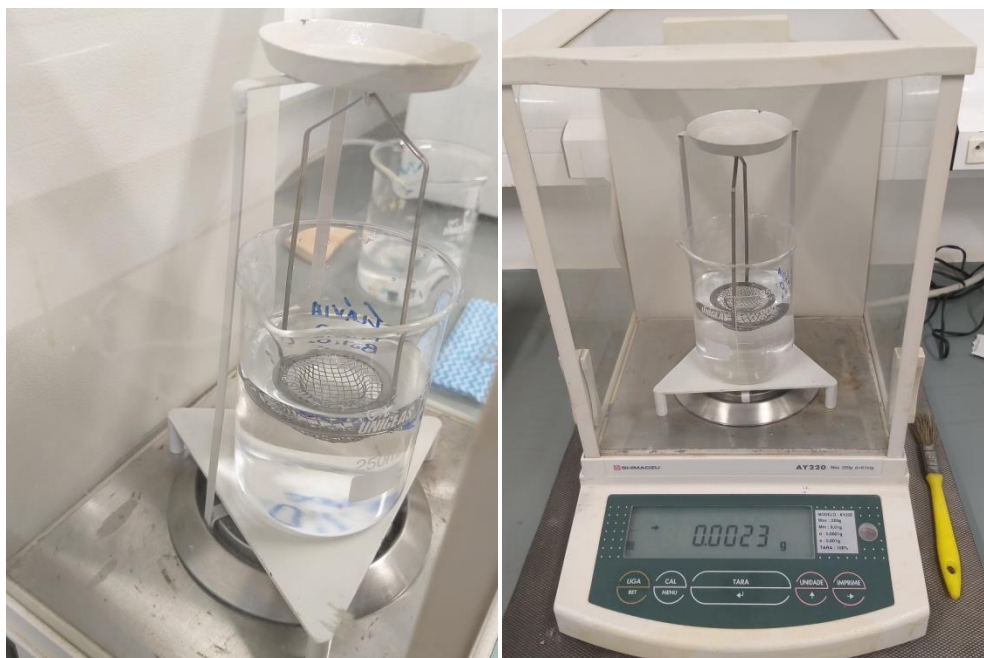
Figura 49: Esquema de forças que atuam sobre um corpo submerso



Fonte: (HALLIDAY, 2003).

Para realizar os cálculos da MEAq, PA e AA são necessário obter valores da massa imersa (m_i), massa úmida (m_u) 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 (Figura 50):

Figura 50: Funcionamento da balança hidrostática



Fonte: O autor

Seguindo uma metodologia, as pastilhas dos vitrocerâmicos foram inseridas em um Becker contendo água destilada em ebulição até completar 2 horas. Posteriormente, as mesmas permaneceram dentro do recipiente por 22 horas, totalizando 24 horas de saturação.

Finalizando esta etapa, as pastilhas foram pesadas em uma balança analítica para determinar a m_u , no entanto, antes da pesagem foi retirado o excesso de água em suas superfícies.

Vale ressaltar que, os valores da massa seca em estufa (m_s) foram obtidos previamente. Por meio desses dados efetuaram-se cálculos da massa específica aparente de queima (MEA_q) utilizando a equação 36:

$$MEA_q = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (36)$$

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

$$AA = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (37)$$

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 m_u e m_s dividido pela diferença entre m_u e m_i :

$$PA = \frac{V_{pA}}{V_a} = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (38)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações dos materiais precursores

Nos itens a seguir verificaremos os resultados obtidos por FRX, DRX e TG para os materiais precursores.

5.1.2 Fluorescência de Raios X – FRX – ADFs

A Tabela 17 fornece os resultados das análises químicas por fluorescência de raios X (concentrações de óxidos - % massa) das ADFs. As análises mostram que a composição química varia de acordo com a finalidade produtiva industrial, com o tipo de aglomerante utilizado e a quantidade deste material empregado na areia. As ADFs apresentam uma maior concentração de sílica, em consequência deste resíduo ser proveniente de areia natural rica em SiO_2 . Vale ressaltar que a presença deste óxido torna possível a produção de vidros, pois o mesmo é um dos principais formadores de rede vítrea. O aparecimento de outros elementos, como Al_2O_3 e Fe_2O_3 , notoriamente elevados, é justificado devido à inclusão da bentonita (sódica ou cálcica) à areia, uma vez que, sua composição contém SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 como elementos majoritários (TONNESEN et al., 2012; LUZ e OLIVEIRA, 2008). Outro fator que pode influenciar no aumento destes óxidos envolve o processo produtivo, pois as indústrias que geram as ADFs – P, V e M têm como foco a produção de peças de ferro e alumínio que, durante a desmoldagem eliminam resíduos na areia.

Vale ressaltar que ambos os elementos podem contribuir, ou não, na composição desejada, de acordo com a sua quantidade. O Al_2O_3 pode entrar como um substituto do SiO_2 na rede vítrea e, com isso, poderá precipitar fases indesejadas (se a fase desejada não for um aluminossilicato) na obtenção de um material vitrocerâmico (RINCÓN, 1992; ALLIX, 2013).

Além disso, nota-se que a ADF – M possui uma quantidade significativa de CaO em relação as demais. Esse fato pode estar associado a uma maior quantidade de bentonita cálcica na composição da areia de moldagem, pois a mesma pode ser usada em temperaturas baixas no processo de fundição (HARBEN e KUZVART, 1996).

Tabela 17: Análise química semiquantitativa por FRX das ADFs (% - massa)

Óxidos (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	PF
ADF – P	67,1	14,6	2,9	2,2	0,6	1,7	2,0	0,6	8,3
ADF – V	55,0	11,6	10,1	3,3	0,6	1,5	2,0	1,1	14,8
ADF – M	60,9	13,3	4,0	2,5	0,5	6,3	2,2	0,6	9,7

5.1.3 Difractometria de Raios X – DRX – ADFs

A caracterização por DRX visa determinar a existência de fases cristalinas presentes nos materiais e, por isso, as ADFs – P, V e M foram submetidas a esta análise. Os difratogramas das ADFs – P e V apresentam uma única fase, identificada como Quartzo (SiO₂). O Quartzo é uma das três estruturas cristalinas mais encontradas na crosta terrestre, considerando que o SiO₂ possui outras formas cristalinas, como a Tridimita e a Cristobalita (ALVES, 2013; CALLISTER e RETHWISCH, 2019). O Quartzo identificado possui uma estrutura cristalina hexagonal (PDF 5-490) (Figuras 51, 52), este resultado confirma os dados obtidos por FRX para ambas as amostras. Vale ressaltar que os óxidos de alumínio e ferro não formaram fases detectáveis ao DRX, isso por que, os mesmos podem estar na forma iônica nas amostras de ADFs.

Figura 51: Difratoograma de Raios X da ADF – P

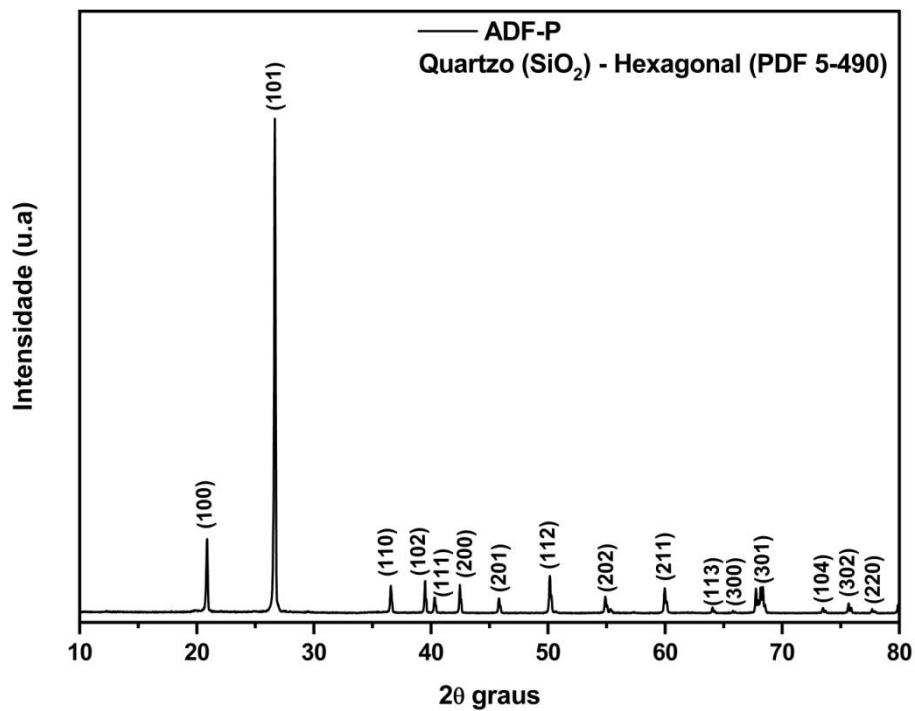
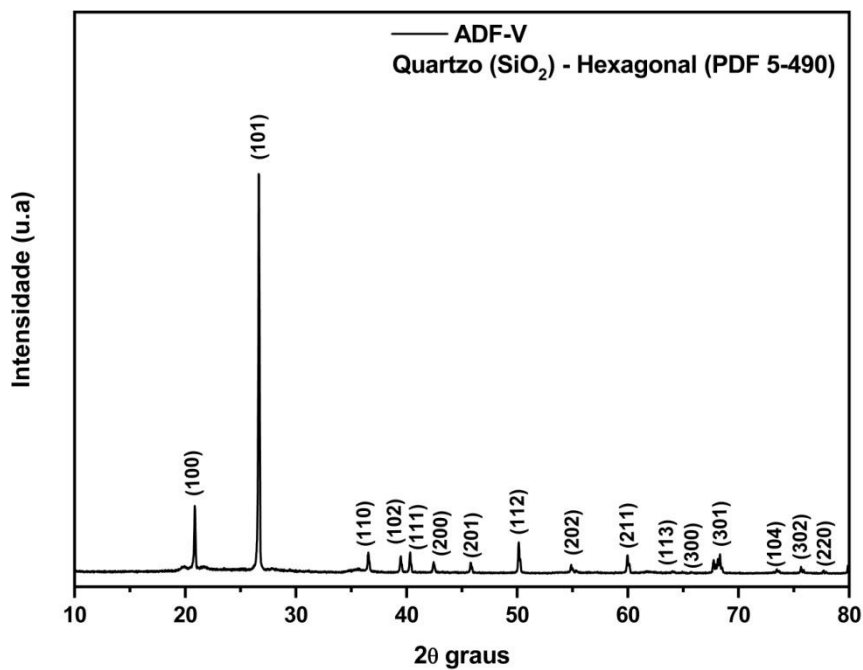


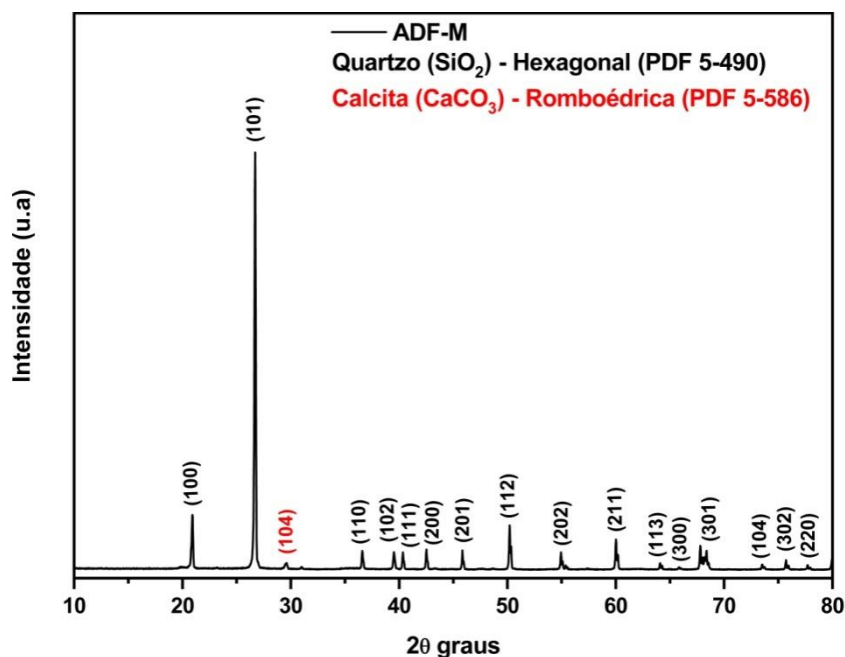
Figura 52: Difratoograma de Raios X da ADF – V



No entanto, a ADF – M mostra duas fases cristalinas, uma referente ao Quartzo (SiO_2), com estrutura cristalina semelhante das ADFs P e V, e outra à Calcita (CaCO_3) com estrutura

cristalina Romboédrica (PDF 5-586) (Figura 53) corroborando com os dados de FRX, que foi justificado por um aumento da bentonita à areia natural.

Figura 53: Difratoograma de Raios X da ADF – M



5.1.4 Análise térmica – TG – ADFs

Os eventos térmicos, em destaque, nos termogramas das ADFs – P, V e M, estão associados à perda de umidade, decomposição da bentonita e do pó de carvão, enfatizando que, as mesmas reações térmicas foram evidenciadas em outros trabalhos (ANDRADE et al., 2018; MAIA, 2017; SANTOS, 2019).

As Figuras 54, 55 e 56 revelam algumas alterações, percentuais, na linha base. Nota-se que as ADFs apresentam uma pequena perda de massa por volta de 100 °C, associadas às reações de desidratação. Além disso, as ADFs (Figuras 54, 55 e 56) apresentam uma segunda variação de massa entre 200 à 700 °C relacionada à decomposição da bentonita e do pó de carvão. No entanto, apenas a amostra ADF-M (Figura 54) apresenta uma terceira reação entre 650 e 950 °C, que possivelmente está ligada à eliminação de CO₂ presente nos carbonatos de

cálcio e magnésio, corroborando com os dados de FRX e DRX (CACERES e ATTIOGBE, 1997).

Um fato interessante é que a amostra ADF-V exibe uma maior perda de massa que a amostra ADF-M que possui carbonatos em sua composição. Este fato pode estar associado a uma elevada concentração de bentonita e pó de carvão na ADF-V.

É importante enfatizar que, as curvas de TG foram analisadas com o auxílio da curva de DTG para identificar as temperaturas de início e término das reações térmicas.

Figura 54: Análise Termogravimétrica da ADF – P com taxa de aquecimento de 20 °C/min., equilibrando em 30 °C e analisando até 1200 °C

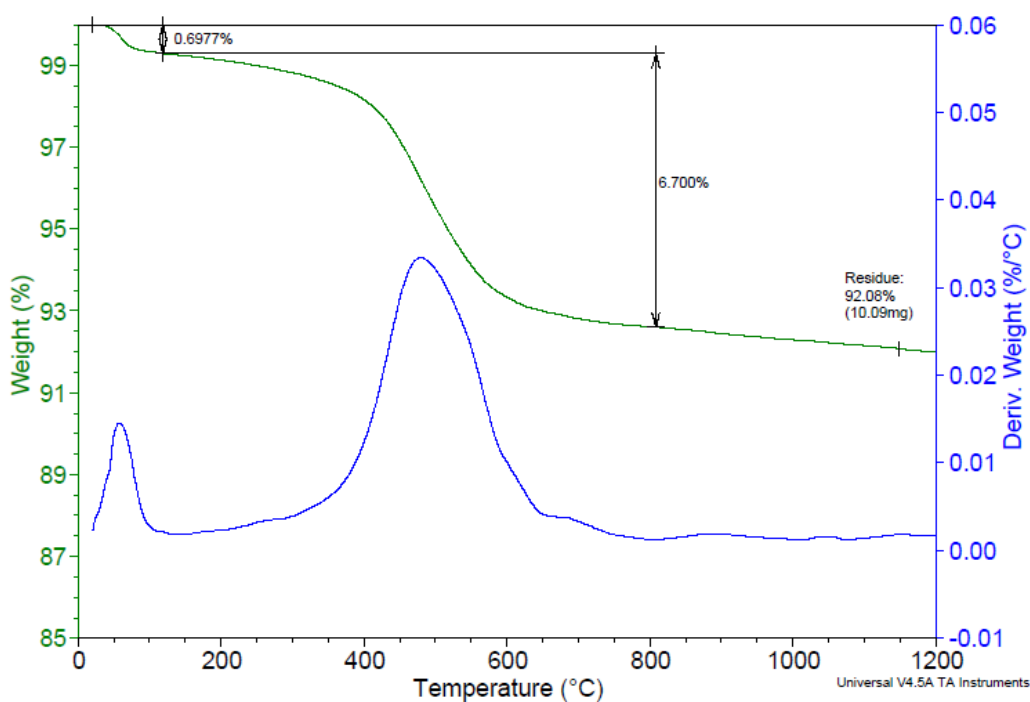


Figura 55: Análise Termogravimétrica da ADF – V com taxa de aquecimento de 20 °C/min., equilibrando em 30 °C e analisando até 1200 °C.

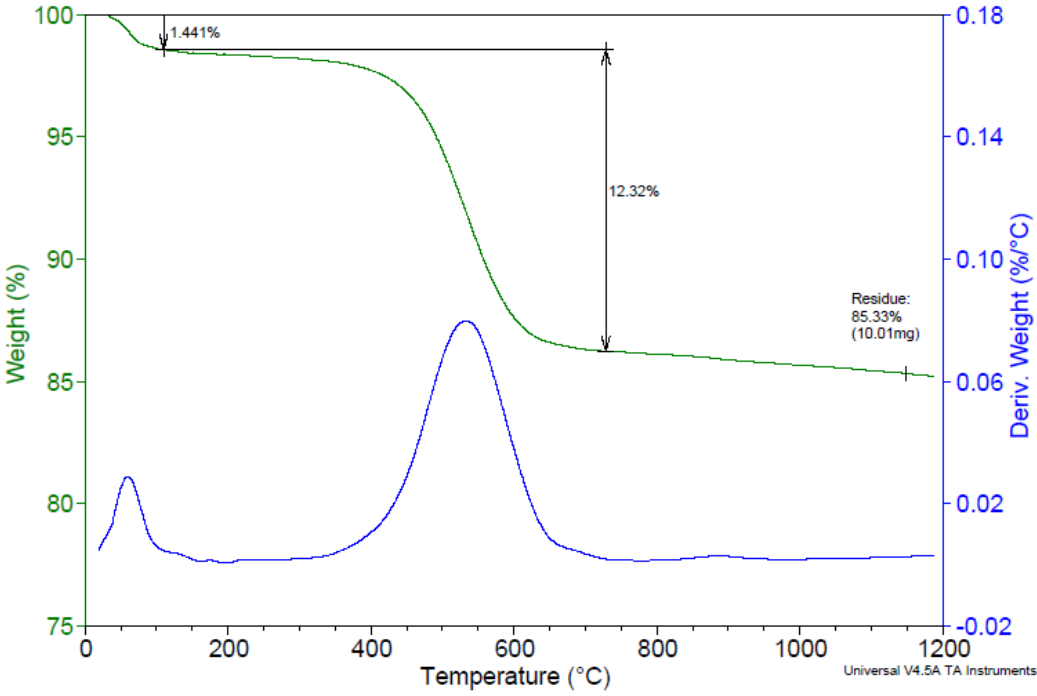
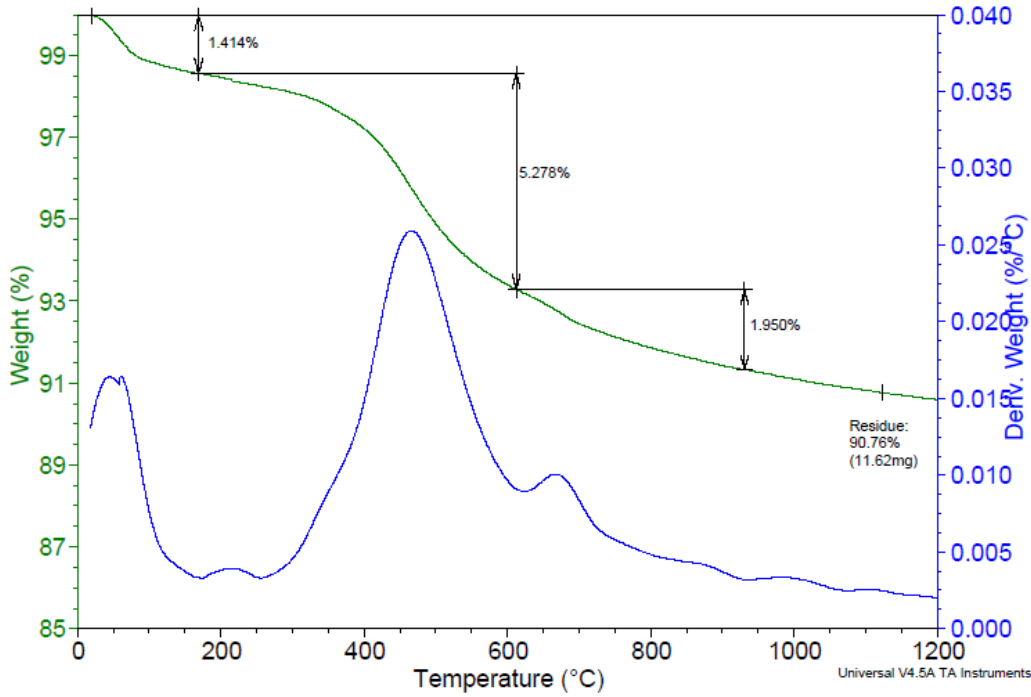


Figura 56: Análise Termogravimétrica da ADF – M com taxa de aquecimento de 20 °C/min., equilibrando em 30 °C e analisando até 1200 °C.



5.1.5 Fluorescência de Raios X – FRX – Calcário

Os resultados das análises químicas por FRX é evidenciado na Tabela 18, nota-se um considerável teor de CaO (43%) visto que, as rochas classificadas como calcárias contêm quantidades de carbonato de cálcio acima de 30% (ARENALES, 2013). O CaO tem grande importância na composição do vidro, pois o mesmo atua como um modificador de rede vítrea. Ao ser inserido na estrutura do SiO_4^{4-} , o CaO rompe as ligações O-O (acima de 1150 °C) entre os tetraedros gerando ramificações O^- e ao mesmo tempo produz íons Ca^{2+} que são bivalentes e se ligam aos O^- (ALVES, 2013).

O CaO possui uma tendência a devitrificação ocasionando a precipitação do silicato de cálcio (AKERMAN, 2000). Além do CaO, é possível observar a presença do MgO (3,9%) que, da mesma forma, está contido nas rochas calcárias em diferentes concentrações (ARENALES, 2013). O MgO em pequenas porcentagens diminui a tendência de devitrificação causado pelo óxido de cálcio (ALVES, 2013). Inesperadamente, identificou-se um percentual significativo de SiO_2 (12,5%) que pode estar relacionado às áreas de extração, pois diferentes composições químicas estão diretamente ligadas ao período geológico pelo qual a rocha foi formada (SOARES, 2007). É importante ressaltar que a perda ao fogo (PF) evidenciada (37,7%), está relacionada à umidade, e também, à presença de carbonatos de cálcio e magnésio nas rochas calcárias, que submetidas a tratamentos térmicos eliminam o CO_2 .

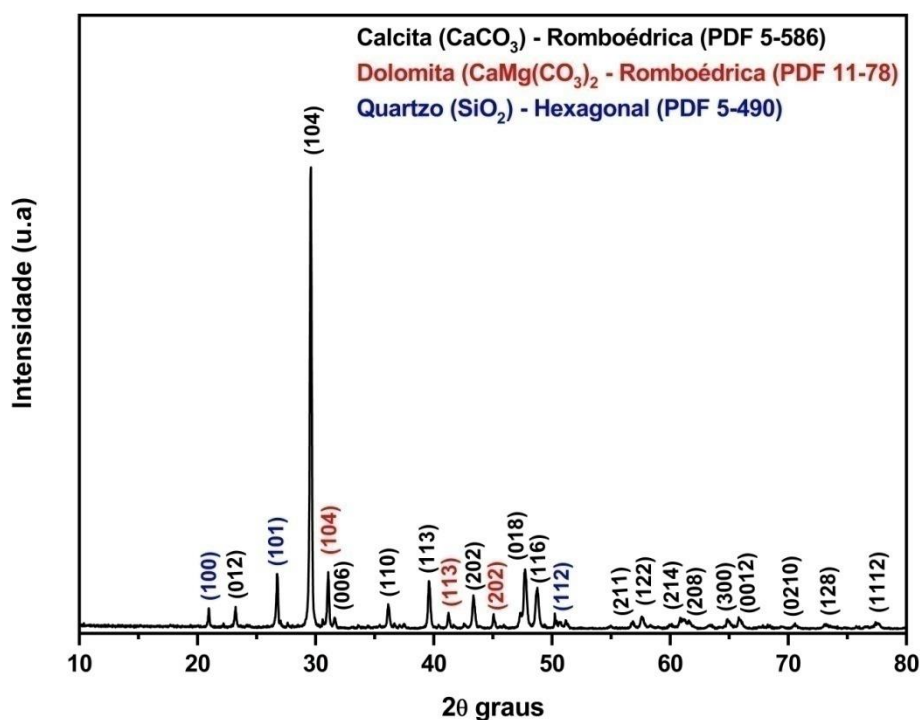
Tabela 18: Análise química semiquantitativa por FRX do calcário (% - massa)

Óxidos	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	MgO	TiO_2	PF
Calcário	12,5	1,6	0,6	0,6	43,0	3,9	0,1	37,7

5.1.6 Difractometria de Raios X – DRX – Calcário

Já se previa o predomínio dos planos cristalinos associados ao CaCO_3 no DRX do calcário (Figura 57). Verifica-se a presença da Calcita com fase cristalina na forma romboédrica (PDF 5-586) e outras fases presentes no retículo cristalino, como a Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ na forma romboédrica (PDF 11-78) e o Quartzo SiO_2 na forma hexagonal (PDF 5-490), confirmando os dados evidenciados na análise química por FRX.

Figura 57: Difractometria de Raios X do Calcário



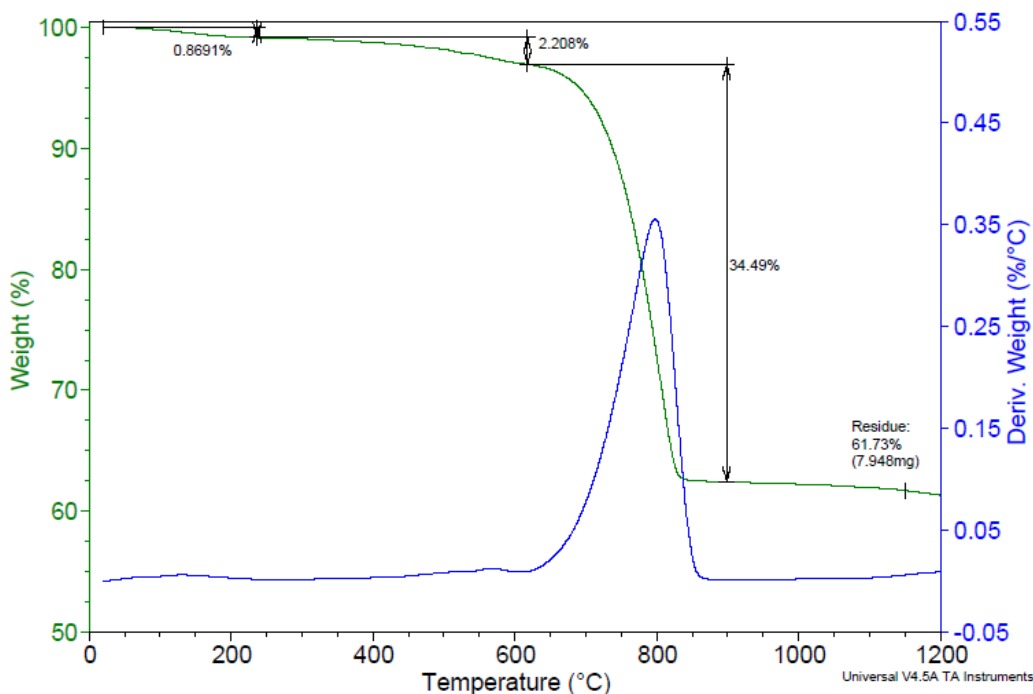
5.1.7 Análise térmica – TG – Calcário

Analisando o TG do calcário (Figura 58) é possível observar eventos térmicos distintos. O primeiro, por volta de 200 °C é associado à perda de umidade. O segundo está localizado entre 200 e 650 °C, que está relacionado à eliminação do CO_2 presente no MgCO_3 . O terceiro evento térmico, também, está ligado a descarbonatação, entretanto a substância decomposta na

faixa de temperatura de 650 a 900 °C é o CaCO_3 (CACERES e ATTIOGBE, 1997). Ambas as substâncias se decompõem e eliminam CO_2 na formação dos óxidos de magnésio e cálcio (SOARES, 2007).

Após a temperatura de 900 °C, não ocorreu variação de massa, indicando que a massa residual está na forma de óxido.

Figura 58: Análise Termogravimétrica do calcário com taxa de aquecimento de 20 °C/min., equilibrando em 30 °C e analisando até 1200 °C.

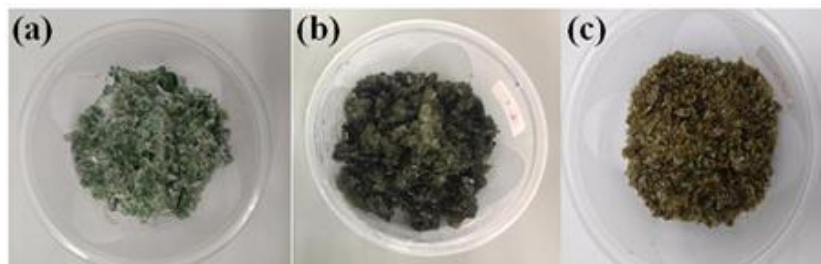


5.2 Caracterização dos Vidros (fritas)

Foram desenvolvidos três vidros com diferentes ADFs. Nota-se, Figura 59, o vidro P (a) com uma cor verde claro, o vidro V (b) verde escuro, entretanto, o vidro M (c) possui uma cor marrom claro, devido à presença de íons colorificantes como o Ferro. Vale ressaltar que, íons que colorem vidros nem sempre exibem a mesma cor, uma vez que, a cor está associada à taxa de vibração do elétron, ao número de valência ou estado de oxidação, à posição do íon na

estrutura do vidro e por último, o tipo e a quantidade de íons colorificantes presentes na estrutura (SILVA, 2019, 2020).

Figura 59: Vidros de ADFs e calcário, (a) vidro P, (b) vidro V e (c) vidro M.



5.2.1 Fluorescência de Raios X – FRX – Vidros

De acordo com a Tabela 19, é possível verificar 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 16. Os vidros silicatos foram obtidos por meio de diferentes ligações químicas. Neste caso, os átomos de oxigênio dos tetraedros de SiO_4^{4-} se ligaram pelos vértices à outros tetraedros de SiO_4^{4-} formando uma estrutura tridimensional. Os cátions bivalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}), chamados modificadores de rede, uniram-se ionicamente aos tetraedros de SiO_4^{4-} compensando as cargas negativas (ALVES, 2013). Entretanto, como já foi dito, o CaO contribui com a devitrificação, possibilitando a precipitação do silicato de cálcio. Outra substância presente na análise de FRX dos vidros, e das ADFs, é a alumina (Al_2O_3) que, em quantidades moderadas, age como um estabilizador de rede, diminuindo a devitrificação e aumentando a viscosidade da composição (AKERMAN, 2000).

Os percentuais em massa dos dois óxidos majoritários (SiO_2 e CaO) presentes nos vidros foram calculados de maneira à obter uma composição que após aquecimento, adquirisse um material vitrocerâmico, tendo como fase cristalina a Wollastonita (CaSiO_3).

Além disso, os dados de FRX dos vidros corroboram com os resultados de DRX dos materiais vitrocerâmicos.

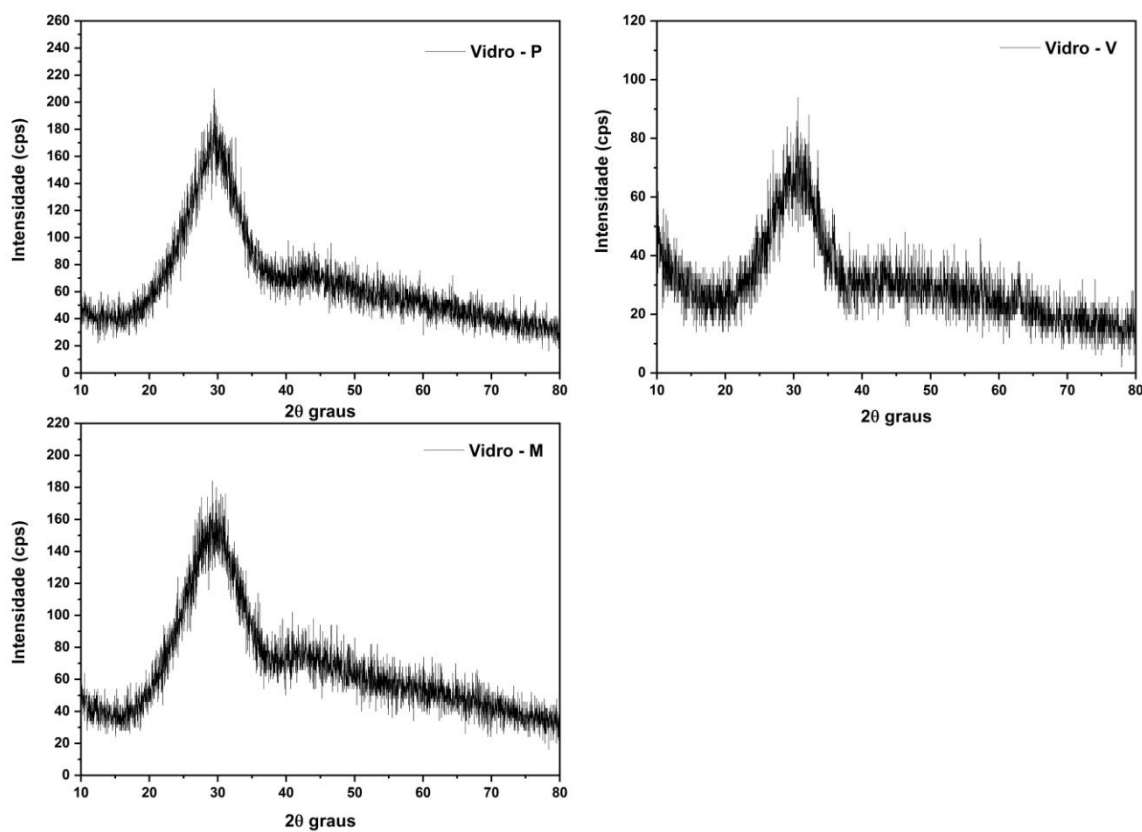
Tabela 19: Análise química semiquantitativa (FRX) dos Vidros P, V e M (% - massa)

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂
Vidro – P	48,2	5,4	1,1	0,1	0,6	41,2	3,3	0,1
Vidro – V	46,1	6,1	2,4	0,2	0,6	40,1	4,2	0,3
Vidro – M	49,3	5,1	2,3	0,01	0,6	39,6	3,0	0,1

5.2.2 Difractometria de Raios X – DRX – Vidros

A caracterização por DRX realizada em um material não cristalino seja ele um vidro ou um sólido amorfo apresenta uma banda difusa e larga, na qual sua intensidade está localizada no conhecido “halo amorfo” observado na Figura 60. O “halo amorfo” em $2\theta=30^\circ$ foi evidenciado nos três vidros, variando apenas a intensidade do mesmo, que pode estar associada a taxa de resfriamento ao qual os materiais vítreos foram submetidos. Além disso, é importante mencionar que os vidros possuem rede topologicamente desordenada, e sem ordem atômica a longa distância. Quando submetidos a resfriamentos com uma taxa mínima para que a fração volumétrica de cristais seja inferior a um determinado valor, o sistema se apresentará não cristalino por meio da caracterização por DRX (GUPTA, 1996).

Figura 60: Bandas largas e difusas dos vidros P, V e M obtidas por DRX



5.2.3 Análise térmica – DSC – Vidros

Podemos observar na Tabela 20 e nas Figuras 61, 62 e 63 os eventos térmicos contidos no DSC dos vidros P, V e M, nos quais, notam-se as reações de transição vítrea (T_g) para ambos os vidros, a temperatura do início da cristalização (T_x), a temperatura do pico de cristalização (T_c) e, por fim, a temperatura relacionada à fusão (T_m). Todos os vidros foram submetidos à análise de DSC com uma determinada programação, ou seja, a varredura foi realizada com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min., estabilizando em 30 °C e posteriormente analisando até 1300 °C. As transições térmicas mencionadas estão teoricamente associadas à relaxação estrutural do material em temperaturas em torno da T_g , a T_c ao rearranjo provocado pela perda de instabilidade molecular, da estrutura não cristalina, para uma estrutura cristalina mais estável e T_m evidência a temperatura máxima onde cristais

podem coexistir com a massa em fusão obedecendo ao equilíbrio termodinâmico (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Tabela 20: Eventos térmicos, em °C, evidenciados nos vidro P, V e M

	T_g	T_x	T_c	T_m
Vidro P	640	875	941	1199
Vidro V	650	863	912	1170
Vidro M	640 e 752	870	906 e 945	1205

Figura 61: Eventos térmicos do vidro P obtido através da caracterização por DSC

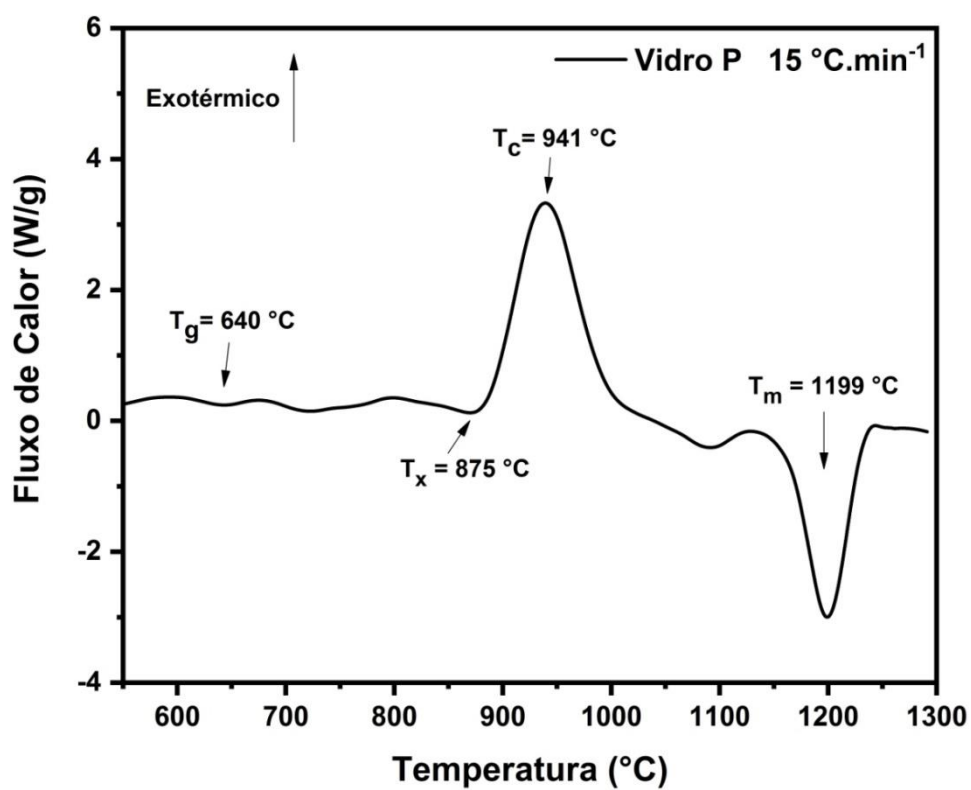
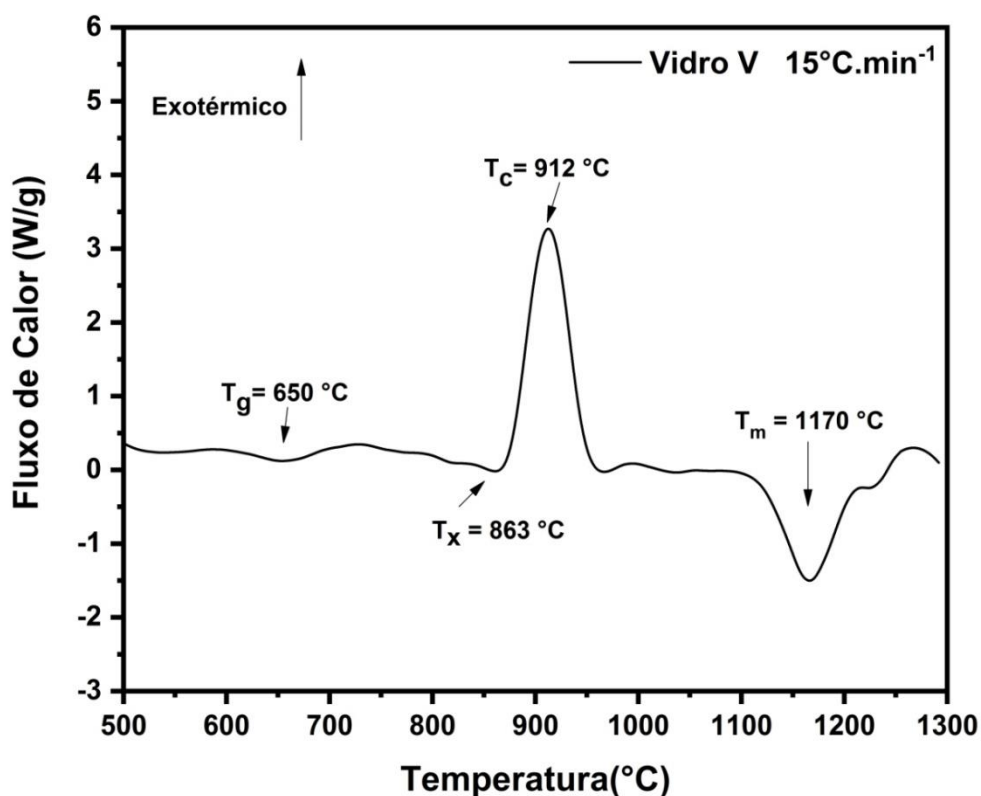


Figura 62: Eventos térmicos do vidro V obtido através da caracterização por DSC

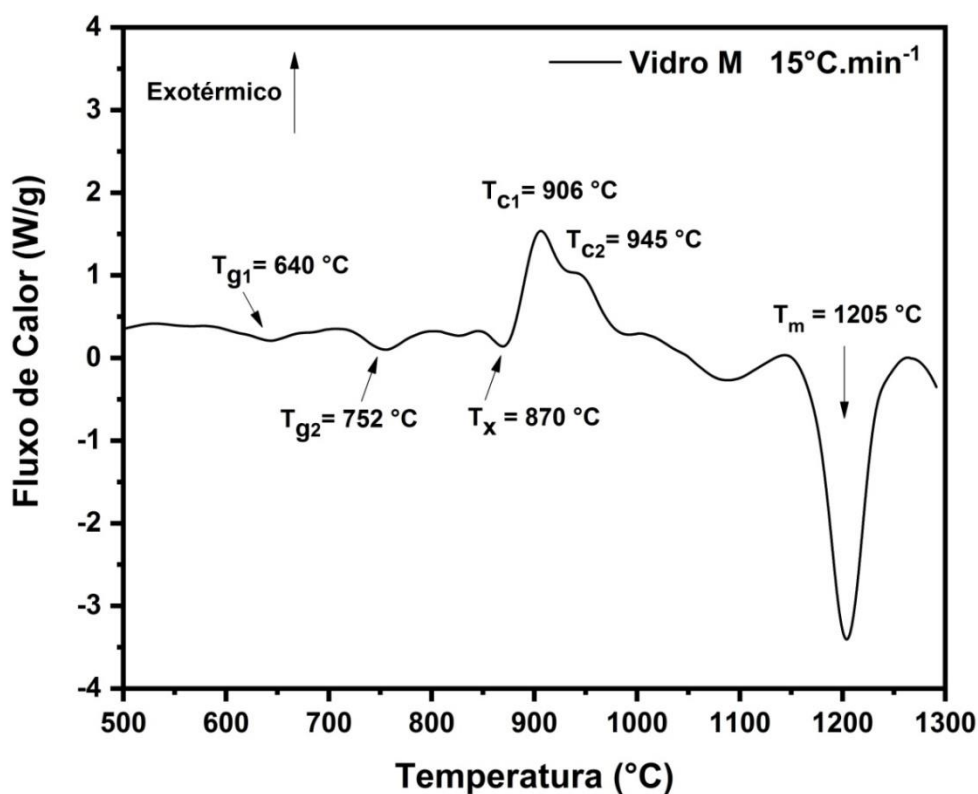


Diferente dos vidros P e V, o vidro M (Figura 63) apresenta flutuações térmicas que podem estar conectadas a dupla transição vítrea. Esse evento térmico pode estar associado a uma possível separação de fases vítrea/vítrea ou vítrea/cristalina, em alguns casos nota-se a presença de fases metaestáveis (ŠESTÁK, 1996). Além disso, existe a possibilidade do material exibir uma cristalização em duplo estágio, devido ao seu pico sobreposto. Os eventos térmicos associados a dupla transição vítrea, assim como a cristalização com picos sobrepostos foram evidenciados em diferentes pesquisas (ŠESTÁK, 1996; ALOISI et al., 2006; LOPES et al., 2014; ABDEL-RAHIM et al., 2015).

Roy e Caslavská (1969) em seu estudo observaram que muitos vidros apresentam, durante o seu desenvolvimento, morfologias de cristais disperso + vidro, ocasionando uma não uniformidade composicional. Em outro estudo Meisser e Roy (1971) relataram que picos de cristalização sobrepostos podem estar associados a esta não uniformidade composicional,

uma vez que, o mesmo material pode apresentar regiões com diversas estequiometrias distintas. Em sua pesquisa o material não cristalino sob investigação apresentava regiões ricas em Te e outras ricas em Ge que, possivelmente, cristalizam em diferentes temperaturas. Além disso, os autores supõem que os materiais que apresetam uma única cristalização, em um único estágio, também não sejam uniformes, no entanto, com fases cristalizando em temperaturas muito próximas ou que uma reação de cristalização ocasione a reação de outra.

Figura 63: Eventos térmicos do vidro M obtido através da caracterização por DSC



Além dos dados apresentados, é importante determinar a estabilidade do vidro, visto que, este fator pode influenciar o grau de cristalização durante o resfriamento e aquecimento. No caso desta pesquisa, utilizando o parâmetro de Hrubý, os intervalos entre os eventos térmicos $T_c - T_g$ e $T_m - T_c$, podem indicar que o vidro possui uma maior resistência à cristalização, ou não. De acordo com os resultados observados nas Figuras 61, 62 e 63, as

distâncias entre os eventos térmicos T_c e T_g são maiores que as distâncias entre T_m e T_c , para os vidros P e V, sugerindo que estes materiais vítreos possuem uma maior resistência à cristalização. Entretanto este cenário é oposto para o vidro M, onde a diferença entre $T_{c1} - T_{g1}$ e $T_{c2} - T_{g2}$ é menor que a distância entre $T_m - T_{c1}$ e $T_m - T_{c2}$, manifestando uma tendência relativamente alta a cristalização (AVRAMOV et al., 2003).

Outro dado que pode ser extraído das curvas de DSC é a relação T_g/T_m , que está relacionada ao modo de cristalização. De acordo com Zanotto (1987) e James e Jones (1982) existe uma correlação entre a transição vítrea e o padrão de cristalização. O parâmetro utilizado segue a seguinte regra: quando $T_g/T_m > 0,58$ a cristalização ocorre através da superfície ou mista. Por outro lado, quando $T_g/T_m < 0,58$ a cristalização interna é facilmente observada. Utilizando esta relação, os Vidros P e V exibem um valor de T_g/T_m de 0,53 e 0,56, respectivamente, neste caso a cristalização será predominantemente interna. Já o vidro M apresenta as duas condições, pois a relação T_{g1}/T_m é igual a 0,53 e T_{g2}/T_m é 0,62.

5.3 Caracterização dos materiais Vitrocerâmicos

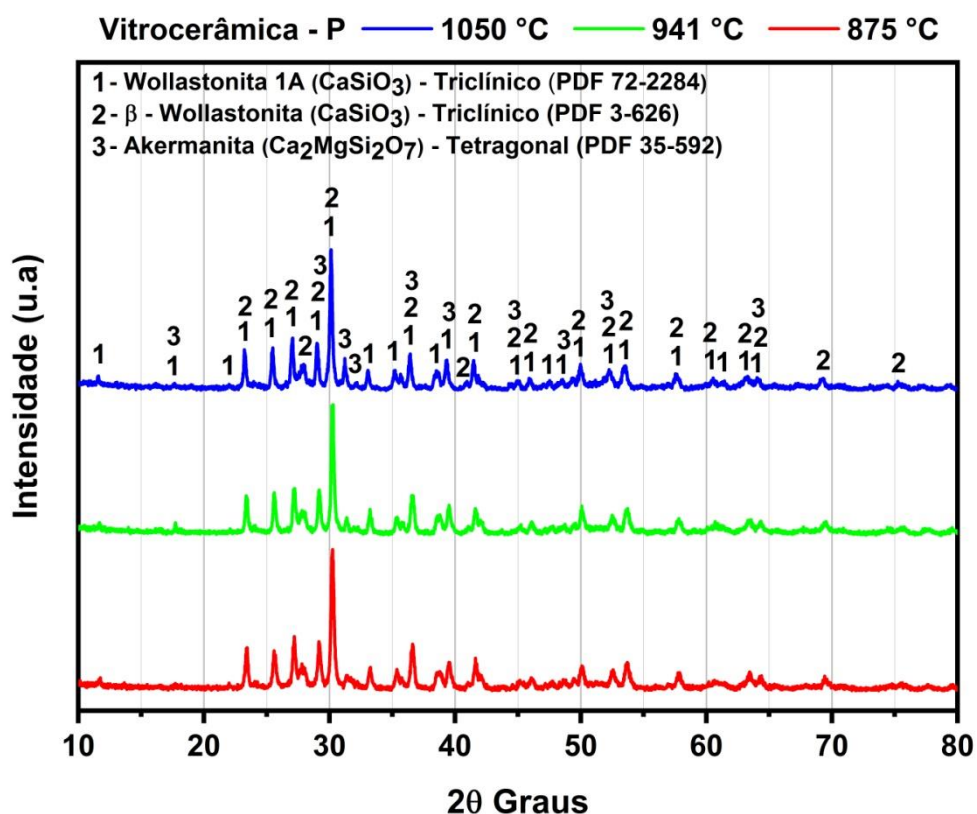
5.3.1 Difratometria de Raios X – DRX – Vitrocerâmicos

Os dados de difração de raios X (Figura 64, 65 e 66), das pastilhas tratadas termicamente a 875, 941 e 1050 °C vitrocerâmico P, 863, 912 e 1050 °C vitrocerâmico V e 870, 906, 945 e 1050 °C vitrocerâmico M mostram as fases cristalinas presentes nos materiais. Nota-se que a fase Wollastonita está presente nas diferentes amostras analisadas, assim como em distintas temperaturas de tratamento térmico. A Wollastonita é um silicato de cálcio (CaSiO_3), que teoricamente apresenta diferentes propriedades, dentre elas, dureza entre 4,5 e 5 Mohs, aparência vítrea, baixa absorção de umidade e óleo, e baixo conteúdo volátil. Com isso, as indústrias comercializam o material, que contenha esta fase cristalina, para

diferentes setores, dentre eles, a construção civil (revestimento de pisos e paredes) e produtos de fricção (freios e/ou embreagens) (MAXIM e MCCONNELL, 2005; VIRTÁ, 2000; BAUER et al., 1994; IBAÑEZ e SANDOVAL, 1993).

Um fato recorrente é a formação de fases secundárias em vitrocerâmicos obtidos a partir de resíduos, uma vez que, as matérias primas, provenientes de resíduos, possuem uma quantidade significativa de impurezas. Consequentemente, a quantidade de MgO presente nos precursores influenciou na formação da fase Akermanita ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$), que é um silicato de cálcio e magnésio com valores de dureza entre 5 e 6,5 Mohs, cor cinza, verde, amarelado, marrom ou incolor dependendo dos íons colorificantes contidos no material (ANTHONY, 1990). Uma das aplicações de vitrocerâmicos contendo esta fase (Akermanita) é em implantes dentários e ósseos (VENTURA et al., 2006; MARZBAN et al., 2019).

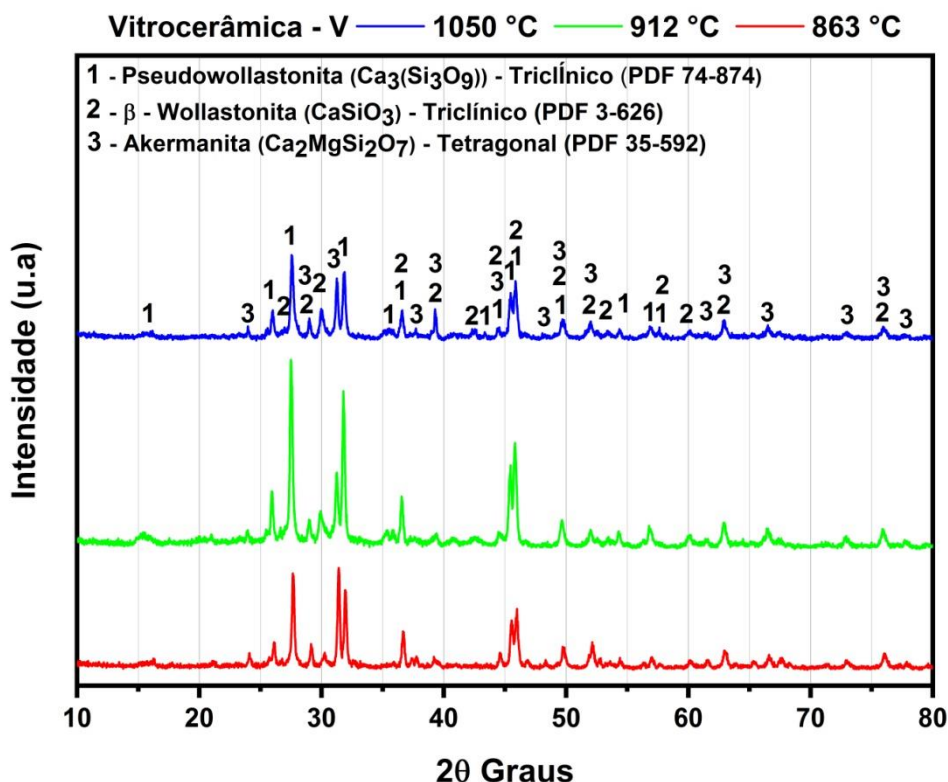
Figura 64: Difratometria de raios X do vitrocerâmico P em diferentes temperaturas



Um óxido presente, em quantidade significativa, na análise de FRX, mas não formou fases cristalinas perceptíveis ao DRX, é o Al_2O_3 . Isso pode ocorrer quando o Al_2O_3 se mantém em maior quantidade na fase vítrea, não contribuindo para a formação de núcleos e consequentemente cristais. Outra justificativa é que, os íons Al^{3+} necessitam realizar substituições aos Si^{4+} para formar estruturas secundárias e, com isso, átomos alcalinos e alcalinos terrosos são deslocados para interstícios para manter o equilíbrio de cargas na estrutura (KINGERY et al., 1976). No entanto, estas estruturas podem estar presentes na matriz cristalina, mas a fração volumétrica é imperceptível ao DRX.

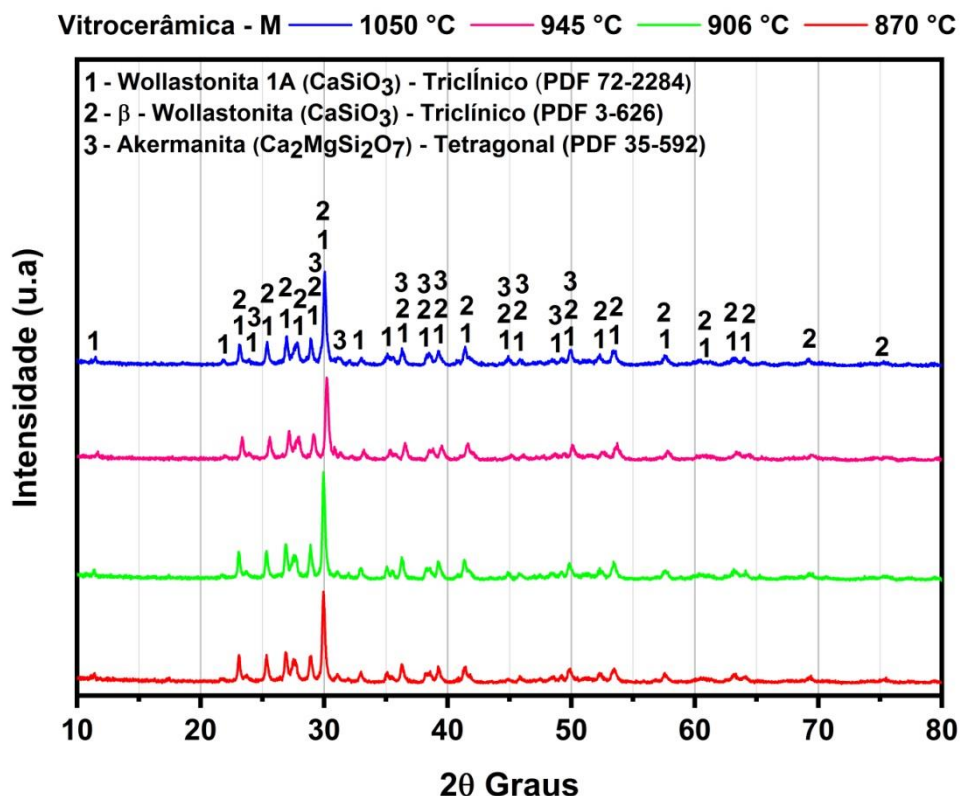
Curiosamente, o pico mais intenso do vitrocerâmico V (Figura 65) não está centrado em $2\theta = 30^\circ$. Este fato foi observado nesta amostra e em outros trabalhos presentes na literatura (SALMAN et al., 2015; DING et al. 2014). De acordo com Ibañez e Sandoval (1993) a distinção de polimorfos da Wollastonita é complexo, pois os sistemas cristalinos apresentam semelhanças entre si. No entanto, a forma triclínica se expõe apresentando uma assimetria no padrão obtido por DRX ou uma leve inclinação no plano óptico axial.

Figura 65: Difractometria de raios X do vitrocerâmico V em diferentes temperaturas



Recordando o que foi dito no tópico 3.11.3.4 a Pseudowollastonita se forma em altas temperaturas, teoricamente, por volta de 1125 °C, enquanto a β – Wollastonita forma-se em baixas temperaturas. Entretanto, as pastilhas vitrocerâmico V tratadas termicamente em temperaturas menores que 1125 °C exibem ambas as fases. Com isso, dois cenários podem contribuir para esta situação. O primeiro é que, as quantidades de impurezas realmente auxiliaram na diminuição da temperatura de formação da Pseudowollastonita, que também é conhecida como α – Wollastonita. Ou, segundo, durante o resfriamento da massa fundida ocorreu à formação de núcleos ou pequenos aglomerados de cristais desta fase, imperceptível ao DRX, que após o aquecimento se desenvolveram.

Figura 66: Difratometria de raios X do vitrocerâmico M em diferentes temperaturas

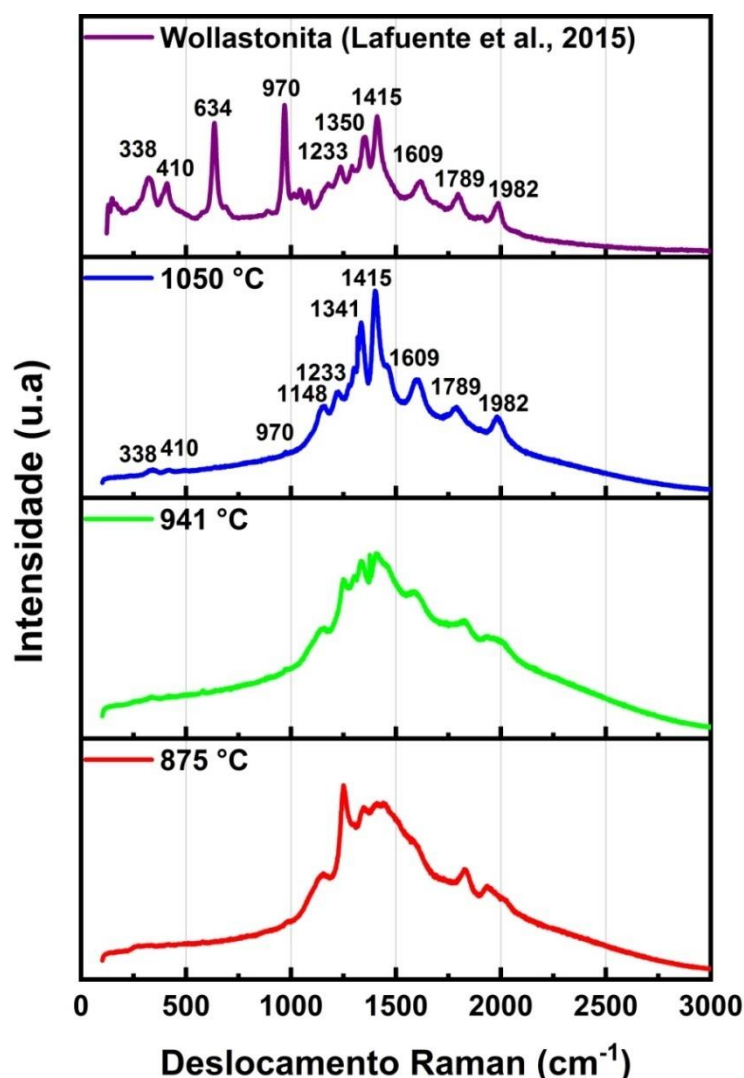


5.3.2 Espectroscopia de micro-Raman – Vitrocerâmicos

O conjunto de espectros das Figuras 67, 68 e 69 estão nomeados com suas respectivas temperaturas de tratamentos térmicos, já o espectro na cor roxa é de uma Wollastonita do museu mineral da Universidade do Arizona (LAFUENTE et al., 2015). Os dados de espectroscopia de Micro-Raman das pastilhas pertencentes ao vitrocerâmico P apresentam bandas relacionadas aos modos vibracionais das moléculas Si-O e Ca-O. No entanto, os modos vibracionais do Ca-O, em 338 e 410 cm⁻¹ (alongamento) só ficam evidentes na pastilha tratada a 1050 °C (RIBAS et al., 2019). Este fato está associado aos modos vibracionais das unidades tetraédricas (SiO₄)⁴⁻ ou unidades polimórficas (Si_xO_y)^z, que contribuem com picos de maior intensidade nos espectros Raman (BUZATU e BUZGAR, 2010). Os modos vibracionais relacionados ao Si-O em 970, 1148 e 1233 cm⁻¹ (alongamento) estão, novamente,

mais evidente na pastilha tratada a 1050 °C (RIBAS et al., 2019). No entanto, segundo Ebbert et al. (2014) as bandas entre 400 a 1300 cm^{-1} teoricamente estão associadas aos modos vibracionais das ligações Si-O e menores que 400 cm^{-1} ao Ca-O. Além disso, Carter (2017) em seu estudo evidenciou que grupos Si_2O_7 apresentam modos vibracionais próximos a 950 cm^{-1} e que a β -Wollastonita apresenta bandas características em 340, 410, 635 e 971 cm^{-1} .

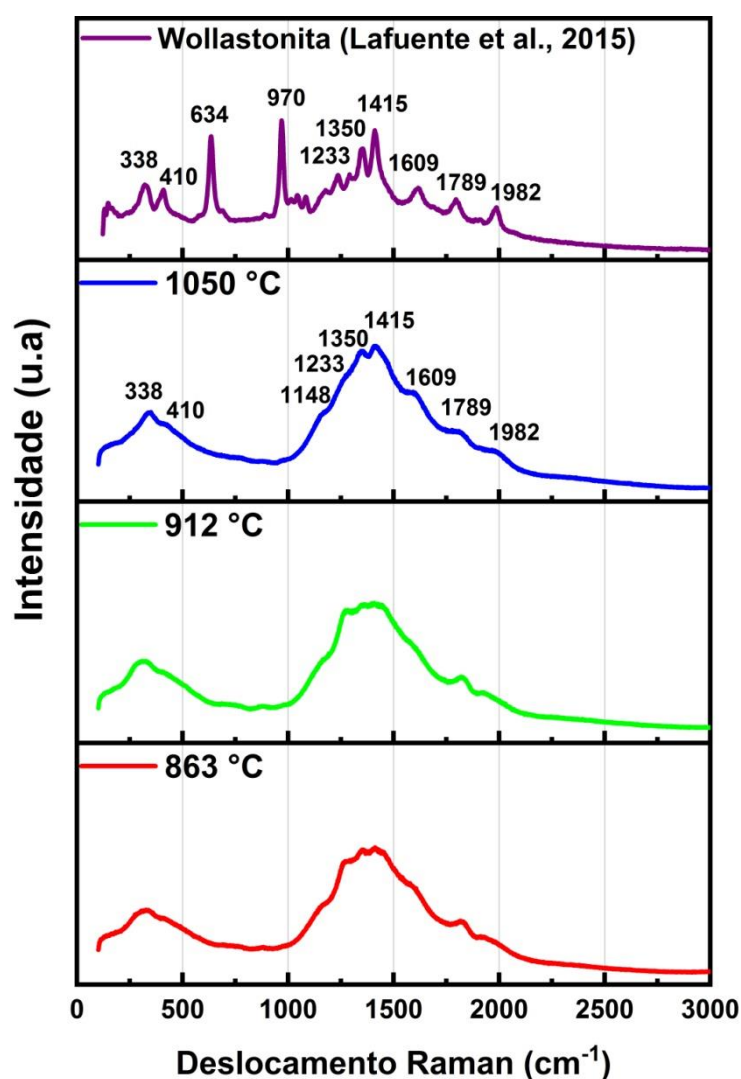
Figura 67: Espectroscopia de micro-Raman do vitrocerâmico P tratado em diferentes temperaturas.



Os modos vibracionais das moléculas Si-O e Ca-O presentes nas pastilhas do vitrocerâmico V podem ser observados na Figura 68. Nota-se que o Raman deste material

exibe uma banda larga (luminescência) com pouca definição para as amostras tratadas a 863 e 912 °C. Entretanto, a amostra tratada a 1050 °C exibe modos vibracionais mais nítidos. Foram identificadas, na amostra 1050 °C, bandas associadas ao modo vibracional do Ca-O em 338 e 410 cm^{-1} . Além disso, foram evidenciados, novamente, os modos vibracionais do Si-O em 1148 e 1233 cm^{-1} na pastilha tratada a 1050 °C.

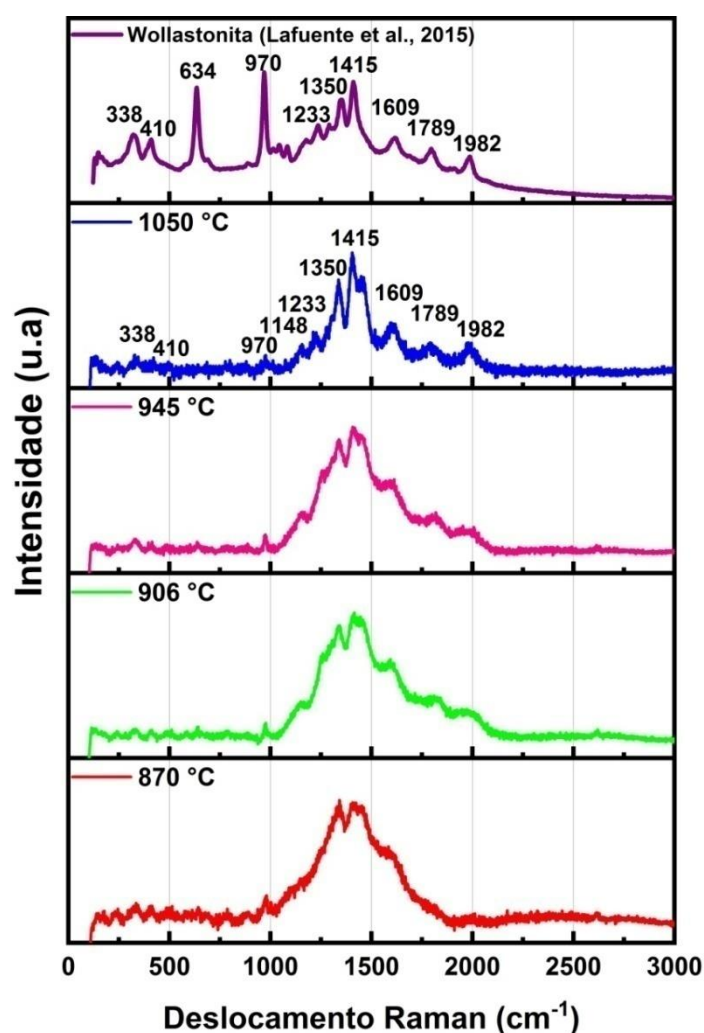
Figura 68: Espectroscopia de micro-Raman do vitrocerâmico V tratado em diferentes temperaturas.



Já as pastilhas do vitrocerâmico M, Figura 69, exibem espectros com bandas mais evidentes e que possuem maior definição com o aumento da temperatura de tratamento

térmico. Igualmente aos vitrocerâmicos anteriores são observados modos vibracionais do Ca-O em 338 e 410 cm^{-1} e do Si-O em 970, 1148 e 1233 cm^{-1} em todas as pastilhas tratadas. Além disso, é possível observar em todas as amostras modos vibracionais semelhantes presentes nas vitrocerâmicas P, V e M e na Wollastonita do museu mineral da Universidade do Arizona (LAFUENTE et al., 2015).

Figura 69: Espectroscopia de micro-Raman do vitrocerâmico M tratado em diferentes temperaturas.



5.3.3 Microdureza Vickers – Vitrocerâmicos

Os resultados das análises de microdureza Vickers dos vitrocerâmicos P, V e M submetidos a diferentes tratamentos térmicos estão contidos na Tabela 21. Nota-se que, os valores de dureza variam com o aumento da temperatura e, este fato está associado às diferentes fases contidas no material, uma vez que, as mesmas possuem valores de dureza distintos. Outro fato é que, além da composição, o percentual cristalino influencia na dureza do vitrocerâmico.

Romero et al. (2000) em seu estudo utilizando resíduos de incinerador municipal para obter vitrocerâmicas, mostrou que a fase Akermanita exibe um valor de microdureza Vickers igual a 6.6 ± 0.2 GPa. Peng et al. (2004) produziram vitrocerâmicos com fase Wollastonita utilizando cinza de carvão, e os mesmos apresentaram microdureza entre 5.4 a 6.9 GPa. Em outro trabalho Peng et al. (2005) utilizando o mesmo resíduo, cinza de carvão, desenvolveram um vitrocerâmico contendo as fases Wollastonita e Anortita, e os valores de microdureza expostos estão entre 5.2 a 7.1 GPa. Já Ferreira et al. (2002) produziram um material vitrocerâmico com escória metalúrgica obtendo as fases Augita e Wollastonita, e uma microdureza de 7.8 ± 0.2 GPa.

Esses dados revelam que os vitrocerâmicos desenvolvidos nesse trabalho possuem valores semelhantes aos encontrados na literatura.

Tabela 21: Valores de Microdureza, em HV e GPa, dos Vitrocerâmicos P, V e M

Amostras	Dureza em HV	Dureza em GPa
Vitrocerâmica P – 875 °C	705 ± 73	$6,91 \pm 0,7$
Vitrocerâmica P – 941 °C	$682,6 \pm 49$	$6,69 \pm 0,5$
Vitrocerâmica P – 1050 °C	$732,1 \pm 28$	$7,18 \pm 0,3$

Vitrocerâmica V – 863 °C	729,3 ± 75	7,15 ± 0,7
Vitrocerâmica V – 912 °C	780,8 ± 19	7,66 ± 0,2
Vitrocerâmica V – 1050 °C	769,7 ± 33	7,55 ± 0,3
Vitrocerâmica M – 870 °C	632,8 ± 3	6,21 ± 0,3
Vitrocerâmica M – 906 °C	695,2 ± 103	6,82 ± 1,0
Vitrocerâmica M – 945 °C	665,2 ± 64	6,52 ± 0,6
Vitrocerâmica M – 1050 °C	727,7 ± 151	7,14 ± 1,5

5.3.4 Método de Arquimedes

A Tabela 22 apresenta os resultados de massa específica aparente de queima, porosidade aparente e absorção de água, para os vitroceramicos P, V e M tratados termicamente a 1050 °C. Estes resultados foram obtidos utilizando as equações 36, 37 e 38.

Tabela 22: Valores em % da MEAq, PA e AA das pastilhas tratadas a 1050 °C

Amostras	MEAq (g/cm ³)	PA (%)	AA (%)
Vitrocerâmica P	2,60 ± 0,05	0,85 ± 0,37	0,32 ± 0,14
Vitrocerâmica V	2,78 ± 0,09	0,94 ± 0,41	0,34 ± 0,15
Vitrocerâmica M	2,74 ± 0,06	0,36 ± 0,006	0,13 ± 0,003

De acordo com os dados da Tabela 22 é possível notar uma correlação entre os valores de PA e AA para todos os vitrocerâmicos caracterizados. Quanto maior o percentual de PA maior os valores de AA.

Já os resultados de MEAq encontram-se entre 2,6 a 2,8 g/cm³. Comparando estes valores com as densidades da Wollastonita (2,75 – 2,9 g/cm³) e da Akermanita (2,8 – 2,95 g/cm³), pode-se concluir que estão dentro do esperado (IBAÑEZ e SANDOVAL 1993).

5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os dados obtidos por MEV auxiliam na investigação do processo de crescimento dos cristais por meio das morfologias exibidas. As Figuras 70, 71, 72 e 73 apresentam imagens do vitrocerâmico P tratado termicamente a diferentes temperaturas, e atacado com ácido fluorídrico. Para os tratamentos térmicos a 875 e 941 °C são observados regiões aparentemente fibrosas ocorrendo abaixo das placas. Também, é possível observar aglomerados de partículas aparentemente esféricas aderindo e difundindo as placas. Entretanto, a amostra tratada a 1050 °C exibe um aglomerado de partículas lisas e sem morfologia definida.

De acordo com Ibañez e Sandoval (1993), Salman et al. (2015) e Ding et al. (2014), a fase Wollastonita forma agregados fibrosos ou em colunas, e seus cristais podem ser aciculares (agulhas), prismáticos curtos ou longos.

Figura 70: MEV do vitrocerâmico P tratado termicamente a 875 °C por 1h

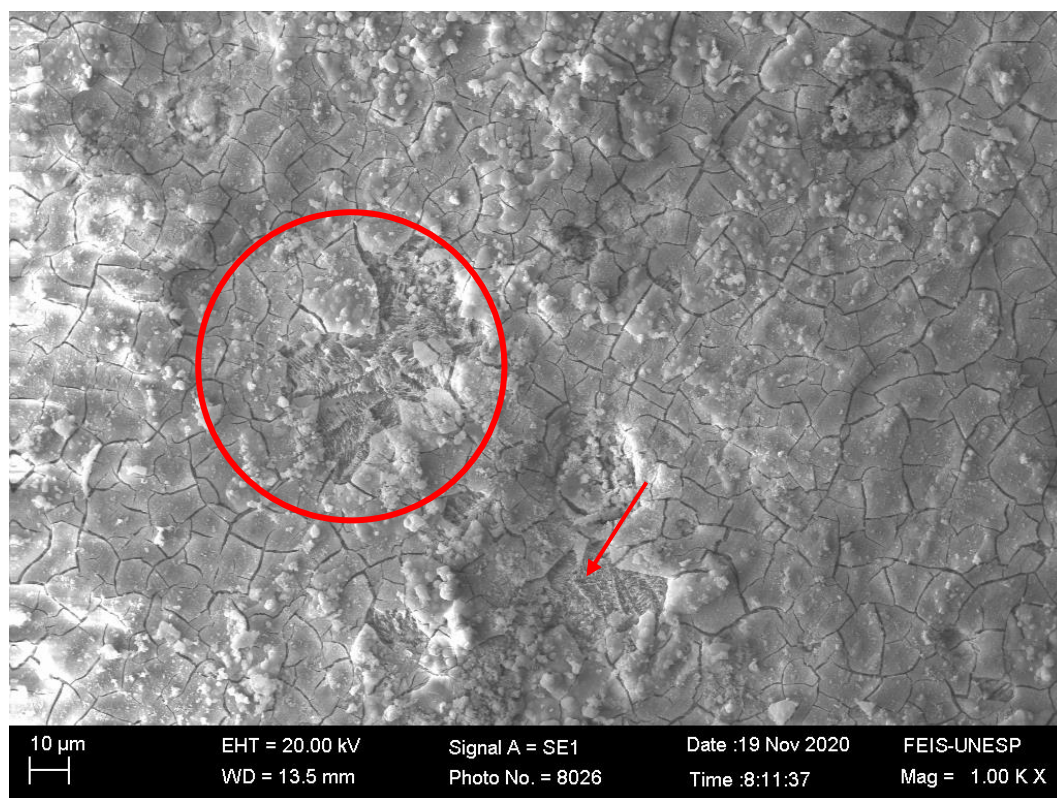


Figura 71: MEV do vitrocerâmico P tratado termicamente a 875 °C por 1h

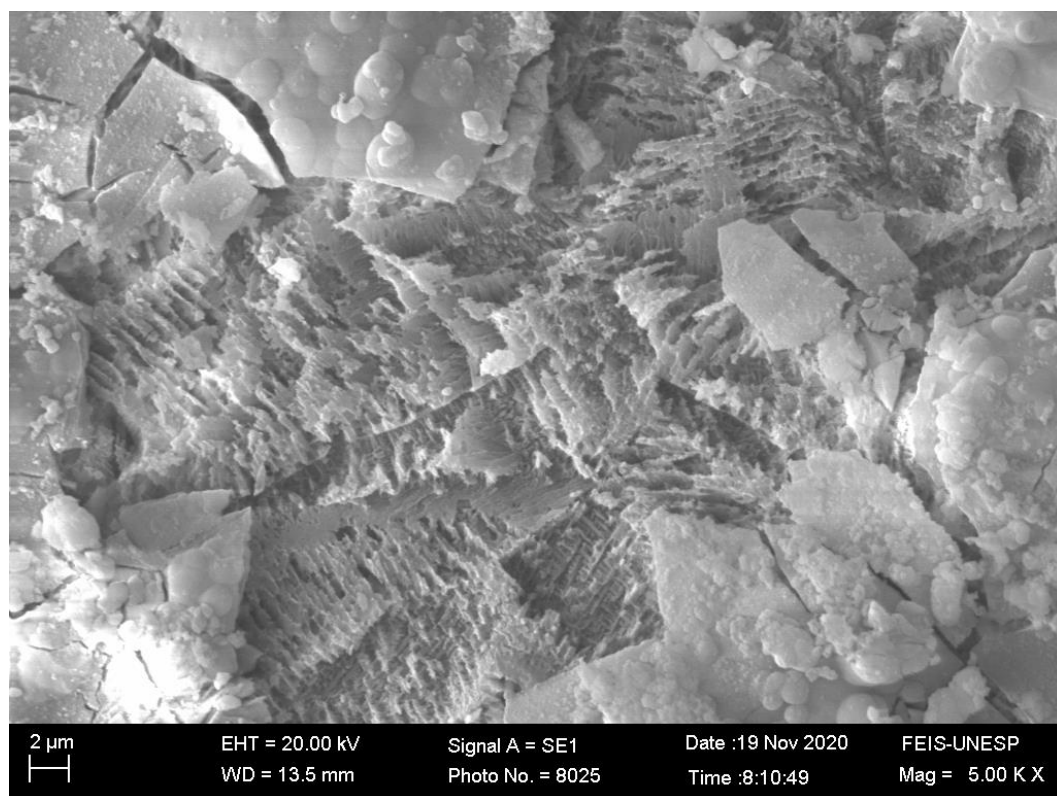


Figura 72: MEV do vitrocerâmico P tratado termicamente a 941 °C por 1h

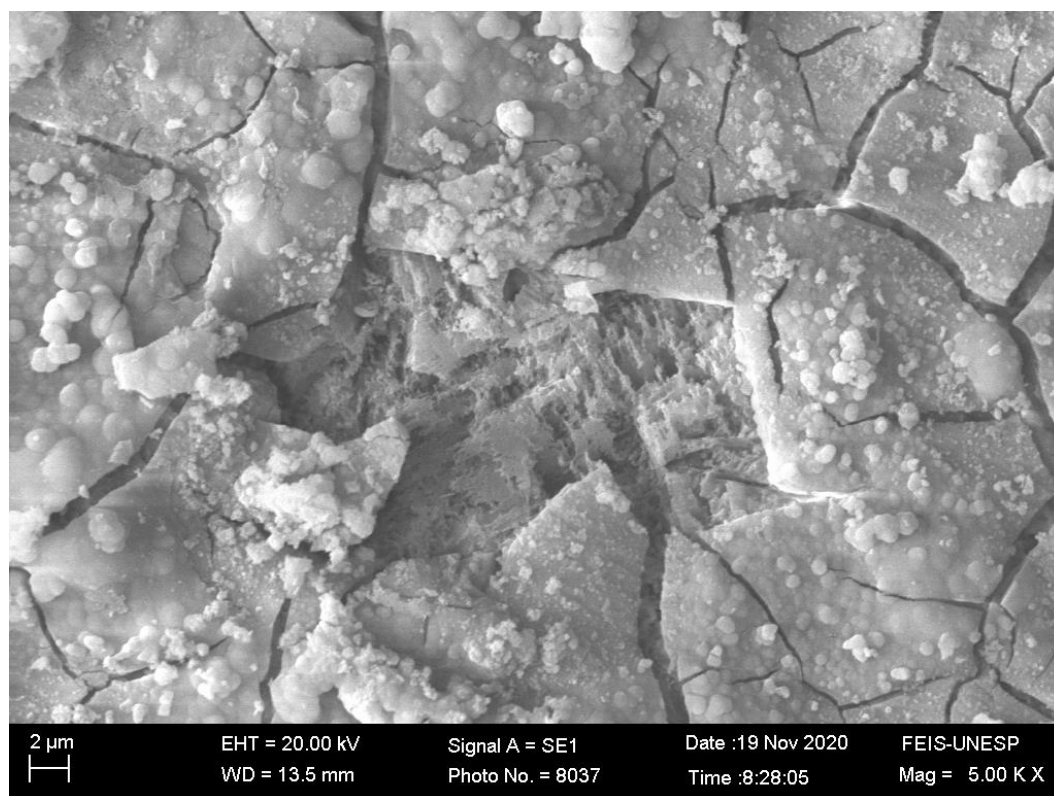
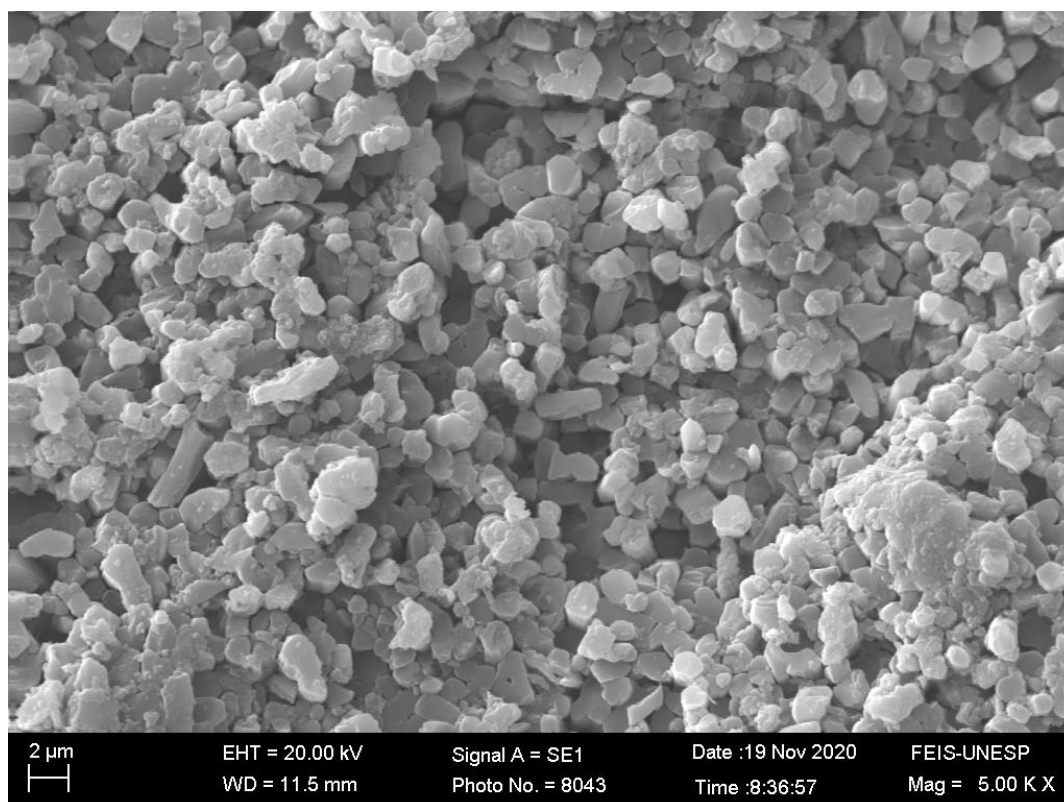


Figura 73: MEV do vitrocerâmico P tratado termicamente a 1050 °C por 1h



As imagens do vitrocerâmico V, Figuras 74, 75 e 76 tratados termicamente em diferentes temperaturas, revelam um aglomerado de partículas aderindo e adsorvendo as placas. Nota-se na amostra tratada a 1050 °C partículas aparentemente esféricas interagindo entre si e com as placas. De acordo com as imagens obtidas o ataque químico não foi tão eficiente para revelar a morfologia presente embaixo da placas.

Figura 74: MEV do vitrocerâmico V tratado termicamente a 863 °C por 1h

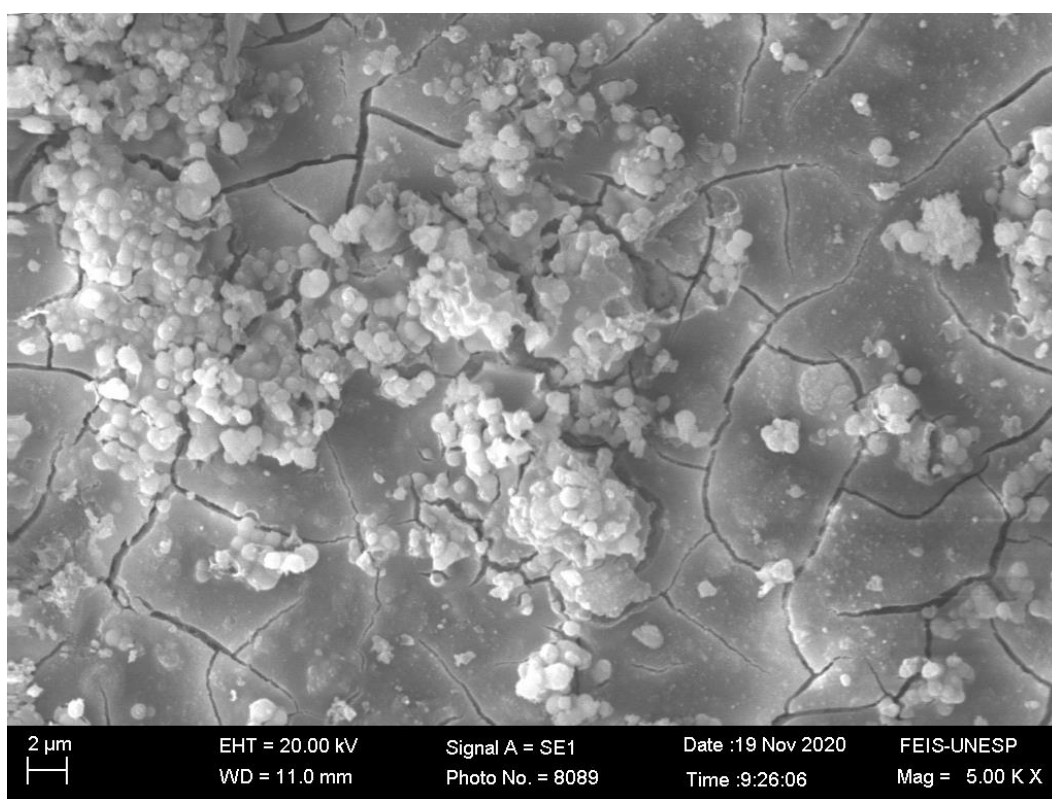


Figura 75: MEV do vitrocerâmico V tratado termicamente a 912 °C por 1h

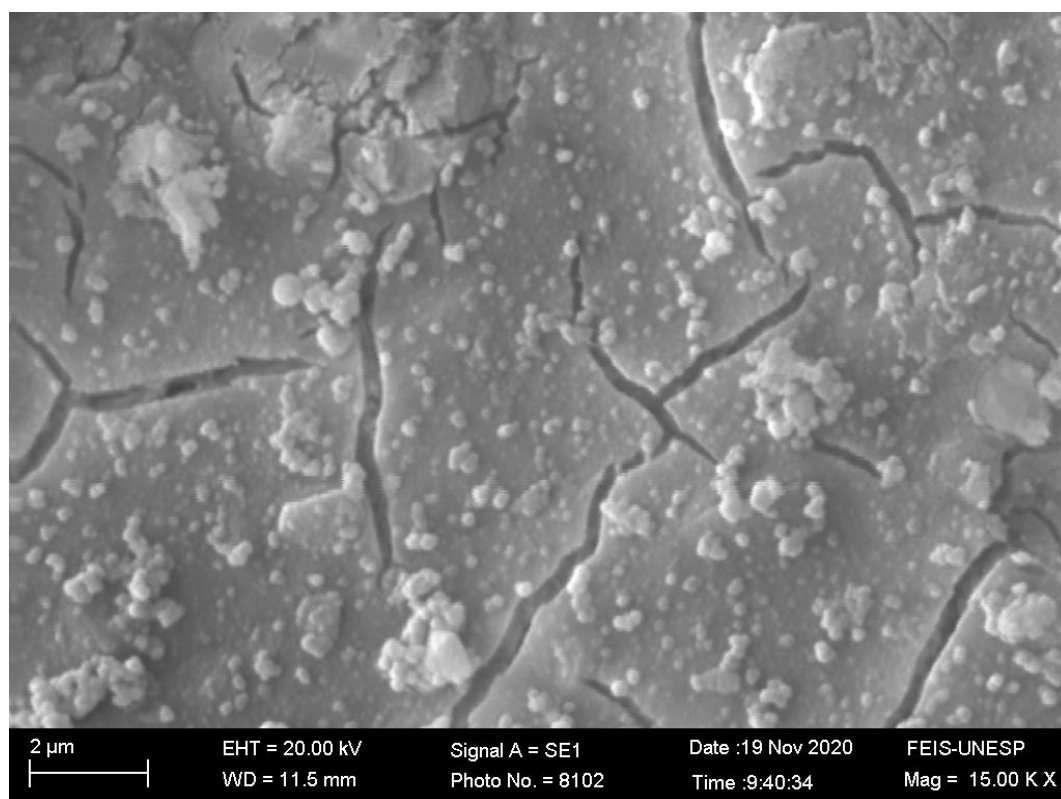
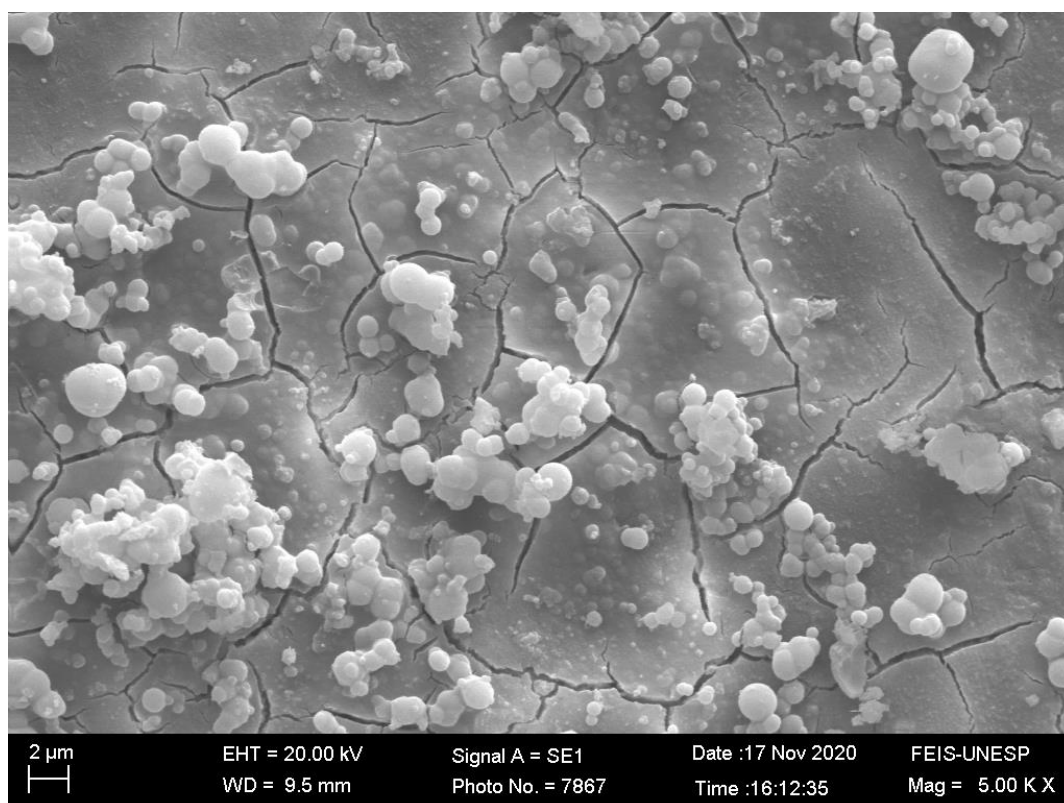


Figura 76: MEV do vitrocerâmico V tratado termicamente a 1050 °C por 1h



A análise de MEV do vitrocerâmico M, assim como dos demais vitrocerâmicos, foi realizada na superfície das amostras. As Figuras 77, 78, 79 e 80 exibem uma morfologia semelhante ao vitrocerâmico P. Em todas as pastilhas é possível observar regiões aparentemente fibrosas abaixo das placas. Além disso, as imagens exibem aglomerados de partículas sem morfologia definida, aderidas as placas. Nota-se que todos os vitrocerâmicos apresentam regiões com micro-trincas, que pode estar associado ao ataque químico realizado com HF.

Figura 77: MEV do vitrocerâmico M tratado termicamente a 870 °C por 1h

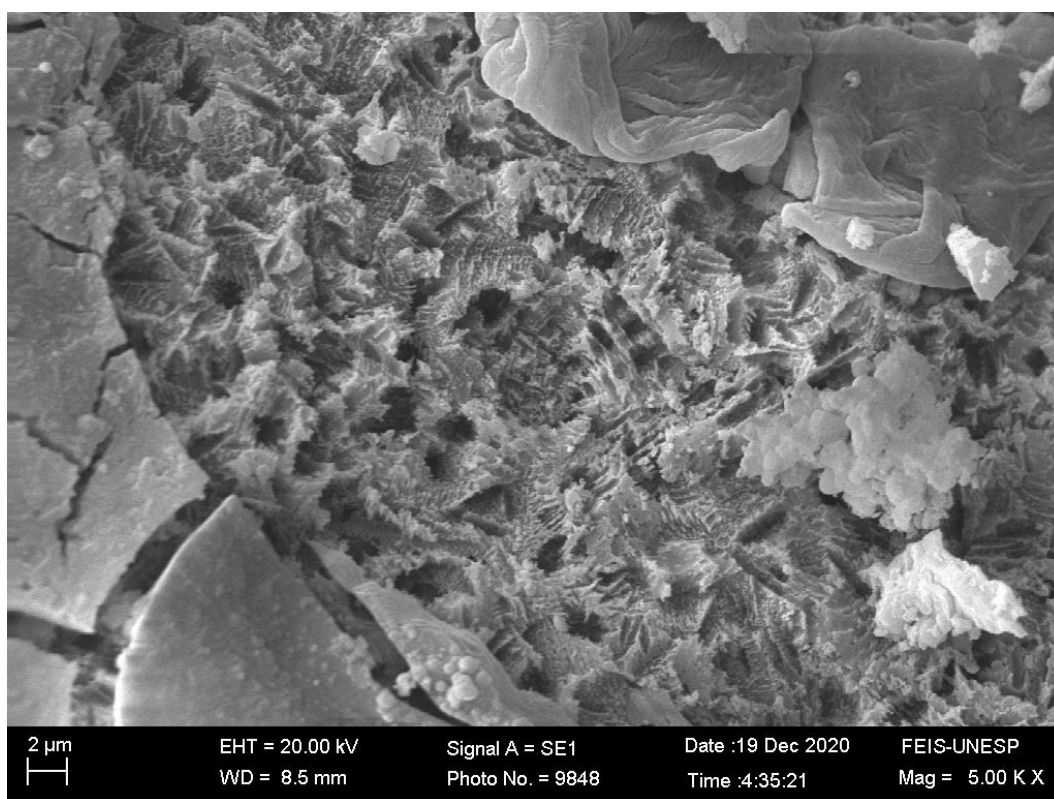


Figura 78: MEV do vitrocerâmico M tratado termicamente a 906 °C por 1h

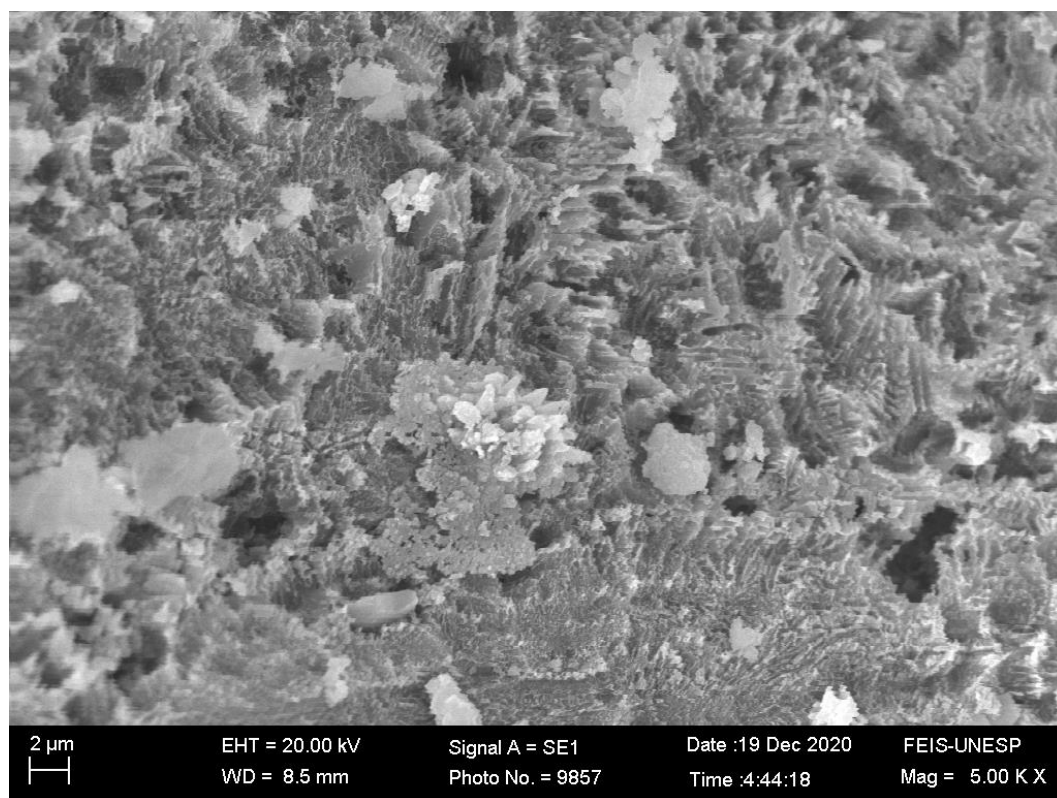


Figura 79: MEV do vitrocerâmico M tratado termicamente a 945 °C por 1h

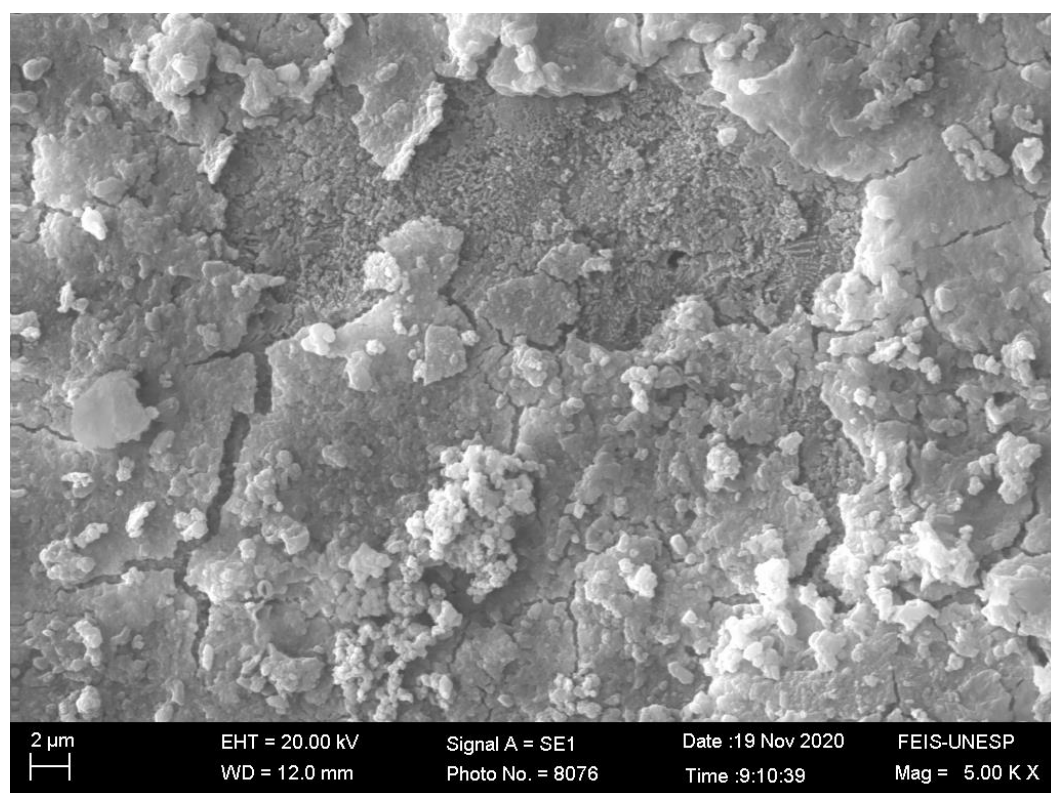
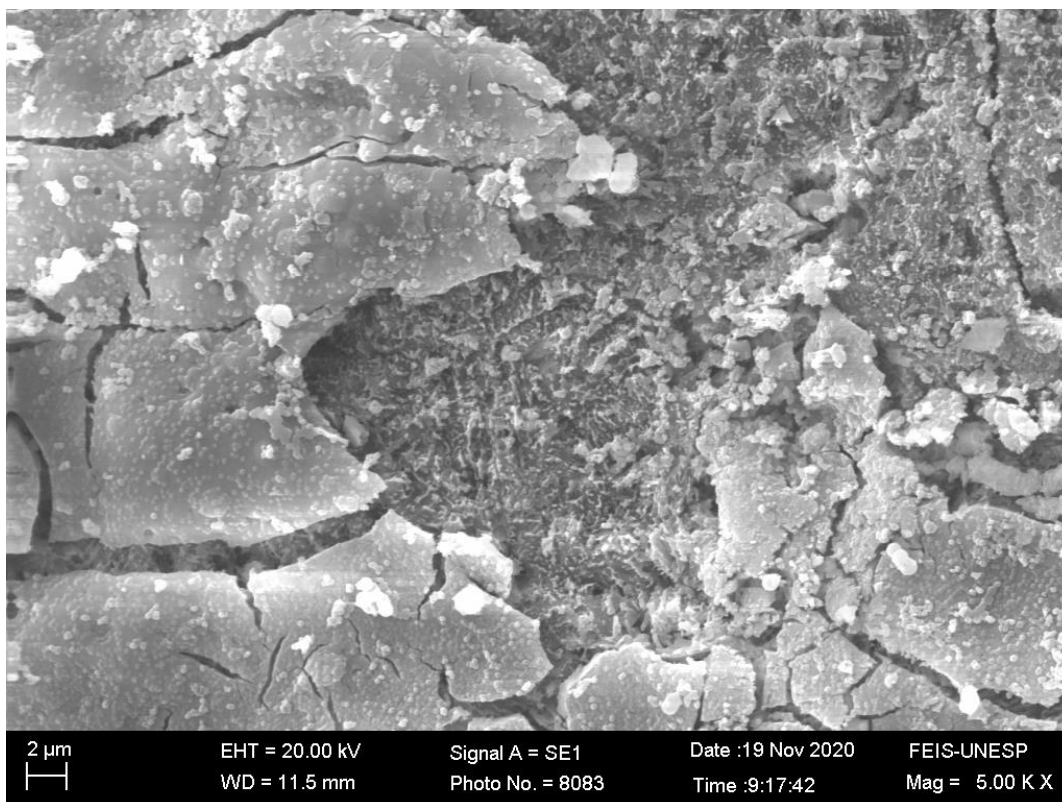


Figura 80: MEV do vitrocerâmico M tratado termicamente a 1050 °C por 1h



5.3.6 Cinética de Cristalização dos Vidros P, V e M

As Figuras 81, 82 e 83 exibem os resultados do DCS para os Vidros P, V e M, utilizando as taxas de aquecimento de 10, 15, 20, 25 e 30 °C. Nota-se que, com o aumento da taxa de aquecimento, os picos de cristalização se deslocam para temperaturas elevadas. Este evento está associado à quantidade de energia fornecida por um determinado tempo, para que ocorra a cristalização.

Além disso, a Figura 84 apresenta as deconvoluções dos picos presentes na figura 83, uma vez que, todas as taxas de aquecimento do Vidro M mostraram uma aparente cristalização em duplo estágio, ou seja, com picos sobrepostos.

Vale ressaltar que o tamanho e a forma da partícula de vidro influenciam no estudo da cinética de cristalização, uma vez que, as mesmas podem apresentar baixa condutividade e difusividade térmica. Logo, a temperatura dentro da amostra é inferior a da superfície e, com

isso, os eventos térmicos são deslocados para outras temperaturas, devido à diferença térmica entre o termopar e a amostra (SAEED et al., 2016).

Figura 81: Picos de cristalização do Vidro P em diferentes taxas de aquecimento

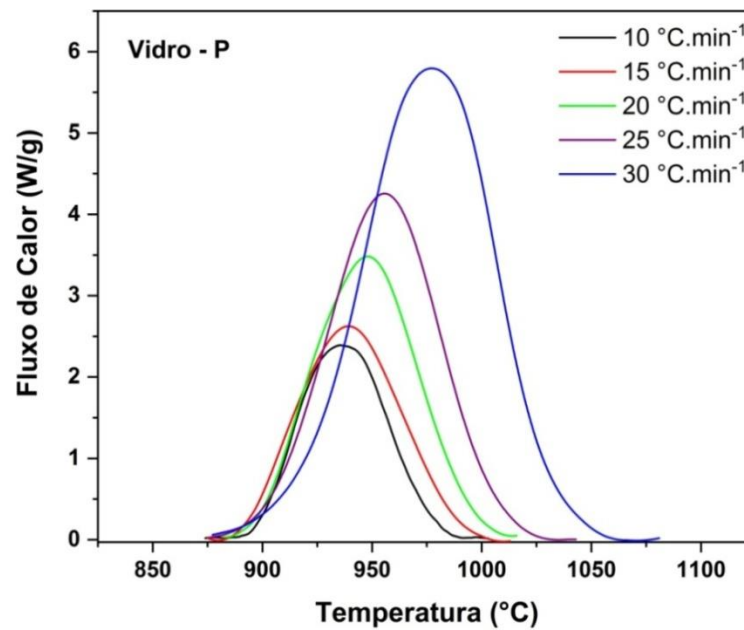


Figura 82: Picos de cristalização do Vidro V em diferentes taxas de aquecimento

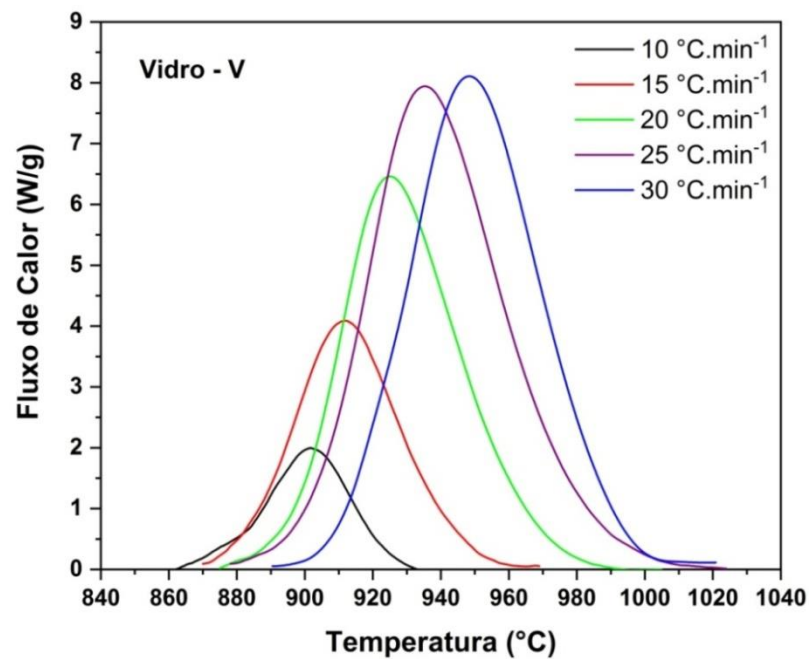


Figura 83: Picos de cristalização do Vidro M em diferentes taxas de aquecimento

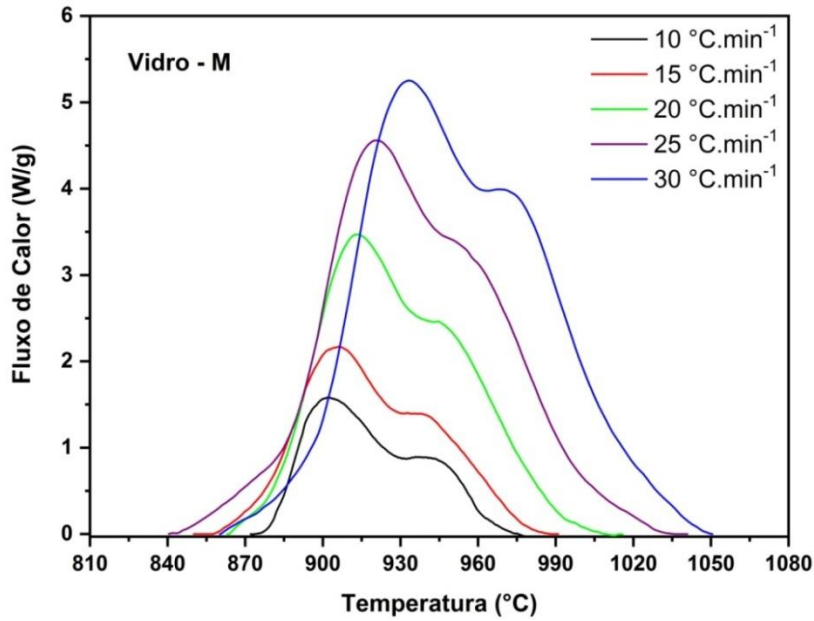
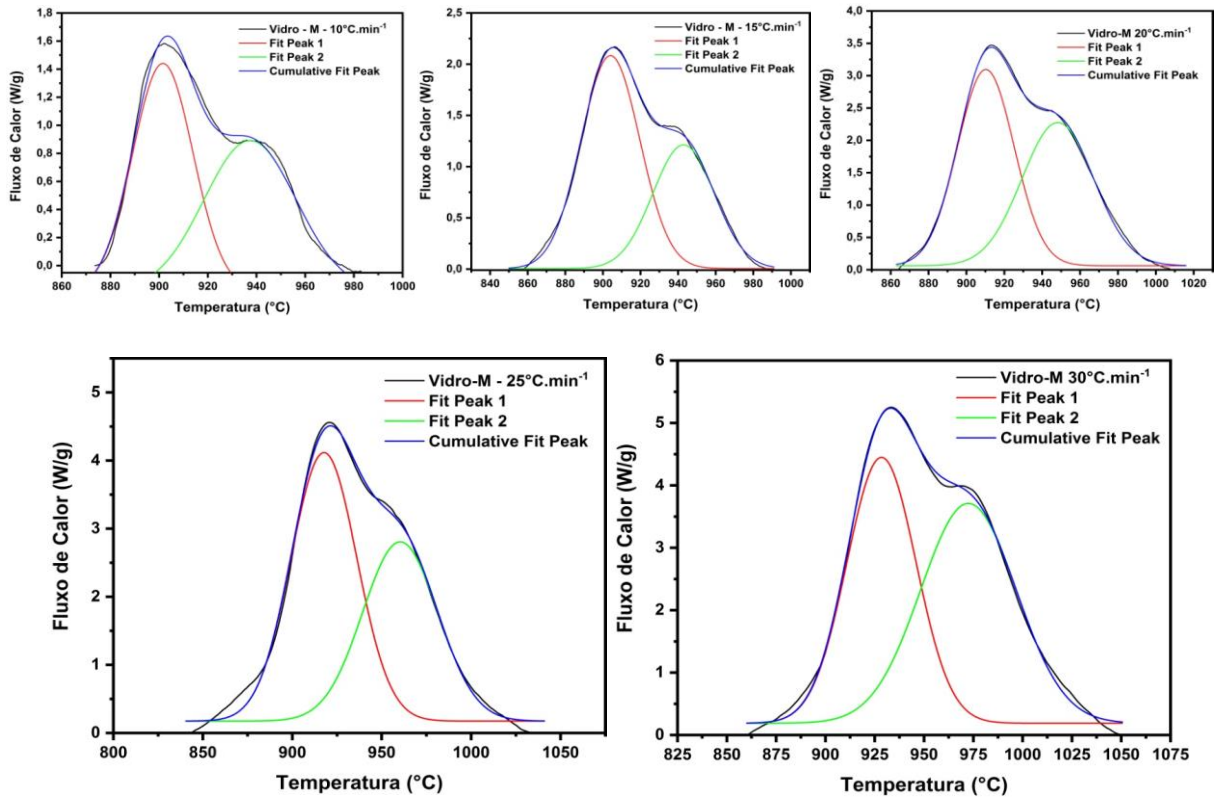


Figura 84: Deconvolução dos picos de cristalização do Vidro M em diferentes taxas de aquecimento



As Tabelas 23 exibem os valores de máxima do pico de cristalização para diferentes taxas de aquecimento. Esses dados são importantes para efetuar estudos de cinética de cristalização.

Tabela 23: Valores do pico de cristalização do Vidro – P, V e M em diferentes taxas de aquecimento.

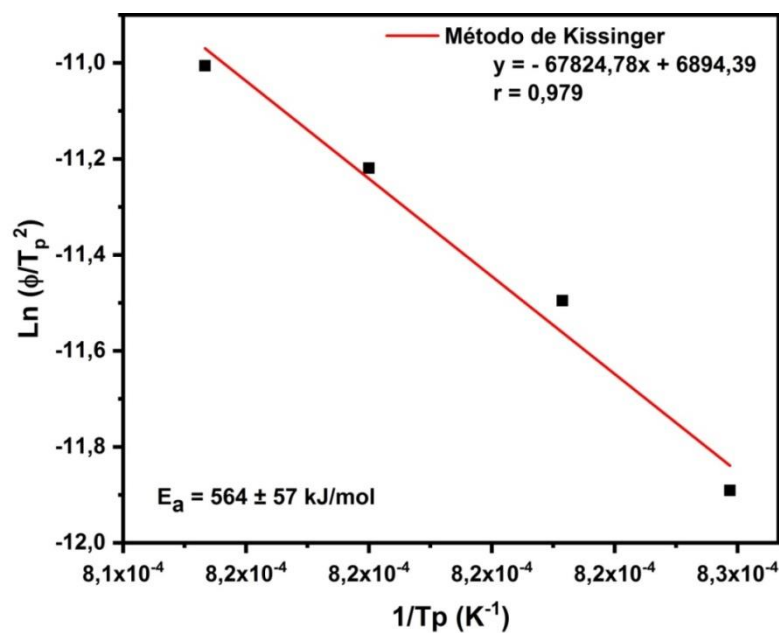
	10 °C/min.	15 °C/min.	20 °C/min.	25 °C/min.	30 °C/min.
T _c Vidro P	935	941	948	954	976
T _c Vidro V	898	912	925	935	946
T _{c1} Vidro M	901	906	912	918	928
T _{c2} Vidro M	938	945	953	960	972

5.3.6.1 Método de Kissinger

Dentre os métodos aplicados neste trabalho para o estudo da cinética de cristalização, tem-se o método de Kissinger. Neste método são utilizadas as taxas de aquecimento e as temperaturas dos picos de cristalização.

A energia de ativação (E_a) foi calculada utilizando apenas quatro pontos para o Vidro – P, isto porque, para obter um melhor ajuste do coeficiente de correlação (r) foi descartada a taxa de aquecimento de 30 °C/min. O coeficiente de correlação (r) indica o relacionamento linear entre as variáveis, em que o resultado ideal é um número próximo a 1. A Figura 85 mostra o ajuste linear e a equação da reta obtida por este método, para a qual a energia de ativação é calculada usando o coeficiente angular. Nota-se que a E_a é 564 ± 57 kJ/mol revelando que este é o valor mínimo para que a reação ocorra, lembrando que, quanto maior o valor de E_a , maior será a barreira termodinâmica para que ocorra a reação, com isso a reação será lenta. Vale ressaltar que esta é a E_a do pico total, e não a de uma fase específica.

Figura 85: Representação gráfica da função linear $\ln(\phi/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para o Vidro – P



Já as E_a dos vidros V e M foram calculadas utilizando os cinco dados obtidos pelo DSC. O coeficiente de correlação do Vidro – V apresentou-se, dentre os outros vidros, a melhor aproximação de 1. A Figura 86 mostra que a E_a do Vidro – V é $252 \pm 14 \text{ kJ/mol}$ sendo esta, a energia mínima para que a reação ocorra. O Vidro – M pico 1 e pico 2, Figura 87, exibem um valor de E_a igual a 444 ± 77 e $379 \pm 58 \text{ kJ/mol}$, respectivamente.

Figura 86: Representação gráfica da função linear $\ln(\phi/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para o Vidro – V

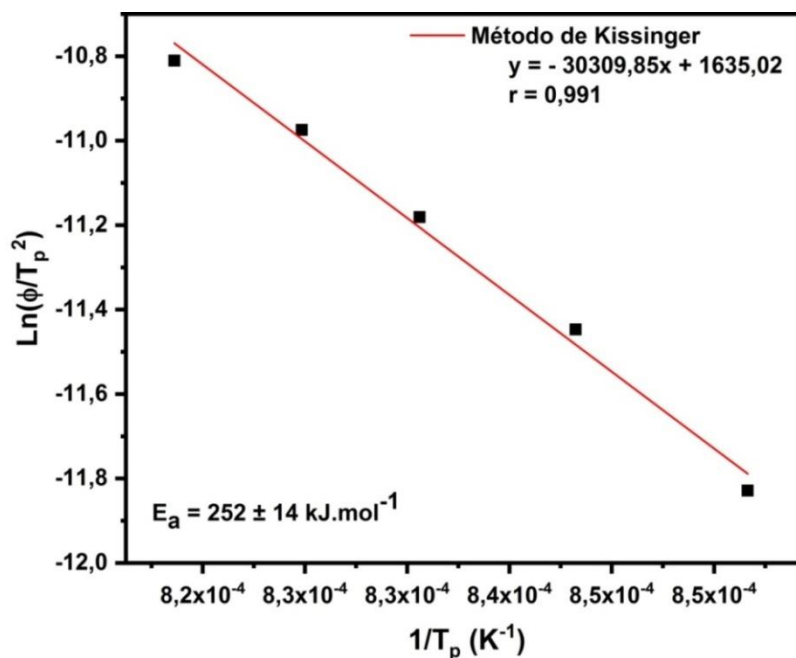
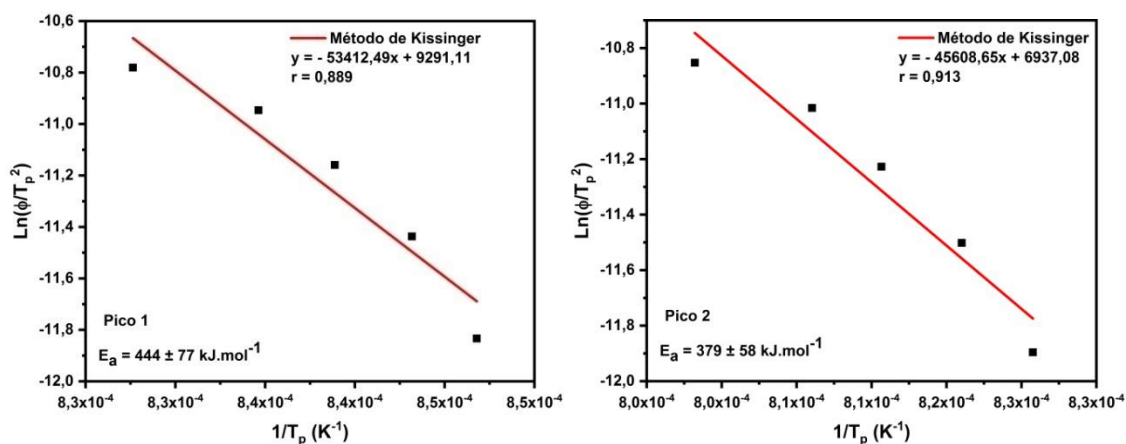


Figura 87: Representação gráfica da função linear $\ln(\phi/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para o Vidro – M



5.3.6.2 Método de Augis-Bennett

As Tabelas 24 mostram os valores dos picos de cristalização (T_c) e do início dos picos de cristalização (T_0) obtidos pelos dados de do DSC em diferentes taxas de aquecimento. Por meio desses números, o estudo da cinética de cristalização pelo método de Augis e Bennett foi efetuado.

Tabela 24: Valores de T_c e T_0 em diferentes taxas de aquecimento, para o Vidro-P, V e M.

	10 °C/min.	15 °C/min.	20 °C/min.	25 °C/min.	30 °C/min.
T_c Vidro P	935	941	948	954	976
T_0 Vidro P	874	875	880	876	877
T_c Vidro V	898	912	925	935	946
T_0 Vidro V	862	865	875	878	890
T_{p1} Vidro M	901	906	910	918	928
T_{p2} Vidro M	938	945	953	960	972
T_{01} Vidro M	857	863	864	866	870
T_{02} Vidro M	872	875	878	880	885

Utilizando o método de Augis e Bennett dois parâmetros foram calculados, sendo eles a E_a e n que é a ordem da reação (modo de cristalização). As Figuras 88, 89 e 90 exibem os ajustes lineares e as equações da reta e seus respectivos coeficientes angulares. Observa-se que a E_a do Vidro – P apresentou um valor de 438 ± 72 kJ/mol. O parâmetro n foi determinado utilizando a equação 34 e seu resultado foi 1,55 com a E_a obtida pelo método de Kissinger, e 1,30 com a E_a obtida pelo método de Augis e Bennett.

Para o Vidro – V o valor da E_a foi 162 ± 11 kJ/mol e n igual 3,19 obtido com a E_a do método de Kissinger e 4,96 com a E_a do método de Augis e Bennett.

O Vidro – M apresentou uma E_a igual a 331 ± 89 kJ/mol pico1, e E_a 297 ± 56 kJ/mol pico2. Os valores de n foram os seguintes: pico 1 igual a 1,88 com a E_a do método de Kissinger e 2,5 com a E_a do método de Augis e Bennett, já o pico 2 o valor foi de 1,66 com a E_a do método de Kissinger e 2,1 com a E_a do método de Augis e Bennett.

Figura 88: Representação gráfica da função linear $\ln(\phi/T_p - T_0)$ vs. $1/T_p$ para o Vidro – P

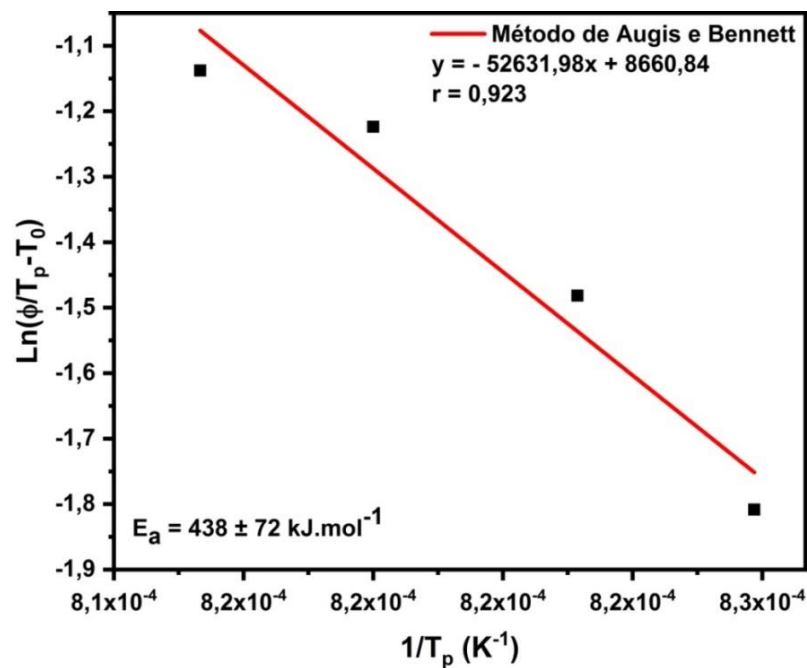


Figura 89: Representação gráfica da função linear $\ln(\phi/T_p - T_0)$ vs. $1/T_p$ para o Vidro – V

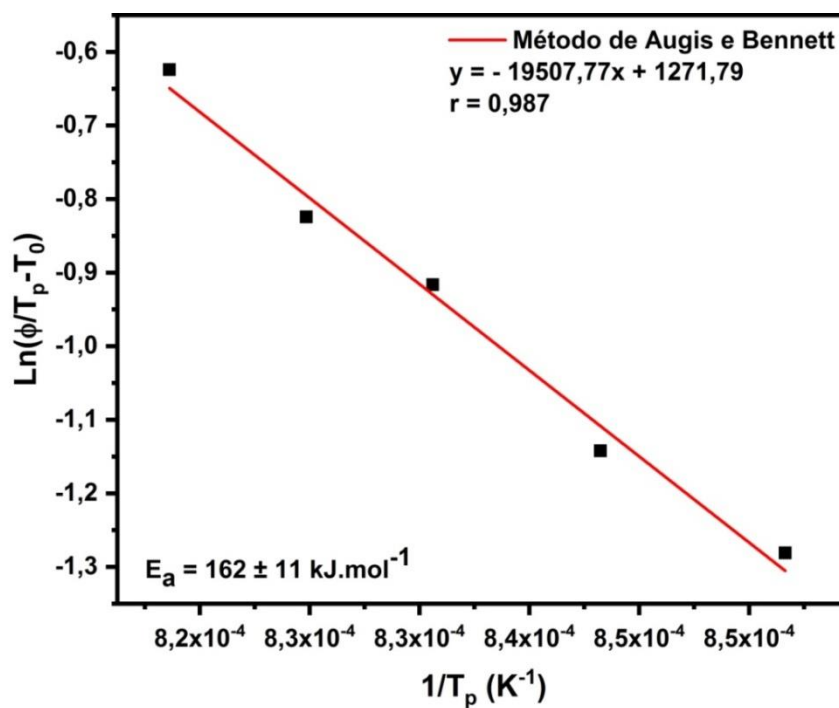
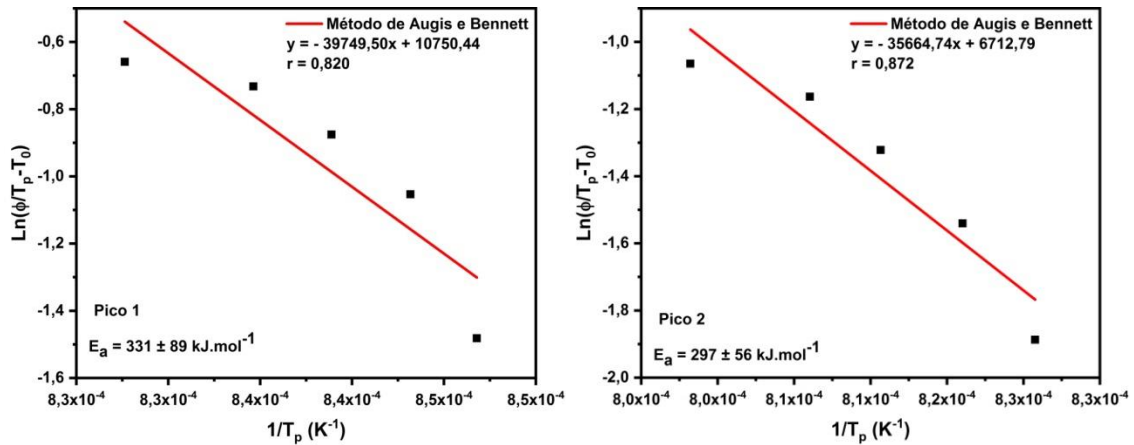


Figura 90: Representação gráfica da função linear $\ln(\phi/T_p - T_0)$ vs. $1/T_p$ para o Vidro – M



5.3.6.3 Método de Matusita

O parâmetro numérico m determinado através da equação de Matusita (equação 35) está associado à dimensionalidade, ou morfologia, do crescimento dos cristais. Nota-se nas Figuras 91, 92 e 93 a equação da reta obtida por meio da regressão linear de $\ln(\phi^n/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para cada vidro, 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 e Augis e Bennett. Entretanto, apenas o valor de n calculado com a E_a de Kissinger foi utilizado.

Para o Vidro – P o parâmetro m exibiu valores de 2,4 com a E_a do método de Kissinger e 2,0 com a E_a do método de Augis e Bennett.

Já o Vidro – V apresentou valores de 3,4 com a E_a obtida pelo método de Kissinger e 5,2 com a E_a do método de Augis e Bennett.

O vidro M exibiu os seguintes resultados: para o pico 1 os valores de m foram 1,9 com a E_a do método de Kissinger e 2,6 com a E_a do método de Augis e Bennett. O pico 2 mostrou os valores de 1,7 com a E_a obtida pelo método de Kissinger e 2,2 com a E_a do método de Augis e Bennett.

Figura 91: Representação gráfica da função linear $\ln(\phi^n/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para o Vidro – P

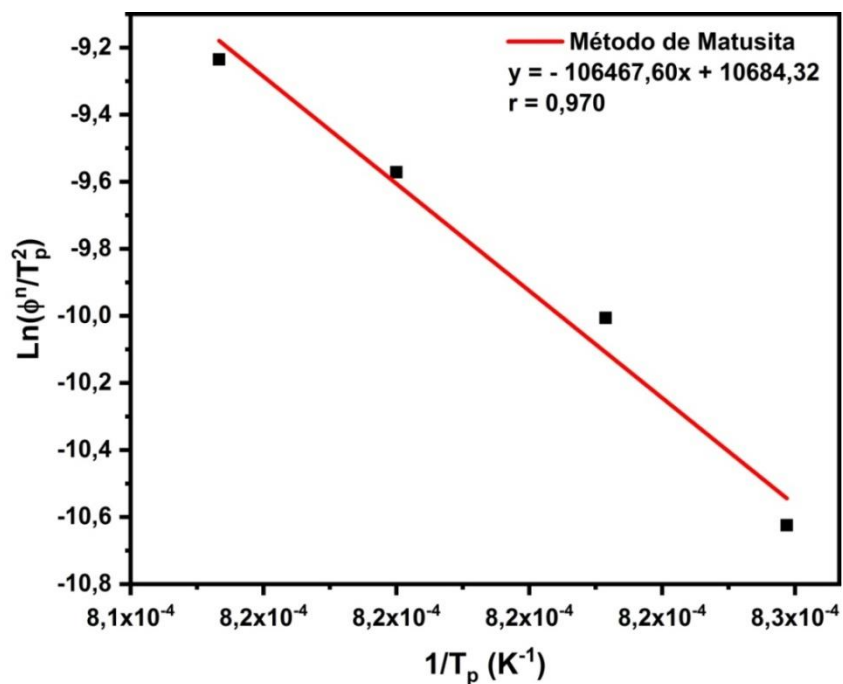


Figura 92: Representação gráfica da função linear $\ln(\phi^n/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para o Vidro – V

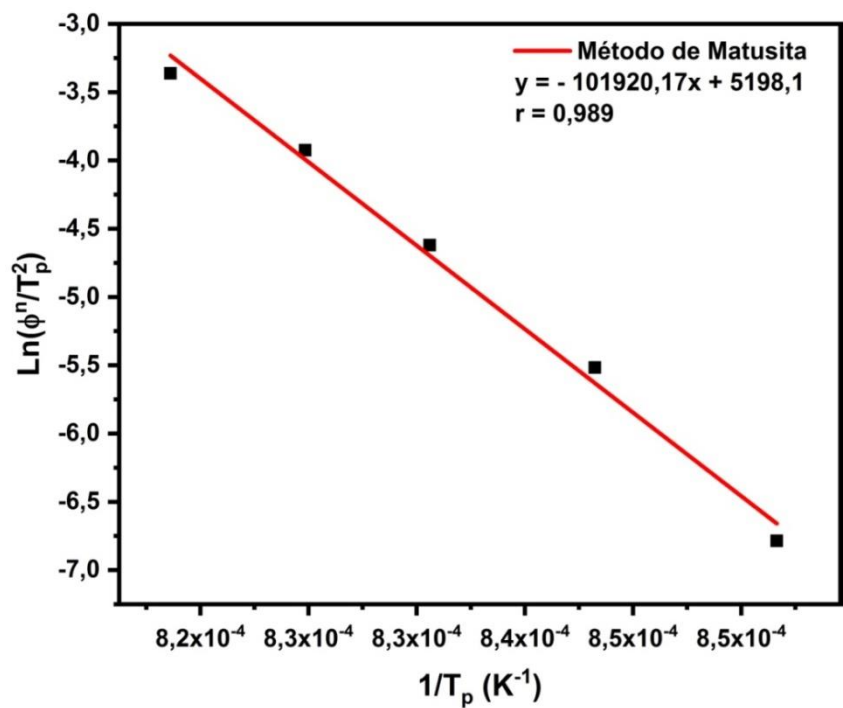
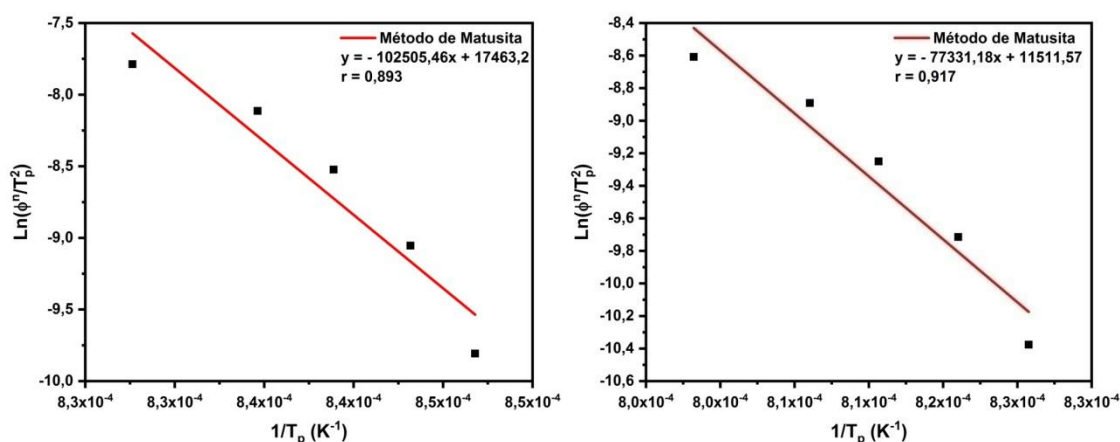


Figura 93: Representação gráfica da função linear $\ln(\phi^n/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para o Vidro – M pico 1 e 2



De acordo com Henderson (1979) e Donald (2004) os valores de n e m apresentados na Tabela 25, para o Vidro – P mostrou um crescimento de cristais tridimensional controlado por reação de difusão e, além disso, a morfologia predominante é em placas. Como pode ser observado nas imagens de MEV. O Vidro – V apresenta valores superiores aos, frequentemente, encontrados na literatura. No entanto, um crescimento controlado por difusão é visualizado nas análises de MEV para as pastilhas tratadas em diferentes temperaturas. Por fim, o Vidro – M, pico 1 e pico 2 apresenta um crescimento controlado por difusão e com morfologia em placas.

Tabela 25: Valores de n e m calculados para os Vidros P, V e M

	n (E_a Kissinger)	n (E_a Augis e Bennett)	m (E_a Kissinger)	m (E_a Augis e Bennett)
Vidro – P	1,6	1,3	2,4	2,0
Vidro – V	3,5	5,0	3,6	5,2
Vidro – M (P_1)	1,9	2,5	1,9	2,6
Vidro – M (P_2)	1,7	2,1	1,6	2,2

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi demonstrado que as ADFs P, V e M podem ser reutilizadas para desenvolver materiais vitrocerâmicos. Outro fato é que a pesquisa cumpriu com o objetivo de produzir um vitrocerâmico contendo a Wollastonita (CaSiO_3) como fase cristalina principal. Os resultados de difração de raios X destes materiais vitrocerâmicos mostraram que as fases formadas foram: Wollastonita 1A, β Wollastonita, Pseudowollastonita e Akermanita.

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 sem ponte. Esses modos vibracionais são mais aparentes para as pastilhas tratadas termicamente a 1050 °C.

Os dados obtidos por microdureza Vickers revelam que os vitrocerâmicos desenvolvidos possuem valores semelhantes aos de outros vitrocerâmicos, encontrados na literatura, formados por SiO_2 .

O método de Arquimedes, assim como os testes de microdureza revelam que os vitrocerâmicos obtidos neste trabalho tem potencial aplicação na construção civil.

A cinética de cristalização foi estudada utilizando três métodos distintos. Os valores de n e m para os vidros P e V indicaram um crescimento controlado por difusão, com morfologia aparentemente em placas. Entretanto, o vidro V apresentou valores de n e m distintos aos encontrados na literatura. Por outro lado, as análises de MEV das pastilhas deste vidro indicaram uma morfologia predominantemente em placas.

De acordo com os resultados obtidos estes vitrocerâmicos têm potencial para serem usados como revestimento de pisos e paredes na indústria da construção civil.

7 REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAHIM, M. A.; HAFIZ, M. M.; MAHMOUD, A. Z. Crystallization kinetics of overlapping phases in $\text{Se}_{70}\text{Te}_{15}\text{Sb}_{15}$ using isoconversional methods. **Progress in Natural Science: Materials International**, v.25, p. 169-177, 2015.
- ADAM, G.; GIBBS, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. **J. Chem. Phys.**, v.43, p. 139-146, 1965.
- AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. CETEV, 2000. (Apostila Centro Técnico de Elaboração do Vidro).
- ALLIX, M.; CORMIER, L. Les vitrocéramiques. **Techniques de l'Ingénieur**. v. 802, n. 4, p. 1-26, 2013.
- ALOISI, M. et al. Sintered glass ceramic composites from vitrified municipal solid waste bottom ashes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 138–143, 2006.
- ALVES, L. M. MATERIAIS CERÂMICOS. Curitiba: Apostila Virtual, 2013. Disponível em: <https://www.academia.edu/14929194/MATERIAIS_CER%C3%82MICOS_Parte_I_Uma_Abordagem_Moderna>. Acesso em: 16 out. 2021.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova na Escola**, Edição Especial, p. 13-24, Maio, 2001.
- AMERICAN FOUNDRY SOCIETY - AFS. Concessions No. 90-82109. **Foundry Sand Beneficial Reuse Manual (Special Report)**. Atlanta: Illinois Department Of Commerce And Community Affairs, 1996. 24p.
- ANDRADE, L.B.; CAMIN, R.L.P.; PINTO, R.C.A. Areia descartada de fundição para uso em concreto de cimento Portland: análise do agregado. **Revista Matéria**, v.23, n.3, 2018.
- ANDREOLA, F. et al. Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies, **Ceramics International**, v.42, p. 13333–13338, 2016.
- ANTHONY, J. W. et al. **Handbook of Mineralogy**. Tucson Arizona: Mineral Data Publishing, 1990.
- ARAÚJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 19, n.3, p. 325-329, 1997.
- ARENALES, A. **Desenvolvimento de material vitrocerâmico através de vitrificação e cristalização controlada de cinzas de bagaço de cana e calcário**. 2013. 42f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Presidente Prudente, 2013.
- ARRHENIUS, S. Über die reaktionsgeschwindigkeit bei der inversion von rohrzucker durch säuren. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, De Gruyter, v. 4, n. 1, p. 226 –248, 1889.

ARULRAJAH, A. et al. 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.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15702**: Areia descartada de fundição - Diretrizes para aplicação em asfalto e em aterro sanitário. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). **Desempenho do setor de Fundição**. 2018. Disponível em: <<http://www.abifa.org.br>>. Acesso em: 21 jan. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). **Desempenho do setor de Fundição**. 2009, São Paulo. Disponível em: <<http://www.abifa.org.br>>. Acesso em: 07 nov. 2019.

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

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

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

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

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

AVRAMOV, I.; ZANOTTO, E.D.; PRADO, M.O. Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. II. Theoretical demonstration. **J. Non-Crystalline Solids**, v. 320, p. 9–20, 2003.

AZAROV, G. M. et al. Wollastonite Raw Materials and their Applications (A Review). **Glass and Ceramics**, v. 52, n. 9, p. 237-240, 1995.

BASTIAN, K. C.; ALLEMAN, J. E. Microtox (TM) characterization of foundry sand residuals. **Waste Management**, v. 18, p. 227–234, 1998.

BAUER, R.R.; COPELAND, J.R.; SANTINI, K. **Wollastonite**, in CARR, D.D., ed., Industrial minerals and rocks, 6th Edition: Littleton, Colo., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., p. 1119–1128, 1994.

BHARDWAJ, B.; KUMAR, P. Waste foundry sand in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 661–674, 2017.

BOSWELL, P. On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 18, n. 2, p. 353–358, 1980.

BUZATU, A.; BUZGAR, N. The Raman Study of Single-Chain Silicates. In: **Analele Stiintifice de Universitatii Al Cuza din Iasi. Sect 2 Geologie**, 2010, v.56, p. 107-125.

CACERES, P. G.; ATTIOGBE, E. K. Thermal decomposition of dolomite and the extraction of its constituents. **Minerals Engineering**, v. 10, n.10, p.1165-1176, 1997.

CALLISTER, W.D. & RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. Rio de Janeiro: 5.ed. LTC, 2019.

CAMPOS, M. P.; DAVIES, J. G. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**: Livros Técnicos e Científicos. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1978.

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

CARDOSO, A. V. **Ciência dos materiais multimídia**. Belo Horizonte: Centro Tecnológico de Minas Gerais, 2005. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org>>. Acesso em: 29 out. 2019.

CARTER, E. A. et al. Porcelain shards from Portuguese wrecks: Raman spectroscopic analysis of marine archaeological ceramics. **Heritage Science**, v.5, n.15, p.1-8, 2017.

CASOTTI, B. P.; BEL FILHO, E. D.; CASTRO, P. C. **Indústria de fundição: Situação atual e perspectivas**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.33, p. 121-162, Mar. 2011. Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1721>>. Acesso em: 16 nov. 2021.

CASSAR, D. R. **Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de dióxido de boro e diborato de lítio**. 2014. 222f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Procedimentos para gerenciamento de areia de fundição, **Decisão de Diretoria Nº 152/2007/C/E**. CETESB, São Paulo, 2007.

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução **CONSEMA 011/2008**. Critérios para a utilização de ADF de materiais ferrosos na produção de concreto asfáltico e artefatos de concreto não estrutural. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável, Santa Catarina, 2008.

CORREIA, C. H. G. **Reuso de resíduo de areia descartada de fundição (ADF) – Uma avaliação técnica e toxicológica do processo de produção de fritas cerâmicas em escala laboratorial**. 2015. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2015.

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

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

CHIANG, Y.M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering**. USA: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

DEPÓSITO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS SIDIMEI “TARCÍSIO CARDOSO DE SOUZA”. SINDIMEI – Sindicato Intermunicipal das Indústrias Metalúrgicas, Mecânicas e do Material Elétrico de Itaúna. Disponível em: <<http://www.sindimei.com.br/conteudo/deposito-de-residuos-industriais-sindimei>>. Acesso em: 13 fev. 2019.

DING, W. et al.. CO₂ mineral sequestration by wollastonite carbonation. **Phys. Chem. Minerals**. v.41, p. 489–496, 2014.

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

DYER, P.P.O.L. et al. Environmental characterization of Foundry Waste Sand (WFS) in hot mix asphalt (HMA) mixtures. **Construct. Build. Mater.** v.171, p. 474 – 484, 2018.

EBBERT, C. et al. Toward a microscopic understanding of the calcium–silicate hydrates/water interface. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 207– 214, 2014.

Eso1715 – Organisation Release. The European Southern Observatory (ESO), 2017. Disponível em: <<https://www.eso.org/public/news/eso1715/>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

EYRING, H. Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. **J. Chem. Phys.** v. 4, p. 283-291, 1936.

FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D.; SCUDELLER, L. A. M., Glass and glass-ceramic from basic oxygen furnace (BOF) slag. **Glass Science and Technology**. v.75, p. 75-86, 2002.

GIANNINI, A. R. Resinas sintéticas para aglomeração de areia. **Mineração e Metalurgia**, 1995.

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

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

HARBEN, P.; KUSZVZART, M. Clays: Bentonite and Hectorite. In:_____ **Industrial Minerals – A Global Geology**. London: Metal Bulletin PLC, 1996, p.128-138.

HAYAKAWA S. et al. Molecular dynamic simulation of heterogeneity and chemical states of fluorine in amorphous alkaline earth silicate systems. **Computational Materials Science**, v.9, p. 337-342, 1998.

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

HENMI, C.; KAWAHARA, A; HENMI, K. The 3T, 4T and 5T polytypes of wollastonite from Kushiro. **American Mineralogist**, v. 68, p. 156 – 163, 1983.

HÖLAND, W.; BEALL, G. **Glass – Ceramic Technology**. 2.ed. Ohio: The American Ceramic Society, 2002.

IBAÑEZ, A.; SANDOVAL, F. La Wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr**. v. 32, n. 6, p. 349 – 361, 1993.

JAMES, P. F.; JONES, R. W. Glass Ceramics, in: M. Cable, J.M. Parker (eds.), High-Performance Glasses, Blackie. New York, 1982, p. 102-113.

JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. **Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.**, v. 135, p. 416–442, 1939.

JORQUERA, G. et al. Simplified Classification for Dental Ceramics. **J. Dent. Sci. Ther**. v.1, n.2, p. 22-25, 2016.

KERABLACK® PLUS. EUROKERA. Disponível em: <<https://eurokera.com/products/kerablack-plus/>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, .D. R. **Introduction to Ceramics**. 2.ed. Massachusetts: John Wiley & Sons Publishing, 1976.

KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal Analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v.57, p. 217 – 221, 1956.

KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**., v. 29, p. 1702 – 1706, 1957.

KOLMOGOROV, A. N. On the statistical theory of metal crystallization. **Izv. Academy of Sciences of the USSR, Ser. Mat.**, v.1, n.3, p. 355–359, 1937.

KLINSKY, L. M. G. **Proposta de reaproveitamento de areia de fundição em sub-bases e bases de pavimento flexíveis, através de sua incorporação a solos lateríticos argilosos**. 2008. 215f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Transportes) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

LAFUENTE, B. et al. The power of databases: the RRUFF project. In: Armbruster T, Danisi RM, eds. **Highlights in Mineralogical Crystallography**. Berlin, Germany: W. De Gruyter, 2015, p. 1-30.

LANDGRAF, F. J. G.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; GOLDENSTEIN, H. Notas sobre a história da metalurgia no Brasil (1500-1850). In: VARGAS, M. **História da técnica e da tecnologia no Brasil, Cap. 5**. São Paulo: editora UNESP, 1995, p. 107 – 129.

LEE, C.; KIM, Ik-Sik; LEE, B. Slow crack growth in a cordierite-based glass–ceramic missile radome due to stress corrosion. **Engineering Failure Analysis**, v. 93, p. 76-86, 2018.

LEME, T. S. et al. Crystallization kinetics of glass prepared with foundry slag. **Cerâmica**, v. 67, p. 359-364, 2021.

LEMOS, A. B. **Generalidades da Análise Térmica**. ITAL, São Paulo, v.15, n.3, p. 4, 2003.

LOPER, J. R.; CARL, R. **Cast irons – Essential alloys for the future**. In: LXV Congresso Mundial de Fundição, 2002, Coréia do Sul. Foundryman, 2003. v. 96.

LOPES, A. S. et al. Glass transition and crystallization kinetics of a barium borosilicate glass by a non-isothermal method. **Journal of Applied Physics**, v. 115, 043516, 2014.

LUZ, A. B. D.; OLIVEIRA, C. H. D. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: Cetem, 2005.

LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H.; Argilas – **Bentonita**. In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. (Ed.) Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações. CETEM-MCT, 2008, p.239-253.

MAIA, B. G. O. **Valorização de Areias de Fundição e Conchas de Ostras na Produção de Vidros Sódico – Cálcicos**. 2017. 99f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

MAIA, B. G. O. Caracterização de Vidros Sódico-cálcicos Produzidos a Partir de Resíduos Sólidos. **Cerâmica Industrial**, v. 22, p. 8, 2017.

MACOR® MACHINABLE GLASS CERAMIC. ORTECHCERAMICS. Disponível em: <<https://www.ortechceramics.com/creamic-materials/macor-machinable/>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

MACOR® MACHINABLE GLASS. CORNING. Disponível em: <<https://www.corning.com/california/products/advanced-optics/product-materials/specialty-glass-and-glass-ceramics/glass-ceramics/macor.html>>. Acesso em: 11 nov. 2021

MACHADO, M. A. C. **Estudo por espalhamento Raman de efeitos anarmônicos e transição de fase do $\text{PbTiO}_3\text{:Sm}^{3+}$ induzidos por pressão hidrostática e variação de temperatura**. 2007. 172f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

MARTIN, A. C.; UENO, O. K.; FOLGUERAS, M. V. **Utilização de areia descartada de fundição (ADF) como Substituinte parcial da sílica em um vidro soda-cal**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 22. 2016, Natal. Anais do CBECiMat, Natal: CBECiMat, 2016.

MARZBAN, K. et al. Nanostructured Akermanite glass-ceramic coating on Ti₆Al₄V for orthopedic applications. **Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials**. v.17, p. 1–8, 2019.

MATUSITA, K.; SAKKA, S.; MATSUI, Y. Determination of activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. **Journal Materials Science**, v. 10, p. 961–966, 1975.

MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic-study on crystallization of glass by differential thermal-analysis: Criterion on application of Kissinger plot. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 38-39, p. 741–746, 1980.

MAVROULIDOU, M.; LAWRENCE, D. Can waste foundry sand fully replace structural concrete sand. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v.21, p.594–605, 2019.

MAXIM, L. D.; MCCONNELL, E. E. A Review of the Toxicology and Epidemiology of Wollastonite. **Inhalation Toxicology**. v.17, p. 451- 466, 2005.

MELLO, O. J. **Estudo da viabilidade de reutilização de resíduo de areia verde de fundição em argamassa colante: enfoque ambiental**. 2004. 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2004.

MESSIER, R.; ROY, R. Thermal behavior of noncrystalline sputtered films in the system Ge–Te. **Mater. Res. Bull.** v. 6, p. 749-758, 1971.

MISSILE DOMES AND MISSILE RADOMES. CORNING. Disponível em: <<https://www.corning.com/california/products/advanced-optics/product-materials/aerospace-defense/missile-domes-radomes.html>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

MODERN CASTING. 44th Census of World Casting Production. A publication of the American Foundry Society, v. 100, n°12, p. 23-27, 2010.

MODERN CASTING. 45thCensus of World Casting Production. A publication of the American Foundry Society, v. 101, n.12, p. 16-19, 2011.

MODERN CASTING. Census of World Casting Production: Total Casting Tons Hits 112 Million. A publication of the American Foundry Society, v. 109, n.12, p. 22-25, 2019.

MODERN CASTING. Census of World Casting Production. A publication of the American Foundry Society, v. 110, n.12, p. 35, 2020.

MOLLA, A. R. et al. Crystallization, mechanical, and optical properties of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics. **J Am Ceram Soc.**, v.100, p.1963–1975, 2017.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

MURRAY, P.; WHITE, J. Kinetics of the thermal dehydration of clays. **Trans. Brit. Ceram. Soc.**, v.48, p.187- 206, 1949.

MURRAY, P.; WHITE, J. Kinetics of the thermal decomposition of clay. 4. Interpretation of the differential thermal analysis of clays. **Trans. Brit. Ceram. Soc.** v.54, p. 204-237, 1955.

MCDONALD, L. Gain a winning smile with Glass – Ceramics. The American Ceramic Society, 22 jan. 2019. Disponível em: <<https://ceramics.org/ceramic-tech-today/biomaterials/gain-a-winning-smile-with-glass-ceramics>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

MYMRIN, V. et al. Red ceramics from composites of hazardous sludge with foundry sand, glass waste and acid neutralization salts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.4, p. 753–761, 2016.

NASCIMENTO, M. L. F. **Problemas correntes sobre nucleação, crescimento de cristais e difusão em vidros**. 2004. 415f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

NASCIMENTO, M. L. F.; FERREIRA, E. B; ZANOTTO, E. D. Kinetics and Mechanisms of Crystal Growth and Diffusion in a Glass-Forming Liquid. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, p. 8924-8928, 2004.

NASCIMENTO, L. Parâmetros Cinéticos de Arrhenius Através da Reação do Al-HCl. **Educ.&Tecnol.** v. 22, p. 58-66, 2017.

NAVARRO, J. M^a. F., **El Vidrio**. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 2003.

NEOPARIÉS. Electric Glass Building Materials Co., Ltd. 2021. Disponível em: <<https://www.negb.co.jp/en/applications/neoparies/index.html>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

NEVES, E. **Obtenção de Material Vitrocerâmico a partir de Cinza Pesada de Carvão Mineral**. 2002. 125f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

OLIVEIRA, B. F. **Fundição**. Belém: Instituto Federal de Educação, Rede e-Tec Brasil, 2013.

OLIVEIRA, R. C. de. **Síntese e Caracterização dos vidros Teluretos do sistema (20-x)Li₂O-80TeO_{2-x}TiO₂**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

PASETTO, M.; BALDO, N. Recycling of waste aggregate in cement bound mixtures for road pavement bases and sub-bases. **Construction and Building Materials**. v.108, p. 112–118, 2016.

PENG, F. et al. Nano-crystal glass-ceramics obtained by crystallization of vitrified coal fly ash. **Fuel**, v.83, p.1973-1977, 2004.

PENG, F.; LIANG, K.; HU, A. Nano-crystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash. **Fuel**, v. 84, p. 341-346, 2005.

PÉREZ, J. M.; TEIXEIRA, S. R.; RINCÓN, J. Ma.; ROMERO, M. Understanding the Crystallization Mechanism of a Wollastonite Base Glass Using Isoconversional, IKP Methods and Master Plots. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 95, p.3441–3447, 2012.

PINCKNEY, L.R.; BEALL, G.H. Microestrutural Evolution in Some Silicate Glass-Ceramic: A Review. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 91, p. 773-779, 2008.

POLLI, E. **Incorporação da areia descartada de fundição (ADF) na fabricação de vitrocerâmicos do sistema $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$** . 2014. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2014.

PYREX[®]. Flame Vitro-Ceramic Round Casserole + Glass lid. Disponível em: <<https://www.pyrexae.com/products/flame-vitro-ceramic-round-casserole-glass-lid>>. Acesso em: 11 nov. 2022.

RAWLINGS, R. D.; WU, J. P.; BOCCACCINI, A. R. Glass-Ceramics: Their Production from Wastes - A Review. **J. Mater. Sci.**, v. 41, p. 733-761, 2006.

REIS, I. C. **Estudos das propriedades ópticas em função da composição e tratamento térmico de vidros do sistema $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SrO-PbO-TiO}_2$** . 2005. 200f. Dissertação (Mestrado em Ciencia dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, 2005.

RIAÑO, L. P. N. **Preparação e Caracterização Óptica de Vidros Dopados com Terras Raras Contendo Nanoestruturas de Prata**. 2006. 120f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

RIBAS, R. G. et al. Water Uptake in PHBV/Wollastonite Scaffolds: A Kinetics Study. **Journal of Composites Science**. v.3, 2019.

RIBEIRO, R. A. C. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de resíduos industriais metal – mecânicos**. 2008. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

RINCON, J. Ma. Principles of Nucleation and Controlled Crystallization of Glasses. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.31, p. 309–357, 1992.

RODRÍGUEZ, H.; FRAGA, R. Phosphate solubilizing bacteria and their role in plant growth promotion. **Biotechnology Advances**, v. 17, p. 319–339, 1999.

ROMERO, M.; RAWLINGS, R. D.; RINCON, J. Ma. Crystal nucleation and growth in glasses from inorganic wastes from urban incineration, **J. Non-Cryst. Solids**, v. 271, p. 106-118, 2000.

ROMERO, M.; MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. Ma., Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 1647–1652, 2006.

ROSSITTI, S. M. **Processos e variáveis de fundição**. São Paulo: Grupo Metal, 1993.

ROY, R.; CASLAVSKA, V. Di-phasic structure of switching and memory device 'glasses'. **Solid State Communications**, v. 7, p. 1467-1473, 1969.

SAEED, R. M. et al. Uncertainty of Thermal Characterization of Phase Change Material by Differential Scanning Calorimetry Analysis. **Int. J. Engine. Res. & Technology**. v.5, 405 – 412, 2016.

SALMAN, S. M.; SALAMA, S. N.; ABO-MOSALLAM, H. A. The crystallization behaviour and bioactivity of wollastonite glass-ceramic based on Na₂O–K₂O–CaO–SiO₂–F glass system. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v.3, p. 255-261, 2015.

SANTOS, L. F. dos. Caracterização e reaproveitamento das areias descartadas de fundição (ADF) na produção de blocos de concreto sextavado para pavimento intertravado. 2019. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Presidente Prudente, 2019.

ŠESTÁK, J. Use of phenomenological kinetics and the enthalpy versus temperature diagram (and its derivative - DTA) for a better understanding of transition processes in glasses. **Thermochimica Acta**, v. 280/281, p. 175-190, 1996.

SIDDIQUE, R.; SINGH, G. Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing. **Resources, Conservation and Recycling**, v.55, p. 885-892, 2011.

SILVA, L. M. S. **Utilização de areia descartada de fundição e resíduos inorgânicos de indústria de papel e celulose – grits e lama de cal – na produção de materiais vitrocerâmicos**. 2019. 107f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Presidente Prudente, 2019.

SILVA, L. M. S. et al. Utilization of discarded foundry sand (DFS) and inorganic waste from cellulose and paper industry for the manufacture of glass-ceramic materials. **Cerâmica**. v.66, p. 413-420, 2020.

SILVA, R. A. et al. Nucleation kinetics of crystalline phases from a kaolinitic body used in the processing of red ceramics. **Applied Clay Science**, v. 52, p. 165–170, 2011.

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

SOARES, B. D. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. 2007. 422f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SOARES, G. A. Fundição: Mercado, Processos e Metalurgia. Rio de Janeiro: COPPE-UFRJ, 2000.

SOUZA, A. E. **Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados**. 2011. 130f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Presidente Prudente, 2011.

SCHEUNEMANN, R. **Regeneração de areia de fundição através de Tratamento Químico via Processo Fenton**. 2005. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SCHOTT CERAN®. **O cooktop vitrocerâmico que revolucionou o mundo da cozinha**. Disponível em: <<https://www.schott-ceran.com/pt/benefits>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

SCZANCOSKI, J. C. et al. Morphology and blue photoluminescence emission of PbMoO₄ processed in conventional hydrothermal. **Journal of Chemistry Physics C**, v.113, p. 5812-5822, 2009.

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

SKAPSKI, A. S. The surface tension of liquid metals. **J. Chem. Phys.** v.16, p. 389-393, 1948.

STANWORTH, J. E. **Physical Properties of Glass**. Oxford: Clarendon Press, 1950.

STANWORTH, J. E. Tellurite Glasses. **Nature**. v.169, p. 581-582, 1952.

STRNAD, Z. **Glass-Ceramic Materials**: Liquid phase separation, nucleation and crystallization. Czechoslovakia: Elsevier, 1986.

TEIXEIRA, R. S. et al. Glass-ceramic material from the SiO₂-Al₂O₃-CaO system using sugar-cane bagasse ash (SCBA). **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 18, n. 8, 2011.

TONNESEN, D. A. et al. Caracterização Mineralógica e Beneficiamento das Bentonitas da Região de Cubati e Pedra Lavrada – PB. **HOLOS**, v. 1, p. 2-14, 2012.

TORRES, A.; BARTLETT, L.; PILGRIM, C., Effect of foundry waste on the mechanical properties of Portland Cement Concrete. **Construction and Building Materials**. v.135, p. 674–681, 2017.

TURNBULL, D. Correlation of liquid-solid interfacial energies calculated from supercooling of small droplets. **J. Chem. Phys.** v.18, p. 769-769, 1950.

UHLMANN, D. R. Crystal growth in glass-forming systems – A review. In: . L. L. Hench; S. W. Freiman. (Ed.) **Advances in nucleation and crystallization in glasses**. The American Ceramic Society, 1971. p. 91 – 115.

UHLMANN, D. R. Crystal growth in glass-forming systems – A ten-year perspective. In: _____ **Nucleation and Crystallization in Glasses**. The American Ceramic Society, 1982. Cap. 4, p. 20 – 124.

VEKILOV, P. G. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution. **Nanoscale**, v.2, p.2346–2357, 2010.

VENTURA, J. M .G. et al. Sintering and crystallization of Akermanite-based glass–ceramics. **Materials Letters**. v. 60, p. 1488–1491, 2006.

VIOTTI, G. C. D. A. **Desenvolvimento e caracterização de argilas organofílicas para uso em alimentação animal como adsorvente inativador de micotoxinas: Aflavoxina B1 e Fumonisina B1**. 2006. 216f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

VIRTA, R. L., 2000, Wollastonite, In:_____ **Minerals Yearbook, metals and minerals**: U.S. Geological Survey, 1998, v.1, p. 83.1–83.2.

VOLMER, M.; WEBER, A. Keimbildung in übersättigten gebilden. Zeitschrift für physikalische Chemie, **De Gruyter**, v. 119, n. 1, p. 277–301, 1926.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. 3. ed. New York: Wiley, 1986.

WENK, H. R. Polymorphism of Wollastonite. **Contr. Mineral. and Petrol.**, v. 22, p. 238 – 247, 1969.

WOLLASTONITE. One of the Most Versatile Fillers in the Marketplace. IMERYS. Disponível em: <<https://www.imerys.com/minerals/wollastonite>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

WOLLASTONITE. Hudson Institute of Mineralogy – Mindat.org, 1993. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-4323.html>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

WOOD, D.; HILL, R. G. Strudure-Property Relationships in Ionomer Glasses. **Clin. Mater.** v.7, p. 301 – 312, 1991.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54, p. 3841-3851, 1932.

ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 74, p. 373-394, 1985.

ZANOTTO, E. D. Isothermal and adiabatic nucleation in glass, **J. Non-Crystalline**. v. 89, p. 361-370, 1987.

ZANOTTO, E. D. A bright future for glass-ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 89, n. 8, 2010.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 1-6, 2017.

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

ZHANG, H. et al. Evaluation of soil microbial toxicity of waste foundry sand for soil-related reuse. **Front. Environ. Sci. Eng.**, v.8, p. 89–98, 2014.