

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Suzane Thaís dos Reis Barbosa

**DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICA A PARTIR DE RECICLAGEM DE
VIDROS SÓDICO-CÁLCICOS**

Campina Grande – PB

2020

Suzane Thaís dos Reis Barbosa

**DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICA A PARTIR DE RECICLAGEM DE
VIDROS SÓDICO-CÁLCICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a CRISLENE RODRIGUES DA SILVA MORAIS

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2020

B238d Barbosa, Suzane Thaís dos Reis.
Desenvolvimento de vitrocerâmica a partir de reciclagem de vidros
sódico-cálcicos / Suzane Thaís dos Reis Barbosa. – Campina Grande,
2020.
72 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e
Tecnologia, 2019.
"Orientação: Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais".
Referências.

1. Vidro. 2. Vitrocerâmica. 3. Reciclagem. 4. Tratamento Térmico.
5. Estrutura, Processamento e Propriedade dos Materiais. I. Morais,
Crislene Rodrigues da Silva. II. Título.

CDU 666.1(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Petróleo pela UFCG (2016).

Suzane Thaís dos Reis Barbosa

**DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICA A PARTIR DE RECICLAGEM DE
VIDROS SÓDICO-CÁLCICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 06/05/2020

Prof.^a Dr.^a Crislene Rodrigues da Silva Morais
Orientadora
UAEMa – UFCG

Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira
Examinador interno
UAEMa – UFCG

Prof.^a Dr.^a Isis Tatiane Macêdo Veloso
Examinadora externa
UAD – UFCG



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
COORDENACAO ADMINISTRATIVO FINANCEIRA - CCBS
Av. Juvêncio Arruda, 795, - Bairro Bodocongó, Campina Grande/PB, CEP 58430-800

RELATÓRIO

Processo nº 23096.018314/2020-02

Suzane Thaís dos Reis Barbosa

DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICA A PARTIR DE RECICLAGEM DE VIDROS SÓDICO-CÁLCICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 06/05/2020

Prof.^a Dr.^a Crislene Rodrigues da Silva Moraes
Orientadora
UAEMa – UFCG

Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira
Examinador interno
UAEMa – UFCG

Prof.^a Dr.^a Isis Tatiane Macêdo Veloso
Examinadora externa
UAD – UFCG



Documento assinado eletronicamente por **HELIO DE LUCENA LIRA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 15/05/2020, às 16:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ISIS TATIANE DE BARROS MACEDO VELOSO, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 15/05/2020, às 20:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **CRISLENE RODRIGUES DA SILVA MORAIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 18/05/2020, às 14:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **0842122** e o código CRC **F9372086**.

Referência: Processo nº 23096.018314/2020-02

SEI nº 0842122

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a DEUS, pois seu fôlego de vida em mim foi sustento e amor e me deu coragem para questionar realidades e propor sempre novas possibilidades. Sem a companhia deste amor, jamais poderia concluir esse ciclo.

Agradeço ao meu esposo GUSTAVO e melhor amigo pela compreensão e incentivo nos momentos mais difíceis desta fase.

À minha mãe ANTÔNIA e irmãs LAÍS E LAÍNE que se fazem sempre presente mesmo longe, incentivando e torcendo por mim em todas as situações.

À minha orientadora Profa. Dra. CRISLENE MORAIS por me permitir participar do seu grupo de alunos e por todos os aprendizados nas disciplinas e laboratório.

À Profa. Dra. ISIS VELOSO pela generosidade em todos os conhecimentos que me transmitiu e porque se tornou minha inspiração para que eu continuasse a trilhar este caminho. Muito obrigada!

Ao Prof. MSc. JOÃO BATISTA, pela gentileza em disponibilizar e ensinar sobre o uso dos equipamentos no LAMMEA/UFCG.

Ao Prof. MSc. ALCIDES RAMOS, da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia (UAMG/UFCG), pela ajuda na preparação dos corpos de prova.

A Pós-Doutoranda ANA FLÁVIA do LABSMAC/UFCG por todos os ensinamentos valiosos sobre análise de DRX.

Aos parceiros de laboratório FABIANA PEREIRA, MILENA, YURI VILAR e JEAN por todo o suporte e aprendizado, gratidão em ter conhecido vocês! E aos meus amigos MARBRYNY, BRUNO, SAMMYLA, ARIADNE, e RIANNA que são incentivo e força sempre, não importa a estação. Obrigada a todos que somaram na conclusão deste trabalho.

RESUMO

As vitrocerâmicas apresentam propriedades funcionais como durabilidade química e alta dureza mecânica. Baseado nisso, a reciclagem de vidros sódico-cálcicos, típicos de embalagem, para produção de vitrocerâmica pode agregar valor a este material descartado continuamente no meio ambiente. Os vidros apresentam vantagem ambiental no que concerne ao seu alto potencial de reutilização, além da possibilidade de ser moldado na forma desejada, o que contribui para várias formas de aplicação. Este trabalho teve como objetivos, o desenvolvimento e caracterização de pastilhas vitrocerâmicas de considerável apelo estético por meio da aplicação de diferentes tratamentos térmicos em resíduos vítreos sódico-cálcicos. Assim como, a obtenção de material com microdureza e resistência ao impacto superior ao vidro precursor e padrão de difração de raios-x típico de vitrocerâmica. Também foi do escopo desta pesquisa, a análise comparativa entre os moldes utilizados e levantamento de possibilidades de acabamento das peças para melhora do aspecto visual. Foram desenvolvidas oito combinações granulométricas dos resíduos vítreos e diferentes tratamentos térmicos (800°C, 820°C e 840°C), que resultaram na sinterização e no recozimento. As pastilhas foram caracterizadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX), difração de raios-x (DRX), microdureza Vickers, resistência ao impacto e microscopia óptica. Como resultado, os difratogramas indicaram redução do halo característico da estrutura amorfa vítrea e formação de fases cristalinas para a cor âmbar. O ensaio de microdureza comprovou a eficácia dos tratamentos térmicos para aumento da dureza mecânica em relação ao vidro precursor. A microscopia óptica apresentou o início da cristalização na microestrutura das amostras. Por fim, a temperatura de sinterização de 840°C, conferiu o melhor resultado acerca do aumento da dureza mecânica em relação ao vidro precursor. Dessa forma, o uso de resíduos vítreos foi eficiente para obtenção de vitrocerâmicas, assim como as combinações de tempo e temperatura utilizadas foram satisfatórias para melhora de propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Vidro. Vitrocerâmica. Reciclagem. Tratamento térmico

ABSTRACT

The glass-ceramics have functional properties such as chemical durability and high mechanical hardness. Based on this, the recycling of sodium-lime glass, typical of packaging, for the production of glass-ceramics can add value to this material continuously discarded in the environment. The glasses have an environmental advantage with regard to their high recycling potential, in addition to the possibility of being molded into the desired shape, which contributes to various forms of application. This work had as objectives, the development and characterization of vitroc ceramic tablets of considerable aesthetic appeal through the application of different heat treatments in sodium-calcium glassy residues. As well as, the obtaining of material with microhardness and impact resistance superior to the precursor glass as well as the typical glass-ceramic X-ray diffraction pattern. It was also within the scope of this research, the comparative analysis between the molds used as well as possibilities of finishing the pieces to improve the visual aspect. Eight granulometric combinations of vitreous residues and different heat treatments (800°C, 820°C and 840°C) were developed, which resulted in sintering and annealing. The tablets were characterized by X-ray dispersive energy spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), Vickers microhardness, impact resistance and optical microscopy. As a result, the diffractograms indicated a reduction in the halo characteristic of the amorphous glassy structure and formation of crystalline phases for the amber color. The microhardness test proved the effectiveness of heat treatments to increase mechanical hardness in relation to precursor glass. Optical microscopy showed the beginning of crystallization in the microstructure of the samples. Finally, the sintering temperature of 840°C, gave the best result regarding the increase of the mechanical hardness in relation to the precursor glass. Thus, the use of glassy residues was efficient to obtain glass-ceramics, as well as the combinations of time and temperature used were satisfactory for improving mechanical properties.

Keywords: Glass. Glass-Ceramic. Recycling. Thermal Treatment.

PUBLICAÇÕES

Artigo Publicado:

BARBOSA, S.T.R., SILVA, M.H.A., MORAIS, C.R.S. Aplicação de tratamento térmico para melhora de dureza mecânica de vitrocerâmica obtida da reciclagem de resíduos vítreos. **Revista Remap**, 2020.

Artigo aceito:

BARBOSA, S.T.R., VELOSO I. T. B. M., COSTA, F.P; SILVA, M.H.A., MORAIS, C. R. S. Vitrocerâmica de resíduos vítreos sódico-cálcicos, **Revista Principia**, 2019.

Artigo submetido:

BARBOSA, S.T.R; MORAIS, C. R. S. Obtaining glass-ceramic by recycling soda-lime glass. **Journal Materials Research Innovations**, 2020.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal; b) Representação da rede de vidro.	19
Figura 2 - Curva viscosidade x temperatura de vidro sódico-cálcico.....	22
Figura 3 - Diferença entre vidro comum e temperado após fragmentação.	26
Figura 4 – Diagrama de temperatura e tempo da devitrificação do vidro.....	29
Figura 5 - Etapas de nucleação e crescimento dos cristais.	30
Figura 6- Vitrocerâmica sinterizada que concorre no mercado de revestimentos cerâmicos.....	31
Figura 7 - Vitrocerâmicas aplicadas em a) espelhos de telescópios; b) cooktops; c) lareiras; d) painéis.....	34
Figura 8 – a) Vitrocerâmica de escória de aciaria, b) Vitrocerâmica sinterizada para revestimento.....	35
Figura 9 – Biovitrocerâmica aplicada em prótese de coluna vertebral	36
Figura 10 - Vidros reciclados nas cores âmbar e verde.	38
Figura 11 - Molde de concreto celular autoclavado.....	39
Figura 12 - Fluxograma das etapas da pesquisa.	39
Figura 13 – Higienização e das garrafas de envase.	40
Figura 14 - Preparação do molde em formatos 10 cm x 10 cm.....	40
Figura 15 – Tipos de granulometrias utilizadas na pesquisa.....	41
Figura 16 - Moldes preenchidos com as mesmas composições granulométricas para ambas as cores.....	42
Figura 17 - Forno em que foram realizados os tratamentos térmicos.	43
Figura 18 - Equipamento e corpos de prova do ensaio de microdureza Vickers.....	45
Figura 19 - Equipamento do ensaio de impacto.....	45
Figura 20 - Molde de gesso e corpos de prova do ensaio de impacto.	46
Figura 21 - Perfil térmico (800 °C - 20 minutos)	49
Figura 22- Chanframento das peças com menor granulometria na porção superior..	50
Figura 23 - Perfil térmico (820°C- 20min).....	50

Figura 24 - Perfil térmico (840 °C - 15 min).....	51
Figura 25 - Perfil térmico (840°C - 30 min).....	52
Figura 26 - Pastilhas obtidas com o TT4 na cor âmbar e verde.....	53
Figura 27 - Difratoograma do vidro na cor verde antes e após os tratamentos térmicos.	55
Figura 28 - Difratoograma do vidro precursor âmbar e da amostra obtida no TT1.....	56
Figura 29 -Difratoogramas das amostras de cor âmbar referentes ao TT2, TT3 e TT4.	57
Figura 30 - Micrografias do primeiro tratamento térmico das cores verde e âmbar. .	61
Figura 31 - Aspecto do molde após quatro queimas no forno.....	62
Figura 32 - Pastilhas em tamanhos 6cm x 2cm.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos vidros de óxidos.	21
Tabela 2 - Sistemas vitrocerâmicos e diferentes propriedades.....	33
Tabela 3 - Nomenclatura adotada para as variações granulométricas.	41
Tabela 4 - Tratamentos térmicos aplicados.....	43
Tabela 5 - Composição química dos óxidos constituintes dos vidros.....	47
Tabela 6 - Médias de dureza Vickers das amostras (Gpa).	58
Tabela 7 - Médias de resistência ao impacto (J/m).	60

LISTA DE SIGLAS

ABCERAM	Associação Brasileira de Cerâmica
ABIVIDRO	Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro
ABRAVIDRO	Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros Planos
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCA	Concreto Celular Autoclavado
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
DRX	Difração de Raios-X
FRX	Fluorescência de raios-X
LABSMAC	Laboratório de Síntese de Materiais Vítreos
LAMMEA	Laboratório de Materiais e Estruturas Ativas
LASMAV	Laboratório de Síntese de Materiais Vítreos
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
MO	Microscopia Óptica
NEG	Nippon Electric Glass
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1 Vidros	18
2.1.1 Classificação dos vidros	19
2.1.2 Propriedades dos vidros.....	21
2.1.2.1 Propriedades mecânicas	22
2.1.2.2 Propriedades químicas.....	24
2.1.2.3 Propriedades térmicas.....	24
2.1.3 Tratamentos térmicos em vidros	25
2.2 Vitrocerâmicas.....	27
2.2.1 Classificação de vitrocerâmicas de acordo com a matéria-prima.....	28
2.2.2 Cristalização controlada para obtenção de vitrocerâmica	29
2.2.3 Propriedades e aplicações das vitrocerâmicas	32
2.2.4 Métodos de processamento das vitrocerâmicas	36
3.MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1 Materiais.....	38
3.1.1 Vidros	38
3.1.2 Concreto celular autoclavado (CCA)	38
3.1.3 Caulim	39
3.2 Metodologia.....	39
3.2.1 Beneficiamento dos resíduos vítreos	40
3.2.2 Preparação dos moldes.....	40
3.2.3 Preparação das pastilhas	41
3.2.4 Tratamento térmico	42

3.2.5 Caracterização das pastilhas vitrocerâmicas	44
3.2.5.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	44
3.2.5.2 Difração de raios-x (DRX)	44
3.2.5.3 Ensaio de microdureza Vickers	44
3.2.5.4 Resistência ao impacto	45
3.2.5.5 Microscopia óptica (MO).....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 Análise química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX)...	47
4.2 Tratamentos térmicos <i>versus</i> análise visual das amostras obtidas.....	48
4.2.1 Tratamento térmico 1 (TT ₁)	48
4.2.2 Tratamento térmico 2 (TT ₂)	50
4.2.3 Tratamento térmico 3 (TT ₃)	51
4.2.4 Tratamento térmico 4 (TT ₄)	52
4.3 Amostras selecionadas para a etapa de caracterização	53
4.4 Difração de raios-x (DRX)	55
4.5 Microdureza Vickers.....	58
4.6 Resistência ao Impacto	59
4.7 Microscopia óptica (MO).....	60
4.8 Análise de moldes utilizados e acabamento das pastilhas.....	61
5.CONCLUSÃO.....	63
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
REFERÊNCIAS.....	66
APÊNDICE - Tabelas e valores do ensaio de impacto.....	72

1. INTRODUÇÃO

O consumo indiscriminado de produtos industrializados fomenta o intenso descarte de resíduos nos dias atuais. Nessa perspectiva, a recuperação de resíduos sólidos e sua incorporação em outros processos permite não apenas minimizar os impactos ambientais, mas sua valorização e comercialização no mercado como matéria-prima. Dentre os materiais que compõem os resíduos sólidos urbanos destaca-se o vidro sódico-cálcico usado em embalagens (frascos e garrafas), vidraças para janelas e lâmpadas. Este material é um exemplo de bem de consumo em constante produção, já que mais de 90% da produção mundial de vidros compreende este tipo de vidro (SCHOLZE, 2012).

Nesse sentido, uma das alternativas para o aproveitamento dos resíduos vítreos é a produção de vitrocerâmica. De acordo com Deubener (2018), trata-se de um material policristalino de grãos finos oriundos de vidros inorgânicos obtido a partir de tratamento térmico apropriado a altas temperaturas. Tal material apresenta combinações de propriedades diferenciadas, como alta resistência e tenacidade, coeficiente de dilatação térmica muito baixa, durabilidade química e zero ou baixa porosidade.

Mediante a versatilidade da vitrocerâmica e suas propriedades melhoradas em relação ao vidro precursor, são crescentes os estudos sobre as possibilidades de sua produção a partir de variados tipos de resíduos. Assim, diferentes segmentos de empresas e laboratórios estão se empenhando na pesquisa de novas composições e formas de produção desses materiais, que se mostram promissores sob aspecto tecnológico e ambiental, como por exemplo a Nippon Electric Glass (NEG), que se trata de uma empresa japonesa que além de investir em vidros de alta tecnologia, também insere no mercado mundial vitrocerâmicas voltadas para revestimentos e pisos na construção civil.

Citam-se estudos relacionados ao desenvolvimento de vitrocerâmica com potencial para substituir telas de smartphone que de acordo com Gallo (2015), isso se dá por meio da análise das taxas de nucleação e crescimento de cristais do tipo $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. Também há pesquisas com enfoque na fabricação de placas de aquecimento de fogões elétricos mais avançados chamados de cooktops por intermédio de análises das propriedades mecânicas de uma nova vitrocerâmica de

silicato de alumínio e lítio sinterizado (LAS) que foram comparadas às de uma Ceran®, apresentando-se então como material alternativo para cooktops, de acordo com Buchner (2013). Soma-se a isso, pesquisas que requerem alta tecnologia, como aplicação desse material para proteção balística em condições de alto impacto mecânico (SILVA, 2006).

A utilização de resíduos de distintas origens para produção desse material também é uma alternativa que vem sendo aprimorada. Há vitrocerâmica obtida por meio de cinzas pesadas de carvão mineral (KNIESS, 2002), como também de escória de alto forno, que se trata rejeito que provém do processo siderúrgico durante o refino do aço (FERREIRA, 2002).

Diante do exposto, é frequente a obtenção de vitrocerâmica a partir de aplicação de tratamentos térmicos de sistemas vítreos controlados como o dissilicato de lítio de composição $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ (SUN, 2011). Contudo, a ocorrência de estudos relacionados a obtenção de vitrocerâmica por meio de resíduos vítreos de composição sódico-cálcica não foram comumente identificados na literatura, visto que é um material que ainda apresenta questões relacionadas à coleta seletiva e baixo valor agregado para os catadores em comparação com o alumínio por exemplo.

Desta forma, aliados aos aspectos de sustentabilidade, o objetivo geral deste trabalho foi desenvolver e caracterizar vitrocerâmica a partir da aplicação de diferentes tratamentos térmicos em resíduos vítreos sódico-cálcicos. Em relação aos objetivos específicos, buscou-se a obtenção de material de apelo estético com microdureza e resistência ao impacto superior ao vidro precursor assim como padrão de difração de raios-x típico de vitrocerâmica. Também fez parte do escopo do trabalho, a análise comparativa entre os moldes utilizados assim como possibilidades de acabamento das peças para melhora do aspecto visual. Tais objetivos indicam a relevância deste estudo ao desenvolver um material de elevado valor agregado oriundo de matéria-prima reciclada.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Vidros

O desenvolvimento da indústria vidreira tem sido marcado por sua aplicação nos mais distintos campos da atividade humana. Dessa forma, o vidro continua sendo um material que a cada necessidade tecnológica comparece aportando alternativas consideráveis e inovadoras no seu processamento e utilização. Do ponto de vista básico, os primeiros estudos sobre vidros foram realizados por Michael Faraday (1830), o qual definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si.”

Inicialmente, as definições de vidro basearam-se no conceito de viscosidade de sólidos, tendo em vista que, até então, os vidros eram preparados por fusão/resfriamento. Segundo este critério, um sólido é um material rígido, que não escoia quando submetido a forças moderadas. Com base nesse conceito definiu-se vidro como um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização (AKERMAN, 2000).

A base estrutural para a formação de vidros por fusão e resfriamento foi firmada por Zachariasen (1932), que propôs que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade” e que “as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente”. Ainda segundo o pesquisador, a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro. Nas definições modernas de vidro identifica-se o uso frequente das expressões sólido não cristalino, sólido amorfo, material vítreo (ou simplesmente vidro).

Jean (1995) publicou um artigo no qual mostra que cada uma dessas expressões implica num conceito específico e, portanto, não podem ser usadas como sinônimos. De acordo com ele, um sólido não cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. A partir disto, sólidos não cristalinos seriam todos aqueles materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência

de simetria e periodicidade translacional e um sólido não cristalino seria um vidro quando este apresentasse o fenômeno da transição vítrea. Conseqüentemente, sólidos amorfos seriam sólidos não cristalinos que não exibissem a transição vítrea.

O vidro quando se funde, torna-se um líquido viscoso e quando resfriado, se solidifica sem cristalizar. Tais características poderiam denominá-lo como material amorfo, no entanto, não podem ser caracterizados como tal, pois de acordo com Mari (1982) o material pode apresentar certa ordenação, mesmo que a curto alcance na estrutura, podendo até apresentar mais de uma fase vítrea e até mesmo fases cristalinas. Por este motivo, o mais correto é chamar os materiais vítreos de “sólidos não cristalinos”. Por conseguinte, de acordo com Zanotto et. al (2017), o vidro é um sólido não cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea, podendo ser produzido a partir de materiais inorgânicos, orgânicos e metálicos. A Figura 1 apresenta o arranjo cristalino (1a) em comparação com a rede vítrea (1b).

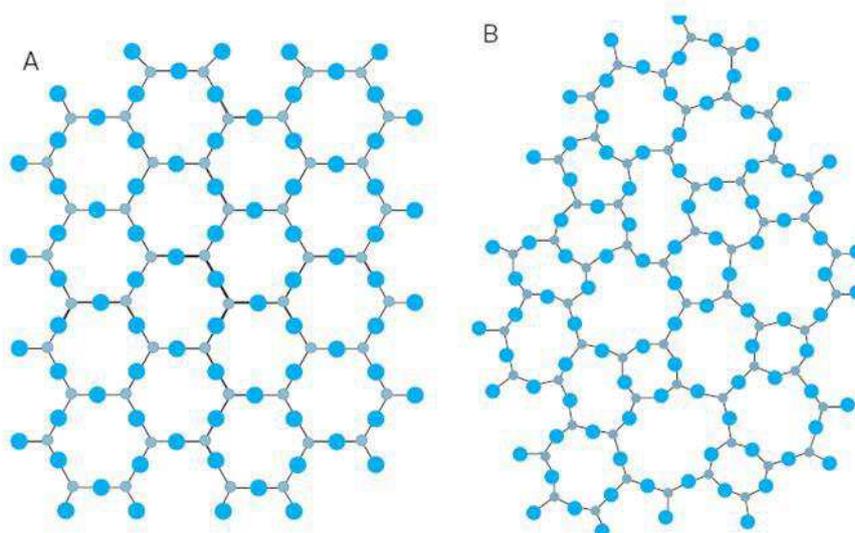


Figura 1 - a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal; b) Representação da rede de vidro (Maia, 2003).

2.1.1 Classificação dos vidros

É possível identificar diversas formulações de vidros em função da aplicação, processo de produção e disponibilidade de matérias-primas, com composições e desempenhos variáveis (PEILT, 2001). No entanto, os vidros mais usados estão em cinco grupos, e quimicamente são:

Vidros Sódico-cálcicos: Estes são os vidros mais comuns, usados no vidro plano, lâmpadas, recipientes, entre outros. A família de soda-cal é a usada no desenvolvimento do processo “float”, que consiste na produção do vidro float - vidro plano transparente, podendo ser incolor ou colorido, com espessura uniforme e massa homogênea. Ideal para aplicações que exijam perfeita visibilidade, por não apresentar nenhuma distorção óptica, e possui alta transmissão de luz, sendo comumente utilizado na indústria automobilística, eletrodomésticos, construção civil, móveis e decoração. Esse vidro é a base para o processamento dos demais vidros planos: laminado, temperado, curvo. O componente básico do vidro soda-cal é a sílica. Entretanto, os problemas de fabricação têm levado à introdução de outros materiais para facilitar a produção e melhorar a qualidade

Vidros de Sílica Fundida ou Quartzo: Esses incluem o único componente do vidro realmente importante, e é caracterizado por altas temperaturas de fusão e trabalho, um coeficiente de expansão térmica baixo (e assim, resistência ao choque térmico), e alta resistência química. O seu alto ponto de fusão o torna caro e difícil de produzir como um vidro derretido primário. Os vidros dessa família são aplicados em laboratórios de alta tecnologia.

Vidros de Borossilicato: Esses vidros são muito resistentes à corrosão química, e tem um coeficiente de expansão térmica baixo, um terço do coeficiente do vidro de soda-cal (ainda que seis vezes o da sílica fundida). Esta família de vidros tem uma enorme gama de usos: utensílios domésticos (*Pyrex*) e de laboratórios, lâmpadas e ainda é usado em vidros resistentes ao fogo aumentando a resistência ao impacto e baixando o coeficiente de expansão.

Vidros de Chumbo: É um vidro com baixas temperaturas de fusão e trabalho, possui um alto índice de refração e densidade. A quantidade de óxido de chumbo pode variar muito (até três vezes), e vidros com alto teor de chumbo (onde o óxido de chumbo compreende até 80% do total) são usados como protetores de radiação.

Vidros de Silicato de Alumínio: Estes vidros ainda apresentam em sua composição mais de 50% de sílica, o alumínio, contudo, nesses vidros é dez vezes maior do que nos vidros de sódico-cálcicos. O óxido de boro também está presente, e o vidro resultante tem uma grande durabilidade química.

Quanto à utilização, a ABIVIDRO (2008) classifica os vidros como:

Vidros domésticos - Garrafas, potes, frascos, tigelas, travessas, copos, pratos e outros vasilhames fabricados em vidro comum nas cores branca, âmbar, verde e azul.

Vidros planos - Esses vidros podem ser classificados em muitas categorias, segundo diferentes critérios técnicos, como, por exemplo, o processo de produção, o acabamento, o nível de transparência, a coloração, dentre outros (PILKINGTON, 2008). Podem ser aplicados em janelas, portas, fachadas e automóveis.

Vidros técnicos (ou especiais) - lâmpadas, vidros para laboratório, para ampolas, para garrafas térmicas, vidros oftálmicos e isoladores elétricos.

2.1.2 Propriedades dos vidros

Segundo Everton (2014), as propriedades dos vidros, assim como de todos os outros materiais, dependem de suas características estruturais. A estrutura por sua vez, depende principalmente da sua composição química. Diante disso, os vidros de óxidos possuem enorme variabilidade e flexibilidade de propriedades físico-químicas aliadas à possibilidade de se testar um número variado de composições, devido ao tipo de estrutura desordenada que pode aceitar quaisquer elementos químicos em sua estrutura. A Tabela 1 apresenta as propriedades relacionadas aos vidros de óxidos.

Tabela 1 - Propriedades dos vidros de óxidos (Zanotto, 1998).

Óticas	Isotrópicos; Transparentes, opacos ou coloridos com índice de refração: 1,2 a 2,2.
Mecânicas	Duros e frágeis ($K_{Ic} < 1 \text{ MPa.m}^{1/2}$).
Elétricas	Isolantes a condutores; $(\tau_a) = 10^{-6}$ a $10^{-18} \text{ (ohm.cm)}^{-1}$
Químicas	Resistentes a ácidos até solúveis em H_2O .
Térmicas	Expansão: $0,3 \times 10^{-6}$ a $30 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Tg: 150 a 1.200°C . Metaestáveis - podem se cristalizar em vitrocerâmicas
Matérias-primas	Abundantes. Contêm principalmente O, Si, Al, Ca, Na, Mg.
Processo	Facilmente recicláveis.

A viscosidade é uma das mais importantes propriedades sob o ponto de vista da tecnologia empregada na elaboração e conformação do vidro. De acordo com Lorenzi (2008) essa propriedade determina as condições de fusão, temperaturas de trabalho e recozimento, comportamento na afinagem (remoção de bolhas do banho), temperatura máxima de utilização e taxa de devitrificação.

De acordo com Akerman (2000), em alta temperatura, o vidro se comporta como um líquido viscoso, a temperatura no domínio da conformação, ele se comporta como um sólido visco-elástico, e a baixa temperatura, ele se comporta como um sólido elástico. A Figura 2 apresenta uma curva característica da variação da viscosidade de um vidro sódico-cálcico em função da temperatura, em que a temperatura de trabalho corresponde a uma viscosidade conveniente para o início das operações de conformação, e abaixo da temperatura de amolecimento (“softening point”) o vidro encontra-se rígido, não podendo mais ser conformado.

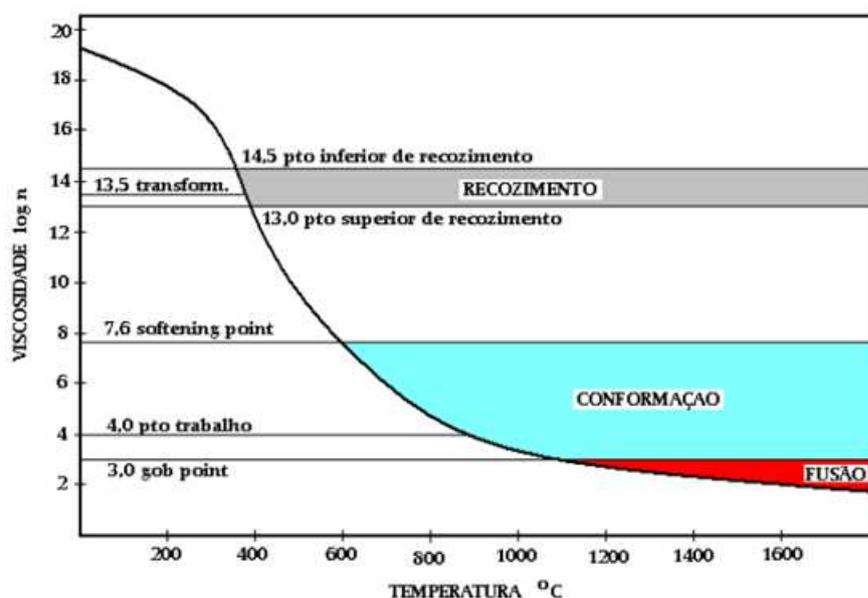


Figura 2 - Curva viscosidade x temperatura de vidro sódico-cálcico (Akerman, 2000).

2.1.2.1 Propriedades mecânicas

A resistência mecânica influencia de forma direta nas aplicações de cada tipo de vidro, o que constitui uma importante limitação para algumas de suas aplicações. Esta propriedade pode ser definida como a resistência que opõe a ação de forças mecânicas externas e internas. Sendo assim, o vidro é um material frágil,

porém não possui, necessariamente, baixa resistência mecânica. Ele tem grande resistência à ruptura à compressão, podendo ser utilizado em pisos, por ser duro e rígido, porém é pouco tenaz não sendo apropriado para aplicações sujeitas a impactos (NAVARRO, 2001).

A capacidade de suportar compressão, tensão, flexão, torção e outros esforços, não é uniforme nos materiais. O vidro, com sua composição química, e seu estado de pseudo-líquido não cristalizado, é um material quebradiço com qualidades de resistência muito diferentes. Pode-se calcular teoricamente a resistência de um material frágil, pois, a força necessária para rompê-lo é a necessária para romper as ligações dos seus átomos. Por conseguinte, vidros sódico-cálcicos como de uma garrafa de cerveja, ou de janela apresentam resistência da ordem de 0,01 a 0,1 GPa (1 a 10 Kg/mm²) (LEY, 1996).

De acordo com informações contidas no Manual do vidro (2000), este material é naturalmente duro, comparável com o aço, a sua dureza é uma das propriedades mais importantes e a base do envidraçado. Ainda segundo essa fonte, com o intuito de mensurar a dureza superficial, isto é, a resistência a ser riscado por outro material, utiliza-se a escala de Mohs, enquanto os outros testes são uma medida de resistência à penetração. Mediante a isso, a escala Mohs varia de 1 a 10 e se estende do talco (silicato de magnésio) com 1 ao diamante com 10. Utilizando essa escala, verifica-se que o quartzo, uma forma natural de sílica, tem dureza de 7, enquanto o vidro de soda-cal tem uma dureza entre 5,4 a 5,8 (KALOGERAS et al; 2012).

A composição do vidro tem pouca influência sobre a sua resistência mecânica, assim de acordo com Akerman (2013), com exceção da adição de alumina, não há muito que se possa fazer em termos de composição química para se aumentar a resistência mecânica dos vidros, pois o estado da superfície tem participação muito superior que as ligações entre as moléculas. Então, deve-se proteger a superfície contra fissuras decorrentes do manuseio. A têmpera, por exemplo, cria uma tensão de compressão em toda a superfície da peça dificultando a penetração da trinca e sua propagação.

2.1.2.2 Propriedades químicas

A resistência química consiste em outra característica importante e pode ser caracterizada como a resistência à água, aos ácidos e às soluções alcalinas. Dessa forma, com exceção de determinadas composições, como alguns fosfatos, boratos e silicatos alcalinos, o vidro é considerado um material pertinente em vários setores da indústria por possuir elevada resistência química (MATTEUCCI, 2002).

De acordo com Rubin (2010), os vidros em geral sofrem alterações superficiais quando colocados em contato com uma solução aquosa, e são muito resistentes a soluções ácidas, e levemente básicas ($\text{pH} < 9$), entretanto são atacáveis por soluções básicas.

Com o intuito de aumentar sua resistência química é possível aplicar tratamentos que consistem em retirar parte dos alcalinos da superfície dos vidros, criando assim uma película desalcalinizada e mais resistente. Outro procedimento consiste em proteger a superfície mediante recobrimento hidrófobo que pode ser obtido reagindo os grupos polares da superfície do vidro (OH^- , NH^2) com moléculas orgânicas (DANTAS, 1997).

2.1.2.3 Propriedades térmicas

O desempenho mecânico do vidro como um produto de uma fusão e como um material naturalmente quebradiço, é altamente dependente das suas propriedades térmicas.

Em concordância com Lopez (2005), os vidros, em geral, são maus condutores de calor, pois os elétrons mais externos de seus átomos estão firmemente ligados. Se, por exemplo, se aquece um dos lados de uma vidraça, a face do vidro deste lado esquenta, porém o calor leva certo tempo até atravessar a espessura e aquecer a outra face, pois o vidro oferece resistência à passagem de calor.

Devido à esta baixa condutividade térmica, o aquecimento ou o arrefecimento parcial de um vidro origina tensões no seu interior que podem provocar rotura (neste caso, designada como "ruptura térmica"). Quando as condições de utilização ou

montagem acarretam o risco de um vidro estar submetido a diferenças de temperatura importantes, é necessário aplicar um tratamento complementar (têmpera), que permite ao vidro temperado suportar diferenças de temperatura de 150 a 200°C (MAIA, 2003).

2.1.3 Tratamentos térmicos em vidros

Com o surgimento de novas técnicas de produção, existe hoje uma grande quantidade de tipos de vidros no mercado, cada um com propriedades exclusivas como, por exemplo, os vidros laminados e os vidros temperados, amplamente utilizados no mercado de construção civil. Durante a fabricação dos vidros, o tratamento térmico é importante para conferir melhores propriedades e aumentar a qualidade desse material, sendo os principais processos a têmpera e recozimento.

Nessa perspectiva, o tratamento térmico também pode ser uma alternativa para a devitrificação (cristalização) do vidro, pois esse processo pode ser favorecido pela exposição prolongada à altas temperaturas, proporcionando fluidez suficiente para que as moléculas possam se orientar adequadamente (SANTOS, 2009).

Conforme Shintani et. al; (2006), a devitrificação também pode ocorrer durante o processo de aquecimento do vidro, onde temperaturas acima de 700°C, mantidas por muito tempo (resfriamento lento), podem ocasionar a cristalização da superfície. A cristalização pode ser definida como a formação de uma fase sólida, com uma ordenação geométrica regular, a partir de uma fase estruturalmente desordenada.

Esta mudança de fase requer uma diminuição da energia livre do sistema para que o processo seja espontâneo, assim considerando-se que o vidro está num estado metaestável, a cristalização ocorrerá no sentido de alcançar o equilíbrio. Este fenômeno ocorre em duas etapas: i) nucleação inicial, que pode ser homogênea (formação de "germes de cristais" em alguns pontos da zona vítrea) ou heterogênea (presença de impurezas que atuam como agentes nucleantes) e ii) crescimento dos cristais (HASHMI, 2010).

a) Têmpera

É o processo que visa melhorar a resistência do vidro, por meio da indução intencional de tensões residuais compressivas na superfície da peça. O vidro é aquecido uniformemente até uma temperatura acima da vítrea e abaixo da de amolecimento e, então, é resfriado de maneira rápida e homogênea e no interior da peça são geradas tensões de tração, a resistência ao impacto é de 3 a 5 vezes maior do que em vidros não temperados (ANDREOLA, 2005).

O processo de fabricação deixa o vidro temperado em condições de suportar diferenças de temperatura que chegam a 200°C, como também resiste a diferenças entre suas faces sem perder o desempenho, sendo uma alternativa bastante empregada nas portas de fogões e fornos, onde a temperatura interna é muito mais elevada do que a do ambiente (ABRAVIDRO, 2017).

Além disso, o vidro temperado é comumente chamado de vidro de segurança, pois não se estilhaça em pedaços grandes e cortantes em caso de quebra accidental, ao contrário disso, fragmenta-se em pequenos pedaços pouco cortantes, evitando ferimentos graves, como apresenta o comparativo na Figura 3.

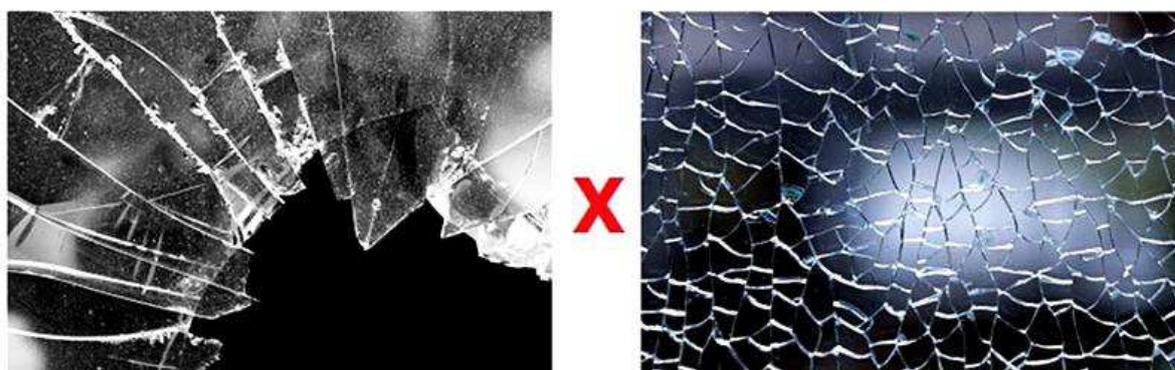


Figura 3 - Diferença entre vidro comum e temperado após fragmentação (Abravidro, 2017).

b) Reozimento

De acordo com Beveridge (2004), este processo consiste em minimizar as tensões térmicas que fragilizam o vidro, visto que, devido à sua má condutibilidade, suas paredes externas ficam bem mais frias que as internas, gerando tensões que permanecem na peça após atingirem a temperatura ambiente e podem resultar na rachadura ou quebra da peça. Durante o processo de recozimento, o vidro é

aquecido de maneira uniforme até uma determinada temperatura abaixo do seu ponto de fusão. Esta temperatura é mantida até que todas as tensões (causadas pelo processo de conformação) sejam removidas. Após o aquecimento, a peça é resfriada lentamente, até a temperatura ambiente, para que novas tensões não sejam criadas.

2.2 Vitrocerâmicas

De acordo com Zanotto e Basso (1986) por volta de 1930, um pesquisador francês por esquecimento deixou algumas garrafas de vidro em um forno quando realizava determinado estudo sobre vidros e no dia seguinte descobriu que estas garrafas estavam opacas. O que ocorreu a estas garrafas foi um processo de cristalização descontrolada, e assim, a partir de impurezas que se encontravam na superfície do vidro ocorreu a nucleação de cristais que cresceram em direção ao interior das garrafas, tornando-as opacas.

No final dos anos 50, o norte-americano Donald Stookey, pesquisador da empresa Corning Glass, conduzia pesquisas com vidros fotocromáticos que escurecem com a luz pois possuem minúsculos cristais de prata dispersos em seu interior. Numa determinada etapa da pesquisa, Stookey também por esquecimento, deixou um artefato de vidro fotocromático durante toda a noite em um forno aquecido. A partir desse acontecimento, o artefato ficou opaco, completamente cristalizado, pois havia se transformado em um outro material com alta resistência mecânica e um baixo coeficiente de expansão térmica, que ele acabou denominando de vitrocerâmica, do termo em inglês *glass-ceramic* (VASCONCELOS, 2006).

A técnica utilizada, que previa um primeiro tratamento térmico de nucleação seguido de cristalização adquiriu êxito tanto no campo da pesquisa quanto na indústria, possibilitando a obtenção de materiais com propriedades relevantes do ponto de vista estético e tecnológico (BERNARDO, 2007).

Nessa sequência, ao contrário das garrafas que se cristalizaram de forma descontrolada, o artefato de vidro foi obtido por cristalização controlada. Para Zanotto e Basso (2010), o que diferencia esses dois tipos de cristalização é que a descontrolada se processa por meio de determinados centros da superfície e a

controlada ocorre no sentido do interior do material em direção ao volume total, em que o comportamento frágil desses materiais é modificado em função da presença da fração cristalina na vitrocerâmica.

Tais produtos apresentam pouco mais de 50 anos, pois a primeira patente sobre vitrocerâmica é de 1956, em que já são apresentadas diversas formulações de vitrocerâmicas. Desde então, muitas empresas e laboratórios pesquisam novas composições e formas de produção destes materiais que se mostram úteis em diversas aplicações, por exemplo, os espelhos de telescópios que são feitos de vitrocerâmica, assim como a superfície de modernos fogões elétricos, que não têm chama e nem fogo, apenas círculos onde são colocadas as panelas ou o próprio alimento.

Diante do breve histórico apresentado, é possível explicar o conceito de vitrocerâmica. Isto posto, de acordo com Deubener (2018), são materiais inorgânicos e não metálicos, preparado por cristalização controlada de vidros através de diferentes métodos de processamento. Eles contêm pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e um vidro residual, em que as composições químicas e microestruturas determinam suas propriedades e principais aplicações.

2.2.1 Classificação de vitrocerâmicas de acordo com a matéria-prima

Baseado em estudos realizados por Rincón (1996), de acordo com a natureza das matérias-primas utilizadas na fabricação da vitrocerâmica, estas podem ser classificadas como:

Vitrocerâmicas técnicas: são obtidos a partir de matérias-primas puras utilizadas na fabricação da maioria dos vidros comerciais. Agrupam-se de acordo com o componente majoritário: Li, Mg, B, Ba. A maioria das vitrocerâmicas comerciais existentes, são obtidos de vidros de silicato com Li_2O , devido à elevada intensidade do campo de força do Li^+ , que promove a cristalização. De forma geral, apresentam boas propriedades mecânicas e elétricas, e apresentam baixos coeficientes de expansão térmico quando agente nucleantes como TiO_2 e P_2O_5 são utilizados. São aplicados ao uso técnico e doméstico.

Vitrocerâmicas de matéria-prima natural: obtidos a partir de matérias-primas naturais como rochas, minerais ou a mistura de ambos, por meio de processos de

sinterização. Constituem uma alternativa mais barata para materiais similares como pavimentos industriais, tubos vitrocerâmicos e estruturas de isolamento de resíduos tóxicos e radioativos devido à estabilidade química a longo prazo.

Vitrocerâmicas de resíduos industriais: obtidas por meio de escórias e resíduos de origem metalúrgica ou fabricados a partir das cinzas de combustão de sólidos e resíduos industriais. Este tipo de material é uma tendência atual, em que são frequentes os estudos para obtenção de vitrocerâmicas partindo de matérias-primas naturais ou sintéticas com o intuito de utilização na indústria e setores da construção civil.

2.2.2 Cristalização controlada para obtenção de vitrocerâmica

A transformação de um estado não-cristalino (amorfo) do vidro para um estado parcialmente cristalizado através de um tratamento térmico é geralmente conhecido como devitrificação. Tal fenômeno opõe-se a própria natureza do vidro, em que ocorre diminuição da energia do sistema (RAWLINGS, 2006). A Figura 4 apresenta o diagrama de temperatura e volume de cristalização do vidro.

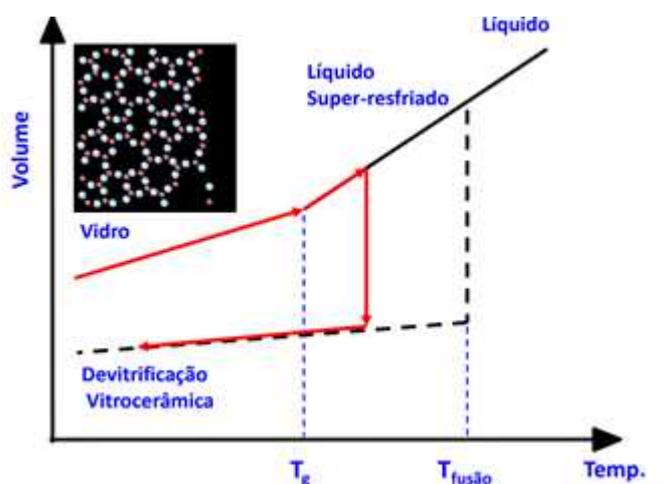


Figura 4 – Diagrama de temperatura e tempo da devitrificação do vidro (Rawlings, 2006).

Segundo Bertan (2006) quando se conhece os fatores que interferem na cristalização, consegue-se converter um defeito em uma vantagem desejável. Sendo assim, o desenvolvimento controlado de fases microcristalinas nos vidros propiciou o aprimoramento da obtenção da vitrocerâmica.

A cristalização do vidro pode ser controlada por duas taxas, por se tratar de uma transformação heterogênea de duas etapas, a saber, uma etapa de nucleação e uma fase de crescimento. De acordo com Zanotto e Basso (1986), na nucleação pequenos núcleos cristalinos são formados, enquanto que no processo de crescimento, que pode ocorrer em outra temperatura, esses núcleos crescem.

Sob o ponto de vista deste mesmo pesquisador, controlando o tempo na temperatura de nucleação pode-se controlar o número de cristais. Já controlando o tempo de tratamento na temperatura de crescimento pode-se controlar o tamanho dos grãos cristalinos e a fração da fase cristalina. A Figura 5 ilustra as duas etapas de obtenção de vitrocerâmica.

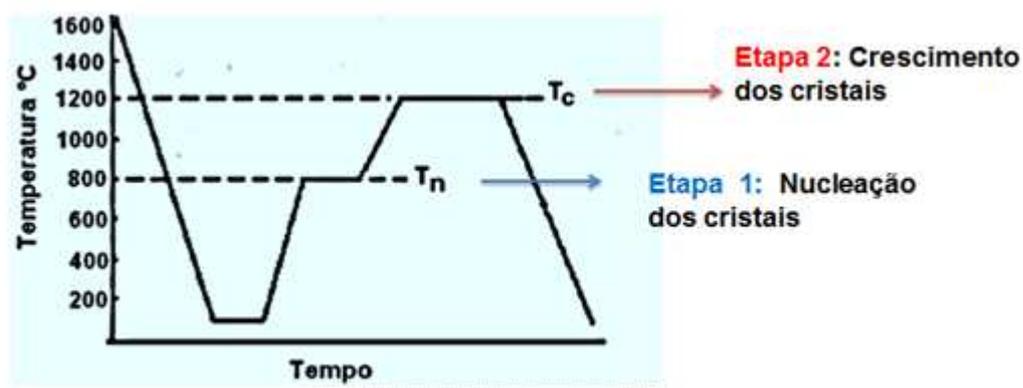


Figura 5 - Etapas de nucleação e crescimento dos cristais (Neves, 2011).

Mediante a isso, a técnica tradicional para fabricação de vitrocerâmica envolve a devitrificação controlada de materiais vítreos em que, de acordo com Siqueira (2011), é um fenômeno que ocorre quando o vidro, contendo um agente nucleante dissolvido (óxido de titânio, óxido de fósforo, óxido de zircônio, prata, ouro), é submetido a temperaturas que variam de 500°C a 1.100°C. Como resultado desse processo, ele se transforma em um novo material, dotado de propriedades superiores em relação ao vidro precursor utilizado.

Contudo, foram desenvolvidas novas pesquisas acerca de um novo processo de fabricação de vitrocerâmicas, conhecido por sinterização (processo de consolidação do produto durante a queima) com cristalização controlada, em que é utilizado o pó, ao contrário do composto monolítico.

Nesse caso, de acordo Buchner (2013), a formação da vitrocerâmica não necessita de agentes nucleantes como acontece no processo tradicional de obtenção desse material, portanto, não demanda a adição de uma nova substância que atue como catalisador. Pois nesse caso, partículas de impurezas e defeitos presentes na própria superfície do vidro fazem o papel do agente nucleante.

Desta forma, os vitrocerâmicos sinterizados apresentam a vantagem de homogeneização fina da matéria-prima e são desenvolvidos continuamente em projetos como uma nova opção principalmente para superfícies e revestimentos. A Figura 6 mostra vitrocerâmica sinterizada e polida para decoração e superfícies.

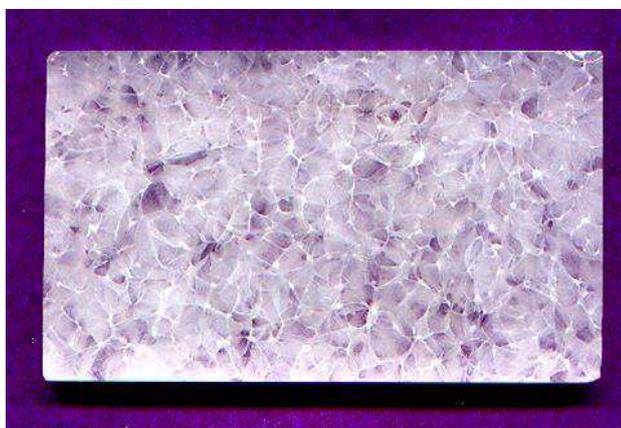


Figura 6- Vitrocerâmica sinterizada que concorre no mercado de revestimentos cerâmicos (Ferreira, 2002).

É válido salientar, que os setores vidreiro e cerâmico brasileiros competem em nível mundial, de acordo com Abvidro (2017), são 500 indústrias de processamento de vidros automotivos, temperados, laminados, espelhados e insulados. No entanto, o país não tem registro de produção significativa de nenhum produto vitrocerâmico.

Além da infraestrutura e procedimentos tecnológicos semelhantes, as matérias-primas necessárias para a produção da maioria das vitrocerâmicas também são similares às utilizadas pela indústria de cerâmica tradicional e de vidro (ABCERAM, 2017).

2.2.3 Propriedades e aplicações das vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas apresentam classificação situada entre os vidros inorgânicos e as cerâmicas, com uma estrutura que combina uma ou mais fases vítreas e cristalinas. Esta combinação de fases amorfas e cristalinas em uma ampla gama de composições faz com que as vitrocerâmicas tenham uma importância tecnológica única, pois o controle da estrutura híbrida permite a obtenção de materiais com uma extensa versatilidade de propriedades (PEILT et. al; 2001).

Nessa perspectiva, segundo Campos (2003), a possibilidade dos vitrocerâmicos apresentarem aspectos de estrutura amorfa e cristalina na mesma estrutura está relacionado com a quantidade de cristais existentes no volume do material. De modo que, em vitrocerâmicos parcialmente cristalinos estão presentes tanto a fase amorfa como a cristalina, pois existem cristais embebidos numa matriz vítrea. Já a vitrocerâmica totalmente cristalina apresenta apenas uma estrutura organizada e cristalina, não existindo fase vítrea ou amorfa no volume do material.

Nessa continuidade, são desenvolvidos diferentes tipos de vitrocerâmicas que atendem a demandas de distintas áreas de pesquisa. A durabilidade desse material também é uma de suas principais características, pois ele pode tanto dissolver em água como pode durar por longos períodos, permitindo ser projetado para o uso desejado.

A escolha do sistema vitrocerâmico, o desenvolvimento da morfologia dos cristais e a microestrutura nas fases do processo determinam o comportamento do material para uma aplicação. De acordo com Barbi (2017), existem materiais vitrocerâmicos usináveis e de alta resistência mecânica, bio-compatíveis e bio-ativos, quimicamente estáveis ou reabsorvíveis, isolantes, condutores iônicos e ferromagnéticos, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 - Sistemas vitrocerâmicos e diferentes propriedades (Barbi, 2017).

Propriedades		Sistema Vitrocerâmico
Mecânica	Usinabilidade	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O-B ₂ O ₃
		MgO-FeO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -K ₂ O
	Resistência à fratura	K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
		SiO ₂ -Li ₂ O-R ₂ O-Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ -CeO ₂
Biológicas Química	Bioatividade	MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃
		P ₂ O ₅ -CaO-SiO ₂
		SiO ₂ -P ₂ O ₅ -CaO-Na ₂ O-Al ₂ O ₃
	Reabsorvível	SiO ₂ -P ₂ O ₅ -CaO-Na ₂ O-CaF ₂
		SiO ₂ -CaO-Na ₂ O-MgO-K ₂ O-Al ₂ O ₃
		SiO ₂ -CaO-Na ₂ O-P ₂ O ₅
Elétrica/ Magnética	Piezoeletrico	ZnF ₂ -PbO-TeO ₂
		SrO-BaO-NbO ₂
		K ₂ O-Na ₂ O-NbO-Li ₂ O-SbO ₂
	Condutividade Iônica	TeO ₂ -Li ₂ O-ZnO
		Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -P ₂ O ₅
		Na-Ge-P
Ferromagnética	SiO ₂ -Na ₂ O-CaO-P ₂ O ₅ -Fe ₂ O ₃	
	SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	
	Bi ₂ O ₃ -GeO ₂	
	Fe ₂ O ₃ -CaO-ZnO-SiO ₂	
Óptica	Luminescência	SiO ₂ -HfO ₂ : Tb ³⁺ e SiO ₂ -HfO ₂ : Yb ³⁺
	Transparência	Ga-Ge-Sb-Se
		K ₂ O-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ : Eu ³⁺

Na fabricação de um vidro, a cristalização deve ser evitada, uma vez que provoca uma diminuição na sua transparência. Entretanto, quando se trata de vitrocerâmica, a cristalização controlada de vidros permite obter melhorias quanto às propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas em relação ao vidro precursor.

Mediante a isso, as propriedades das fases cristalinas, a fase vítrea residual e o acabamento superficial do vidro determinam as propriedades e aplicações que tornam este material atrativo para o mercado atual (NOVAES, 2011).

As principais propriedades são: i) ampla faixa de coeficientes de expansão térmica, podendo mesmo alcançar valores negativos, conferindo resistência ao choque térmico; ii) resistência mecânica e química elevada além de boa tenacidade; iii) baixa condutividade elétrica podendo ser utilizado como isolantes elétricos; iv)

podem ser facilmente coloridos, opacos ou até mesmo transparentes, dependendo do tamanho dos cristais (Allix et. al 2019). A capacidade de combinar a baixa expansão térmica com outras propriedades como a transparência e/ou elevada dureza, por exemplo, permitiu que estes materiais encontrassem aplicações como: a) espelhos telescópicos; b) cooktops (placas de aquecimento de fogões modernos); c) estruturas para lareiras; d) utensílios domésticos como panelas, como mostra a Figura 7.



Figura 7 - Vitrocerâmicas aplicadas em a) espelhos de telescópios; b) cooktops; c) lareiras; d) panelas (Allix et. al, 2019)

As primeiras sínteses de vitrocerâmica foram realizadas a partir de composições do sistema $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nucleados por fotosensibilização, desde então novas composições são formuladas e desenvolvidas (SOARES, 2010).

Na área da construção civil, vitrocerâmicas desenvolvidas para revestimentos cerâmicos de alto apelo estético são fabricadas comercialmente pela empresa japonesa Nippon Electric Glass (NEG). O principal produto vitrocerâmico comercial para revestimento é constituído da fase cristalina β -wollastonita, um sucesso consolidado, mas de uso restrito devido ao alto preço (FERREIRA, 2009).

Atualmente, assiste-se à acirrada corrida internacional em busca de novas composições para vitrocerâmicas sinterizadas de preço mais acessível, com impacto

equivalente ao dos gres-porcelanatos, em aplicações como revestimentos de pisos e paredes, além de várias outras. A Figura 8 apresenta (a) vitrocerâmica produzida por meio de escória de aciaria e (b) vitrocerâmica sinterizada para revestimento cerâmico produzida no Brasil.

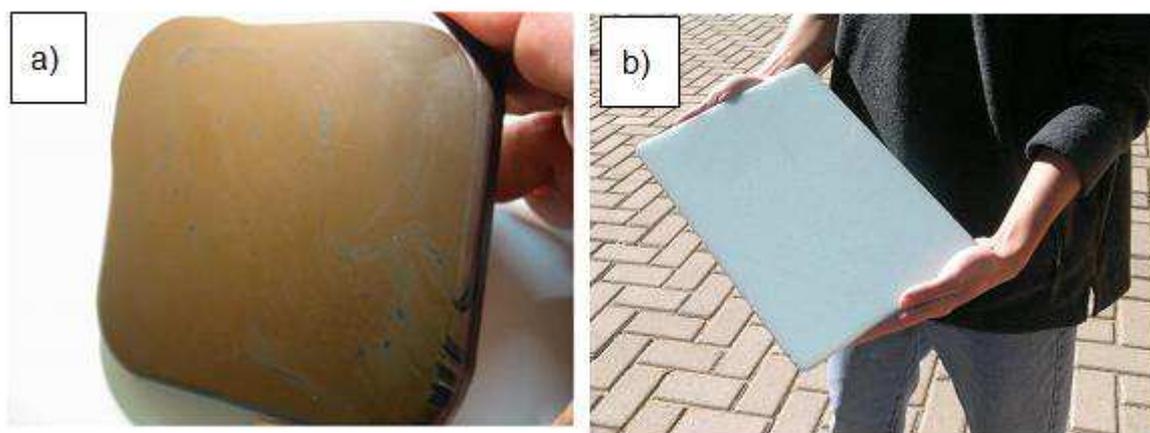


Figura 8 – a) Vitrocerâmica de escória de aciaria, b) Vitrocerâmica sinterizada para revestimento (Ferreira, 2002).

Na área de biomateriais, o desenvolvimento de biovitrocerâmicas que promovam a reparação de tecidos vivos lesionados, visando o rápido restabelecimento de suas funções fisiológicas, tem sido objeto de intensa e crescente investigação em nível mundial.

O primeiro exemplar de uma biovitrocerâmica foi criado em meados dos anos 90 numa parceria com a Universidade da Flórida, Estados Unidos (GERHARDT et al; 2010). A Figura 9 apresenta um material empregado na produção de próteses da coluna vertebral, produzido pela empresa Nippon Electric Glass Ltda., o sistema vitrocerâmico utilizado é baseado em apatita-wolastonita ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$).

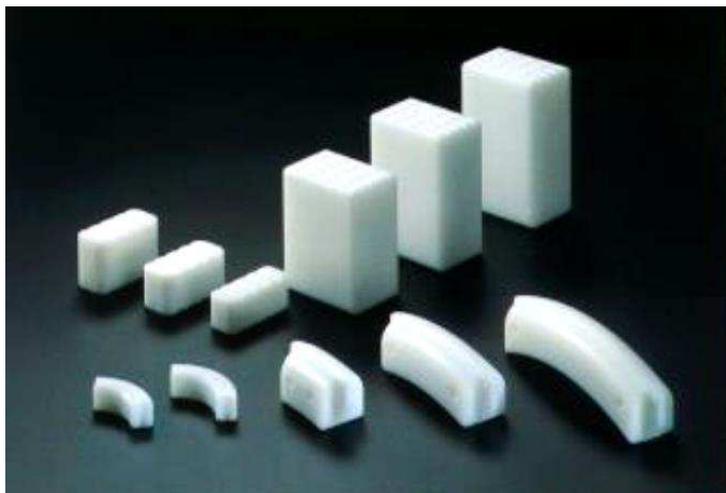


Figura 9 – Biovitrocerâmica aplicada em prótese de coluna vertebral (HOLAND, 2002).

2.2.4 Métodos de processamento das vitrocerâmicas

No processo de obtenção desses materiais existem diferentes rotas de processamento, em que o tratamento térmico é fundamental para a obtenção de um produto aceitável e reproduzível. Assim, de acordo com Strnad (1986), há uma variedade de tratamentos térmicos genéricos e procedimentos que podem ser desenvolvidos e modificados de acordo com uma composição de vidro específica.

As vitrocerâmicas apresentam a vantagem de serem elaborados por sinterização utilizando procedimentos convencionais empregados pela indústria vidreira. Assim, o método convencional consiste na devitrificação do material por um tratamento térmico em duas etapas.

Baseado em estudos realizados por Rawlings (2006), o primeiro estágio é um tratamento térmico de baixa temperatura que fornece alta taxa de nucleação, formando assim uma alta densidade de núcleos. Essa alta densidade de núcleos é importante pois leva a uma microestrutura desejável que consiste de um grande número de pequenos cristais.

A partir disto, de acordo com este mesmo estudo, a segunda etapa é um tratamento térmico de temperatura mais alta em torno da temperatura de transição vítrea (TG) para produzir crescimento dos núcleos a uma taxa razoável, vale dizer que este método é bastante caro pois apresenta alto gasto energético. É comumente utilizado para obtenção de placas de cerâmica fabricadas a partir de matérias-primas, puras ou sintéticas.

O método petrúrgico consiste na produção de certos vitrocerâmicos por um resfriamento controlado do vidro precursor. Neste tipo, tanto a nucleação quanto o crescimento de cristais podem ocorrer durante o resfriamento, configurando assim em economia de cerca de 60% quando comparado ao tratamento térmico convencional em duas etapas (MANFREDINI, 1997).

A rota petrúrgica é a mais comumente aplicada na fabricação de vitrocerâmicos de matérias-primas naturais (rochas e minerais) e resíduos industriais (escória de fundição). Em geral, o processo apresenta as seguintes etapas: sinterização e homogeneização da massa vítrea; fundição em moldes pré-formados e ciclos de resfriamento lento, adequados para alcançar a devitrificação da maioria das fases cristalinas.

Nos dois processos (convencional e petrúrgico) é comum a adição de agentes nucleantes para promover a nucleação, especialmente nos sistemas que apresentam uma baixa tendência de devitrificação, pois esses aditivos criam diferentes descontinuidades na rede vítrea atuando como centros de nucleação, em que devem ser facilmente solúvel no vidro a altas temperaturas. Eles podem ser classificados em dois grandes grupos: o primeiro que incluem óxidos como TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 e o segundo grupo, menos solúvel, formado por alguns sulfetos e certos metais elementares como platina, cobre (ALIZADEH et al; 2000).

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Todo o aparato (utensílios e equipamentos) foi disponibilizado pelo Laboratório de Síntese e Materiais Vítreos LASMAV/UAEMa/UFCG, bem como nos demais laboratórios da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

3.1.1 Vidros

Foram utilizados vidros de garrafas de envase de composição sódica - cálcica nas cores âmbar e verde (Figura 9), e foram obtidos pela coleta seletiva realizada pela própria pesquisadora e colaboradores.



Figura 10 - Vidros reciclados nas cores âmbar e verde.

3.1.2 Concreto celular autoclavado (CCA)

Foram adquiridos blocos de concreto celular autoclavado (CCA) – à base de cimento, cal agente expensor e materiais ricos em sílica – da marca Precon na empresa Leroy Merlyn da cidade de Fortaleza-CE, com dimensões 600 mm x 300 mm x 75 mm (comprimento; largura; altura) e densidade $\leq 550\text{kg/m}^3$, como apresenta a Figura 11.



Figura 11 - Molde de concreto celular autoclavado.

3.1.3 Caulim

O caulim foi inserido nos moldes de concreto celular autoclavado (CCA) como desmoldante e fornecido pelo LASMAV/UAEMa/UFCG (Laboratório de Síntese e Materiais Vítreos).

3.2 Metodologia

A pesquisa foi baseada no beneficiamento dos resíduos vítreos (separação por cor, trituração manual, separação em diferentes granulometrias), confecção dos moldes, preparação das pastilhas seguido do tratamento térmico (sinterização e recozimento), e por fim a caracterização das amostras. A Figura 12 apresenta o fluxograma com as etapas da pesquisa.

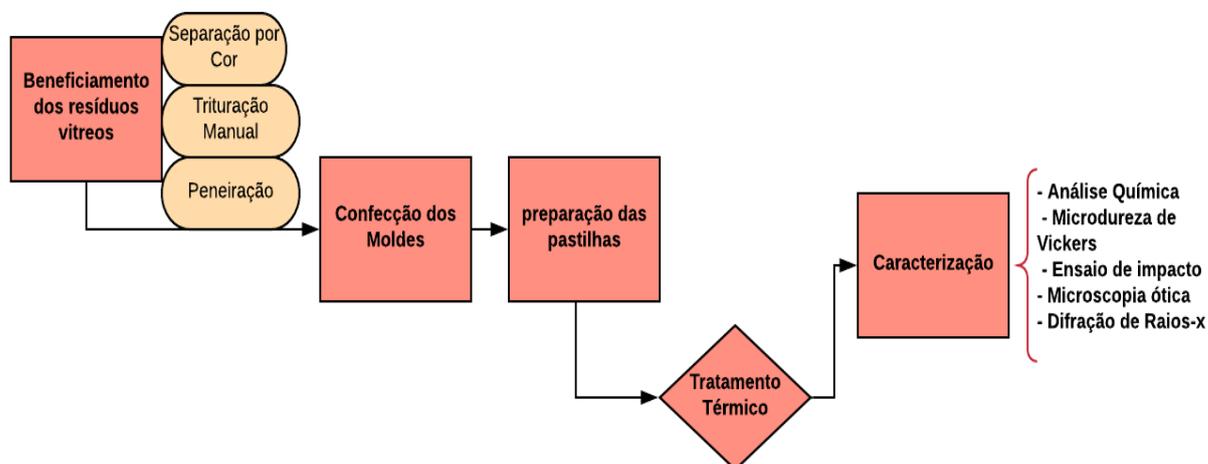


Figura 12 - Fluxograma das etapas da pesquisa.

3.2.1 Beneficiamento dos resíduos vítreos

Esta etapa consistiu na higienização das garrafas para eliminação de rótulos, tampas e partes contaminantes e separação por cor. A trituração foi realizada com auxílio de martelo (Figura 13). Para este fim, fez-se necessário o uso de equipamentos de proteção individual, como óculos, luvas e máscaras.



Figura 13 – Higienização e das garrafas de envase.

3.2.2 Preparação dos moldes

O molde foi preparado considerando a forma, dimensão e o tipo de material que foi empregado para a produção das pastilhas. Foram geradas formas quadradas com dimensões de 10 cm por 10 cm e profundidade de 1,50 cm, totalizando 8 moldes para cada bloco de Concreto Celular Autoclavado (CCA). O formato das pastilhas foi atingido por meio do desbaste do bloco com uso de instrumentos adequados como apresenta a Figura 14.



Figura 14 - Preparação do molde em formatos 10 cm x 10 cm.

3.2.3 Preparação das pastilhas

Após cominuídos, os cacos de vidro foram passados em peneiras ASTM nº 5 (abertura 4,0 mm); nº 8 (abertura 2,4 mm) e nº 30 (abertura 0,6 mm), para obtenção de três granulometrias, de acordo com estudos prévios realizados por Veloso (2016). A Figura 15 apresenta os três tipos de granulometrias

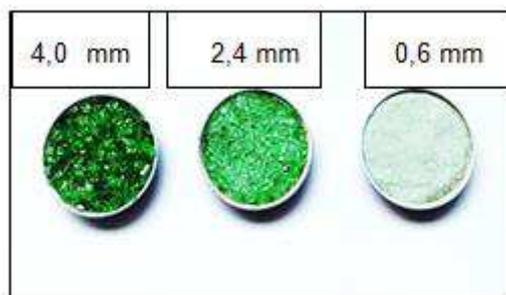


Figura 15 – Tipos de granulometrias utilizadas na pesquisa.

Foi estabelecida uma nomenclatura para padronização das amostras, em que foi baseada no número correspondente da(s) peneira(s) utilizada(s) e a ordem em que foram sobrepostas no molde, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 - Nomenclatura adotada para as variações granulométricas.

Nomenclatura	Descrição Granulométrica
GV-5	Amostras que contem somente granulometria proveniente da peneira ASTM nº 5.
GV-8	Amostras que contem somente granulometria proveniente da peneira ASTM nº 8.
GV-30	Amostas que contem somente granulometria proveniente da peneira ASTM nº30.
GV5-8	Amostras que contem granulometria proveniente da peneira ASTM nº 5 abaixo da granulometria da peneira ASTM nº 8.
GV5-30	Amostras que contem granulometria proveniente da peneira ASTM nº 5 abaixo da granulometria da peneira ASTM nº30.
GV8-5	Amostras que contem granulometria proveniente da peneira ASTM nº 8 abaixo da granulometria da peneira ASTM nº 5.
GV8-30	Amostras que contem granulometria proveniente da peneira ASTM nº 8 abaixo da granulometria da peneira ASTM nº30.
GV30-8	Amostras que contem granulometria proveniente da peneira ASTM nº30 abaixo da granulometria da peneira ASTM nº 8.

Os resíduos vítreos foram pesados em balança analítica com calibração da marca Bel Engineering, modelo M214Ai, com capacidade máxima de 210g. As pastilhas foram preparadas utilizando 150g de vidro, sendo inseridas 50% de cada granulometria nas composições em que foram utilizados dois tipos de granulometrias.

Após o preenchimento dos moldes, foi iniciada a etapa do tratamento térmico. A Figura 16 apresenta os moldes preenchidos com a mesma variação granulométrica para a cor verde e âmbar prontos para serem submetidos aos tratamentos térmicos



Figura 16 - Moldes preenchidos com as mesmas composições granulométricas para ambas as cores.

3.2.4 Tratamento térmico

Após inseridos nos moldes, os vidros foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos em que foi utilizado o forno da marca Linn, modelo Electro Term (Figura 17). Este equipamento apresenta resistências internas nas laterais e fundo do forno e controlador para programação de até 20 ciclos de temperatura.



Figura 17 - Forno em que foram realizados os tratamentos térmicos.

O método de processamento aplicado foi o petrúrgico, por se tratar de uma rota de baixo impacto ambiental pela economia energética, pois tanto a nucleação quanto o crescimento de cristais podem ocorrer durante o resfriamento do material.

Os patamares de temperatura e tempo foram baseados em estudos desenvolvidos por Veloso (2016), e correspondem inicialmente aos aquecimentos de 560°C/6 min e 620°C/30 min, sinterização de acordo com a temperatura e tempo mencionadas na Tabela 4 (TT1,TT2,TT3,TT4) seguido do resfriamento até o ponto de recozimento (540°C/15min) e recozimento para relaxamento das tensões (440 °C/60min). Para todos os tratamentos foi utilizada a taxa de aquecimento 10° C/min, e no último ciclo (TT4), é importante ressaltar que, o patamar de resfriamento foi acrescido de 15 minutos em relação aos demais tratamentos, para análise da influência do tempo de resfriamento no ajuste do aspecto superficial da pastilha. A Tabela 4 apresenta os tratamentos térmicos que foram aplicados na pesquisa.

Tabela 4 - Tratamentos térmicos aplicados.

Tratamento Térmico	Patamar de Temperatura (°C)	Patamar de Tempo (min)	T_{Sinterização} / t (°C) / (min)	T_{Recozimento}/t (°C) / (min)
TT₁	560; 620; 800; 540; 440	6; 30; 20; 15; 60	800/20	440 / 60
TT₂	560; 620; 820; 540; 440	6; 30; 20; 15; 60	820/20	440 / 60
TT₃	560; 620; 840; 540; 440	6; 30; 15; 15; 60	840/15	440 / 60
TT₄	560; 620; 840; 540; 440	6; 30; 30; 30; 60	840/30	440 / 60

3.2.5 Caracterização das pastilhas vitrocerâmicas

Esta etapa consistiu nas análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX), difração de raios-x (DRX), microdureza Vickers, resistência ao impacto e microscopia óptica, com o objetivo de analisar a eficiência dos tratamentos térmicos na melhora destas propriedades.

3.2.5.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Esta caracterização possibilitou o estudo do percentual dos óxidos presentes nos resíduos vítreos (vidro precursor) baseado na medida das intensidades dos raios-x característicos emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra.

Foi realizada no equipamento de modelo EDX-720 da marca SHIMADZU, a partir do pó de vidro nas cores âmbar e verde previamente peneirado em peneira ASTM nº 200, sob atmosfera a vácuo, colimador 10 mm, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa).

3.2.5.2 Difração de raios-x (DRX)

Esta análise teve o objetivo de detectar a presença de fases cristalinas características de um material vitrocerâmico. Foi realizada no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) por meio do difratômetro (Bruker, D2Phaser), radiação $\text{CuK}\alpha$, com varredura de 5° a 80° e passo de $0,02^\circ$, em que as amostras foram obtidas a partir do pó de vidro nas cores âmbar e verde previamente peneirado em peneira ASTM nº 200. Foi utilizado o software DiffracPlus Suite Eva para verificação das fases cristalinas das amostras.

3.2.5.3 Ensaio de microdureza Vickers

Para realização deste ensaio foi utilizado o MicroHardness FM-700, da Future-Tech, munido de um indentador Vickers, em que os corpos de prova de 20

mm x 20 mm foram embutidos em resina a frio, com aplicação de 100 kgf por 15 segundos em cada corpo de prova. Vale dizer que uma amostra do vidro precursor, em ambas as cores, também foi medida para análise comparativa da microdureza. A Figura 18 apresenta o equipamento e os corpos de prova embutidos.



Figura 18 - Equipamento e corpos de prova do ensaio de microdureza Vickers.

3.2.5.4 Resistência ao impacto

Este ensaio estabeleceu análise comparativa desta medida entre as pastilhas submetidas a diferentes tratamentos térmicos, em que foi utilizado equipamento de modelo RESIL 5,5 da CEAST (Figura 19) e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256, em temperatura ambiente.



Figura 19 - Equipamento do ensaio de impacto.

Para a obtenção dos corpos de prova, os moldes de gesso foram preenchidos com 3,75g de cada granulometria de acordo com a Figura 20. Neste ensaio, foram calculadas as médias de resistência ao impacto de cada tratamento térmico, baseado na energia requerida (em joules) para o rompimento dos corpos de prova.



Figura 20 - Molde de gesso e corpos de prova do ensaio de impacto.

3.2.5.5 Microscopia óptica (MO)

Foi utilizado microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX51, com ampliação de 50x, no LAMMEA - Laboratório de Materiais e Estruturas Ativas – “Estruturas Inteligentes” (Engenharia Mecânica – UFCG).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX)

A Tabela 5 apresenta porcentagem mássica dos óxidos presentes nos resíduos vítreos nas cores âmbar e verde.

Tabela 5 - Composição química dos óxidos constituintes dos vidros.

Óxidos (%)	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	SrO	MgO	Cr ₂ O ₃
Âmbar	69,61	13,31	12,61	3,21	0,55	0,47	0,13	0,06	0,05	0,00	0,00
Verde	69,65	12,39	13,15	2,89	0,30	0,43	0,16	0,00	0,04	0,71	0,28

Mediante os dados apresentados, foi observado que o óxido de silício (SiO₂), óxido de cálcio (CaO) e óxido de sódio (Na₂O) estão em porcentagem majoritária, o que confirma a composição sílica-soda-cal deste tipo de vidro. Tal informação corrobora com a literatura acerca de estudos sobre este tipo de vidro comercial, que apresenta uma composição próxima de (70-75% SiO₂, 12-18% Na₂O, 5-14% CaO) (SHELBY, 2005).

Entretanto, por se tratar de vidro colorido para embalagem, foram identificados a presença de outros óxidos com o intuito de melhoria nas propriedades e definição de cor. Como exemplo, tem-se o óxido de alumínio (Al₂O₃), que foi de 3,21% e 2,89% para as cores âmbar e verde, respectivamente. De acordo com Oliveira (1998), essa incorporação é realizada na fabricação deste tipo de vidro para conferir maior resistência a choques mecânicos e assim garantir a funcionalidade resistente das garrafas de envase como também para durabilidade química frente à ácidos, bases e água.

Os agentes corantes como o óxido de ferro (Fe₂O₃), não só atuam na coloração do vidro como também são eficientes na proteção da substância armazenada contra a luz solar, a cerveja, por exemplo, é envasada em vidro âmbar

ou verde, porque estas cores limitam as mudanças de sabor catalisadas pela luz (ARAÚJO, 1997). Por se tratar de vidros coloridos, foram identificados teores de óxido de ferro (Fe_2O_3) de 0,47% e 0,43% para as cores âmbar e verde, respectivamente. Tais valores reforçam estudos de Santos (2009) que definiu teores de óxido de ferro (Fe_2O_3) menores que 0,1% para vidros transparentes e claros, ao passo que, vidros transparentes de cor verde ou âmbar apresentam teores deste óxido compreendidos entre 0,4 e 0,8%.

Os óxidos de cromo (Cr_2O_3) no vidro de cor verde (0,28%) e a combinação dos íons Fe^{3+} , S^{2-} e Na^+ na cor âmbar promovem a coloração específica de cada vidro durante o processamento das garrafas de envase (MAIA, 2017).

No que se refere aos óxidos fundentes como óxido de sódio (Na_2O) e óxido de potássio (K_2O), os vidros apresentaram teores próximos destes tipos de óxidos, que tem como função a diminuição da temperatura de fusão da mistura (DISLICH, 1971).

Soma-se a isso, a presença considerável do óxido de cálcio (CaO), que contribui para a devitrificação durante um processo térmico. Tal fato, denota uma vantagem técnica no uso deste tipo de vidro para desenvolvimento de vitrocerâmicas, essa característica auto-nucleante promove menor consumo energético durante os tratamentos térmicos, já que de acordo com Marshall (1961), os vidros sódico-cálcicos possuem alta taxa de nucleação (durante a devitrificação) em temperaturas relativamente baixas.

4.2 Tratamentos térmicos *versus* análise visual das amostras obtidas

Nessa etapa, a partir aplicação de cada tratamento térmico e das composições granulométricas utilizadas, foi possível realizar o acompanhamento das modificações na aparência superficial das pastilhas em relação às rugosidades e transparência.

4.2.1 Tratamento térmico 1 (TT₁)

O primeiro tratamento térmico (TT₁), foi considerado um teste inicial para observação do aspecto superficial de cada pastilha de acordo com a composição granulométrica. As amostras permaneceram por 20 minutos a uma temperatura de sinterização de 800°C, conforme a Figura 21.

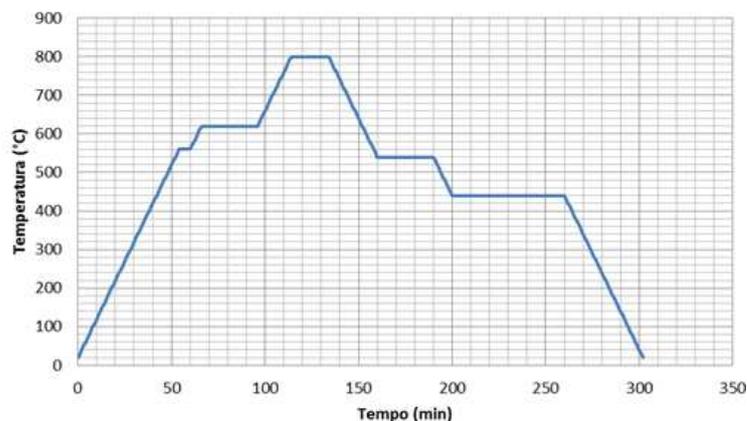


Figura 21 - Perfil térmico (800 °C - 20 minutos)

No tratamento térmico 1 (TT1), todas peças apresentaram aspecto translúcido e brilho superficial mais evidente na cor âmbar. De forma geral esse tratamento não possibilitou a perda dos contornos e superfície livre de rugosidades esperada para este material, o Quadro 1 apresenta as pastilhas resultantes deste tratamento.

Quadro 1 - Pastilhas obtidas com o primeiro tratamento térmico (TT1).

Cor	Nomenclatura							
	GV-5	GV-8	GV-30	GV5-8	GV5-30	GV8-5	GV8-30	GV30-8
Âmbar								
Verde								

Foi observada a retração do tamanho das pastilhas em relação ao tamanho do molde, como já era esperado deste processo térmico. Além disso, foi notada a ocorrência de chanframento nas bordas das pastilhas em que a granulometria menor foi inserida na parte superior, ou seja, as pastilhas GV5-30 e GV8-30. Este resultado mostra que o tratamento térmico foi insuficiente para sinterizar as maiores granulometrias (ASTM nº 5 e ASTM nº 8) e dessa forma, não ocorreu retração de

tamanho similar à porção superior de menor granulometria, ocasionando um desnível lateral, conforme a Figura 22.



Figura 22- Chanframento das peças com menor granulometria na porção superior.

4.2.2 Tratamento térmico 2 (TT₂)

Neste tratamento, a temperatura de sinterização foi de 820°C por 20 minutos, conforme mostra a Figura 23.

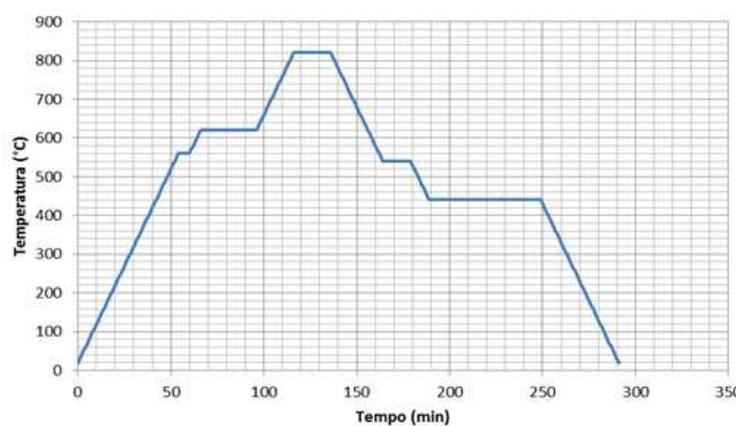


Figura 23 - Perfil térmico (820°C- 20min).

No TT₂, para a cor âmbar, as amostras GV-5, GV-8, GV8-5, GV30-8 apresentaram diminuição do brilho superficial típico de vidro e atenuação das rugosidades superficiais como mostra o Quadro 2.

Em se tratando das pastilhas na cor verde, citam-se as pastilhas GV-8, GV5-8, GV8-5, GV30-8 como representativas na perda dos contornos e diminuição da rugosidade superficial. Foi observado a formação de bolha na estrutura superficial

das amostras GV-30, que pode estar relacionado a entrada de ar e aquecimento desigual em áreas específicas do forno.

A pastilha GV 30-8 âmbar, apresentou próximo a sua borda, um local com maior transparência, essa transparência pode ser atribuída a alguma imperfeição do molde, que dificultou o espalhamento uniforme do vidro. Tal análise corrobora com os estudos realizados por Veloso (2016) em que foi estudado a relação entre quantidade de massa vítrea e volume no interior do molde, quantidades inferiores à capacidade volumétrica do molde podem resultar em falhas (presença de vazios), causando a fragilidade das peças.

Quadro 2 -Pastilhas obtidas com o segundo tratamento térmico (TT2).

Cor	Nomenclatura							
	GV-5	GV-8	GV-30	GV5-8	GV5-30	GV8-5	GV8-30	GV30-8
Âmbar								
Verde								

4.2.3 Tratamento térmico 3 (TT₃)

No terceiro tratamento térmico (TT₃), as amostras permaneceram por 15 minutos a uma temperatura de sinterização de 840°C, conforme a Figura 24.

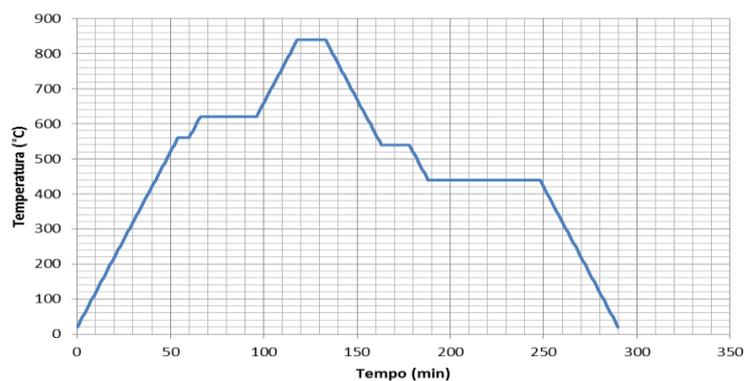
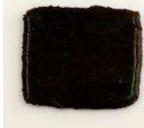
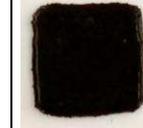
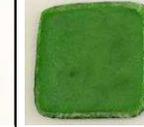
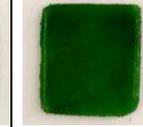


Figura 24 - Perfil térmico (840 °C - 15 min).

No TT3 foi observado maior aspecto liso das pastilhas (com exceção da GV-30), como também maior perda dos contornos em relação aos tratamentos anteriores. Este tratamento foi eficiente, pois reduziu consideravelmente a rugosidade superficial de determinadas amostras, com destaque para GV30-8 em ambas as cores, como mostra o Quadro 3.

Quadro 3 -Pastilhas obtidas com o terceiro tratamento térmico (TT3).

Cor	Nomenclatura							
	GV-5	GV-8	GV-30	GV5-8	GV5-30	GV8-5	GV8-30	GV30-8
Âmbar								
Verde								

4.2.4 Tratamento térmico 4 (TT₄)

Baseado nas pastilhas obtidas no terceiro tratamento térmico (TT3) foi observado o melhor resultado da peça GV30-8 (em ambas as cores), no que diz respeito, a superfície livre de rugosidades aparentes e perda dos contornos. A partir disto, foi realizado o quarto tratamento térmico, apenas na composição granulométrica GV30-8, com a mesma temperatura de sinterização do TT3 (840°C) e aumento do tempo para 30 minutos, como também alteração do tempo no patamar de resfriamento também para 30 minutos, como mostra a Figura 25.

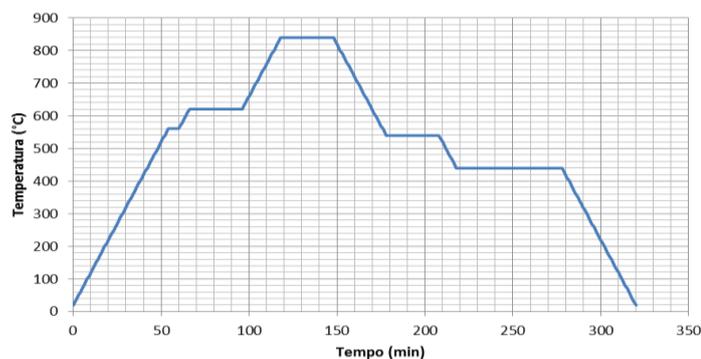


Figura 25 - Perfil térmico (840°C - 30 min).

No quarto tratamento térmico (TT4), foi evidente que o aumento do tempo de sinterização e de resfriamento promoveu a maior atenuação das rugosidades, como também do brilho e transparência típicos do vidro precursor.

Com base em Donald (2016), os materiais cristalinos apresentam intensos fenômenos de reflexão da luz nos vários planos cristalinos, e esta dispersão da luz provoca determinada perda de transparência e o material pode tornar-se translúcido ou opaco. Dessa forma esse ajuste de tempo foi adequado para o aspecto visual requerido da pastilha vitrocerâmica. A Figura 26 apresenta as pastilhas GV30-8 obtidas no quarto tratamento térmico.



Figura 26 - Pastilhas obtidas com o TT4 na cor âmbar e verde.

4.3 Amostras selecionadas para a etapa de caracterização

Os tratamentos térmicos foram fundamentais para a análise inicial do aspecto visual das pastilhas de acordo com a variação de granulometria, a temperatura e tempo de sinterização de cada ciclo utilizado.

De forma geral foi possível a obtenção de pastilhas com texturas variantes entre rugosa e lisa, e no que refere à passagem de feixe de luz foram obtidas pastilhas translúcidas e opacas.

A partir dos tratamentos aplicados, foram selecionadas as pastilhas GV30-8 de cada tratamento em ambas as cores para os ensaios de caracterização. O caráter de seleção das oito pastilhas foi baseado no aspecto visual referentes a homogeneidade superficial das peças.

Dessa forma, as pastilhas selecionadas apresentaram melhora da aparência superficial (referente a diminuição da rugosidade e do brilho) à medida que houve

aumento da temperatura de sinterização nos tratamentos térmicos aplicados. A Tabela 9 ilustra o aspecto visual das pastilhas e as principais considerações de cada pastilha selecionada.

Quadro 4 -Pastilhas selecionadas para os ensaios de caracterização.

Tratamento Térmico	Temperatura sinterização (°C) / Tempo (min)	Aspecto Visual	Pastilhas GV30-8
TT1	800°C/20 min	Brilho superficial e aspecto mais plano que a cor verde neste tratamento.	
TT1	800°C/20 min	Brilho superficial e aspecto rugoso.	
TT2	820°C/20 min	Brilho superficial e aspecto rugoso.	
TT2	820°C/20 min	Pontos de brilho e diminuição da rugosidade superficial.	
TT3	840°C/15min	Superfície plana e consideravelmente opaca.	
TT3	840°C/15min	Superfície plana, com mínimos pontos de brilho.	
TT4	840°C/30 min	Superfície lisa, com redução do brilho	
TT4	840°C/30min	Superfície lisa, sem translucidez aparente e maior opacidade identificada.	

4.4 Difração de raios-x (DRX)

Esta análise verificou a formação de fases cristalinas em relação as cores dos vidros precursores e a cada tratamento térmico. A Figura 27 apresenta os difratogramas do vidro precursor e das amostras na cor verde resultantes dos tratamentos térmicos.

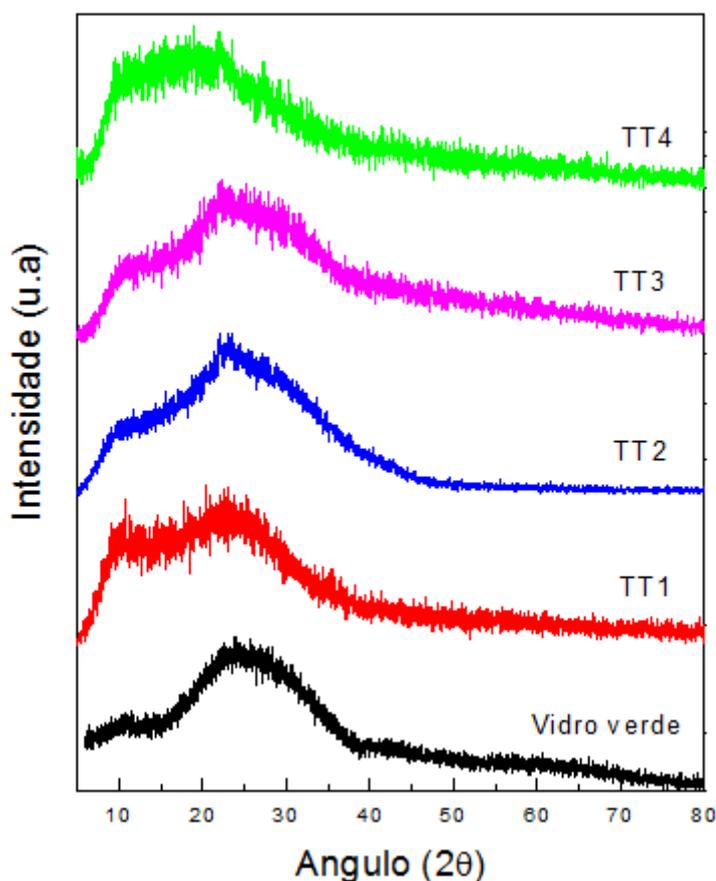


Figura 27 - Difratograma do vidro na cor verde antes e após os tratamentos térmicos.

O vidro precursor verde apresentou difratograma típico de um material amorfo, em que foi possível observar que um pico alargado entre 15° e 37° é o único a se formar. Dessa forma, nenhum pico atribuído a qualquer composto cristalizado pode ser identificado, exceto um amplo halo de difração, que é atribuído à fase vítrea. Esta posição do halo de difração está relacionada ao teor de sílica no vidro, de acordo com estudos relatados por Gregory (1988).

Os tratamentos térmicos aplicados nas amostras de cor verde, não foram suficientes para a formação de fases cristalinas definidas, em que foi identificado apenas uma pequena redução do halo característico do vidro amorfo.

No que se refere a cor âmbar, o vidro precursor apresentou difratograma com um único pico alargado entre 15° e 37° , típico deste material amorfo. Assim como o difratograma do primeiro tratamento térmico (TT1), que também apresentou único pico alargado similar a estrutura amorfa típica do vidro, como mostra o difratograma da Figura 28.

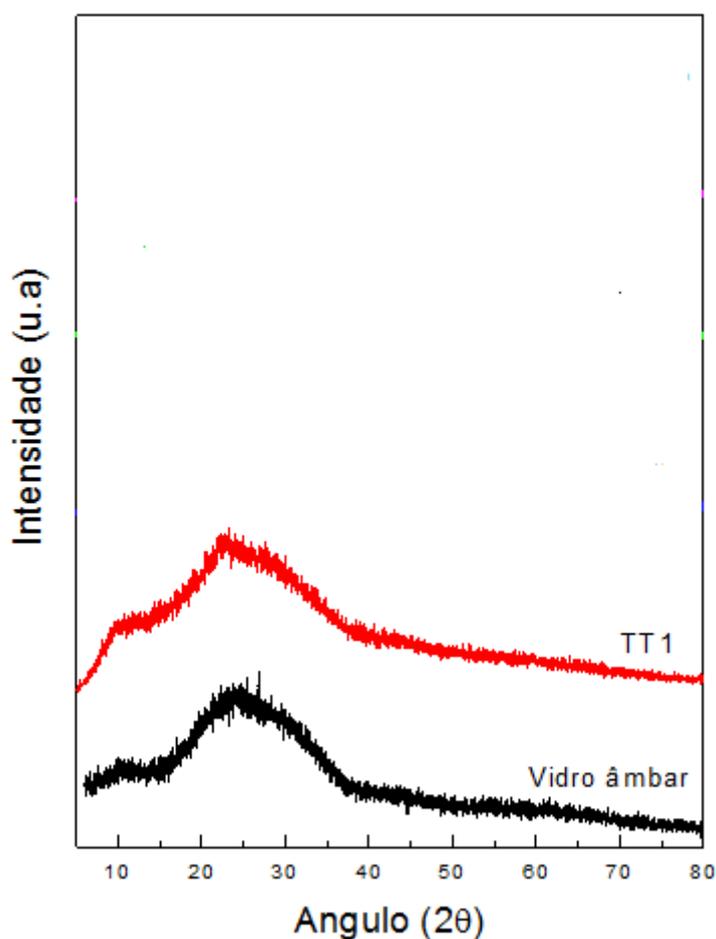


Figura 28 - Difratograma do vidro precursor âmbar e da amostra obtida no TT1.

No segundo (TT2) e no terceiro tratamento térmico (TT3), foi observado os primeiros sinais de reorganização estrutural com a supressão da fase amorfa, em que foi identificado a fase cristobalita tetragonal (PDF 00-039-1425) e silicato de sódio e cálcio (PDF 00-023-0671).

Segundo Lazzerini (2014) a sílica existe sob a forma cristalina e amorfa e existem três formas principais de sílica cristalina: quartzo, cristobalita e tridimita. Por fim, no quarto tratamento (TT4) foi identificado o maior número de picos referentes a ao silicato de sódio e cálcio (PDF 00-023-0671), e presença de estrutura cristalina cristobalita (PDF 00-039-1425), a Figura 29 apresenta os difratogramas referentes ao TT2, TT3 e TT4 em comparativo com o padrão amorfo do vidro na cor âmbar.

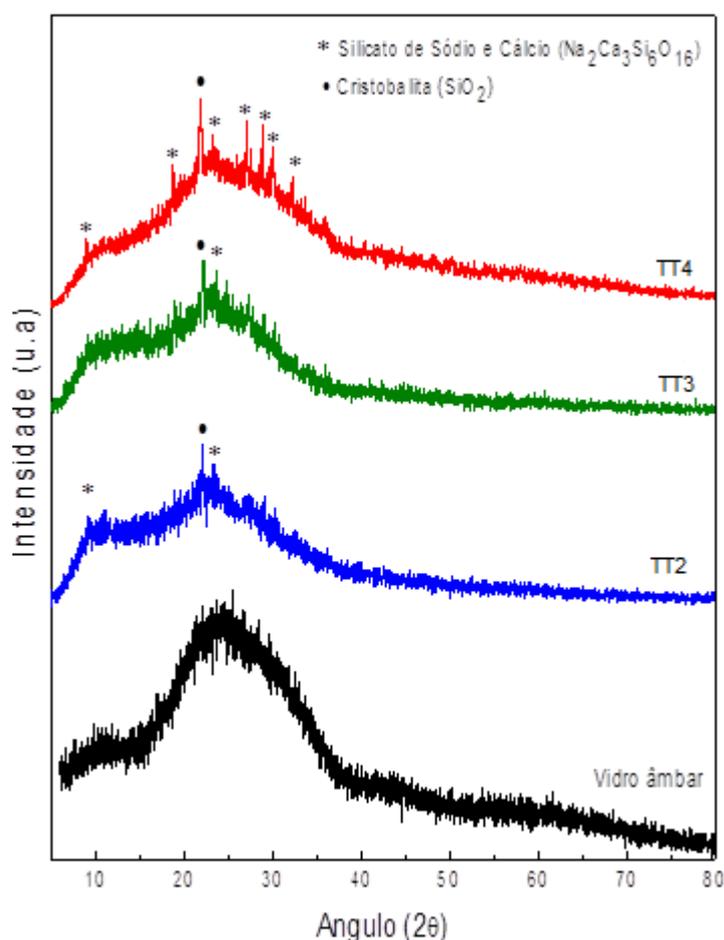


Figura 29 -Difratogramas das amostras de cor âmbar referentes ao TT2, TT3 e TT4.

A presença de fase cristalina do óxido de silício está relacionada com o tipo de vidro que foi utilizado. Conforme Bernardo (2007), os vidros sódico-cálcicos podem ser obtidos pelo método de fusão com temperatura transição vítrea de 470°C e possuem alta taxa de nucleação em temperaturas relativamente baixas, o que torna sua cristalização controlada difícil de ser reproduzida. Devido a esta alta taxa de nucleação, no processo de fabricação do vidro ocorre a formação de um grande número de cristais atérmicos, que são formados quando o vidro é resfriado e passa

pela temperatura em que ocorre a nucleação, o que torna estes cristais inerentes ao processo de fabricação do vidro (KWON, 2004).

Na análise comparativa entre os tipos de tratamentos na cor âmbar, o maior tempo de sinterização e de resfriamento do TT4, em relação ao TT3, contribuiu para aumento da fração cristalizada e foi o mais eficaz para promover a devitrificação, de acordo com os difratogramas apresentados.

Estes resultados confirmam estudos de Bansal (1986), acerca da influência do tempo de tratamento térmico (em determinada temperatura) na transformação gradual da fase amorfa para policristalina, em que os picos de difração além de terem suas intensidades aumentadas, crescem em número devido ao aumento da fração de volume da fase cristalina.

4.5 Microdureza Vickers

Os resultados das médias da microdureza de Vickers em função dos tratamentos térmicos aplicados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Médias de dureza Vickers das amostras (Gpa).

Microdureza Vickers (Gpa)					
Cor	TT1	TT2	TT3	TT4	Vidro
Âmbar	5,91±0,02	6,20±0,01	6,58±0,01	7,96±0,03	5,42±0,01
Verde	7,28±0,01	6,16±0,03	7,20±0,01	6,95±0,01	5,42±0,01

Os valores de microdureza Vickers obtido para o vidro precursor foi de 5,4 Gpa. Estudos desenvolvidos por Shelby (2005) afirmam que vidros sódico-cálcicos, submetidos à microdureza Vickers, com carga de 100 kgf, costumam apresentar valor próximo do que foi obtido. Da mesma forma que as demais propriedades aqui consideradas, esta, também possui uma relação íntima com a composição química

dos vidros, pois, uma maior presença de alcalinos e alcalinos terrosos tende a reduzir este valor (HARPER, 2001).

Observou-se que, todas as amostras apresentaram aumento de microdureza após serem submetidas a tratamentos térmicos comparados aos valores do vidro precursor. O aumento da dureza superficial avaliada, está relacionada com a combinação de temperatura e tempo de cada tratamento térmico, que possibilitaram a sinterização e recozimento do material aliviando possíveis tensões superficiais.

Por conseguinte, a aplicação dos tratamentos térmicos contribuiu para a melhora do desempenho frente aos esforços mecânicos de penetração, visto que, a dureza é a resistência do material a penetração, à deformação plástica permanente e ao desgaste (CALLISTER, 2002). Assim, o maior valor de dureza mecânica foi obtido por meio do quarto tratamento térmico (TT4) para amostra na cor âmbar, e foi de 7,9 Gpa, ou seja, foi atingido um aumento de aproximadamente de 46% em relação ao vidro sem tratamento térmico.

Ainda que se trate de vidros reciclados e que o processamento tenha sido sem incorporação de nucleantes, os valores de dureza mecânica obtidos foram similares aos trabalhos de Serbena (2011) em que houve adição de agentes nucleantes de óxido de zircônio (ZrO_2) e óxido de titânio (TiO_2) em um vidro precursor do tipo LAS (Lítio-Alumino-Silicato), que é um dos sistemas mais significantes por permitir obtenção de vitrocerâmicas com alta resistência mecânica (blindagens balísticas). Isto posto, os tratamentos térmicos foram relevantes para o aumento da dureza mecânica das amostras e esta melhora na propriedade mecânica pode favorecer o uso deste material em situações de maior solicitação mecânica que o vidro não atende.

4.6 Resistência ao Impacto

Foi verificada a energia necessária para romper cada corpo de prova, como resultante do ensaio obteve-se os valores de resistência ao impacto, na Tabela 7. Foi observado oscilação nos valores de resistência ao impacto das amostras, o que dificultou a correlação destas propriedades com os tipos de tratamentos aplicados. Assim como em estudos realizados por Veloso (2016), os valores de energia foram

difíceis de referenciar, pois, os materiais vítreos possuem tensões internas que o fragilizam.

Tabela 7 - Médias de resistência ao impacto (J/m).

Resistência ao Impacto (J/m)				
Cor	TT1	TT2	TT3	TT4
Âmbar	22,41	52,11	34,16	28,11
Verde	27,38	43,64	24,95	44,76

Todavia, após passarem por tratamentos térmicos e tornarem-se materiais vitrocerâmicos, as amostras tendem a possuir maior resistência mecânica. Tal inferência está de acordo com Zanotto (2010), ao afirmar que as vitrocerâmicas apresentam maior resistência ao impacto quando comparadas ao vidro. Isso se deve ao processo de fabricação que está relacionado com a cristalização controlada em que o material é submetido, que permite a formação de fases cristalinas na estrutura e isto possibilita as propriedades vantajosas que este material apresenta em relação ao vidro.

4.7 Microscopia óptica (MO)

Esta análise permitiu a observação do início do processo de cristalização no TT1. A partir do aumento da temperatura de sinterização nos tratamentos seguintes, as peças apresentaram maior dificuldade à passagem da luz, pois as amostras vitrocerâmicas começaram a apresentar aspectos variantes entre translucidez e opacidade em comparação visual com o vidro precursor.

Apesar disto, a verificação da eficiência do primeiro tratamento em promover a devitrificação orientou o planejamento dos ciclos posteriores. No campo da óptica, transparência é a propriedade física de permitir que a luz passe através do material sem ser dispersado, enquanto translucidez permite a passagem da luz de forma difusa, não permitindo visão completa e por fim, um material é opaco quando não permite a passagem da luz em proporções apreciáveis (RESNICK, 1988).

Tal fato está relacionado com a interação da luz e o tipo de estrutura que o material apresenta, que de acordo com Grahal (2003) nos materiais de estrutura amorfa, a luz incidente atravessa os seus átomos e moléculas constituintes sem qualquer dificuldade, pois não encontra planos cristalinos para ser refletida. Por esta razão, os materiais amorfos são completamente transparentes, já os vitrocerâmicos podem apresentar translucidez ou opacidade. A Figura 30 apresenta a micrografia de luz transmitida e o início da devitrificação da microestrutura das amostras obtidas após o primeiro tratamento térmico.

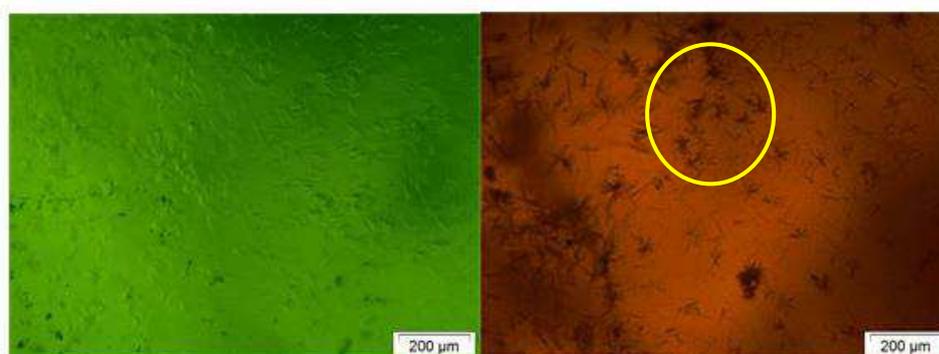


Figura 30 - Micrografias do primeiro tratamento térmico das cores verde e âmbar.

4.8 Análise de moldes utilizados e acabamento das pastilhas

O molde de concreto celular autoclavado possibilitou a obtenção do formato desejado, apesar de apresentar maior demora para gerar os formatos de pastilhas. O uso de caulim como desmoldante foi fundamental no processo de retirada das pastilhas após a aplicação dos tratamentos térmicos. Este tipo de molde suportou mais de quatro queimas (Figura 31), demonstrando bom estado de uso mesmo após as primeiras queimas.

Em contrapartida, o molde de gesso apresentou maior facilidade de construção em relação ao molde de concreto celular, por não haver a necessidade de escavação, pois, a moldagem foi realizada com o gesso ainda no estado líquido. Contudo, suportou apenas uma queima, o que impossibilitou reutilização.



Figura 31 - Aspecto do molde após quatro queimas no forno.

Foram realizados dois testes para observação do comportamento das pastilhas em relação a aparência. Inicialmente, as pastilhas foram cortadas em tamanhos de 6cm x 2cm (Figura 32), por meio de equipamento de corte em água e foi possível obter um bom resultado, uma vez que, a peça não esfracalhou e nem houve a formação de fissuras nas laterais. Após o corte, foi testado o lixamento das laterais que ficaram irregulares e cortantes.



Figura 32 - Pastilhas em tamanhos 6cm x 2cm.

Diante disso, os testes embora elementares, proporcionaram pastilhas de melhor acabamento lateral, o que indica a viabilidade de aplicação de outros métodos de acabamento da peça, de acordo com a possibilidade de novas aplicações das peças vitrocerâmicas.

5.CONCLUSÃO

Os tratamentos térmicos foram eficientes para obtenção de pastilhas vitrocerâmicas, a partir do segundo tratamento térmico na cor âmbar. Além disso, os tratamentos térmicos forneceram pastilhas com características visuais diversificadas e possibilitaram perda dos contornos e homogeneização superficial à medida que a temperatura de sinterização foi aumentada.

Em relação às caracterizações realizadas, a espectroscopia de energia Dispersiva de raios-x (EDX) confirmou que são, predominantemente, vidros de sílica-soda-cal. Os difratogramas indicaram que as amostras na cor âmbar apresentaram caráter parcialmente cristalizado típico de material vitrocerâmico. Os tratamentos térmicos aplicados nas amostras de cor verde, não foram suficientes para o surgimento de fases cristalinas nestas peças.

O ensaio de microdureza de Vickers comprovou a eficácia dos tratamentos térmicos ao indicar que todas as amostras apresentaram maiores valores de microdureza após serem submetidas aos tratamentos comparados aos valores do vidro precursor âmbar e verde. Os resultados de impacto indicaram grande oscilação dos valores em relação aos tipos de tratamentos térmicos. A microscopia óptica foi relevante ao apontar que a cristalização iniciou a partir do primeiro tratamento térmico (TT1), norteando assim o planejamento dos tratamentos térmicos subsequentes aplicados.

O quarto tratamento térmico (TT4), na cor âmbar, apresentou o melhor resultado em relação às caracterizações realizadas, pois foi neste tratamento em que se obteve pastilha de maior valor de microdureza e maior número de picos cristalinos em relação ao padrão de DRX de vitrocerâmica. Ao passo que também forneceu pastilha com superfície livre de rugosidades, garantindo o aspecto estético.

O molde de concreto celular utilizado apresentou eficácia e viabilidade para produção em pequena escala, ao contrário do molde de gesso que foi possível apenas o uso em uma queima. No que se refere a alternativas de acabamento final das pastilhas, o corte e lixamento das laterais foi alternativo para obtenção de novos formatos de pastilhas vitrocerâmicas.

A utilização de resíduos vítreos de composição sódica-cálcica para produção de vitrocerâmica foi uma alternativa eficiente para reciclagem deste material, como

também foi vantajoso do ponto de vista tecnológico por se tratar de um vidro com presença de óxidos que favorecem a devitrificação no processo térmico aplicado.

A reciclagem de vidros oriundos de embalagens, atendeu a necessidade de desenvolver novos materiais a partir de materiais reciclados, como a produção de vitrocerâmicos. Esta pesquisa forneceu mais uma alternativa para reinserção de resíduos vítreos na cadeia produtiva, consolidando o fato de que não é mais aceitável que este material seja descartado nos aterros do país.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar os tratamentos térmicos em vidros transparentes para estudo dos efeitos na aparência superficial, formação de fases cristalinas e propriedades mecânicas.
- Estudar a viabilidade de aplicação dos tratamentos térmicos em outros produtos.
- Aprimorar a metodologia e o uso de forno adequado para controle do tempo de nucleação e crescimento dos cristais durante o tratamento térmico, para obtenção de maior controle do processo de cristalização e das alterações das propriedades físico-mecânicas.
- Estudar formas de desenvolver o melhor acabamento das pastilhas, polimento e corte, garantindo a qualidade visual voltada para a comercialização do produto.

REFERÊNCIAS

ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica. Matérias Primas Naturais. 2019. <Disponível em: <http://abceram.org.br/materias-primasnaturais/>>

ABIVIDRO. Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automotivas de Vidro. Boletim Informativo 2019. <Disponível em: <http://www.abividro.org.br/>>

ALIZADEH, P.; MARGHUSSIAN, V. K. Effect of nucleating agents on the crystallization behaviour and microstructure of SiO₂-CaO-MgO (Na₂O) glass-ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 6, p. 775-782, 2000.

ALLIX M., CORMIER L. Crystallization and Glass-Ceramics. In: Musgraves J.D., Hu J., C alvez L. **Springer Handbook of Glass**. Springer Handbooks, 2019.

ANDREOLA, F. et al. Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses. **Waste Management**, v. 25, n. 2, p. 183-189, 2005.

AKERMAN, Mauro. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. Publicação técnica. Centro técnico de elaboração do vidro. Saint-Gobain, Vidros-Brasil , p. 14-65, 2000.

BANSAL, N. P. R.H Doremus, **Handbook of Glass Properties**, Academic Press, New York, 1986.

BARBI, Silvia; MISELLI, Paola; SILIGARDI, Cristina. Failure analysis of glazed LAS glass-ceramic containing cerium oxide. *Ceramics International*, v. 43, n. 1, p. 1472-1478, 2017.

BERNARDO, E. Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams. **Ceramics International**, v. 33, n. 6, 963-968, 2007

BERTAN, F. M. **Extrusão de material vitrocerâmico do sistema LZSA reforçado com partículas de ZrSiO₄**. 2006. 104f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Florianópolis-Santa Catarina.

BEVERIDGE, P.; DOMÉNECH, I.; PASCUAL, E.; COSTA, M. **O vidro: técnicas de trabalho de forno**. Estampa, 2004.

BUCHNER, S.; SOARES, V. O.; SOARES, P.; LEPIENSKI, C. M.; ZANOTTO, E. D. Comparison of the mechanical and tribological properties of a sintered low expansion $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramic and a commercial cooktop plate. **Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology** Part A, v. 54, n. 6, p. 211-217, 2013.

CALLISTER, W. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Grupo Gen-LTC, 2000.

CAMPOS, E. A method for the digital image analysis of ceramic grains based on shape factor segmentation. **Materials Science Forum**, Suíça, v. 416-18, p.725-730, 2003.

DEUBENER, J. Definition of glass-ceramic use. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, p. 3-10, 2018.

DISLICH, H. New routes to multicomponent oxide glasses. **Angewandte Chemie International**, v. 10, n. 6, p. 363-370, 1971.

FARADAY, M. The Bakerian Lecture - On the manufacture of glass for optical purposes. **Journal the royal society**. v.120, p.4-58,1830.

FERREIRA, E. B. Nano vitrocerâmica de escória de aciaria. **Química Nova**, v. 25, n.5, 731-735, 2002.

FERREIRA, E.B.;LOPEZ.R; ZANOTTO, E.D; MARQUES, G.E. Analytical Model for Heterogeneous Crystallization Kinetics of Spherical Glass Particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 11, p. 2616-2618, 2009.

GALLO, L. S. A.; MOSCA, T. D. M.; TEIDER, B. H.; POLYAKOVA, I.; RODRIGUES, A. C. M.; ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M. Effects of lithium oxide on the crystallization kinetics of $\text{Na}_2\text{O}_2\text{CaO}_3\text{SiO}_2$ glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 408, p. 102-114, 2015.

GERHARDT, L.C; BOCCACCINI, A.R. Bioactive glass and glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering. **Materials**, v. 3, n. 7, p. 3867-3910, 2010.

GREGORY, M.; DIANE, M. X-ray powder diffraction study of NBS fly ash standard reference materials. **Powder Diffraction**, v. 3, n. 3, p. 156-161, 1988.

HARPER, C. **Handbook Of Ceramics Glasses, and Diamonds**, 1st ed., McGraw-Hill, 2001.

HASHMI, Muhammad Usman et al. Dissolution behaviour of bioactive glass ceramics with different CaO/MgO ratios. **Ceramics-Silikaty**, v. 54, n. 1, p. 8-13, 2010.

HOLAND, W.; BEALL, G. "Glass Ceramic Technology". Published by **The American Ceramic Society**, Ohio (USA), 2002.

JEAN, J.; GUPTA, T. Devitrification inhibitors in borosilicate glass and binary borosilicate glass composite. **Journal of Materials Research**, v. 10, p. 1312-1320, 1995.

KALOGERAS, I, M.; HAGG, L.; HALEY, E. The nature of the glassy state: structure and glass transitions. **Journal of Materials Education**, v. 34, n. 3, p. 69, 2012.

KNISS, C. Estudo do efeito da quantidade de óxido de ferro em cinzas pesadas de carvão mineral na obtenção de vitrocerâmicos. **Química Nova**, V. 25, n. 6, 926-930, 2002.

KWON, H. B. Recycling waste oyster shells for eutrophication control. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 41, 75-82, 2004.

LAZERINNI, F. T.; BONOTTO, D. M. O silício em águas subterrâneas do Brasil. **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas**, v. 7, n. 4, p. 159-168, 2014.

LEY, K., KRUMPELT, M., KUMAR, R., MEISER. Glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: Part I. Physical properties. **Journal of Materials Research**, v. 11, 1489-1493, 1996.

LOPEZ, D. A; DE AZEVEDO, C.A.P; BARBOSA, E. Avaliação das propriedades químicas e mecânicas dos concretos produzidos com vidro cominuído como agregado fino. **Cerâmica**, v. 51, n. 320, p. 318-324, 2005.

LORENZI, E. S. Vidros Bactericidas no Tratamento Microbiológico de Água. 2019. <Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/86663> >

MAIA, S. **Composição dos vidros e tipos principais. O Vidro e sua Fabricação.** Editora Interciência, 2003.

MAIA, B. G. O. Caracterização de Vidros Sódico-cálcicos Produzidos a Partir de Resíduos Sólidos. **Cerâmica Industrial**, v. 22, n. 2, p. 32-39, 2017.

MANFREDINI, T., PELLACANI AND, J. G. C.; RINCON, M., **Glass-Ceramic Materials. Fundamentals and Applications.** Mucchi, 1997.

Manual do Vidro; Saint-Gobain Glass; Edição 2008.

MARI, E. A. **Los vidrios: propiedades, tecnologías de fabricación y aplicaciones.** Américalee, 1982.

MARSHALL, R. R. Devitrification of natural glass. **Geological Society of America Bulletin**, v. 72, n. 10, p. 1493-1520, 1961.

MATTEUCCI, F.; DONDI, M.; GUARINI, G. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 28, n. 8, p. 873-880, 2002.

NAVARRO, R. F. **Materiais e ambiente.** Editora universitária/UFPB, 2001.

NEVES, Etney; SPILLER, Andre. Intelligent Glass Ceramic Materials. *Revista Citino*, v. 1, n. 1, p. 42-46, 2011.

NOVAES, A.P.; HOTZA, D. **Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos.** Editora da UFSC, 2011.

OLIVEIRA, A. P. N. Properties of Glasses Belonging to the $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ System. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 39, n. 4, 100-103, 1998.

PEITL, O; ZANOTTO, E. D.; HENCH, L. L. Highly bioactive $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 292, n. 1-3, p. 115-126, 2001.

PILKINGTON BRASIL LTDA. A História do Vidro Plano no Brasil. 2018.<Disponível <http://www.pilkington.com/the+americas/brazil/portuguese/about+pilkington/history+of+float+in+brazil/default.htm>>

RESNICK, R; WALKER, J; HALLIDAY, D. **Fundamentals of physics**. Hoboken: John Wiley, 1988.

RINCÓN, J. M; ROMERO, M. Glass-ceramics as building materials. **Materiales de Construcción**, v. 46, n. 242-243, p. 91-106, junho, 1996.

RUBIN, M. Optical properties of soda lime silica glasses. **Solar energy materials**, v. 12, n. 4, p. 275-288, 2010.

SANTOS, W.J. Caracterização de vidros planos transparentes comerciais. **Scientia Plena**, v.5, n. 2, 2009.

SANTOS, R. Vidros Cerâmicos Nanocristalinos Transparentes. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 1-2, p. 11-26, 2009.

SCHOLZE, H. **Glass: nature, structure, and properties**. Springer Science & Business Media, 2012.

SERBENA, F. C. Internal residual stresses in sintered and commercial low expansion $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics. **The American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 1206-1214, 2011.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**, Royal Society of Chemistry, 2005.

SHINTANI, H.; TANAKA, H. Frustration on the way to crystallization in glass. **Nature Physics**, v. 2, n. 3, p. 200-206, 2006.

SIQUEIRA, R.L; ZANOTTO, E.D. Biosilicato®: histórico de uma vitrocerâmica brasileira de elevada bioatividade. **Química nova**, v. 34, n. 7, p. 1231-1241, 2011.

STRNAD, Z., Glass-Ceramic Materials. Elsevier (Amsterdam), v.8, p.32-78, 1986

SUN, Yu-li et al. Mechanism of brittle-ductile transition of a glass-ceramic rigid substrate. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 18, n. 2, p. 229, 2011.

VASCONCELOS, Y. **Muito além do vidro**. Pesquisa FAPESP, 2006.

VELOSO, I.T.M.; **Desenvolvimento de pastilhas vítreas para revestimento a partir da reciclagem de vidro sódico-cálcicos**. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais). 2016. 83f. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina grande, PB.

ZACHARIASEN, W., J. The atomic arrangement in glass. **American chemical Society**. (Chicago), v.54, p. 3841-3851,1932.

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

ZANOTTO, E.; BASSO, R. Cristalização superficial em vidros-mecanismos. **Cerâmica**, v. 32, p. 117-120, 1986.

ZANOTTO, E. D. A bright future for glass-ceramics, **American Ceramic Society Bull**, v. 89, n. 8, p. 19–27, 2010.

ZANOTTO, E. D.; GALHARDI, A. Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 104, n. 1, p. 73-80, 1988.

APÊNDICE - Tabelas e valores do ensaio de impacto

TT1 Âmbar	Espessura (mm)	Espessura (m)	Energia1 (ar)	Energia2 (amostra)	RI = (E2- E1/L)
1	4,8	0,0048	0,021	0,145	25,83
2	5,1	0,0051	0,021	0,123	20,0
3	5,2	0,0052	0,021	0,160	26,73
4	5,5	0,0055	0,021	0,115	17,09

*L = espessura em m; E= energia em J; RI = Resistência ao impacto em J/m.

TT1 Verde	Espessura (mm)	Espessura (m)	Energia1 (ar)	Energia2 (amostra)	RI = (E2- E1/L)
1	5,0	0,0050	0,021	0,140	23,8
2	4,8	0,0048	0,021	0,102	16,87
3	5,0	0,0050	0,021	0,176	31,0
4	5,1	0,0051	0,021	0,214	37,84

*L = espessura em m; E= energia em J; RI = Resistência ao impacto em J/m.

TT2 Âmbar	Espessura (mm)	Espessura (m)	Energia1 (ar)	Energia2 (amostra)	RI = (E2- E1/L)
1	5,4	0,0054	0,021	0,333	57,78
2	5,2	0,0052	0,021	0,346	62,5
3	5,4	0,0054	0,021	0,251	42,59
4	5,2	0,0052	0,021	0,258	45,58

*L = espessura em m; E= energia em J; RI = Resistência ao impacto em J/m.

TT2 Verde	Espessura (mm)	Espessura (m)	Energia1 (ar)	Energia2 (amostra)	RI = (E2- E1/L)
1	5,4	0,0054	0,021	0,281	48,15
2	5,3	0,0053	0,021	0,273	47,55
3	5,6	0,0056	0,021	0,251	41,07
4	5,4	0,0054	0,021	0,225	37,78

*L = espessura em m; E= energia em J; RI = Resistência ao impacto em J/m.

TT3 Âmbar	Espessura (mm)	Espessura (m)	Energia1 (ar)	Energia2 (amostra)	RI = (E2- E1/L)
1	5,8	0,0058	0,021	0,236	37,07
2	5,3	0,0053	0,021	0,174	28,87
3	5,7	0,0057	0,021	0,164	25,09
4	5,7	0,0057	0,021	0,281	45,61

*L = espessura em m; E= energia em J; RI = Resistência ao impacto em J/m.

TT3 Verde	Espessura (mm)	Espessura (m)	Energia1 (ar)	Energia2 (amostra)	RI = (E2- E1/L)
1	6,3	0,0063	0,021	0,140	18,89
2	5,6	0,0056	0,021	0,181	28,57
3	6,0	0,0060	0,021	0,200	29,83
4	5,6	0,0056	0,021	0,147	22,5

*L = espessura em m; E= energia em J; RI = Resistência ao impacto em J/m.

TT4 Âmbar	Espessura (mm)	Espessura (m)	Energia1 (ar)	Energia2 (amostra)	RI = (E2- E1/L)
1	5,6	0,0056	0,021	0,218	35,18
2	5,9	0,0059	0,021	0,220	33,73
3	5,3	0,0053	0,021	0,151	24,53
4	5,0	0,0050	0,021	0,116	19,0

*L = espessura em m; E= energia em J; RI = Resistência ao impacto em J/m.

TT4 Verde	Espessura (mm)	Espessura (m)	Energia1 (ar)	Energia2 (amostra)	RI = (E2- E1/L)
1	5,5	0,0055	0,021	0,298	50,36
2	5,5	0,0055	0,021	0,214	35,09
3	5,7	0,0057	0,021	0,333	54,74
4	5,2	0,0052	0,021	0,223	38,85

*L = espessura em m; E= energia em J; RI = Resistência ao impacto em J/m.

