

O efeito do tratamento térmico sobre a microdureza e cristalinidade de uma vitrocerâmica obtida da reciclagem de resíduos vítreos

Suzane Thaís dos Reis Barbosa ^[1], Crislene Rodrigues da Silva Morais ^[2], Milena Heloísa Araújo Silva ^[3], Isis Tatiane Macêdo Veloso ^[4]

[1] suzane.thais@gmail.com. [2] crislenemorais@yahoo.com.br. [3] milenaheloisa01@gmail.com. Universidade Federal de Campina Grande/CCT/Departamento de engenharia de materiais. [4] isistmacedo@gmail.com. Universidade Federal de Campina Grande/CCT/Departamento de Design.

RESUMO

O crescimento do consumo de produtos industrializados tem implicado em um considerável aumento na geração de resíduos sólidos urbanos, dentre estes, destacam-se os resíduos de vidro. A grande vantagem tecnológica do vidro diz respeito ao seu alto potencial de reciclagem, além da possibilidade de ser moldado na forma desejada, o que contribui para diversas aplicações. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo analisar a eficiência dos tratamentos térmicos aplicados em amostras vítreas de composição sódica-cálcica de cor verde, provenientes da reciclagem de garrafas de envase, e comparar com a dureza do vidro base. Inicialmente as garrafas foram beneficiadas, trituradas e peneiradas. Em seguida, os resíduos vítreos foram acomodados em molde de concreto celular autoclavado (CCA) e submetidos a tratamentos térmicos, que resultaram na sinterização e no recozimento das pastilhas. Foram testados quatro tratamentos térmicos distintos, com temperaturas de sinterização de 800°C (20 min.), 820°C (20 min.), 840°C (15 min.) e 840°C (30 min.). As amostras obtidas foram analisadas por meio do ensaio de difração de raios-X (DRX) e microdureza Vickers. Os resultados indicaram que o quarto tratamento térmico (840°C - 30min.) conferiu a maior dureza em relação ao vidro base e maior grau de cristalinidade.

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

ABSTRACT

The growth in the consumption of industrialized products has implied a considerable increase in the generation of urban solid waste, among which stand out the glass waste. The great technological advantage of glass is its high recycling potential, as well as the possibility of being molded into the desired shape, which contributes to various applications. In this sense, this work aims to analyze the efficiency of the heat treatments applied to green-soda-glass vitreous samples from the recycling of filling bottles, and compare with the hardness of the base glass. Initially the bottles were benefited and manually crushed for later sieving. Then, the vitreous residues were accommodated in an autoclaved cellular concrete (CCA) mold and subjected to heat treatments, which resulted in the melting and annealing of the pieces. Four distinct heat treatments were tested, with melting temperatures of 800°C (20 min), 820°C (20 min), 840°C (15 min) and 840°C (30 min). The obtained samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and Vickers microhardness test. The results indicated that the fourth heat treatment (840°C - 30min.) Gave higher hardness than the base glass and higher degree of crystallinity.

Keywords: Glass. Recycle. Hardness. Glass-ceramic. Heat treatment.

1 Introdução

O acelerado crescimento populacional aliado ao consumo indiscriminado de produtos industrializados propiciam um grande descarte de resíduos atualmente. Nessa perspectiva, a necessidade de alternativas de processamento de baixo impacto ambiental para a reciclagem destes resíduos não se torna exaurido, visto que o padrão de consumo das populações é progressivo ao longo dos anos.

Uma das soluções para diminuição do acúmulo dos resíduos vítreos é a reciclagem, que consiste na introdução de um material (resíduo) no seu ciclo produtivo, sem que seja submetido a processamento físico ou químico para transformação da matéria prima na fabricação de um mesmo produto, com as mesmas características. Quando isso não é possível, tem-se, então, o reaproveitamento do resíduo e não a reciclagem. Dentro dessa perspectiva, o único material considerado reciclável é o vidro, pois não há perda de massa ou de suas propriedades quando reciclado (BELCHIOR, SILVA e MORAIS, 2014).

Dentre os materiais passíveis de serem inseridos em um novo ciclo de produção, tem-se o vidro proveniente de embalagens, que se trata de um material totalmente reciclável. De acordo com Mari (1982), 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.

Em se tratando dos vidros, 90% da produção mundial corresponde aos vidros típicos de embalagens de bebidas e alimentos, do tipo sódico-cálcico em que o componente básico é a sílica (GIACOMINI, 2007). Diante do exposto, a reciclagem do vidro voltada para os mais variados seguimentos, como indústria de embalagens e construção civil, ganhou forças nos últimos anos com grandes investimentos feitos para promover e estimular o retorno da embalagem de vidro como matéria-prima.

Tal fato está relacionado ao alto potencial reciclável desse material, pois, ao inserir o caco na etapa de fusão de vidro, diminui-se a retirada de matéria-prima da natureza, tornando-se uma alternativa de baixo impacto ambiental para diminuição dos grandes volumes nos aterros sanitários, visto que mesmo com grande variação nos estudos sobre o tempo de decomposição, o tempo mínimo de desgaste total é de 4 mil anos – muito mais tempo que itens fabricados com alumínio ou plástico (ANDREOLA *et al.*, 2005). Além disso, com a implementação de redes de coleta,

também são criados novos postos de trabalho, sendo esse um benefício social.

Dentre as possibilidades de reciclagem do vidro, tem-se a sua utilização para obtenção de vitrocerâmica. Baseado em Deubener (2018), são materiais inorgânicos e não metálicos, preparados 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.

As vitrocerâmicas possuem aplicações em diversas áreas. E isso está relacionado a uma grande faixa de combinações de suas propriedades, de acordo com as propriedades da fase cristalina e da fase vítrea residual constituinte do material. Como exemplo, tem-se a alta resistência mecânica quando comparada ao vidro base, uniformidade de microestrutura, baixa retração e alto grau de dureza (PEITL, ZANOTTO e HENCH, 2001). Por essas razões, as vitrocerâmicas são empregadas na área de biomateriais (regeneração óssea), utensílios para cozinha (placas de aquecimento de fogões elétricos), bem como na construção civil, como revestimentos.

Vale ressaltar que os setores vidreiro e cerâmico brasileiros competem em nível mundial, de acordo com Rosa, Cosenza e Barroso (2018), são 500 indústrias de processamento de vidros automotivos, temperados, laminados, espelhados e insulados. Entretanto, o país não tem registro de produção significativa de nenhum produto vitrocerâmico.

Além da infraestrutura e capacidade tecnológica semelhante, as matérias-primas necessárias para a produção da maioria das vitrocerâmicas também são similares às utilizadas pela indústria de cerâmica tradicional e de vidro.

Considerando a potencialidade desse material e a busca por fomento de pesquisa na área, este trabalho tem como objetivo a verificação da eficiência dos tratamentos térmicos para obtenção de vitrocerâmica, como também a análise comparativa dos valores de dureza mecânica das amostras vitrocerâmicas em relação ao vidro base.

Nesse sentido, para analisar a eficácia dos tratamentos térmicos, foram realizados ensaios mecânicos com vistas à verificação de sua dureza em comparação ao vidro base como também o ensaio de difração de raios-x (DRX) para verificação de fases cristalinas nas amostras.

2 Referencial teórico

2.1 Propriedades dos vidros

As propriedades dos vidros, assim como de todos os outros materiais, dependem de suas características estruturais. Segundo Everton e Cabral (2014), 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 infinito de composições, devido ao tipo de estrutura desordenada que pode aceitar quaisquer elementos químicos em sua estrutura.

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 variantes. Assim, 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 sodo-cálcicos como de garrafas ou vidrarias de construção civil apresentam resistência mecânica da ordem de 0,01 a 0,1 GPa (1 a 10 kgf/mm²). Esse fato intrigou os cientistas por muito tempo, que perceberam que a resistência mecânica varia sobretudo em função do estado da superfície do material, onde falhas atuam como concentradores de tensão (GIACOMINI, 2007).

Com o intuito de minimizar a presença destas tensões internas durante a fabricação dos vidros, o tratamento térmico é importante para conferir melhores propriedades mecânicas e físicas, dependendo do caso. Os principais tratamentos térmicos empregados são o de têmpera e o recozimento.

Na têmpera, o vidro é submetido a um aquecimento controlado que eleva sua temperatura e, logo em seguida, passa por resfriamento brusco, resultando em um choque térmico responsável pelo aumento de sua resistência mecânica, preservando suas características de transmissão luminosa e composição química. O vidro obtido desse processo é também chamado de vidro de segurança, pois se por alguma razão uma trinca atingir a parte interna que está em tração, ele quebra imediatamente, se dividindo em centenas de pequenos pedaços, sendo menos suscetíveis a causar ferimentos (KALOGERAS, HAGG e HALEY, 2012).

Por conseguinte, o processo de recozimento consiste em minimizar as tensões térmicas que fragilizam o vidro, visto que, devido a 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, de acordo com Beveridge *et al.*, (2004), o vidro é aquecido de maneira uniforme até uma determinada temperatura abaixo do seu ponto de fusão. Essa 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.

Outro processo importante nessa discussão é a devitrificação (cristalização) do vidro. Essa ocorre quando a superfície do vidro se torna parcialmente cristalina. Pode ser um processo natural dos materiais siliciosos, onde, conforme o vidro vai absorvendo a umidade da atmosfera ou de um ambiente submerso, ocorre a cristalização da sua superfície, tornando essa hidratada no decurso dos tempos e, por isso, eventualmente, desvitrificada. Como resultado tem-se um vidro com aparência congelada ou enevoada e iridescente (SCHUARTZ, 2002).

A desvitrificação também pode ocorrer durante o processo de aquecimento do vidro, onde temperaturas acima de 700°C, quando mantidas por um tempo prolongado e seguidas de um resfriamento mais 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. Essa mudança de fase requer uma diminuição da energia livre do sistema para que o processo seja espontâneo. Considerando-se que o vidro está num estado metaestável, a cristalização ocorrerá no sentido de alcançar o equilíbrio.

2.2 Propriedades e aplicações das vitrocerâmicas

A classificação das vitrocerâmicas, de acordo com Rebouças (2017), situa-se entre os vidros inorgânicos e as cerâmicas, com uma estrutura que combina uma ou mais fases vítreas e cristalinas. A combinação de fases amorfas e cristalinas em uma ampla gama de composições faz com que as vitrocerâmicas tenham

uma importância tecnológica única. Já o controle da estrutura híbrida permite a obtenção de materiais com uma extensa versatilidade de propriedades.

Os materiais vitrocerâmicos podem apresentar ambos os aspectos (estrutura amorfa e cristalina), dependendo da quantidade de cristais existentes no volume do material. Dessa forma, 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 (CAMPOS *et al.*, 2003).

Nessa perspectiva, segundo Zanotto (2010), as composições químicas e microestruturas determinam as propriedades e aplicações que tornam esse material atrativo para o mercado atual, em que as vitrocerâmicas obtidas a partir da cristalização controlada de vidros apresentam características diferentes do vidro original. As principais propriedades adquiridas são: i) ampla faixa de coeficientes de expansão térmica, podendo mesmo alcançar valores negativos, conferindo resistência ao choque térmico; ii) resistência e 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.

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 eternamente, permitindo ser projetado para o uso desejado. De acordo com o Quadro 1, existem usináveis e de alta resistência mecânica, bio-compatíveis e bio-ativos, quimicamente estáveis ou reabsorvíveis, isolantes, condutores iônicos e ferromagnéticos.

Baseado na aplicabilidade das vitrocerâmicas nos diferentes seguimentos de estudo, empresas e laboratórios estão se empenhando na pesquisa de novas composições e formas de produção desses materiais. Citam-se estudos relacionados ao desenvolvimento de vitrocerâmica com potencial para substituir telas de *smarthphone* que, de acordo com Gallo *et al.*, (2015), isso se dá por meio da análise das taxas de nucleação e crescimento de cristais do tipo $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Quadro 1 – Sistemas vitrocerâmicos e propriedades

Propriedades		Sistema Vitrocerâmico
Mecânica	Usinabilidade	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$
		$\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$
	Resistência à Fratura	$\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
$\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$		
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$		
Biológica Química	Bioatividade	$\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-SiO}_2$
		$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$
		$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O-CaF}_2$
		$\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$
	Reabsorvível	$\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$
Elétrica/Magnética	Piezoelétrico	$\text{ZnF}_2\text{-PbO-TeO}_2$
		SrO-BaO-NbO_2
		$\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-NbO-Li}_2\text{O-SbO}_2$
	Condutividade Iônica	$\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$
		$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$
		Na-Ge-P
	Ferromagnética	$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		$\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO-SiO}_2$		
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
Óptica	Luminescência	$\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$: Tb^{3+} e SiO-HfO_2 : Yb^{3+}
	Transparência	Ga-Ge-Sb-Se
		$\text{K}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: Eu^{3+}

Fonte: Rebouças (2017).

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 *et al.*, (2013). Soma-se a isso pesquisas que requerem alta tecnologia, como aplicação desse material para proteção balística em condições de alto impacto mecânico (SILVA *et al.*, 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 (KNISS, 2002), como também de escória de alto forno, que se trata de 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 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ (MATHIAS, 2015). Contudo, a ocorrência de estudos relacionados à utilização de resíduos vítreos de embalagens, de composição sódica-cálcica para obtenção de vitrocerâmica, não foram identificados na literatura, o que indica a importância deste estudo ao desenvolver um material de elevado valor agregado oriundo de matéria-prima reciclada.

3 Métodos da pesquisa

Os materiais utilizados na pesquisa foram vidros sódico-cálcicos na cor verde, blocos de concreto celular autoclavado à base de cimento, cal e materiais com sílica e caulim como desmoldante.

O método proposto consistiu no beneficiamento dos resíduos vítreos, confecção dos moldes de concreto celular autoclavado e preparação das amostras. Posteriormente, foram aplicados os tratamentos térmicos e em seguida as amostras foram caracterizadas por microdureza Vickers e Difração de raios-x (DRX).

3.1 Beneficiamento dos resíduos vítreos

As garrafas de envase foram higienizadas e trituradas. Em seguida, os resíduos vítreos foram peneirados em peneiras de abertura de 2,4 mm (peneira ASTM n°8) e 0,6 mm (peneira ASTM n° 30).

3.2 Confecção dos moldes

Os blocos de concreto celular autoclavado foram modelados na fôrma quadrangular com dimensão de 100mmx100mmx15mm, com o intuito de que as amostras obtivessem formato de pastilhas após a retirada do forno.

3.3 Preparação das amostras

A definição das granulometrias foi baseada nos estudos de Veloso e Morais (2016), que discutiram a relação dessas com os tratamentos térmicos. As amostras foram preparadas com 150g de vidro, sendo 75g de granulometria 0,6 mm (peneira ASTM n° 30) e 75g de granulometria inferior a 2,4 mm (peneira ASTM n° 8). Em seguida, a cavidade do molde foi polvilhada com caulim, a fim de facilitar a posterior desmoldagem e, na sequência, preenchida com o material da amostra.

3.4 Tratamentos térmicos

O forno foi programado para possibilitar a sinterização e o recozimento simultaneamente, com taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em todos os tratamentos térmicos.

Os patamares utilizados nos tratamentos térmicos foram determinados de acordo com estudos de Veloso e Morais (2016), que correspondem respectivamente ao aquecimento ($560^\circ\text{C}/6\text{min}$ e $620^\circ\text{C}/30\text{min}$), sinterização, resfriamento (540°C) até o ponto de recozimento e recozimento para relaxamento das tensões ($440^\circ\text{C}/60\text{min}$).

Tais dados são válidos para todos os tratamentos, em que apenas a temperatura/tempo de sinterização e o tempo do patamar de resfriamento foram individualizados para cada tratamento térmico. Isso foi realizado para análise dos efeitos dessas variações na cristalinidade e microdureza das amostras. A Tabela 1 apresenta as informações, que variaram de acordo com o tratamento térmico.

Tabela 1 – Dados variantes de acordo com o tratamento térmico

Tratamento Térmico	Patamar de resfriamento tempo ($^\circ\text{C}$) / (min)	$T_{\text{sinterização}}$ t ($^\circ\text{C}$) / (min)
TT1	540/30	800/20
TT2	540/15	820/20
TT3	540/15	840/15
TT4	540/30	840/30

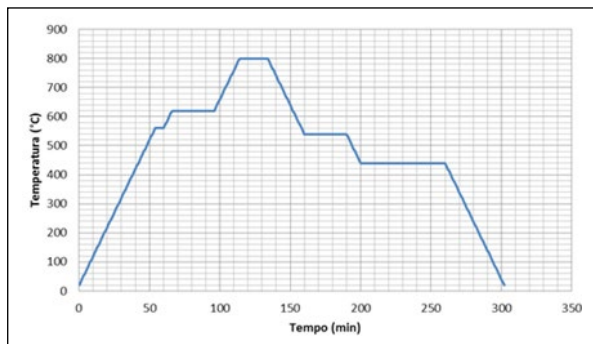
Fonte: Autores (2019)

No primeiro tratamento térmico (TT1), as amostras permaneceram por 20 minutos a uma temperatura de sinterização de 800°C (Figura 1).

No terceiro tratamento térmico (TT3), utilizou-se uma temperatura de sinterização de 840°C durante 15 minutos (Figura 3).

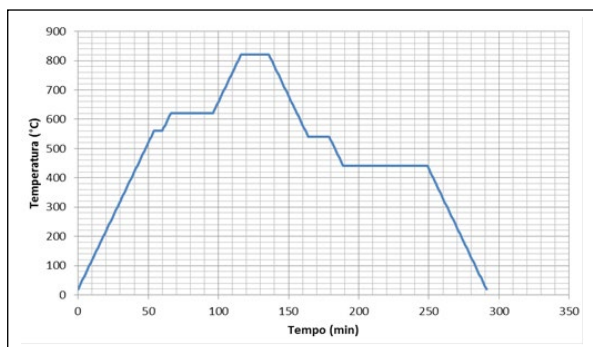
No quarto tratamento térmico (TT4) utilizou-se temperatura de sinterização de 840°C durante 30 minutos (Figura 4).

Figura 1 – Perfil referente ao tratamento térmico 1 com temperatura de sinterização de 800°C por 20 minutos



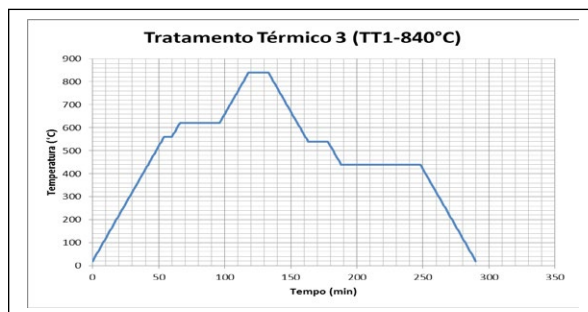
Fonte: Autores (2019).

Figura 2 – Perfil referente ao tratamento térmico 2 com temperatura de sinterização de 820°C por 20 minutos



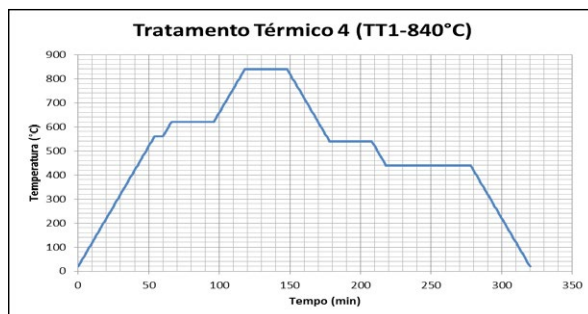
Fonte: Autores (2019).

Figura 3 – Perfil referente ao tratamento térmico 3 com sinterização a 840°C por 15 minutos



Fonte: Autores (2019).

Figura 4 – Perfil referente ao tratamento térmico 4 com sinterização a 840°C por 30 minutos



Fonte: Autores (2019).

3.5 Difração de raios-X (DRX)

O ensaio foi realizado com a utilização do pó previamente peneirado em peneira ASTM nº 200 com a utilização do difratômetro (Bruker, D2Phaser), radiação $\text{CuK}\alpha$, com varredura de 5° a 80° e passo de 0,02°. Foi utilizado o *software* DiffracPlus Suite Eva, como ferramenta para a determinação da cristalinidade e verificação das fases cristalinas das amostras.

3.6 Microdureza vickers

A dureza das pastilhas vitrocerâmicas obtidas foi medida por meio do equipamento da marca Future-Tech, modelo MicroHardness FM-700, munido de um indentador Vickers com carga de 100 kgf e tempo de permanência de 15 segundos. Vale dizer que uma amostra do vidro base reciclado também foi analisada. Essa caracterização possibilitou a correlação das medidas de microdureza entre os corpos de prova quanto ao tratamento térmico empregado e também permitiu relacionar com os dados de dureza do vidro base.

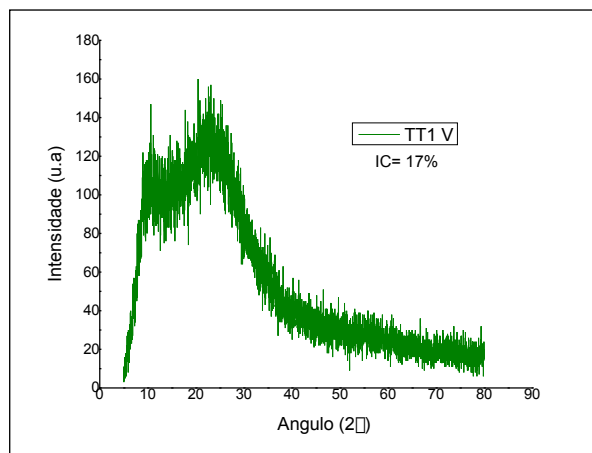
4 Resultados e discussões

4.1 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas ilustrados nas figuras abaixo, referem-se aos resultados de cristalinidade e presença de fases cristalinas verificadas na microestrutura das pastilhas, em cada tratamento térmico.

O tratamento térmico 1 (TT1), de acordo com a Figura 5, indicou índice de cristalinidade de 17%.

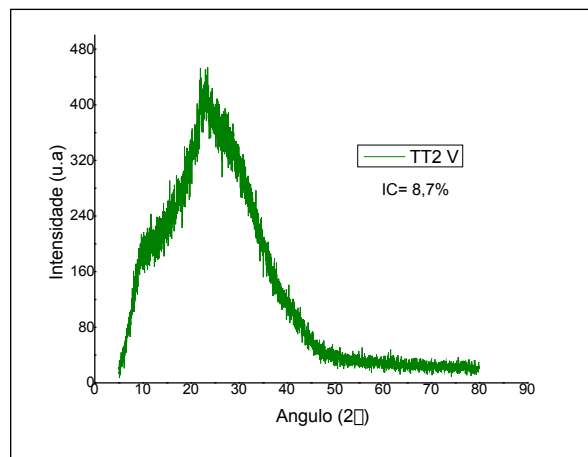
Figura 5 – Difratograma referente às pastilhas obtidas com o tratamento térmico 1 (TT1)



Fonte: Autores (2019).

O tratamento térmico 2 (TT2) apresentou o menor índice de cristalinidade dentre os resultados obtidos, sendo 8,7%, de acordo com a Figura 6.

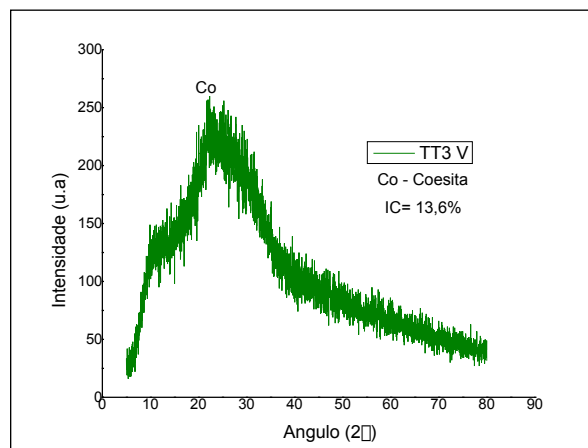
Figura 6 – Difratograma referente às pastilhas obtidas com o tratamento térmico 2 (TT2)



Fonte: Autores (2019).

Em relação ao terceiro tratamento térmico (TT3), na Figura 7 foi observado a presença de coesita monoclinica (PDF 01-075-1381) e índice de cristalinidade de 13,6%. Segundo Lazzerini e Bonotto (2014) a sílica existe sob a forma cristalina e amorfa. Existem três formas principais de sílica cristalina: quartzo, cristobalita e tridimita. Além dessas, dois tipos de sílicas cristalinas podem ser formadas sinteticamente, são elas a coesita e a stishovita.

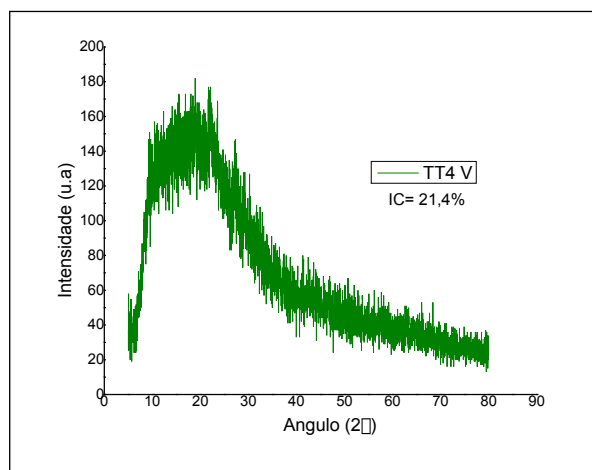
Figura 7 – Difratograma referente às pastilhas obtidas com o tratamento térmico 3 (TT3)



Fonte: Autores (2019)

Por fim, no quarto tratamento térmico (TT4) na Figura 8, foi observado o maior índice de cristalinidade de 21,4% em que as fases cristalinas identificadas foram de composição de óxido de silício.

Figura 8 – Difratoograma referente às pastilhas obtidas com o tratamento térmico 4 (TT4)



Fonte: Autores (2019).

De forma geral, os tratamentos térmicos empregados resultaram na redução do halo característico de material amorfo e no consequente aumento da intensidade dos picos correspondentes às fases cristalizadas, o que indicou a cristalização parcial característica de vitrocerâmica por meio da sinterização.

As pastilhas obtidas por meio do segundo e terceiro tratamentos térmicos (TT2 e TT3, respectivamente), com a utilização de um menor tempo de resfriamento (540°C/15min), apresentaram menor cristalinidade quando comparadas com as amostras que resfriaram em maior tempo. Isso porque o resfriamento mais lento contribui para a cristalização do vidro (DONALD e WENDELIN, 2016).

Diante disso, o quarto tratamento térmico (TT4) apresentou o maior índice de cristalinidade, evidenciando a satisfatória combinação de tempo e temperatura utilizada nesse tratamento.

4.2 MicrodurezaVickers

A Tabela 2 apresenta os resultados com as médias de dureza das pastilhas em função do tratamento térmico aplicado, como também a dureza do vidro base.

Tabela 2 – Média de dureza Vickers para as pastilhas referentes a cada tratamento térmico

Pastilhas	Dureza (GPa)
Vidro base	5,42
TT1	7,28
TT2	6,16
TT3	7,20
TT4	7,96





Fonte: Autores (2019).

Observou-se que todas as pastilhas submetidas aos tratamentos térmicos apresentaram maiores valores de dureza quando comparados aos valores do vidro base. De acordo com Donald (2016), essa melhora de propriedades está relacionada com a cristalização da matriz vítrea após a sinterização das pastilhas. Dessa forma, a aplicação dos tratamentos térmicos ocasionou nos vidros um melhor desempenho frente aos esforços mecânicos de penetração, visto que, de acordo com Callister (2002), a dureza é a resistência do material à penetração, à deformação plástica permanente e ao desgaste.

No entanto, a pastilha obtida por meio do segundo tratamento térmico (TT2), além de ter apresentado o menor valor de cristalinidade (8,7%), também apresentou o menor valor de dureza. Tal condição indica que a combinação dos patamares de temperatura e tempo, referentes a esse tratamento, não foram satisfatórios para melhorar essa propriedade mecânica.

Nessa perspectiva, o quarto tratamento térmico (TT4) forneceu pastilha com o maior valor de dureza, como também maior índice de cristalinidade. Desse modo, de acordo com estudos realizados por Soares (2010), os valores de dureza de materiais vitrocerâmicos corroboram com os valores obtidos nesta pesquisa, evidenciando o benefício dos tratamentos térmicos em vidros de origem sodocálica para obtenção de vitrocerâmicas de maior dureza mecânica. A Tabela 3 apresenta o aspecto visual das pastilhas, como também os valores de cristalinidade obtidos.

Tabela 3 – Aspecto visual e grau de cristalinidade das pastilhas após os tratamentos térmicos

Tratamento térmico	Grau de cristalinidade (%)	Pastilha
TT1 (800°C-20min)	17	
TT2 (820°C-20 min)	8,7	
TT3 (840°C-15 min)	13,6	
TT4 (840°C-30 min)	21,4	

Fonte: Autores (2019).

5 Conclusão/Considerações

Os tratamentos térmicos ocasionaram a cristalização da matriz vítrea e, por conseguinte, foram eficientes para o aumento da microdureza das pastilhas.

Ao comparar o terceiro (TT3) e o quarto (TT4) tratamento, o aumento do tempo de sinterização, aplicando à mesma temperatura (840°C), foi benéfico para o aumento de cristalinidade e de microdureza.

O menor tempo do patamar de resfriamento, aplicado no segundo (TT2) e no terceiro (TT3) tratamento térmico, influenciou nos valores de cristalinidade e de microdureza das pastilhas quando comparadas com às demais, que passaram por etapa de resfriamento em maior tempo.

Por fim, o uso de resíduos vítreos de composição sódica-cálcica para produção de vitrocerâmica foi uma alternativa funcional para reciclagem desse material.

REFERÊNCIAS

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

BELCHIOR, M. F.; SILVA, D. D. E.; MORAIS, C. R. S. A tecnologia social na reciclagem de vidros: o caso da Associação de Catadores e Recicladores do município de Campina Grande. In: ENCONTRO NACIONAL CONHECIMENTO E TECNOLOGIA: INCLUSÃO SOCIOECONÔMICA DE CATADORES DE MATERIAIS RECICLÁVEIS, 2014, Brasília, 2014. **Resumos...** Brasília: UnB, 2014.

BEVERIDGE, P.; DOMÉNECH, I.; PASCUAL, E.; COSTA, M. **O vidro: técnicas de trabalho de forno**. 1. ed. São Paulo: 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**, Suíça, v. 54, n. 6, p. 211-217, 2013.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

CAMPOS, E.; *et. al.* A method for the digital image analysis of ceramic grains based on shape factor segmentation. **Materials Science Forum**, Suíça, v. 416-18, n. 5, p.725-730, 2003.

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

DONALD R. A; WENDELIN J. W. **Ciência e engenharia de materiais**. 4. ed. EUA: Cengage Learning, 2016.

EVERTON, L. S.; CABRAL, A. A. Determining the kinetic parameters for isothermal crystallization in a lithium disilicate (LS_2) glass by OM and DSC. **J. Am. Ceram. Soc. Bull.**, United States, v. 97, n.8, p.157– 162, 2014.

FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. Nano vitrocerâmica de escória de aciaria. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n.5, p. 731-735, 2002.

GALLO, L. S. A.; MOSCA, T. D. M.; TEIDER, B. H.; POLYAKOVA, I.; 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 NonCrystalline Solids**, Amsterdam, v. 408, n.5, p. 102-114, 2015.

- GIACOMINI, E. **Material: o vidro**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2007.
- 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.
- KNIESS, C. Estudo do efeito da quantidade de óxido de ferro em cinzas pesadas de carvão mineral na obtenção de vitrocerâmicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 926-930, 2002.
- LAZERINNI, F. T.; BONOTTO, D. M. O silício em águas subterrâneas do Brasil. **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas**, Guarapuava, v.7, n.4, p.159-168, 2014.
- MARI, E. A. **Los vidrios: propiedades, tecnologías de fabricación y aplicaciones**. 1. ed, Buenos Aires: Editorial Americalée, 1982.
- MATHIAS, I. **Caracterização mecânica e transição frágil-dúctil em materiais vitrocerâmicos**. 2015. 176 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.
- PEITL, O.; ZANOTTO, E. D.; HENCH, L. L. Highly bioactive P_2O_5 - Na_2O - CaO - SiO_2 glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 292, n. 3, p. 115-126, 2001.
- REBOUÇAS, L. **Espomudênio brasileiro como matéria-prima para produção de vitrocerâmica**. 2017. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.
- ROSA, S.E.O; COSENZA, J.P; BARROSO, D.V. Considerações sobre a indústria do vidro no Brasil. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 26, p.101-137, 2007.
- SCHUARTZ, E. M. **Manual de vidraria artesanal**. 1. ed, São Paulo: Espaço Zero Galeria de Arte, 2002.
- SILVA, P.; KAJITA, T.; GONÇALVES, D.; MELO, F. Desenvolvimento de vitro-cerâmicas de alta resistência ao impacto com aplicações em blindagens balísticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2006, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM), 2006.
- SOARES, V. **Desenvolvimento e caracterização de vitrocerâmicas de baixo coeficiente de expansão térmica do sistema Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 (LAS)**. 2010. 194 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- VELOSO, I. T. B. M.; MORAIS, C. R. S. Tratamento térmico de pastilhas de revestimento de vidros reciclados do tipo sódico-cálcico com ênfase em processos de recozimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 59., 2015, Barra dos Coqueiros. **Anais...** Barra dos Coqueiros: UFS, 2015.
- ZANOTTO, E. D. A bright future for glass-ceramics, **J.Am. Ceram. Soc. Bull**, United States, v. 89, n. 8, p. 19–27, 2010.