

## Tratamento Térmico para Melhora de Dureza Mecânica de Vitrocerâmicas Obtidas de Resíduos Vítreos

S. T. R. Barbosa<sup>1</sup>; M. H. A. Silva<sup>1</sup>; C. R. S. Morais<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande – PB, Brasil.

(Recebido em 18/03/2020; revisado em 23/03/2020; aceito em 20/04/2020)  
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

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. Este trabalho teve como objetivo a análise de microdureza de Vickers de pastilhas vitrocerâmicas, obtidas por meio da reciclagem de vidros sódico-cálcicos, provenientes de garrafas de envase, nas cores âmbar e verde. 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 amostras. Foram testados três tratamentos térmicos distintos, com temperaturas de sinterização de 800°C, 820°C e 840°C. As amostras obtidas foram analisadas por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Difração de Raios-x (DRX) e microdureza Vickers. Os resultados indicaram que o terceiro tratamento térmico (840°C) conferiu maior dureza as amostras obtidas como também maior número de fases cristalinas na cor âmbar.

**Palavras-chave:** Vidro, Reciclagem, Tratamento Térmico, Vitrocerâmica.

### Abstract:

The great technological advantage of glass concerns its high recycling potential, in addition to the possibility of being shaped into the desired shape, which contributes to several applications. This work aimed to analyze the Vickers microhardness of glass-ceramic tablets, obtained through the recycling of soda-lime glass from amber and green filling bottles. The glassy residues were accommodated in an autoclaved cellular concrete mold (CCA) and subjected to heat treatments, which resulted in the sintering and annealing of the samples. Three different heat treatments were tested, with sintering temperatures of 800°C, 820°C and 840°C. The samples obtained were analyzed using X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDX), X-Ray Diffraction (XRD) and Vickers microhardness. The results indicated that the third heat treatment (840°C) gave the samples obtained greater hardness as well as a greater number of amber crystalline phases.

**Keywords:** Glass, Recycle, Thermal Treatment, Glass-ceramic.

## 1. Introdução

Nos dias atuais, o consumo indiscriminado de produtos industrializados tem estimulado o intenso descarte de resíduos no meio ambiente. Nessa perspectiva, a recuperação de resíduos sólidos e a sua incorporação nos processos industriais permite não apenas minimizar os impactos ambientais, mas também a sua valorização e comercialização no mercado como matéria-prima.

Dentre os materiais que compõem os resíduos sólidos urbanos destaca-se o vidro. O vidro é um sólido não-cristalino, que apresenta ausência de simetria e periodicidade translacional a longo alcance e exibe o fenômeno de transição vítrea. Este pode ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico [1]. Apesar de ser um material com alto potencial reciclável, o vidro apresentou em 2018 no Brasil, o índice de reciclagem de apenas 45%, o que

ainda é inexpressivo diante da quantidade produzida anualmente [3].

Além disso, relatórios mundiais desse mesmo ano, indicaram que nos EUA o vidro representou mais de 4% do total de resíduos gerados. Cerca de 11,5 milhões de toneladas foram geradas e apenas um quarto deste valor foi reciclado [4]. Neste âmbito, a reciclagem de embalagens vítreas é necessária e benéfica, pois mitiga a geração e descarte de resíduos sólidos urbanos, reduz os custos de coleta urbana e aumenta a vida útil dos aterros sanitários [5]. Uma das opções de aproveitamento destes resíduos consiste na produção de vitrocerâmica.

Vitrocerâmicas são materiais inorgânicos e não metálicos obtidas por meio da cristalização controlada de vidros por meio. Elas contêm pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e um vidro residual [6]. A cristalização do vidro é

\*Email: suzane.thais@gmail.com (S. T. R. Barbosa)

obtida por meio de tratamentos térmicos que consiste em uma transformação heterogênea de duas etapas: nucleação e crescimento. Na nucleação pequenos núcleos cristalinos são formados, enquanto na etapa de crescimento, que pode ocorrer em outra temperatura, esses núcleos crescem [7].

No processo de obtenção desses materiais existem diferentes rotas de processamento, como o método convencional que consiste em duas etapas com temperaturas distintas. Por outro lado, cita-se o método petrúrgico como rota de baixo impacto ambiental, pois consiste em um resfriamento controlado do vidro precursor. Neste tipo, tanto a nucleação quanto o crescimento de cristais podem ocorrer durante o resfriamento, o que configura economia de cerca de 60% quando comparado aos outros tipos de métodos [8].

Estes materiais possuem diversas aplicações que vão desde revestimentos, utensílios para cozinha, espelhos para telescópios e biomateriais. Essa gama de aplicações se dá devido as suas propriedades, como alta resistência mecânica, uniformidade de microestrutura, baixa retração e alto grau de dureza [9].

É frequente a obtenção de vitrocerâmica a partir de vidros precursores controlados como o dissilicato de lítio de composição  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  [10]. Entretanto, a ocorrência de pesquisas com enfoque na utilização de resíduos vítreos sódico-cálcicos não foram comumente identificados na literatura, o que indica a importância deste estudo ao desenvolver um material de elevado valor agregado oriundo de matéria-prima reciclada.

Este trabalho teve como objetivo a análise dos valores de dureza mecânica de pastilhas vitrocerâmicas, obtidas de vidros sódico-cálcicos que foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

## 2. Materiais e Métodos

Os materiais utilizados na pesquisa foram vidros provenientes de garrafas de envase na cor âmbar e verde; blocos de Concreto Celular Autoclavado (CCA), constituídos de materiais calcários (cimento, cal, agente expander) e ricos em sílica e caulim que foi aplicado como desmoldante.

As garrafas de vidro foram higienizadas, em sequência foi realizada a trituração e peneiração dos resíduos de vidro em peneiras de abertura de 2,4 mm (ASTM n° 8) e 0,6 mm (ASTM n° 30) respectivamente. Os moldes (com dimensão de 10cmx10cmx1,5cm) foram preenchidos com 50% de granulometria 0,6 mm (peneira ASTM n° 30) e 50% de granulometria 2,4 mm (peneira ASTM n° 8).

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno cerâmico modelo Eletro-Therm da marca Linn. O tratamento térmico TT1 ocorreu a uma temperatura de sinterização de 800 °C por 20 minutos enquanto o tratamento térmico TT2 ocorreu a 820 °C por 20 minutos, e o tratamento térmico TT3 ocorreu a 840 °C por 30 minutos. Para todos os tratamentos foi utilizada a taxa de aquecimento 10° C/min.

Os patamares utilizados em todos os tratamentos correspondem inicialmente a 560°C/6 min, 620°C/30 min, sinterização de acordo com a temperatura e tempo já mencionadas (TT1,TT2,TT3) seguido do resfriamento até o

ponto de recozimento (540°C/30min) e recozimento para relaxamento das tensões (440 °C/60min).

A composição química dos resíduos vítreos foi determinada por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) em um equipamento EDX-720 da marca SHIMADZU. Esta caracterização possibilitou o estudo do percentual dos óxidos presentes nos resíduos vítreos reciclados.

Para determinar a natureza amorfa dos vidros e as fases cristalinas formadas após os tratamentos térmicos, foi realizada a análise de difração de raios-x por meio de um difratômetro Bruker, (D2Phaser), radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com varredura de 5° a 80° e passo de 0,02°. O software DiffracPlus Suite Eva foi utilizado para a identificação das fases.

A microdureza de Vickers foi medida com equipamento da marca Future-Tech, modelo MicroHardness FM-700, munido de um indentador Vickers com carga de 100 g e tempo de permanência de 15 segundos.

## 3. Resultados e Discussão

A Tabela I apresenta porcentagem mássica dos óxidos presentes nos resíduos vítreos nas cores âmbar e verde. Foi observado que o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) estão em porcentagem majoritária, o que confirma a composição sílica-soda-cal deste tipo de vidro.

**Tabela I:** Porcentagem de óxidos constituintes dos vidros.

Óxidos (%)	Âmbar	Verde
$\text{SiO}_2$	69,61	69,65
$\text{CaO}$	13,31	12,39
$\text{Na}_2\text{O}$	12,61	13,15
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,21	2,89
$\text{K}_2\text{O}$	0,55	0,30
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,47	0,43
$\text{SO}_3$	0,13	0,16
$\text{TiO}_2$	0,06	-
$\text{SrO}$	0,05	0,04
$\text{MgO}$	-	0,71
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	0,28

Estes dados ratificam estudos sobre este tipo de vidro comercial, que em geral apresenta uma composição próxima de (70-75%  $\text{SiO}_2$ , 12-18%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5-14%  $\text{CaO}$ ) [11]. Contudo, quando se trata de vidros coloridos, mesmo a composição principal sendo mantida, uma pequena porcentagem de outros óxidos podem ser adicionadas para propriedades específicas, como por exemplo a presença do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para aumento de resistência a choques mecânicos e a presença do óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) para promover a coloração do vidro de cor verde (0,28%) e âmbar (0,6%), respectivamente [12].

Dessa forma, os vidros sódico-cálcicos apresentam características auto-nucleantes, já que possuem óxidos em sua composição (CaO, TiO<sub>2</sub>) que contribuem para a devitrificação [13]. Tal análise corrobora com estudos acerca deste tipo de composição vítrea, que possui como característica alta taxa de nucleação em temperaturas relativamente baixas [14].

A caracterização de difração de raios-x (DRX) do vidro âmbar e verde (Figura I e II), mostrou a ausência de picos e apenas um amplo halo de difração entre 15° e 37°, que é atribuído à fase vítrea; confirmando assim, o caráter amorfo deste material. A posição do halo de difração está relacionada ao teor de sílica no vidro. [15].

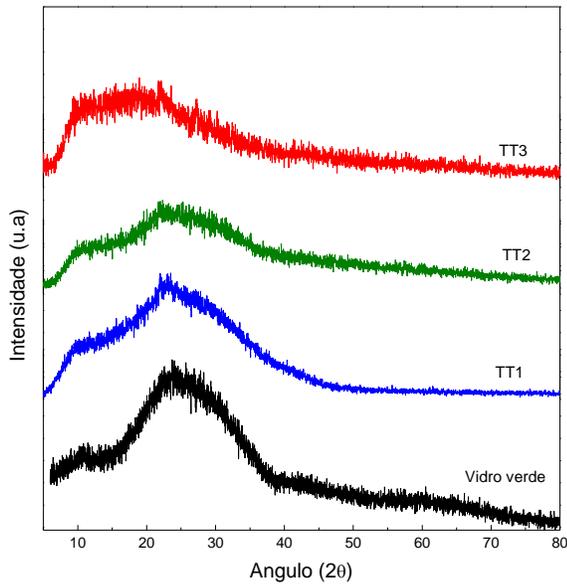


Figura I: Difratograma do vidro verde antes e após os tratamentos térmicos

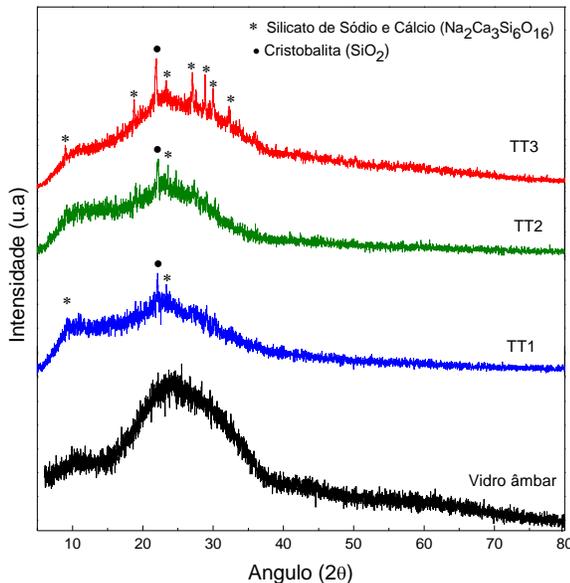


Figura II: Difratograma do vidro âmbar antes e após os tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos aplicados nas amostras de cor verde (Figura I) não foram suficientes para a formação de fases cristalinas definidas; apenas foi identificado um pico alargado similar a estrutura amorfa típica de vidro.

No que se refere as amostras de cor âmbar (Figura II), no primeiro e segundo tratamento térmico (TT1 e TT2) é observado os primeiros sinais de reorganização estrutural com a supressão da fase amorfa e surgimento da fase cristalina cristobalita tetragonal (PDF 00-039-1425), que é uma das fases cristalinas do óxido de silício[16] e também silicato de sódio e cálcio (PDF 00-023-0671). Por fim, com a aplicação do terceiro tratamento térmico (TT3), foi observado maior números de picos relacionados com a fase silicato de sódio e cálcio (PDF 00-023-0671) e também ocorrência de cristobalita tetragonal (PDF 00-039-1425).

Os resultados das médias da microdureza de Vickers em função dos tratamentos térmicos aplicados estão apresentados na Tabela II. É notório o aumento desta propriedade mecânica em todas as amostras quando comparadas ao vidro base. Mostrando que os tratamentos térmicos foram eficientes para a melhora da dureza mecânica das peças fabricadas.

Tabela II: Média de microdureza vickers para as pastilhas referentes a cada tratamento térmico.

Pastilhas	Dureza (Gpa)	Tratamento térmico
<b>Vidro-base âmbar</b>	5,32± 0,5	-
<b>Vidro-base verde</b>	5,42± 0,2	-
<b>GV 30-8 A</b>	5,91± 0,7	TT1
<b>GV 30-8 V</b>	7,28± 0,2	TT1
<b>GV 30-8 A</b>	6,20± 0,5	TT2
<b>GV 30-8 V</b>	6,16± 0,2	TT2
<b>GV 30-8 A</b>	7,96± 0,7	TT3
<b>GV 30-8 V</b>	6,9± 0,5	TT3

O maior valor de dureza mecânica foi observado para a amostra na cor âmbar, submetida ao terceiro tratamento térmico-TT3 (7,9 Gpa), onde foi atingido um aumento de aproximadamente de 46% em relação ao vidro base sem tratamento térmico.

Com relação ao aspecto visual das pastilhas, foi analisado a diversificação desta característica. O aumento da temperatura de sinterização ao longo da sequência de tratamentos térmicos permitiu a diminuição das rugosidades superficiais das pastilhas, maior perda dos contornos como também atenuação da transparência típica do vidro, como apresenta a Tabela III.

A Figura III apresenta o resultado final das pastilhas GV30-8 obtidas no terceiro tratamento (TT3), após corte e lixamento. Nota-se que a pastilha apresenta superfície isenta de rugosidades além da perda de transparência, que configura um material de considerável apelo estético quando o enfoque está voltado para uso em revestimentos ou superfícies.

Tabela III: Pastilhas obtidas nos tratamentos térmicos.

Tratamento Térmico	Âmbar	Verde
TT1 - 800°C/20 min		
TT2 - 820°C/20 min		
TT3 - 840°C/30 min		



Figura III: Pastilhas em tamanhos 6cm x 2cm, após corte e lixamento lateral.

**Conclusão**

Foi possível obter vitrocerâmicas a partir de resíduos vítreos de composição sódica-cálcica. 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.

Se tratando dos tratamentos térmicos, o aumento da temperatura de sinterização possibilitou a obtenção de peças com maior homogeneidade superficial e atenuação das rugosidades das amostras. O ensaio de microdureza comprovou a eficácia dos tratamentos térmicos; com destaque

para as pastilhas obtidas no terceiro tratamento (TT3), que obtiveram maior resistência mecânica em relação aos demais tratamentos e ao vidro bas.

**Agradecimentos**

Ao programa Capes, e ao laboratório de análise de materiais vítreos (Lasmav) por todo o suporte financeiro.

**Referências**

- [1] Maia, S. B. O vidro e sua fabricação, . 1ª ed. Rio de Janeiro: interciência, 2003.
- [2] 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.
- [3] CEMPRE. Compromisso Empresarial para Reciclagem. Disponível em: [http://cempre.tecnologia.ws/ft\\_vidros.php](http://cempre.tecnologia.ws/ft_vidros.php). Acesso em: 14 de janeiro de 2020.
- [4] EPA. United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/glass-material-specific-data>. Acesso em: 14 de janeiro
- [5] Mano, E. B.; Pacheco, E. B. A. V., Boneli, C. M. C. Meio Ambiente, poluição e reciclagem. 1ª ed. Rio de Janeiro: edgard blucher, 2009.
- [6] Deubener, J. et al. Definition of glass-ceramic use.. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 501, p. 3-10, 2018.
- [7] Zanotto, E.; Basso, R. Cristalização superficial em vidros-mecanismos. Cerâmica, v. 32, p. 117-120, 1986.
- [8] Rincón, J. M; Romero, M. Glass-ceramics as building materials. Materiales de Construcción, v. 46, n. 242-243, p. 91-106, 1996.
- [9] Serbena, F. C. et al. Internal residual stresses in sintered and commercial low expansion Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. The American Ceramic Society, v. 94, n. 4, p. 1206-1214, 2011.
- [10] Everton, L. S.; Cabral, A.A. Determining the Kinetic Parameters for Isothermal Crystallization in a Lithium Disilicate (Ls<sub>2</sub>) Glass by OM and DSC. Journal of the American Ceramic Society, v. 97, n. 1, p. 157-162, 2014.
- [11] Shelby, J. E. Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry, USA, 2005.
- [12] Scholze, H. Glass: nature, structure, and properties. Springer Science & Business Media, 2012.
- [13] Donald, I. W. Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses. Journal of materials science, v. 24, n. 12, p. 4177-4208, 1989.
- [14] 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.

- [15] Gregory M, Jenohans., Diane M. X-ray powder diffraction study of NBS fly ash standard reference materials. *Powder Diffraction*, v. 3, n. 3, p. 156-161, 1988.
- [16] Tomohiro, T. Preparation properties of glass-ceramics from wastes of silica sand and kaolin clay refining. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 8, p. 2367-2372, 2004.