



ANTÓNIO SEABRA DA CRUZ PINTO DIAS
Licenciado em Engenharia de Materiais

RECICLAGEM DE VIDROS PARA APLICAÇÕES EM JOALHARIA

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Universidade NOVA de Lisboa
Novembro, 2021

RECICLAGEM DE VIDROS PARA APLICAÇÕES EM JOALHARIA

ANTÓNIO SEABRA DA CRUZ PINTO DIAS
Licenciado em Engenharia de Materiais

Orientador: Doutora Maria Margarida Rolim Lima, Professor
Auxiliar,
NOVA University Lisbon

Coorientadores: Doutor João Pedro Veiga, Professor Associado
NOVA University Lisbon

Júri:

Presidente: Doutor Alexandre José da Costa Velhinho, Professor Auxiliar,
NOVA School of Science and Technology | FCT

Arguentes: Doutora Mathilda Amélia Larsson Dias Coutinho, Investigadora do laboratório HERCULES da Universidade de Évora

Vogais: Doutora Maria Margarida Rolim Lima, Professor Auxiliar,
NOVA School of Science and Technogy | FCT

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Universidade NOVA de Lisboa
Novembro, 2021

Reciclagem de vidros para aplicação em joalheria

Copyright © António Seabra da Cruz Pinto Dias, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer pela dedicação e apoio da minha orientadora, a Professora Doutora Maria Margarida Rolim, de ter permitido a autonomia no funcionamento do laboratório e pelo constante estímulo para desenvolver a minha curiosidade e a aquisição de novos conhecimentos. Também quero agradecer à aluna de doutoramento Fernanda Carvalho pela ajuda na interpretação das análises de FTIR, também agradeço à aluna de doutoramento Rafaela pela ajuda e orientação no funcionamento do microscópio ótico do laboratório de polímeros.

À minha família, principalmente aos meus pais fantásticos, António e Maria Manuela e à melhor irmã do mundo, “NôNô”, agradeço todo o vosso apoio, a motivação que me deram e a vossa presença sempre ao meu lado prontos a ajudar em qualquer momento. Agradeço ainda todo o esforço e sacrifício pela minha educação e desenvolvimento como homem e cidadão.

À minha namorada, Bruna Folgado, pelo constante apoio e por ser um dos meus pilares nesta vida, pelo que aturaste durante as minhas noites de estudo, sem ti e sem a minha família teria sido impossível terminar este percurso académico.

Agradeço também aos “meus putos” do “Eterno Deambulismo” pelos momentos e risadas espetaculares durante estes longos anos de percurso académico.

Por fim agradeço à instituição FCT/UNL, ao departamento de Ciência dos Materiais e ao CENIMAT pela disponibilidade das instalações e equipamentos.

Muito obrigado a todos.

*"You cannot teach a man anything; you can only help him
discover it in himself."
(Galileo)*

RESUMO

O vidro sódico-cálcio é o vidro mais comum, que é utilizado para fabricar copos e garrafas. Neste trabalho, prepararam-se por fusão dois conjuntos diferentes de vidros á base da composição sódico-cálcio, usando como dopante óxido de titânia e óxido de zircónia. Estudou-se o efeito destes dois dopantes e da concentração de dopante nas características estruturais, térmicas e óticas dos vidros obtidos. Através o método de Vogel-Fulcher-Tamman foi possível determinar a viscosidade do vidro e perceber que a adição de carbonato de sódio iria diminuir a viscosidade apesar de que pelos cálculos não ter sido possível demonstrar a diferença. Por indentação Vickers foi possível determinar a dureza das gemas e confirmar que com o tratamento térmico aumenta a dureza da amostra de 5,54 Gpa para 7,41 Gpa. Por difração de raio X foi confirmada a amorficidade de todos os vidros, mas após tratamentos térmicos verificou-se a formação de diversas fases cristalinas nomeadamente, devitrite e silicato de sódico e cálcio e pseudovalastonite. Por análise térmica diferencial verificou-se que a temperatura de transição vítrea tende a aumentar com o teor de ambos os dopantes, ao contrário da temperatura de pico, que diminui com o aumento dos dopantes relativamente ao vidro base. A análise por FTIR indicou várias bandas características principalmente a da ligação Si-O e Si-O-Si. Por fim, através da cinética de cristalização verificou-se que ao adicionar estes dois dopantes no vidro, dificulta a cristalização. O dopante óxido de zircónia dificulta ainda mais que o óxido de titânia. Pelo método de krissinger e Avrami podemos determinar que a cristalização ocorre na superfície da gema. Também conseguimos comprovar, com a observação dos cristais através da microscopia ótica/luz polarizada, a diminuição de cristais com o aumento de teor dos dopantes.

Palavas chave: sódico-cálcio, óxido de titânia, óxido de zircónia, DTA, FTIR

ABSTRACT

Sodium-calcium glass is the most common glass, which is used to make cups and bottles. In this work, two different sets of glasses based on the sodium-calcium composition were prepared by melting, using titanium oxide and zirconia oxide as doping agent. The effect of these two dopants and the concentration of dopant on the thermal and optical characteristics of the used glass was studied. Through the Vogel-Fulcher-Tamman method it was possible to determine the viscosity of the glass and realize that an addition of sodium carbonate would decrease the viscosity despite the calculations not showing the difference. Through Vickers indentation, it was possible to determine the hardness of the gemstones and confirm that the heat treatment increases the hardness of the sample from 5.54 Gpa to 7.41 Gpa. By X-ray diffraction the amorphicity of all the glasses was confirmed, but after thermal treatments it was verified the formation of several crystalline phases, namely, devitrite and sodium and calcium silicate and pseudovalastonite. By differential thermal analysis it was verified that the glass transition temperature tends to increase with the content of both dopants, as opposed to the peak temperature, which was with the increase of the dopants relative to the base glass. An FTIR analysis indicates several characteristic bands, mainly Si-O and Si-O-Si bonding. Finally, through the crystallization kinetics it was found that when adding these two dopants to the glass, crystallization is difficult. The zirconia oxide dopant is even more difficult than the titania oxide. By the method of Krissinger and Avrami we can determine that crystallization takes place on the surface of the yolk. We were also able to prove, with the observation of crystals through optical microscopy / polarized light, a decrease in crystals with an increase in the content of dopants.

Keywords: Sodium-calcium glass, titanium oxide, zirconia oxide, DTA, FTIR

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	VIII
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIV
LISTA DE FIGURAS.....	XIX
LISTA DE TABELAS.....	XXII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XXIX
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 PEDRAS/GEMAS PRECIOSAS.....	1
1.1.1 Tipos de gemas.....	2
1.2. VIDRO	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
1.2.1 Composição do vidro.....	3
1.2.2. Viscosidade.....	30
1.2.3. A Empresa VidroCiclo	Error! Bookmark not defined.
1.2.4. Processo de reciclagem do vidro.....	5
1.3. CRISTALIZAÇÃO	5
1.3.1. Métodos de cristalização.....	6
1.3.2. Agentes nucleantes	7
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	8
2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	9
2.1.1 Peneiração	9
2.1.2 Moagem e Corte.....	9
2.1.3 Preparação das composições	9
2.1.4 Fusão.....	10
2.1.5 Medição das densidades	10
2.1.6 Tratamento Térmico	10
2.1.7 Polimento	11
2.2 TÉCNICAS DE CARATERIZAÇÃO.....	11
2.2.1 Análise Térmica diferencial.....	11
2.2.2 Difração de raios-X.....	11
2.2.3 Fluorescência de raio-X.....	11
2.2.4 Microscopia óptica.....	12
2.2.5 Espectroscopia de infravermelho.....	12
2.2.6 Análise de dureza por indentação Vickers e Tenacidade	12

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	13
3.1 CARATERIZAÇÃO DO VIDRO	13
3.1.1 Caraterização por fluorescência	14
3.1.2 Caraterização térmica do vidro	15
3.1.3 Caraterização por difração de raios-X	16
3.1.4 Viscosidade.....	17
3.1.5 Caraterização da dureza por indentação Vickers	19
3.2. CARATERIZAÇÃO DO VIDRO DOPADO COM TiO ₂	20
3.2.1 Caraterização térmica do vidro dopado com TiO ₂	21
3.2.2 Caraterização por difração de raios-X do vidro dopado com TiO ₂	24
3.2.3 Caraterização por espectroscopia de infravermelho do vidro dopado com TiO ₂	26
3.2.4 Análise microestrutural do vidro dopado com TiO ₂	28
3.2.5 Cinética de cristalização.....	29
3.3. CARATERIZAÇÃO DO VIDRO DOPADO COM ZrO ₂	31
3.3.1 Caraterização térmica do vidro dopado com ZrO ₂	32
3.3.2 Caraterização por difração de raios-X do vidro dopado com ZrO ₂	33
3.3.2 Caraterização por espectroscopia de infravermelho do vidro dopado com ZrO ₂	35
3.3.4 Análise microestrutural do vidro dopado com ZrO ₂	38
3.3.5 Cinética de cristalização.....	39
4. PRODUTO FINAL.....	41
5. CONCLUSÃO	43
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
ANEXOS	47
GRANULOMETRIA.....	47
FTIR.....	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1- Processo paraa formação de um vitrocerâmico.....	6
Figura 2.1 - Esquema do procedimento experimental.....	8
Figura 3.1 - Curva regularizadora do vidro base após moagem com moinho de martelos.....	13
Figura 3.2 - Curva cumulativa granulométrica do vidro base após moagem com moinho de martelos.....	14
Figura 3.3 - Curva DTA obtida a 10°C/min do vidro e os valores dos pontos críticos.....	15
Figura 3.4 - Fusão de várias amostras com diferentes teores de TiO ₂	16
Figura 3.5 - Espectro de DRX da amostra em pó do vidro base.....	17
Figura 3.6 - Curvas de viscosidade para vidro base e vidro com Na ₂ CO ₃	17
Figura 3.7 - Curva para determinação da energia de ativação do escoamento viscoso do vidro com Na ₂ CO ₃	18
Figura 3.8 - Curva para determinação da energia de ativação do escoamento viscoso do vidro com Na ₂ CO ₃ , com dois intervalos de temperaturas diferentes.....	19
Figura 3.9 - Testes de dureza com carga de 300 g durante 15 s numa gema de vidro base e com tratamento de 825°C 12h, respetivamente.....	20
Figura 3.10 - Densidade para diferentes percentagens de TiO ₂	21
Figura 3.11 - Curva DTA obtida a 10°C/min do vitrocerâmico dopado com TiO ₂	21
Figura 3.12 - Aspeto das amostras depois do tratamento térmico a diferentes temperaturas e durações.....	23
Figura 3.13 - Espectros de DRX de amostras dopadas com 0.50% TiO ₂ a diferentes temperaturas.....	24
Figura 3.14 - Espectros de DRX de amostras dopadas com diferentes teores de TiO ₂ na condição de 825°C a 12h.....	25

Figura 3.15 - Espectros de FTIR do vidro base e vidro dopados com TiO_2	26
Figura 3.16 - Espectros de FTIR do vidro base e vidros dopados com TiO_2 com tratamento térmico de 825°C durante 1h.....	27
Figura 3.17 - Imagens obtidas por microscopia ótica das amostras dopadas com TiO_2 com diferentes tratamentos térmicos, cada imagem com uma escala de $50\ \mu\text{m}$	28
Figura 3.18 - Imagens obtidas por microscopia com luz polarizada de amostras dopadas com TiO_2 com tratamento térmico de 750° durante 1h, cada imagem com uma escala de $50\ \mu\text{m}$	29
Figura 3.19 - Energia de ativação da cinética de cristalização para o vidro dopado com 5% de TiO_2	30
Figura 3.20 - Índice de Avrami para vidro dopado com 5% TiO_2	30
Figura 3.21 - Densidade com diferentes percentagens de ZrO_2	31
Figura 3.22 - Curva DTA obtida a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ do vitrocerâmico dopado com ZrO_2	32
Figura 3.23 - Espectros de DRX de amostras dopadas com 0.05% ZrO_2 a diferentes temperaturas.....	34
Figura 3.24 - Espectros de DRX de amostras dopadas com diferentes teores de ZrO_2 na condição de 825°C a 12h.....	35
Figura 3.25 - Espectros de FTIR do vidro base e vidros dopados com ZrO_2	36
Figura 3.26 - Espectros de FTIR do vidro base e vidro dopado com ZrO_2 com tratamento térmico de 825°C de 1h.....	37
Figura 3.27 - Imagens obtidas por microscopia ótica das amostras dopadas com ZrO_2 com diferentes tratamentos térmicos, cada imagem com uma escala de $50\ \mu\text{m}$	37
Figura 3.28 - Imagens obtidas por microscopia com luz polarizada de amostras dopadas com ZrO_2 com tratamentos térmico de 750° e 800° durante 1h, cada imagem com uma escala de $50\ \mu\text{m}$	38
Figura 4.1 - Lado esquerdo - vidros após a fusão, lado direito - vidros após tratamento térmico.....	39
Figura 4.2 - Gemas já lapidadas com a forma desejada	40
Figura 4.3 - Gemas com a forma e polimento final.....	40
Figura A.1 - Vidro antes e depois da moagem de moinhos de martelos.....	45
Figura A.2 - Curvas cumulativas do vidro antes e depois da moagem para calcular a razão de fragmentação a 50%.....	46

Figura B.1 - Espectro DRX da amostra 0.5% TiO ₂ a 775°C durante 1h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.....	47
Figura B.2 - Espectro DRX da amostra 0.5% TiO ₂ a 825°C durante 1h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.....	48
Figura B.3 - Espectro DRX da amostra 0.05% TiO ₂ a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.....	49
Figura B.4 - Espectro DRX da amostra 0.25% TiO ₂ a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.....	50
Figura B.5 - Espectro DRX da amostra 0.50% TiO ₂ a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.....	51
Figura B.6 - Espectro DRX da amostra 5.00% TiO ₂ a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.....	52
Figura B.7 - Espectro DRX da amostra 0.05% ZrO ₂ a 825°C durante 1h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.....	53
Figura B.8 - Espectro DRX da amostra 0.05% ZrO ₂ a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.....	54
Figura B.9 - Espectro DRX da amostra 0.25% ZrO ₂ a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.....	55
Figura B.10 - Espectro DRX da amostra 5.00% ZrO ₂ a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.....	56

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Indentação Vicker's para gema de vidro base e para gema com tratamento térmico.....	20
Tabela 2.2 - Valores de Tgi, Tg, Tpi e Tp determinados por DTA do vitrocerâmico dopado com TiO ₂	22
Tabela 2.3 - Resultados obtidos para a energia de ativação para a cristalização (Ec) e para o índice de Avrami (n).....	31
Tabela 2.4 - Valores de Tgi, Tg, Tpi e Tp determinados por DTA do vitrocerâmico dopado com ZrO ₂	32
Tabela 2.5 - Resultados obtidos para a energia de ativação para a cristalização (Ec) e para o índice de Avrami (n).....	39

LISTA DE SÍMBOLOS

- Al_2O_3	Óxido de alumínio
- β	Diferentes velocidades de aquecimento
- c	Fissura proveniente da medição de dureza de Vicker's
- CaO	Óxido de cálcio
- CO_2	Dióxido de carbono
- CRT	Vidro de tubos de raios catódicos
- d	Média das diagonais na medição de dureza de Vicker's
- DRX	Difração de raio-X
- DSC	Calometria Diferencial de Varrimento
- DTA	Análise térmica Diferencial
- E	Módulo de Young
- E_a	Energia de ativação
- F	Carga efetuada na medição de Vicker's
- Fe_2O_3	Óxido de ferro (III)
- FRX	Fluorescência de raio-X
- FTIR	Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier
- H_v	Dureza Vicker's
- ΔH_η	Energia de ativação do escoamento viscoso
- K_{IC}	Tenacidade
- K_2O	Óxido de potássio
- MgO	Óxido de magnésio
- n	Parâmetro de Avrami
- Na_2O	Óxido de sódio
- R	Constante dos gases perfeitos
- SiO_2	Óxido de silício
- TiO_2	Óxido de titânia
- T_g	Temperatura de transição vítrea
- T_p	Temperatura de pico

- ZrO₂

Óxido de zircónia

INTRODUÇÃO

Atualmente o uso de materiais vítreos é bastante comum no cotidiano, pelas suas características de transparência e da possibilidade de várias formas de aplicação. Estas propriedades levam ao uso excessivo deste material, o que leva a necessidade de criar novas maneiras de reciclagem e de utilização deste material. Da qual, uma destas maneiras poderá ser a reutilização de vidro para aplicação em joalheria, com o propósito de reduzir a produção de novos vidros e impulsionar a reutilizações dos mesmos. Desta forma, com estas diferentes técnicas a sociedade irá consequentemente produzir menos pegada de CO₂, devido á redução da produção de novos vidros, assim protegendo meio ambiente reciclando os vidros já existentes.

1.1 Pedras/Gemas preciosas

As pedras preciosas são extraídas e apreciadas desde a pré-história e podem ser classificadas como um mineral inorgânico natural, rocha ou material petrificado. Para a grande maioria da população uma pedra preciosa é sinónimo de uma pedra com um aspeto bonito, cor chamativa, forma elegante e brilho [1]. Mas para uma abordagem mais científica uma pedra preciosa estabelece certos critérios para se qualificar como tal, nomeadamente o alto índice de refração, que quando lapidado corretamente irá tornar uma gema muito brilhante, a sua dureza pode verificar-se na escala de Mohs que varia entre 1 a 10[2] ou pelo método da dureza Vicker's[3] que através da aplicação de uma carga, F, sobre a superfície da gema forma uma marca quadrada e através das diagonais, d₁ e d₂, é calculada a dureza Vicker's, H_v, com as seguintes equações:

$$H_v = \frac{1.8544F}{d^2} \quad (1.1)$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (1.2)$$

Também a tenacidade, K_{IC}, que é calculada através do comprimento de uma fissura, c, proveniente da marca do teste de dureza pela equação:

$$K_{IC} = 0,0154 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \times \frac{F}{c^{3/2}} \quad (1.3)$$

Onde o módulo de young, E, foi verificado pelo artigo[4]. E resistência ao desgaste e a sua durabilidade, estrutura cristalina entre outros. Dependendo destes critérios e da moda é que irá ser possível determinar o seu valor no mercado[5]. Apenas materiais que preenchem todos estes critérios são consideradas pedras preciosas.

A raridade associada á maioria destas pedras preciosas é uma das principais razões para o seu alto valor comercial, bem como a maior motivação para a sua síntese. Há muitos séculos atrás, já existia algumas tentativas de simular produtos, como por exemplo, as contas de vidro ornamentais do Egipto ou as gemas de pastas assírias, mas só após o século XIX é que começou a haver algum desenvolvimento neste sentido[1]. Com interesse científico em geologia e processos geoquímicos aumentaram neste mesmo período, mas as primeiras experiências foram severamente restringidas pelas baixas temperaturas e pressões atingíveis. O desenvolvimento de novas cerâmicas permitiu reproduzir as condições para a formação natural de muitas espécies minerais no laboratório. A síntese do diamante representa o culminar dessas tentativas.

1.1.1 Tipo de gemas

Existem três tipos de gemas, as naturais, sintéticas e as artificiais. As gemas naturais como o próprio nome indica são possíveis de encontrar na natureza, formando-se através de acontecimentos e condições específicas, como pressão ideal ou decomposição de determinados materiais, e por serem condições tão específicas que torna a raridade das gemas naturais. O diamante é um exemplo de um mineral que preenche todos os requisitos, razão pela qual é uma referência de comparação[1]. Todas estas gemas vêm em tamanhos variados, mas o intuito é determinar a forma e o corte em consideração o tamanho, preservar o maior tamanho possível da pedra bruta, para permanecer o maior valor possível e evitar defeitos que possam existir no material original.

As gemas sintéticas são feitas pelo homem, sintetizadas em laboratório e são muito semelhantes quanto á sua composição química e ás propriedades óticas das suas as gemas naturais, mas a diferença é que são produzidas em laboratório, reproduzindo as condições naturais tão especiais e raras de acontecer. Neste grupo de gemas também existe um subgrupo, que são as gemas artificiais que não existem em estado natural, como é o caso da Zircónia, uma pedra preciosa produzida em laboratório cujos exemplares não existem na natureza. Mas apesar de serem artificiais, estas pedras também possuem propriedades físicas e químicas únicas[6].

1.2 Vidro

Em virtude das suas potencialidades, o vidro constitui um dos materiais que mais tem fascinado o homem ao longo dos tempos. O seu aparecimento e

desenvolvimento ocorreram em simultâneo com a história da humanidade. Com efeito, desde a idade do Bronze até à atualidade, o vidro tem-se revelado um material bastante apreciado, devido às suas características peculiares que proporcionam a criação de objetos e elementos de uma qualidade plástica inigualável, que seria quase impossível de conseguir em qualquer outra vertente artística ou artesanal.

A arte do vidro, com o seu desenvolvimento tem vindo facilitar a imitação de elementos como as gemas e pedras preciosas empregando técnicas e processos específicos[7].

Apesar da sua aparência rígida á qual se demonstram outras propriedades únicas como a transparência, o brilho e a translucidez, o vidro é, em termos químicos, um líquido sobre arrefecido pela sua estrutura amorfa, ou seja, não cristalina. De um modo geral, as matérias-primas na fabricação de vidro são agrupadas de acordo com os diferentes papéis que desempenham na sua elaboração. Assim sendo, são normalmente divididas em quatro grupos, os vitrificantes, os fundentes, os estabilizadores e as matérias secundárias[7].

1.2.1 Composição do vidro

A sílica, ou óxido de silício (SiO_2), é um dos compostos principais do vidro, representando 60% a 80% do seu peso[7] e desempenha o papel como formador da rede vítrea. Os fundentes são elementos que favorecem a formação de material e facilitam a sua fusão baixando a temperatura. Ao longo da história produziram-se dois tipos essenciais de vidro dependentes dos fundentes utilizados, de carácter sódico ou de carácter potássico, extraídos de minerais ou plantas consoante a época, que origina os vidros sódicos e os vidros potássicos. Neste caso o óxido de sódio (Na_2O) será responsável por ser o elemento fundente. Os estabilizantes são responsáveis por proporcionar dureza e rigidez á matéria vítrea, sendo habitual acrescentar á mistura de base elementos compostos de cálcio. Sem eles, o vidro seria um material solúvel até em água, assim sendo o óxido de cálcio (CaO) será responsável pela função de estabilizador[7]. Mais concretamente, a composição química do vidro de embalagem é composta maioritariamente por três óxidos, cerca de 70 a 75% de SiO_2 , 12 a 18% Na_2O e 5 a 14% de CaO . Para além destes três óxidos, neste trabalho também foi adicionado carbonato de sódio (Na_2CO_3) com o objetivo de diminuir a viscosidade para um melhor vazamento na fusão e dois óxidos intermédios óxido de titânia (TiO_2) e óxido de zircónia (ZrO_2) que iram exercer o papel de modificadores de rede com o objetivo de controlar melhor a cristalização.

1.2.2 Viscosidade

A viscosidade de um fluído é uma medida da resistência ao deslizamento entre as suas moléculas. No caso dos líquidos ou dos gases ideias supõe-se que a mobilidade

das moléculas é total e por isso não se geram forças tangenciais no seu movimento, assim sendo admite-se que a viscosidade seja nula. Nos líquidos reais o conceito de viscosidade, admitindo a existência de uma superfície rígida horizontal sobre a qual o líquido flui em camadas paralelas adjacentes. À temperatura ambiente a viscosidade do vidro é tão elevada que este se comporta, para todos os efeitos, como um sólido, apesar de estruturalmente se assemelhar mais a um líquido. Por esta razão não é possível determinar a viscosidade à temperatura ambiente.[8]

Qualquer vidro tem uma curva característica de viscosidade em função da temperatura, na qual se referem as temperaturas correspondentes a determinados valores fixos de viscosidade, nomeadamente, 1-10 Pa-s será a temperatura de fusão, 10^3 Pa-s ponto de imersão, $10^{6.6}$ Pa-s ponto de amolecimento littleton, 10^8 - 10^9 Pa-s temperatura de amolecimento dilatométrico, $10^{11.3}$ Pa-s temperatura de transformação do vidro, 10^{12} ou $10^{12.4}$ Pa-s ponto de recozimento e $10^{13.5}$ ponto de tensão.[9]

Para além de variar com a temperatura a viscosidade depende também da composição do vidro e das percentagens dos vários óxidos presentes. No cálculo aproximado da viscosidade através de relações empíricas, que traduzem basicamente a influência da temperatura e da composição e a melhor fórmula que melhor se ajusta á maioria dos resultados experimentais é através da equação de Vogel-Fulcher-Tamman:[8]

$$\log \mu = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (2.1)$$

Onde T_0 é temperatura em $^{\circ}\text{C}$ e as constantes A, B e T são independentes da temperatura, mas dependem da concentração dos óxidos no vidro. Para determinar estas constantes utilizámos o método de cálculo de “Alexander Fluegel”[10] através dos óxidos presentes no vidro. A equação Vogel-Fulcher-Tamman é normalmente usada para expressar a dependência da temperatura em relação á viscosidade dos amolecimentos dos vidros. Mas existe uma outra equação para determinar o escoamento viscoso:[9]

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{\Delta H_{\eta}}{RT} \right) \quad (2.2)$$

Onde η_0 é uma constante, ΔH_{η} é a energia de ativação do escoamento viscoso, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura em Kelvin (K°).

1.2.3 A empresa VidroCiclo

O vidro mais comum, que é utilizado para fabricar copos e garrafas, é o vidro sódico-cálcio e é fabricado usando os componentes mencionados anteriormente[7]. Que nos foi fornecido pela empresa VidroCiclo, uma empresa líder nacional no ramo da reciclagem de resíduos de vidro de embalagem. Que nasce da junção de profissionais da indústria vidreira nacional com um grupo empresarial Maltha holandês[11], localizada no norte de Portugal mais concretamente na figueira da foz,

o seu intuito como empresa é reciclar vidros nomeadamente vidro do ecoponto produzindo casco processado.

1.2.4 Processo de reciclagem do vidro

Nesta empresa, o vidro passa por diversos processos, começa na receção da matéria prima nas instalações, casco é avaliado consoante a sua contaminação, de forma a determinar os parâmetros de controlo de produção aplicáveis. O material é colocado numa esteira em que passará por uma separação manual, onde serão removidos todos os contaminantes grosseiros de seguida uma limpeza para retirar todos os resíduos impregnados no vidro, passa por uma lavagem, cuja a água usada depois é tratada e recuperada para evitar desperdícios e contaminações e passam na seleção granulométrica, o casco tem de ser separado consoante a sua dimensão, de modo a que as garrafas inteiras ou semi-inteiras sejam reduzidas a uma dimensão desejada pelo equipamento de processo. Uma outra separação desta vez magnética ferrosa para recolher os metais que possam ser contaminantes e umas aspiração onde será retirado os produtos indesejados como papel ou plásticos etc. Depois passa de novo numa separação magnética mas desta vez não ferrosa onde são removidos todos os elementos metálicos não magnéticos. Por fim o controlo de qualidade, toda a produção é avaliada sendo reprocessada a que não se encontrar de acordo com as especificações do cliente.

O casco de vidro será fornecido ao cliente, normalmente indústrias de embalagens, que possivelmente irá por processos de trituração e prensagem, transformando-se em cacos de vidro mais homogêneos. Passará por uma fusão acima de 1500 °C e por fim no processo de recozimento e acabamento, o vidro pode ser moldado e utilizado na composição de novas embalagens que serão passadas novamente para as indústrias e para o consumidor[12].

O vidro pode passar por esse processo infinitas vezes sem perda de qualidade ou pureza do produto. Isso tudo nos mostra a importância da conscientização de todos, para que realizem em suas residências a coleta seletiva do vidro para a sua reciclagem.

1.3 Cristalização

Os vitrocerâmicos são inicialmente formados como vidros, utilizando os mesmos procedimentos idênticos. Após o vidro ser fundido é arrefecido até a temperatura ambiente e colocado novamente noutro forno para reaquecer até a uma temperatura onde a nucleação de cristais ocorre a uma taxa bem caracterizada.

Podemos ver este processo de formação de vitrocerâmicos através da fig. 1.1.

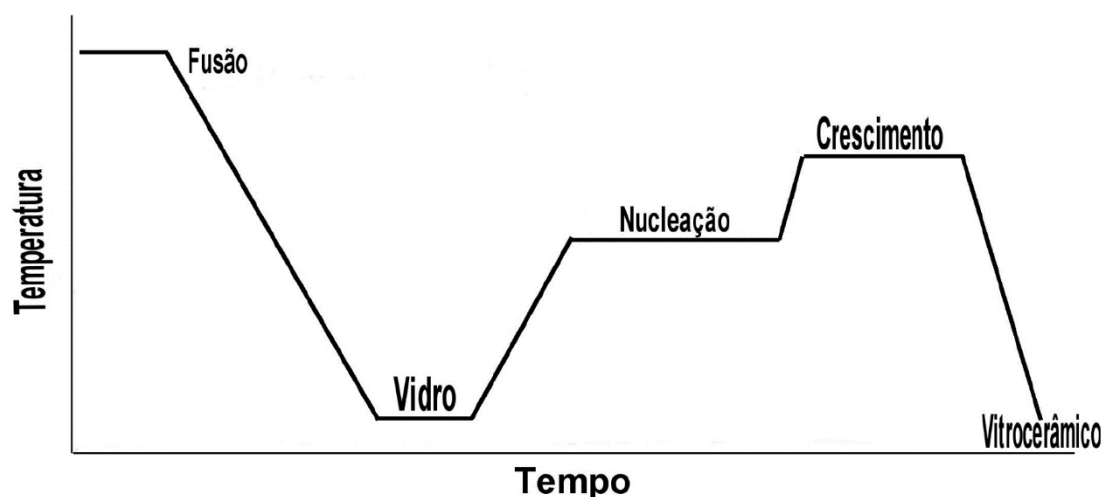


Figura 1.1- Processo para a formação de um vitrocerâmico

O processo de cristalização é a transformação de uma substância de um gás, líquido ou sólido num cristal. No dia-a-dia lidamos com muitos desses processos como por exemplo no açúcar, sal de mesa e também diamante e pedras preciosas. O termo cristalização refere-se a uma combinação de dois processos: nucleação e crescimento de cristal. A cristalização requer a presença do núcleo (nucleação) no qual o cristal crescerá subsequentemente (crescimento do cristal) até um tamanho detetável. O núcleo pode ser homogêneo formando-se espontaneamente dentro do fundido ou heterogêneo formando-se nas paredes.[9] A teoria da nucleação aborda o processo de nucleação homogênea, onde os núcleos são formados com igual probabilidade em toda a massa do fundido. Os núcleos são extremamente pequenos e geralmente não são detetados diretamente, assim sendo utiliza-se um tratamento térmico para que os núcleos possam crescer até um tamanho detetável para análise. Se nenhum núcleo estiver presente, o crescimento do cristal pode não ocorrer e o material formará um vidro e não um vitrocerâmico. Para a nucleação ocorrer é necessário que a solução esteja saturada, ou seja, a solução deve conter mais soluto do que poderá ser dissolvido pelo solvente[5]. Assim que concluído esse processo, a formação de cristais começa mas depende de vários fatores, incluindo a temperatura, pressão e tensão superficial.

1.3.1 Métodos de cristalização

Existem vários métodos de cristalização, método kissinger utilizado para determinar a energia de ativação considerando a taxa de aquecimento do pico de temperatura e os resultados das análises de calorimetria de varrimento(DSC) ou das análises térmicas diferenciais(DTA)[13], [14] através da seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{Tp^2}{\beta}\right) = \frac{E_c}{RT_P} + constante \quad (3.1)$$

Onde a T_p é a temperatura de pico, E_c a energia de cristalização, β corresponde às diferentes velocidades de aquecimento e R é a constante dos gases perfeitos.

O parâmetro de Avrami, n , é calculado através de duas equações dependendo das análises que se façam, equação de Gao and Wang(3.2)[15], [16] ou então através da equação modificada Ozawa(3.3)[13], [14], respetivamente:

$$n = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{T_p} \frac{RT_p^2}{0.37\beta E_c} \quad (3.2)$$

$$\frac{d(\ln[-\ln(1-x)])}{d(\ln(\beta))} = -n \quad (3.3)$$

Que neste caso foi determinado através dos valores da fração cristalina para cada taxa de aquecimento baseada nos resultados das análises térmicas (DTA). Nestes casos em específico foram utilizados em vidros à base de borofosfato mas não impossibilita a utilização dos mesmo métodos em vidros sódico-cálcio.

1.3.2 Agentes nucleantes

As propriedades dos vidros dependem diretamente da percentagem e da forma como cada fase cristalizada está distribuída na matriz assim os agentes nucleantes podem ser adicionados na sua composição, favorecendo a nucleação volúmica[17]. Para além de favorecerem este tipo de nucleação, também se homogeneízam á massa vítrea durante a sua fusão e, durante o arrefecimento, promovem uma separação de fases. Os agente nucleantes mais utilizados para este tipo de caraterização são o óxido de titânio(TiO_2)[18], [19], trióxido de boro[20] e a óxido de zircónia (ZrO_2)[18] que irão proporcionar várias mudanças nomeadamente nas temperaturas de cristalização[18], que neste caso do vidro CRT (vidro de tubos de raios catódicos) o dióxido de titânio (TiO_2) foi eficaz a diminuir a temperatura de cristalização, ao contrário que da zircónia (ZrO_2) que a aumentou. A adição de ZrO_2 também se faz notar no fortalecimento da rede de silicato originando o aumento dos valores da temperatura de transição vítrea e a viscosidade[18]. Em vidros borossilicatos de zinco, com a adição do trióxido de boro também proporcionou o aumento da temperatura da transição vítrea e da cristalização inicial. Assim, o processo de cristalização pode ser controlado com a adição de agentes nucleantes.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

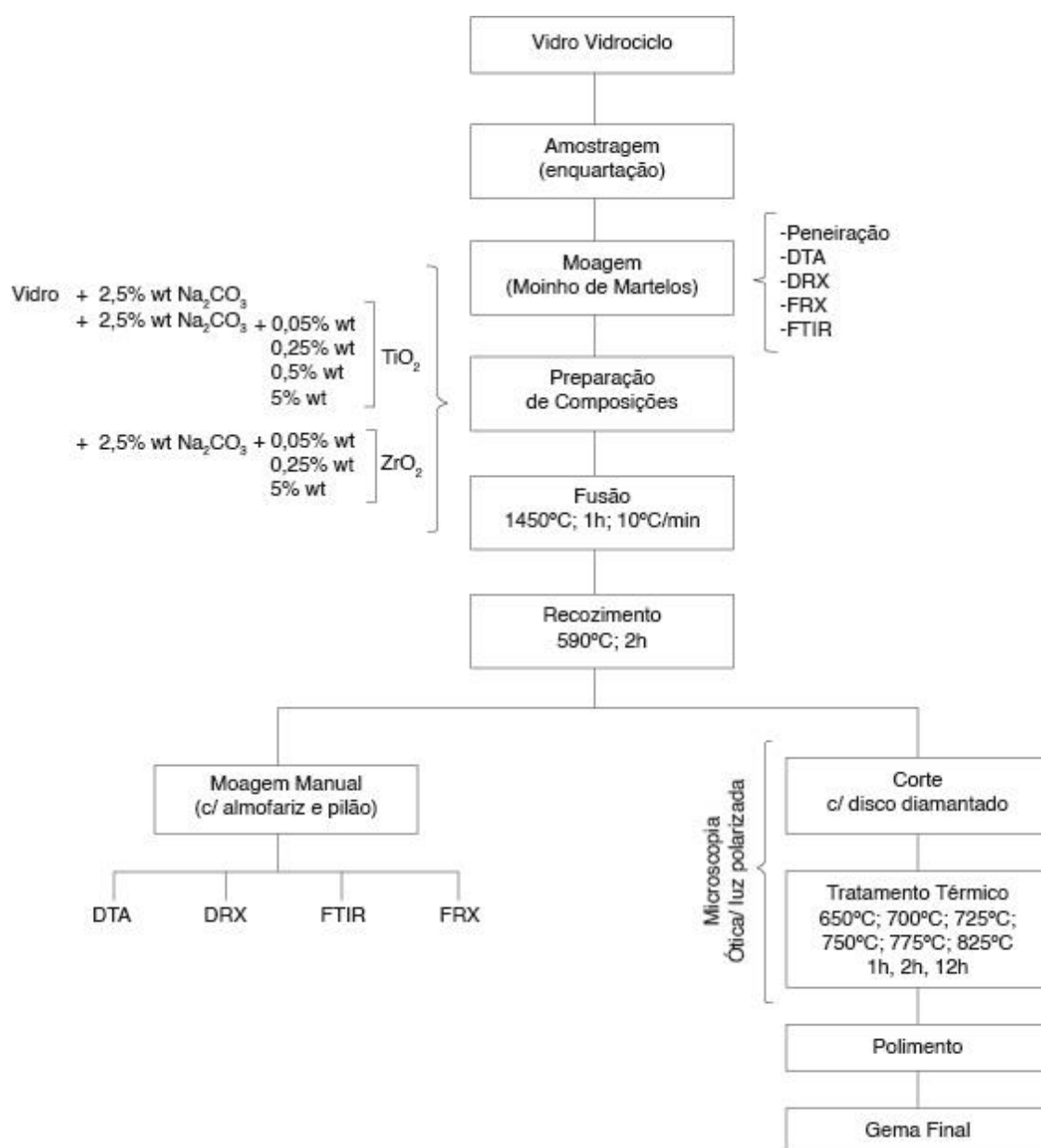


Figura 2.1 - Esquema do procedimento experimental

Através de um esquema simplificado, é apresentado o procedimento experimental que envolve várias etapas de preparação das amostras e várias técnicas de caracterização das mesmas.

2.1 Preparação das amostras

2.1.1 Peneiração

Neste trabalho foram produzidos vidros a partir do vidro sódico-cálcio, composto por 70 a 75% de SiO_2 , 12 a 18% Na_2O e 5 a 14% de CaO , que nos foi fornecido pela empresa VidroCiclo. Para uma melhor caracterização da quantidade fornecida, foi feita uma peneiração, utilizando o equipamento Retsch AS200, antes e depois de moído para se perceber as diferentes granulometrias na nossa amostra.

2.1.2 Moagem e corte

O vidro inicialmente tinha uma dimensão grosseira de 0,9 cm e que para ser usado nas etapas seguintes teve de ser fragmentado recorrendo a uma moagem mais grosseira, que foi feita através do moinho de martelos. Com o vidro base em pó com granulometria pretendida procedeu-se á preparação das amostras. Após a fusão, as amostras fundidas passaram pelo processo de corte, utilizando o equipamento Struers Minitom com um disco diamantado, e novamente por moagem, desta vez moagem manual com recurso a almofariz e pilão. Para possibilitar a análise de várias técnicas de caracterização, é necessário preparar as amostras adequadamente. Grande parte do vidro foi cortado em pedaços quadrados e a outra parte foi moída. As amostras em forma de quadrado, com dimensão aproximada de 1x1 cm foram utilizadas para tratamentos térmicos para promover a cristalização. O pó moído foi utilizado para técnicas de caracterização por DTA e DRX.

2.1.3 Preparação das composições

Inicialmente o vidro primário é composto principalmente por três compostos SiO_2 , CaO e Na_2O . Foram preparadas oito composições, uma foi adicionado 2,5 % wt Na_2CO_3 , com o objetivo de diminuir a viscosidade do vidro para um melhor vazamento, mais quatro composições com 2,5 % wt Na_2CO_3 e diferentes teores TiO_2 variando entre 0,05, 0,25, 0,50 e 5 % wt e mais três com 2,5 % wt Na_2CO_3 e diferentes teores de ZrO_2 variando entre 0,05, 0,25 e 5 % wt, ambos os óxidos com grau de pureza mínima de 99.9%. Uma vez pesados os pós a uma dada composição para obter 40 g de vidro, os pós foram colocados num misturador, Turbula system schatz, durante cerca de 30 min para obter uma mistura homogénea dos vidros.

2.1.4 Fusão

Com a mistura pronta, aproximadamente 40 g, a mistura foi colocada num cadinho de alumina (Al_2O_3) e de seguida colocado no forno do tipo elevador vertical, Euroherm modelo Tmax. O forno foi programado para dois patamares. Primeiro patamar será o de rampa, com velocidade de aquecimento $10^\circ/\text{min}$ atingindo a temperatura de 1450°C . No segundo patamar é permanecer durante 1h a 1450°C para promover a fusão.

De seguida, procedeu-se ao vazamento do vidro sobre uma placa de ferro pré-aquecida a 205°C e levemente prensado com um peso. Já em forma esférica foi rapidamente foi colocado num forno do tipo mufla á temperatura de recozimento de 590°C , determinada pela análise térmica fig 3.3, evitando o choque térmico e proceder ao recozimento, utilizando o método da corning. O vidro permanece a esta temperatura durante 2h e arrefece lentamente até atingir a temperatura ambiente. Os vidros apresentam diferentes tonalidades, não propriamente devido aos agentes nucleantes mas sim devido á heterogeneidade do vidro base, pois é composto por diferentes embalagens de vidro branco.

2.1.5 Medição das densidades

A medição das densidades dos vidros foi obtida através do método de Arquimedes que a densidade é calculada através do volume da água deslocado pela gema que é exatamente igual ao volume da própria gema. Usou-se uma balança analítica e água destilada como líquido de imersão, cada medida obtida foi feita em pelo menos três amostras de vidro diferentes, este método foi utilizado para as amostras do vidro base e para amostras dopadas com diferentes teores de TiO_2 e ZrO_2 . Também se mediu a densidade através do método de picnometria a hélio mas apenas da amostra do vidro base.

2.1.6 Tratamento térmico

Para proporcionar a cristalização foram realizados vários tratamentos térmicos num forno TermoLab com velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e com temperaturas e tempos diferentes. Através da análise dos resultados de caracterização de DTA fig.3.3, foi possível escolher as diferentes temperaturas de cristalização, que foram as seguintes: 650, 700, 725, 750, 775 e 825°C . Para um melhor estudo relativamente à cristalização também foi variado o tempo de permanência da amostra, tendo sido as seguintes horas: 1, 2 e 12 h.

2.1.7 Polimento

Com o objetivo deixar a gema final com um acabamento visivelmente muito mais apelativo recorreremos ao processo de polimento através de várias etapas, utilizando uma polidora manual Phoenix alpha grinder/polisher. Inicialmente, utilizou-se dois discos diamantados de 135 e 70 μm para criar a forma desejada á gema, de seguida utilizou-se os panos de polimento com as suas pastas diamantadas correspondentes. Começou-se com 15 μm passando por 10, 6, 3 μm e finalizando com 1,5 μm .

2.2 Técnicas de caraterização

2.2.1 Análise térmica diferencial

A caraterização térmica dos vidros produzidos foi feita através da análise térmica diferencial (DTA), com recurso ao equipamento LINSEIS STA PT1600. O que permitiu discriminar a diferentes fases do vidro, nomeadamente a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de início e fim do pico de cristalização (T_{pi}/T_p). Através das tangentes feitas nas curvas, ilustrado na figura 3.3. A quantidade de pó de vidro utilizada foi aproximadamente de 50.0 mg, que foi colocada em cadinhos de alumina. A temperatura variou desde a temperatura ambiente até 900°C e as velocidades de aquecimento estudadas foram de 5, 10, 20 e 25 °C/min.

2.2.2 Difração de raios-X

A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada para se verificar o grau de cristalinidade das amostras e observar as diferentes fases. Utilizando um difractómetro Rigaku (DMAX III-C 3KW), com a ampola de Cu excitada com uma tensão de 40 kV e corrente do filamento de 30mA, um varrimento de 10° a 65° (2θ), com um intervalo de amostragem de 0.08° e um tempo de aquisição de 1s.

2.2.3 Fluorescência de raio-X

Esta análise de fluorescência de raio-X foi efetuada no vidro casco branco, no carbonato de sódio (Na_2CO_3) e nos óxidos adicionados ao vidro, nomeadamente TiO_2 e ZrO_2 , através de um espectrómetro com um sistema dispersivo de comprimento de onda (WD-XRF) Panalytical Axios 4,0 kW, 20-60kV e 10-125mA equipado com cinco cristais e com um software de análise qualitativa e quantitativa.

2.2.4 Microscopia óptica

Para realizar a análise microestrutural utilizou-se o microscópio ótico para visualizar os cristais formados. A amostra em forma de gema colocada no suporte plano e analisado com diferentes ampliações de 50x, 100x 200x e 500x.

Também observou-se através de um microscópio ótico com luzes polarizadas e com uma placa de retardamento com uma luz verde com comprimento de onda de 530 nm, de forma a obter uma imagem nítida, colorida e observar as direções dos cristais. Ampliações utilizadas 100x e 200x.

2.2.5 Espectroscopia de infravermelhos

A análise de espectropia de infravermelhos por transformada de Fourir, FTIR, foi realizada através do pó proveniente de amostras com diferentes tratamentos térmicos e com diferentes teores em TiO_2 e ZrO_2 , com o objetivo identificar a composição da amostra através das frequências de vibrações de que certas ligações químicas possuem. O espectrofotômetro utilizado foi o Thermo Nicolet 6700 com ângulo de incidência de 90° , num intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e 32 varrimentos á temperatura ambiente.

2.2.6 Análise de dureza por indentação Vickers e Tenacidade

A análise de dureza foi realizada com as amostras em gema. O equipamento utilizado foi o Zwick Roell ZH μ Indentec, através de uma ponta diamantada e variando a carga de indentação entre as 50, 100, 200 e 300 g. O tempo de permanência na carga máxima é de 15 segundos para todos os testes.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 Caracterização do vidro

Para obter uma melhor percepção da granulometria do nosso vidro base, fizemos uma caracterização granulométrica através da peneiração antes e depois de ser triturada pelo moinho de martelos com uma grelha de 1500 μm (Anexo granulometria). Podemos observar a curva regularizadora, na figura 3.1 e a curva cumulativa granulométrica na figura 3.2.

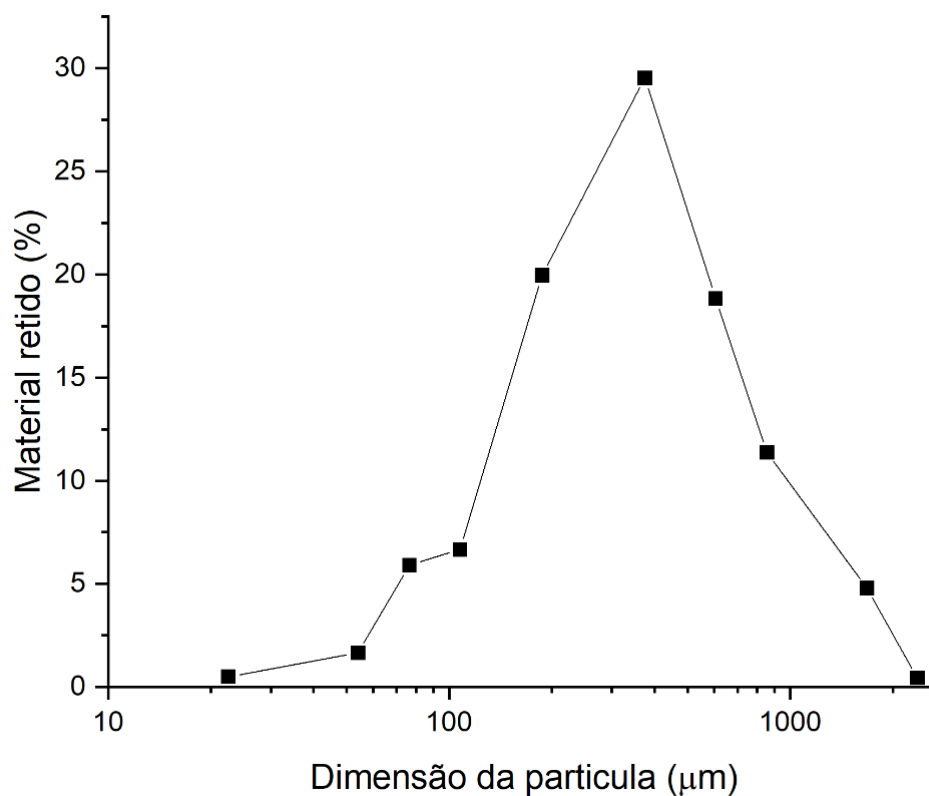


Figura 3.1 - Curva regularizadora do vidro base após moagem com moinho de martelos

Como podemos verificar, a curva regularizadora do vidro base é uma curva com três modas (trimodal) nomeadamente, uma moda a 77, uma moda a 370 e outra moda a 962 μm .

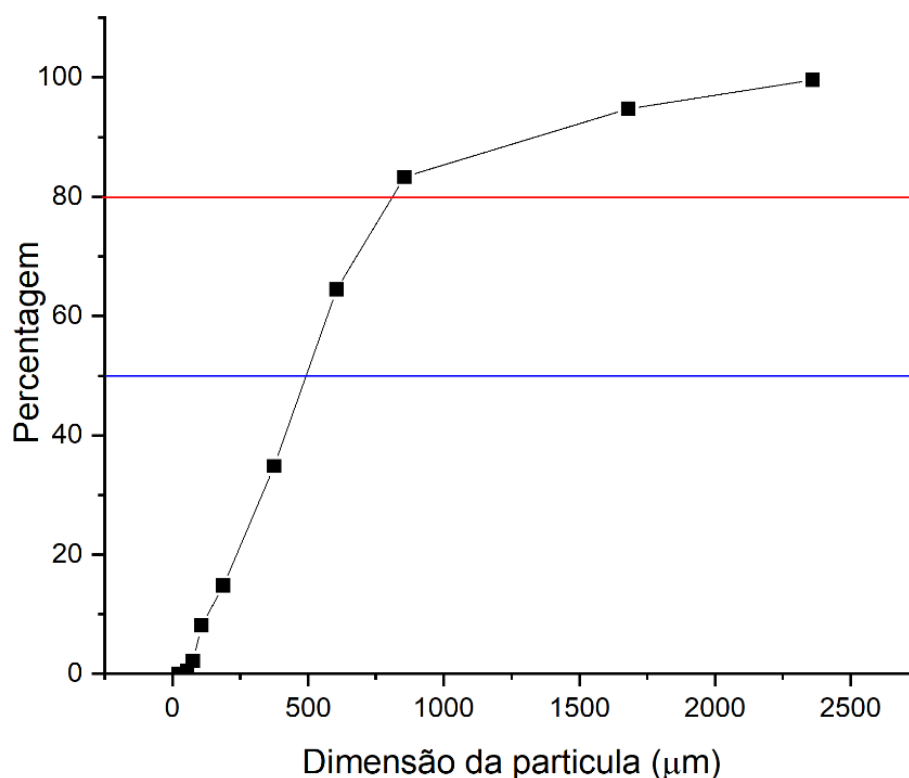


Figura 3.2 - Curva cumulativa granulométrica do vidro base após moagem com moinho de martelos

Como podemos observar pela figura 3.2, após a moagem de moinhos de martelos, 50 % (linha azul) do vidro tem uma granulometria inferior a 490 μm , e 80 % (linha vermelha) tem granulometria inferior a 811 μm como era de esperar visto que a moagem foi realizada com uma grelha de 1500 μm . Através das curvas cumulativas do vidro antes e depois da moagem (anexo granulometria) foi possível calcular a razão de fragmentação:

$$R_{50\%} = \frac{X_{50\%}^A}{X_{50\%}^P} = \frac{9500}{490} = 19,39$$

Antes de juntar qualquer agente nucleante ao vidro, analisou-se através de duas caracterizações diferentes a sua densidade. Primeiramente realizou-se a medição pelo método de picnometria a hélio, com uma amostra de aproximadamente 8 g, obtivemos o valor de 2.5044 g/cm³. De seguida, utilizou-se o método de Arquimedes. Através de três amostras diferentes do mesmo vidro, verificou-se os valores da densidade que foram de 2.52, 2.51 e 2.50 g/cm³. Calculando a média de 2.51 g/cm³.

3.1.1 Caracterização por fluorescência

O vidro base que estamos a trabalhar é o vidro sódico-cálcio, proveniente de resíduos de garrafas/copos de vidro. Para analisar quimicamente o teor de óxidos

existentes no nosso vidro, recorreremos à caracterização por fluorescência (FRX). Os teores de óxidos presentes no vidro foram: 71% SiO_2 , 13% CaO , 12% Na_2O , 1,4% Al_2O_3 , 0,81% K_2O e 0,33% de Fe_2O_3 . Também efetuamos a análise para Na_2CO_3 e obtivemos os seguintes teores: 94,8% Na_2O , 3,6% SiO_2 , 1,3% CL e 0,47% CaO . Podemos concluir que o nosso vidro está dentro dos valores que esperávamos, comparando com os valores pesquisados no livro “O vidro – Técnicas de trabalho no forno”[7] e pelo artigo que utilizou também vidro sódico-cálcio para aplicação em morteiros. [21] Relativamente aos dopantes adicionados no vidro TiO_2 e ZrO_2 têm um grau de pureza de 99%.

3.1.2 Caracterização térmica do vidro

Através da caracterização térmica da amostra do vidro base em pó pela técnica de DTA, os resultados obtidos estão ilustrados na fig. 3.3. Calculados através de tangentes como explicado no ponto 2.2.1. Determinou-se os pontos críticos, nomeadamente, a temperatura de início de transição vítrea (T_{gi}), a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início e do pico (T_{pi} e T_p).

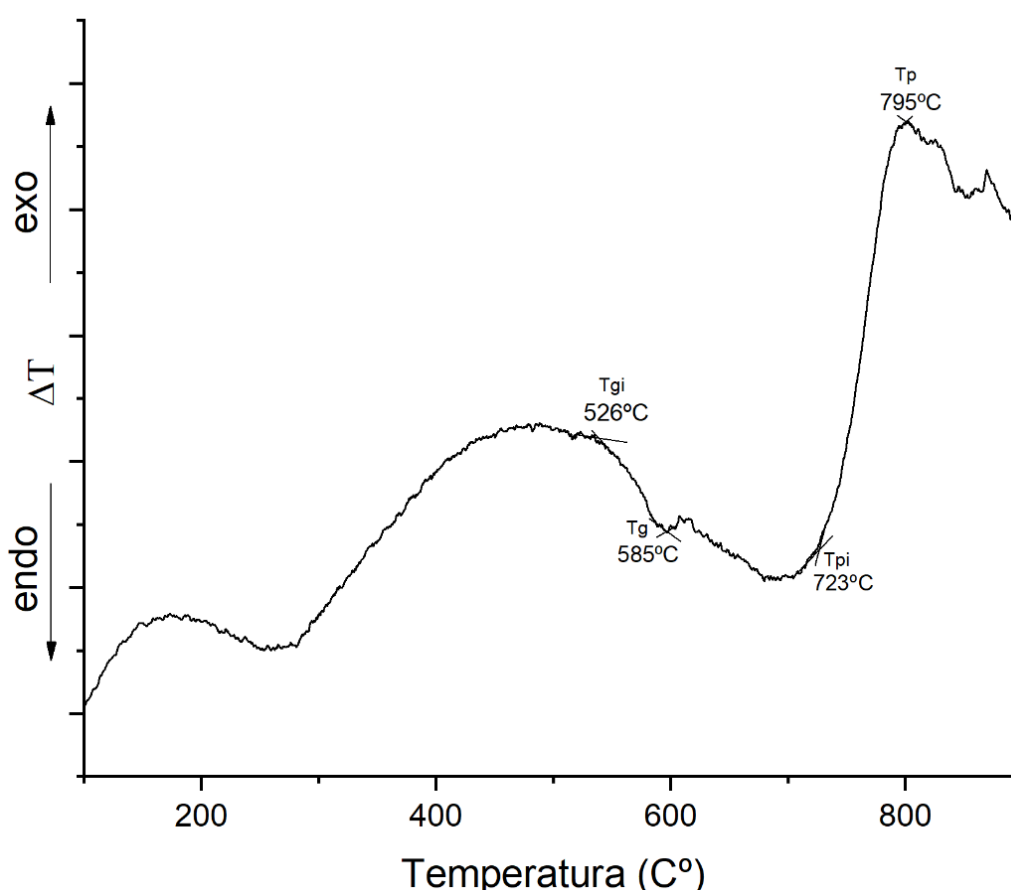


Figura 3.3 - Curva DTA obtida a 10°C/min do vidro e os valores dos pontos críticos

Para o vidro base observa-se um pico exotérmico mais intenso em T_p , aparecendo também um pico exotérmico menos evidente nas temperaturas a rondar

os 850°C. Na temperatura de transição vítrea corresponde a um pico endotérmico pouco acentuado.

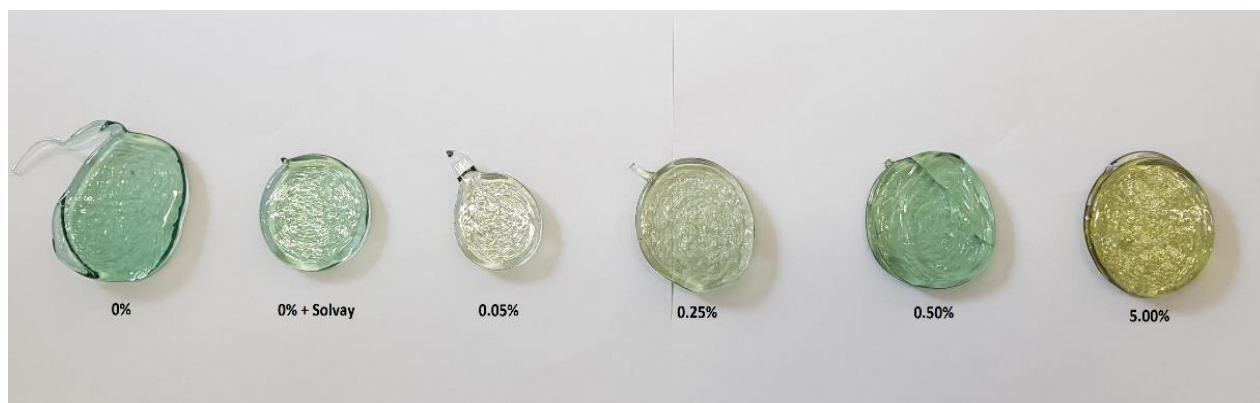


Figura 3.4 - Fusão de várias amostras com diferentes teores de TiO_2

Na figura 3.4 é possível visualizar o resultado de seis fusões, duas do vidro base com e sem soda solvey (Na_2CO_3) e quatro com diferentes teores de TiO_2 . A variação da cor está associada à entrada da titânia na rede vítrea, que com o aumento de titânia poderemos observar uma mudança de cor para os verde e no fim para o verde amarelado. Também podemos confirmar essas variações de cores na fig.3.12, que existe uma correspondência de cores com o aumento de titânia.

3.1.3 Caracterização por difração de raios-X

Para analisar o grau de amorficidade do vidro base e do vidro base mais Na_2CO_3 foram preparadas duas amostras em pó que foram caracterizadas estruturalmente por difração de raio-X (DRX). Os espectros obtidos estão representados na figura 3.5. Em ambos os espectros, entre os 20 e os 35, verifica-se uma lomba e a inexistência de picos característicos de fases cristalinas confirma-se que as amostras se encontram totalmente amorfa, não existindo diferenças significativas com a adição de Na_2CO_3 .

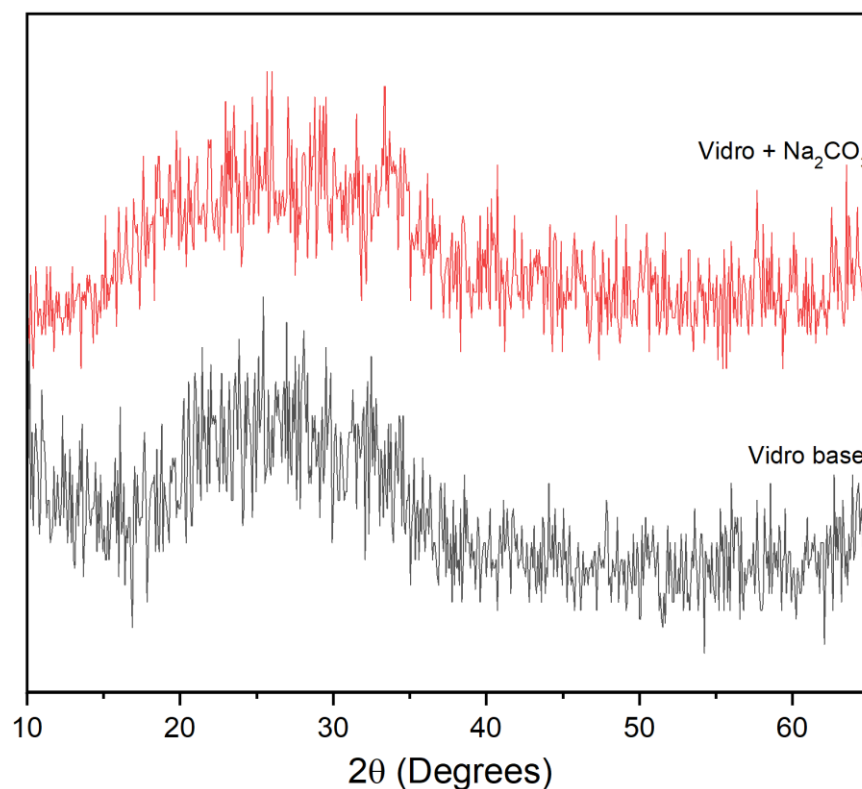


Figura 3.5 - Espectro de DRX da amostra em pó do vidro base

3.1.4 Viscosidade

Relativamente á viscosidade foi determinada através da equação mencionada anteriormente (2.1) e com a folha de cálculo de “Alexander Fluegel”[10]. No seguinte gráfico podemos observar as duas curvas de viscosidade do vidro base e vidro base adicionado com Na_2CO_3 e os valores das contantes.

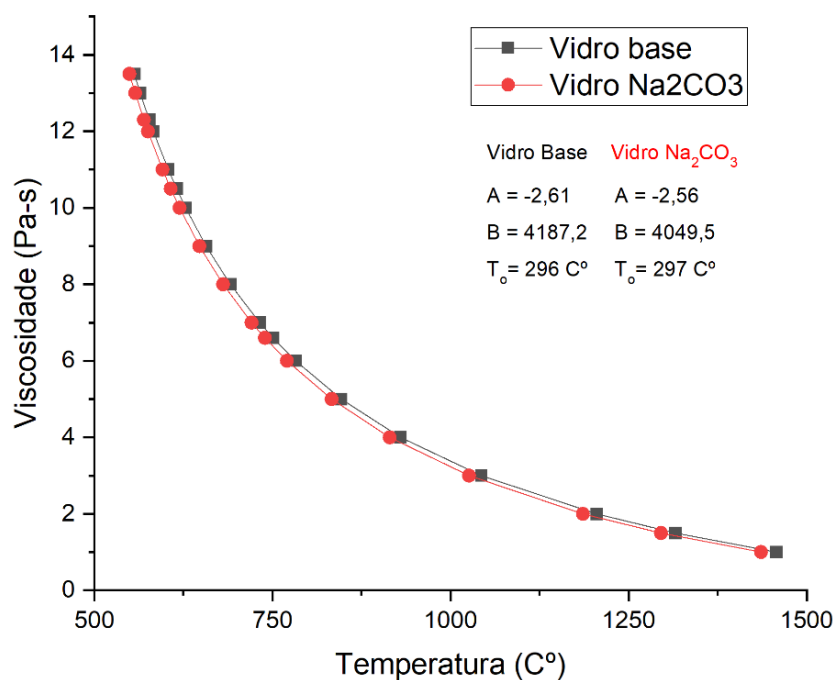


Figura 3.6 - Curvas de viscosidade para vidro base e vidro com Na_2CO_3

Observando o gráfico, não existe uma grande diferença entre as curvas de viscosidade dos vidros, mas nota-se que a curva do vidro com Na_2CO_3 está ligeiramente mais recuada relativamente às temperaturas podendo concluir que a adição de Na_2CO_3 atrasa ligeiramente as temperaturas ou que pode transparecer uma diminuição da viscosidade. Para completar esta afirmação também se determinou a energia de ativação do escoamento viscoso, ΔH_η , utilizando a equação (2.2).

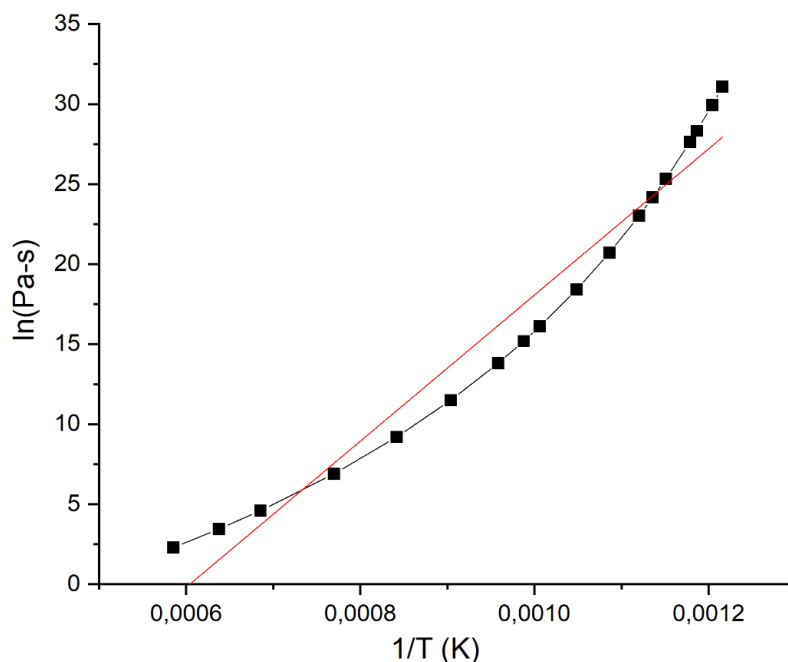


Figura 3.7 - Curva para determinação da energia de ativação do escoamento viscoso do vidro com Na_2CO_3

Pela observação da figura 3.7 pode-se concluir que o método utilizado não é o mais adequado, pois o declive calculado através da curva tinha um erro quadrático de 0.95 assim sendo dividiu-se em dois intervalos de temperaturas para uma melhor determinação para a energia de ativação do escoamento viscoso, figura 3.8. Primeiro ignorei as quatro temperaturas mais baixas (linha vermelha) de seguida ignorei as quatro temperaturas mais altas (linha azul) dando um intervalo de energia de ativação do escoamento viscoso entre 338 e 494 kJmol^{-1} , respetivamente, com erro quadrático associado de 0.99.

Não existe diferença nos valores da energia de ativação do vidro base comparando com o vidro adicionado com Na_2CO_3 , assim sendo podemos concluir que através deste método a adição de Na_2CO_3 no vidro não altera a sua viscosidade, mas na prática e pela curva da viscosidade existe uma diferença no vazamento do vidro após a fusão.

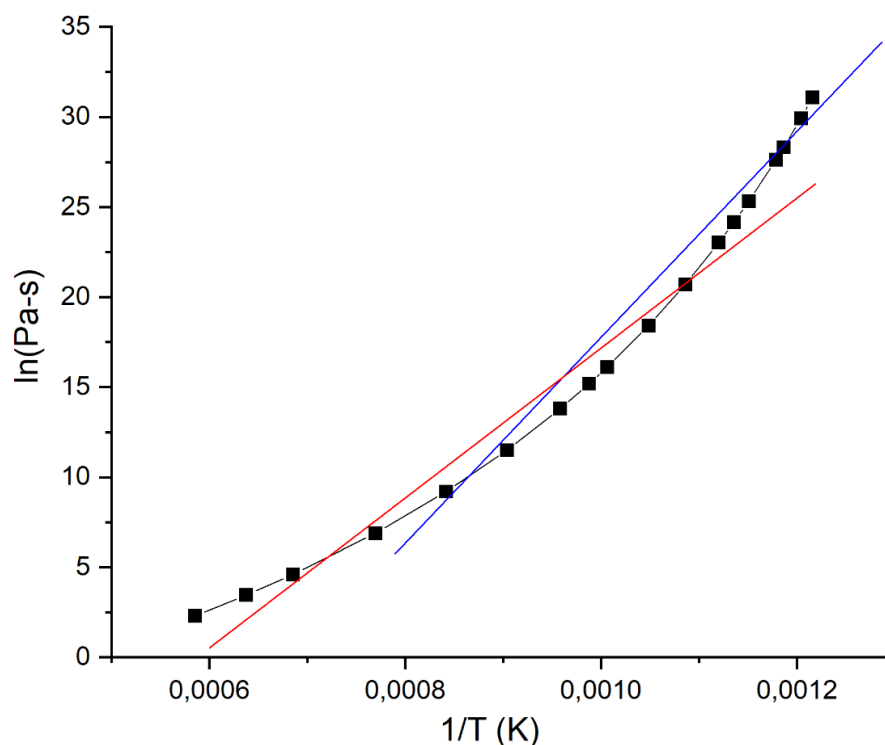


Figura 3.8 - Curva para determinação da energia de ativação do escoamento viscoso do vidro com Na_2CO_3 , com dois intervalos de temperaturas diferentes

3.1.5 Caracterização da dureza por indentação Vickers

Pela indentação Vickers é possível determinar a dureza do vidro e da gema produzidas com tratamento térmico. A carga utilizada inicialmente foi de 50g mas verificou-se que a carga não era alta o suficiente para deixar uma marca num tamanho ideal para haver menos erro na medição. Assim sendo, realizou-se as medições com 100, 200 e 300g. Não fomos além dos 300g devido ao aparecimento de pequenas fissuras na marca, como também podemos comprovar no artigo [3]. Com essas fissuras também é possível determinar a tenacidade das nossas amostras. Verificou-se que a dureza é superior numa gema com tratamento térmico, 7.41 Gpa, do que numa gema sem tratamento, 5.51 Gpa, possivelmente devido à formação de cristais, podemos observar os resultados obtidos na seguinte tabela:

Tabela 2.1 - Indentação Vicker's para gema de vidro base e para gema com tratamento térmico

Amostras	Carga	d ₁	d ₂	c	Hv	Hv média	GPa	K _{IC}
Vidro Base	300g	31.4 μm	30 μm	29.3	590 Hv0.3	562.3 Hv	5.51 GPa	1.11
		31 μm	30.6 μm		586 Hv0.3			
		32.5 μm	33.5 μm		511 Hv0.3			
825°C 12h	300g	26.8 μm	29 μm	20.6	690 Hv0.3	756 Hv	7.41 GPa	1.63
		27.2 μm	25.6 μm		798 Hv0.3			
		24.6 μm	28.8 μm		780 Hv0.3			

Relativamente à tenacidade, K_{IC}, é possível observar pela fig.3.9 as fissuras juntas à marca feita pela medição de dureza. Através da equação (1.3) mencionada anteriormente e utilizando o módulo de young calculado no artigo[4] foi possível calcular a diferença entre a gema com e sem tratamento térmico. Podemos concluir que com o tratamento térmico a tenacidade aumenta comparando à gema do vidro sem tratamento nenhum.

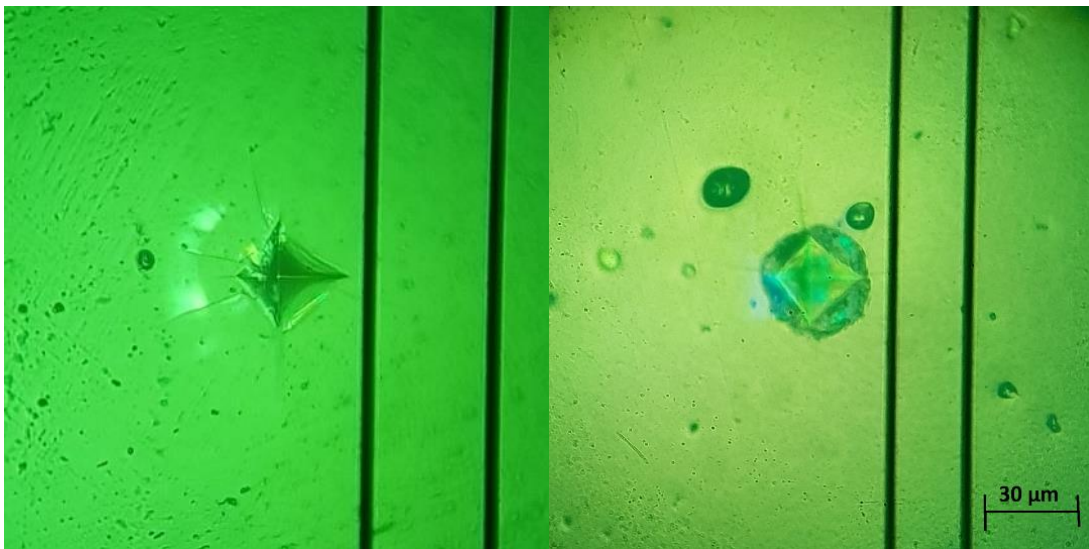


Figura 3.9 - Testes de dureza com carga de 300 g durante 15 s numa gema de vidro base e com tratamento de 825°C 12h, respetivamente

3.2 Caraterização do vidro dopado com TiO₂

Através do método de Arquimedes mediu-se a densidade utilizando o mesmo critério com três amostras diferentes de cada vidro com diferentes teores de TiO₂. Verificou-se os valores da densidade aumentam consoante o aumento de TiO₂, como se era de esperar visto que a densidade de TiO₂ é de 4,23 g/cm³ e do vidro é 2,51 g/cm³. Podemos observar os resultados obtidos no seguinte gráfico.

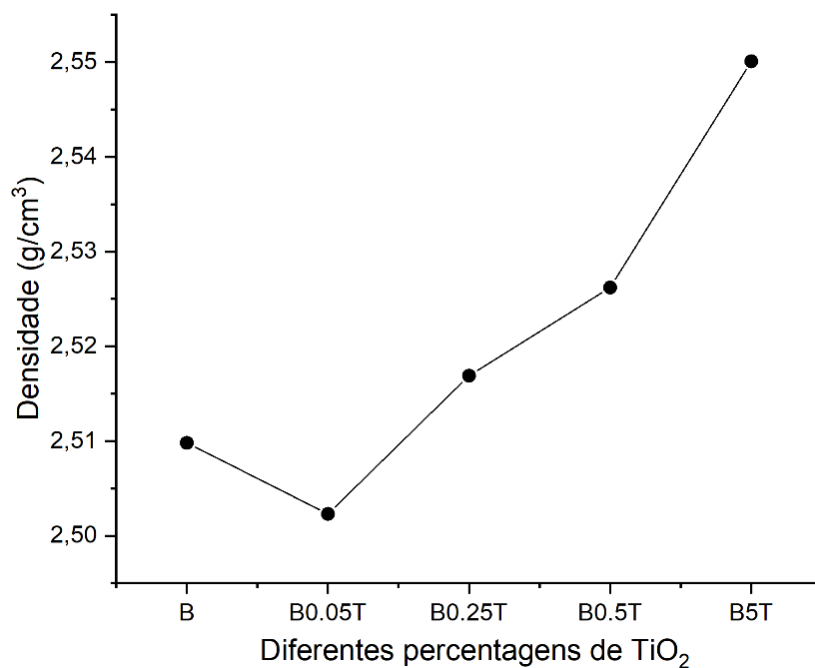


Figura 3.10 - Densidade para diferentes percentagens de TiO_2

3.2.1 Caracterização térmica do vidro dopado com TiO_2

Através da caracterização térmica das amostras do vitrocerâmico dopado com diferentes percentagens de TiO_2 , pela técnica de DTA, os resultados obtidos estão ilustrados na fig.3.11.

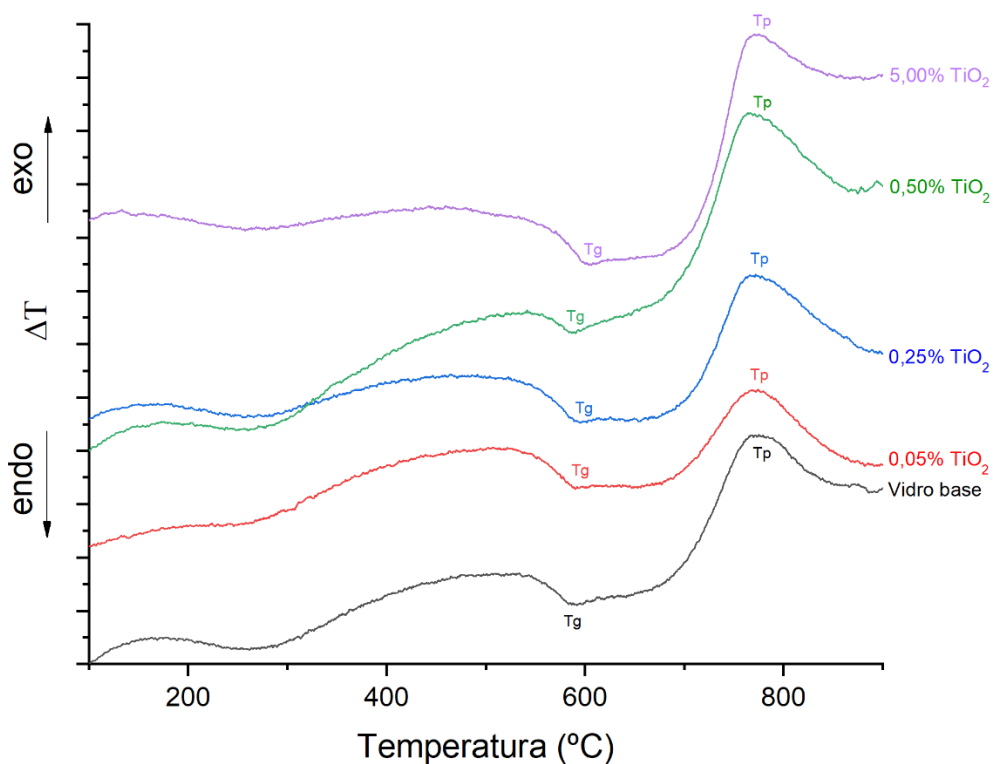


Figura 3.11 - Curva DTA obtida a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ do vitrocerâmico dopado com TiO_2

Para todas os vitrocerâmicos observa-se um pico exotérmico mais intenso em T_p . Na temperatura de transição vítrea corresponde a um pico endotérmico pouco acentuado tal como acontece no vidro base.

Determinou-se para cada vitrocerâmico as temperaturas características, os resultados obtidos estão associados a um erro de aproximadamente de 5°C e encontram-se na tabela 2.2. O que realmente muda com o aumento do teor de óxido de titânia é o aumento da temperatura de início da transição vítrea (T_{gi}) e diminuição da temperatura do pico (T_p), encurtando a diferença de temperatura entre as temperaturas características.

Tabela 2.2 - Valores de T_{gi} , T_g , T_{pi} e T_p determinados por DTA do vitrocerâmico dopado com TiO_2

Amostra	DTA			
	T_{gi}	T_g	T_{pi}	T_p
Base	526	585	723	796
0.05 %	542	590	692	762
0.25%	540	592	692	761
0.5%	557	586	686	761
5%	554	602	700	765

Tendo em conta os valores críticos das curvas de DTA obtidos para os vários vidros dopados com TiO_2 , foram escolhidas as temperaturas dos tratamentos térmicos a realizar aos vidros com o intuito de promover a sua cristalização controlada, com objetivo de obter vitrocerâmicos. Inicialmente estudámos o extremo em relação ao tempo de tratamento térmico que foi de 12h e também relativamente á temperatura do pico, ou seja, escolhemos a temperatura um pouco antes do início do pico (T_{pi}) de 650°C e escolhemos uma temperatura depois da temperatura do pico (T_p) de 825°C . De seguida, foram feitos tratamentos térmicos com a mesma duração mas com temperaturas entre T_{pi} e T_p , ou seja, 700, 725 e 750°C . Por fim, variámos a duração dos tratamentos entre 1h e 2h. Podemos ver os resultados na figura 3.12.

	0% Ti/Zirc	0.05% Ti	0.25% Ti	0.5% Ti	5% Ti	0.05% Zirc	0.25% Zirc	5% Zirc
700°C 5°C/min 1h								
725°C 5°C/min 1h								
750°C 5°C/min 1h								
775°C 5°C/min 1h								
825°C 5°C/min 1h								
700°C 5°C/min 2h								
725°C 5°C/min 2h								
750°C 5°C/min 2h								
650°C 5°C/min 12h								
700°C 5°C/min 12h								
725°C 5°C/min 12h								
750°C 5°C/min 12h								
825°C 5°C/min 12h								

Figura 3.12 - Aspeto das amostras depois do tratamento térmico a diferentes temperaturas e durações

Na figura 3.12 pode-se observar o aspeto das amostras depois do tratamento térmico com diferentes condições. Nota-se que, a 700 °C com 1h ou 2h de duração, há um amolecimento do vidro mas não aparenta qualquer cristalização. A temperatura de 725 °C tanto a 1h como a 2h de duração, nota-se uma deformação completa do vidro. Principalmente no tratamento de 725 °C de 2h já começa a notar que os vidros deixam de ser transparentes devido á formação de cristais. Nesse mesmo tratamento, na amostra com maior percentagem de TiO_2 , continua mais transparente comparando ás amostras com menos percentagem de TiO_2 , concluindo assim que o óxido de titânia retarda a formação de cristais. O mesmo comportamento acontece na temperatura de 750 °C mas com as gemas ainda menos transparentes. Por fim, a temperatura de 825° tanto a 1h ou a 12h, as amostras já deixaram de ser transparentes, mas o tratamento com duração de 12h já se encontra num estado de cristalização muito avançado.

3.2.2 Caraterização por difração de raios-X do vidro dopado com TiO_2

Considerando os espectros de difração de raios X obtidos para amostras com 0.50% de TiO_2 , com diferentes temperaturas. Entre os 20 e os 35, continua a existência de uma lomba caraterística dos materiais amorfos, mas aparece um pico bem acentuado no espectro correspondente á temperatura de 775°C. Como podemos observar na figura 3.13.

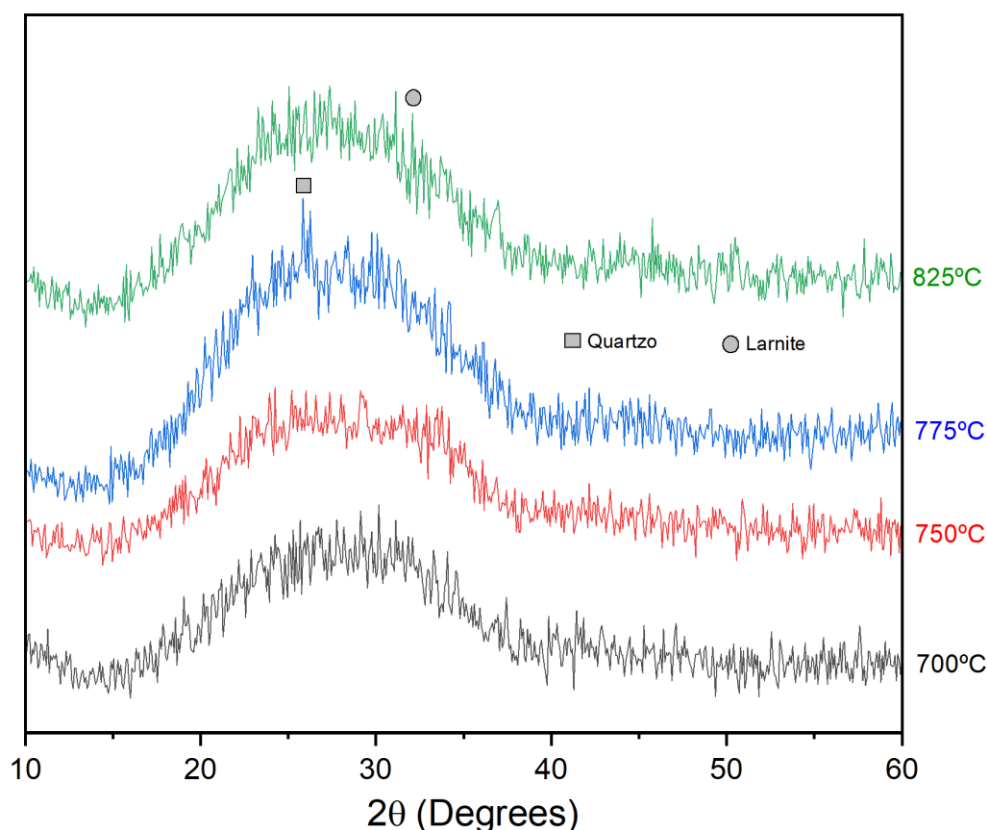


Figura 3.13 - Espectros de DRX de amostras dopadas com 0.50% TiO_2 a diferentes temperaturas

Que indica a formação cristalina de quartzo comprovando pela ficha técnica 00-046-1045(*) (Anexo FITR). No espectro correspondente à temperatura 825°C, apesar de os picos não serem tão pronunciados, há um dos picos que representa a fase cristalina larnite como podemos comprovar pela ficha técnica 00-033-0302 (*) (Anexo FTIR).

Na figura 3.14 conseguimos comparar que fases cristalinas se formam consoante o aumento de teor de TiO_2 nas mesmas condições, 825°C durante 12h. Podemos observar que a fase predominante em todos os espectros é a devitrite, representada pela ficha técnica 01-077-0410 (C), mas há umas ligeiras mudanças com o aumento de TiO_2 . Inicialmente no espectro de 0.05% são detetadas apenas 2 fases cristalinas através dos picos correspondentes, devitrite e silicato de sódio e cálcio, 01-076-1925 (C) (Anexo FITR). No espectro com 0.25% há uma substituição de fases do silicato de sódio e cálcio pela fase valastonite, 00-027-0088 (C) (Anexo FTIR) mantendo a fase devitrite. O mesmo acontece no espectro de 0.5%, que a fase valastonite é substituída pela fase cristalina pseudovalastonite, 01-074-0874 (C) (Anexo FTIR). Por fim, no espectro com o teor máximo de TiO_2 volta a representar as mesmas fases iniciais, nomeadamente, a devitrite e a silicato de sódio e cálcio.

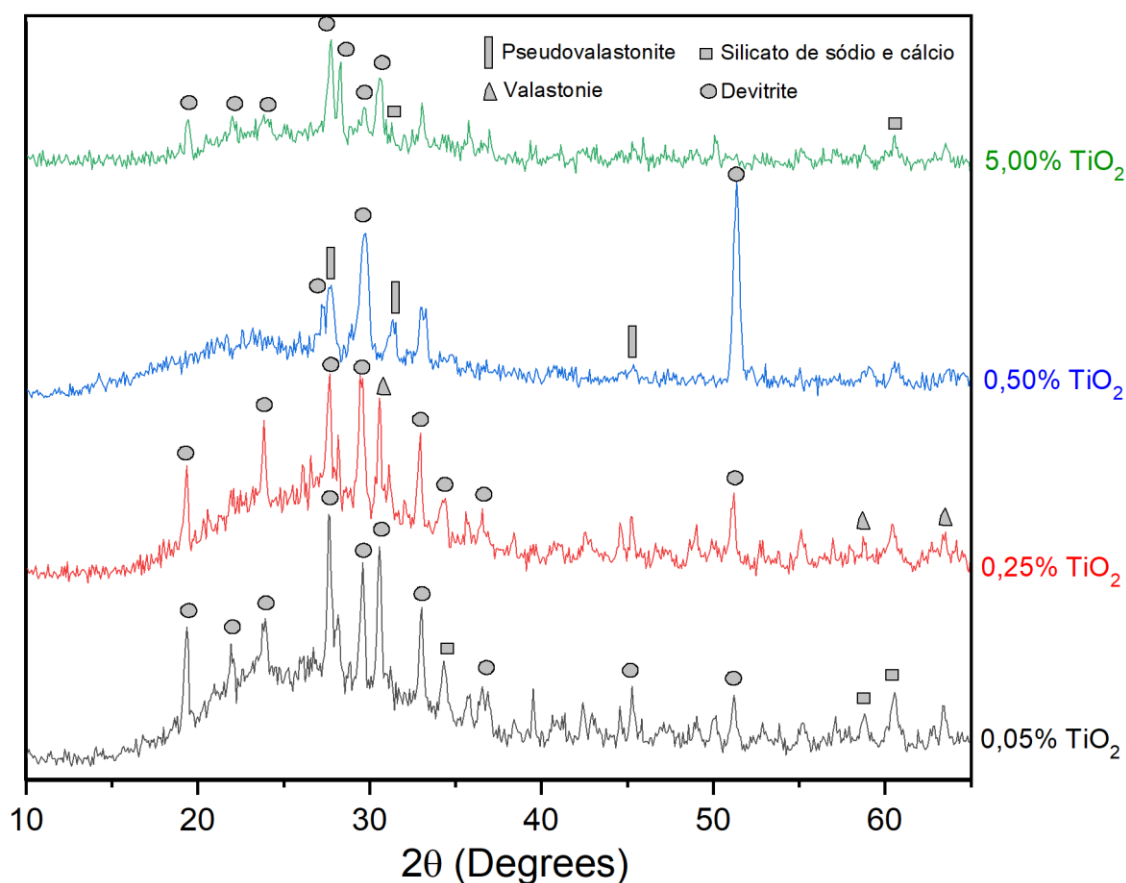


Figura 3.14 - Espectros de DRX de amostras dopadas com diferentes teores de TiO_2 na condição de 825°C a 12h

3.2.3 Caracterização por espectroscopia de infravermelhos do vidro dopado com TiO₂

Os gráficos com os espectros de FTIR para os vidros dopados com TiO₂ e para os vitrocerâmicos dopados com TiO₂ estão representados nas figuras 3.15 e 3.16 respetivamente. Nos espectros dos vidros dopados com TiO₂, figura 3.15, verifica-se que a existência de maior concentração de dopante no vidro não leva a uma alteração das bandas, e que estas ocupam a mesma posição que as bandas presentes no espectro do vidro base. O que todos os espectros representam a banda característica da ligação Si-O correspondendo a um número de onda entre os 900 a 1100 cm⁻¹, [22] bem como a banda característica da ligação Si-O-Si correspondendo a um número de onda de 780 cm⁻¹ [23] e de 576 cm⁻¹ [24] [25]. Nos três espectros representados no gráfico 8, também é possível visualizar uma banda característica da ligação Si-O-Si a 550 cm⁻¹ [26] apesar de que no vidro base a ligação demonstra uma intensidade ligeiramente mais intensa comparando aos espectros dos vidros dopados com TiO₂. Devido a limitações experimentais não foi possível obter mais informações para valores inferiores a 530 cm⁻¹.

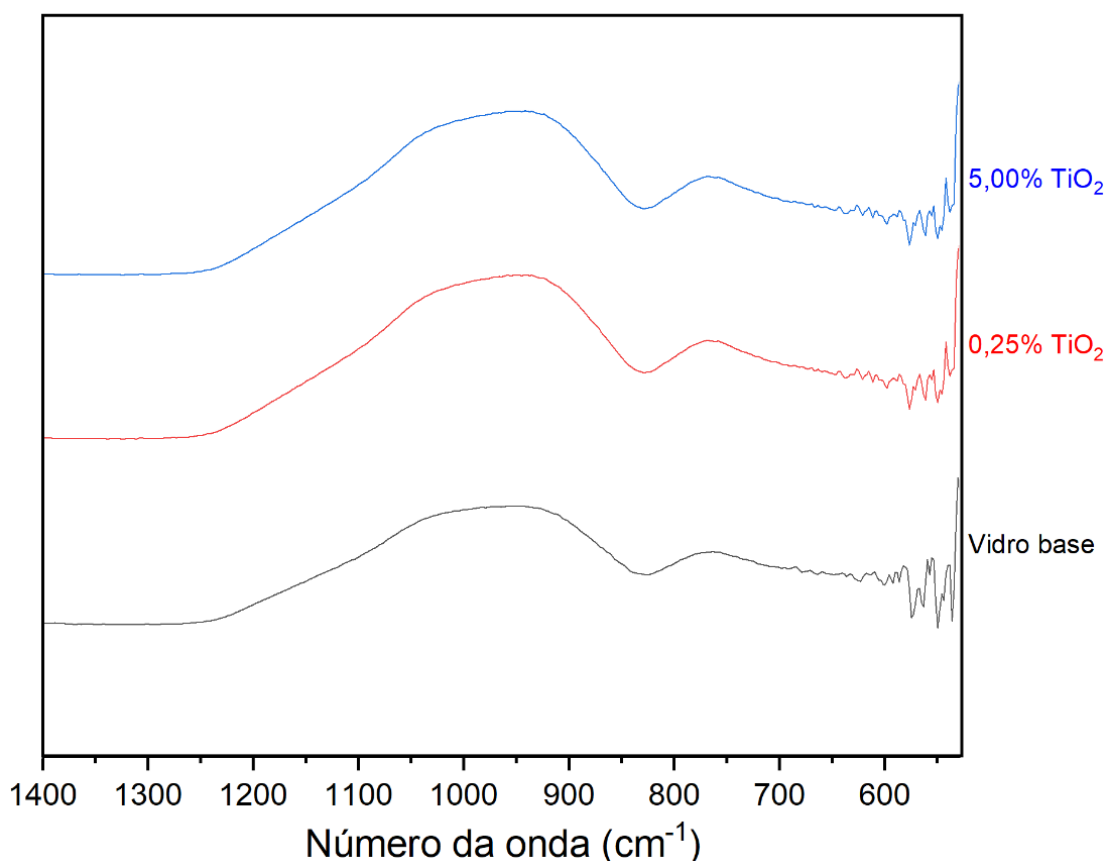


Figura 3.15 - Espectros de FTIR do vidro base e vidro dopados com TiO₂

Na figura 3.16, encontramos os espectros dos vidros dopados com vários teores de TiO₂ após serem submetidos a um tratamento térmico de 825°C durante 1h. Podemos verificar que não existe alterações significativas nas bandas presentes nos

espectros relativamente às mesmas amostras, mas sem tratamento térmico. Continua a dominar a banda característica da ligação Si-O correspondendo a um número de onda entre os 900 a 1100 cm^{-1} , [22] mas desta vez com uma diferença na intensidade, a banda Si-O do vidro base com tratamento está mais intensa relativamente aos vidros dopados com TiO_2 . Também existe a banda característica da ligação Si-O-Si correspondendo a um número de onda de 780 cm^{-1} [23] e de 576 cm^{-1} [24] [25]. Nos três espectros representados no gráfico 9, também é possível visualizar uma banda característica da ligação Si-O-Si a 550 cm^{-1} [26] mas desta vez a intensidade da mesma está representada igualmente em todos os espectros, ao contrário da banda correspondente ao número de onda a 576 cm^{-1} que apresenta maior intensidade no espectro do vidro com maior teor em TiO_2 . Por fim, há possibilidade de existência de uma banda característica da ligação Si-O-Al no número de onda correspondente a 535 cm^{-1} [27] mas como anteriormente foi referido, devido a limitações experimentais não foi possível obter informações mais exatas neste valores de comprimento de onda.

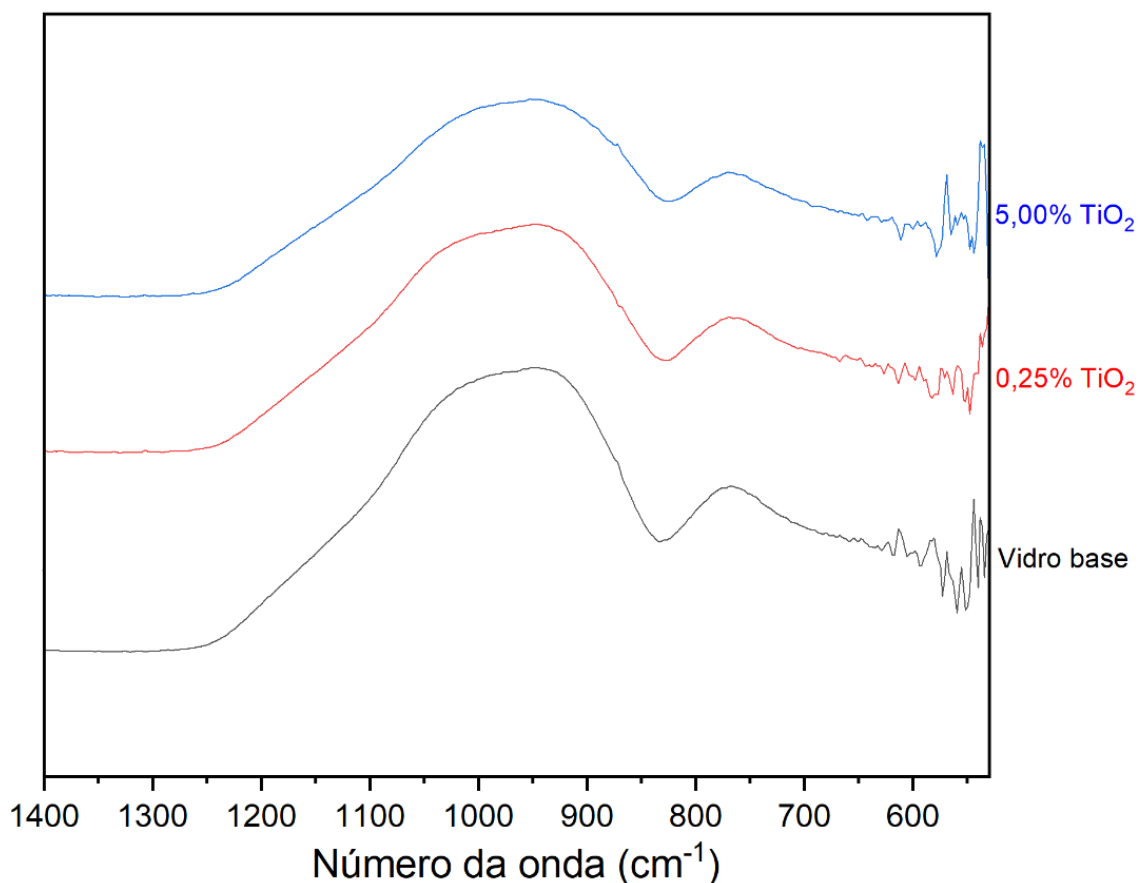


Figura 3.16 - Espectros de FTIR do vidro base e vidros dopados com TiO_2 com tratamento térmico de 825°C durante 1h

3.2.4 Análise microestrutural do vidro dopado com TiO_2

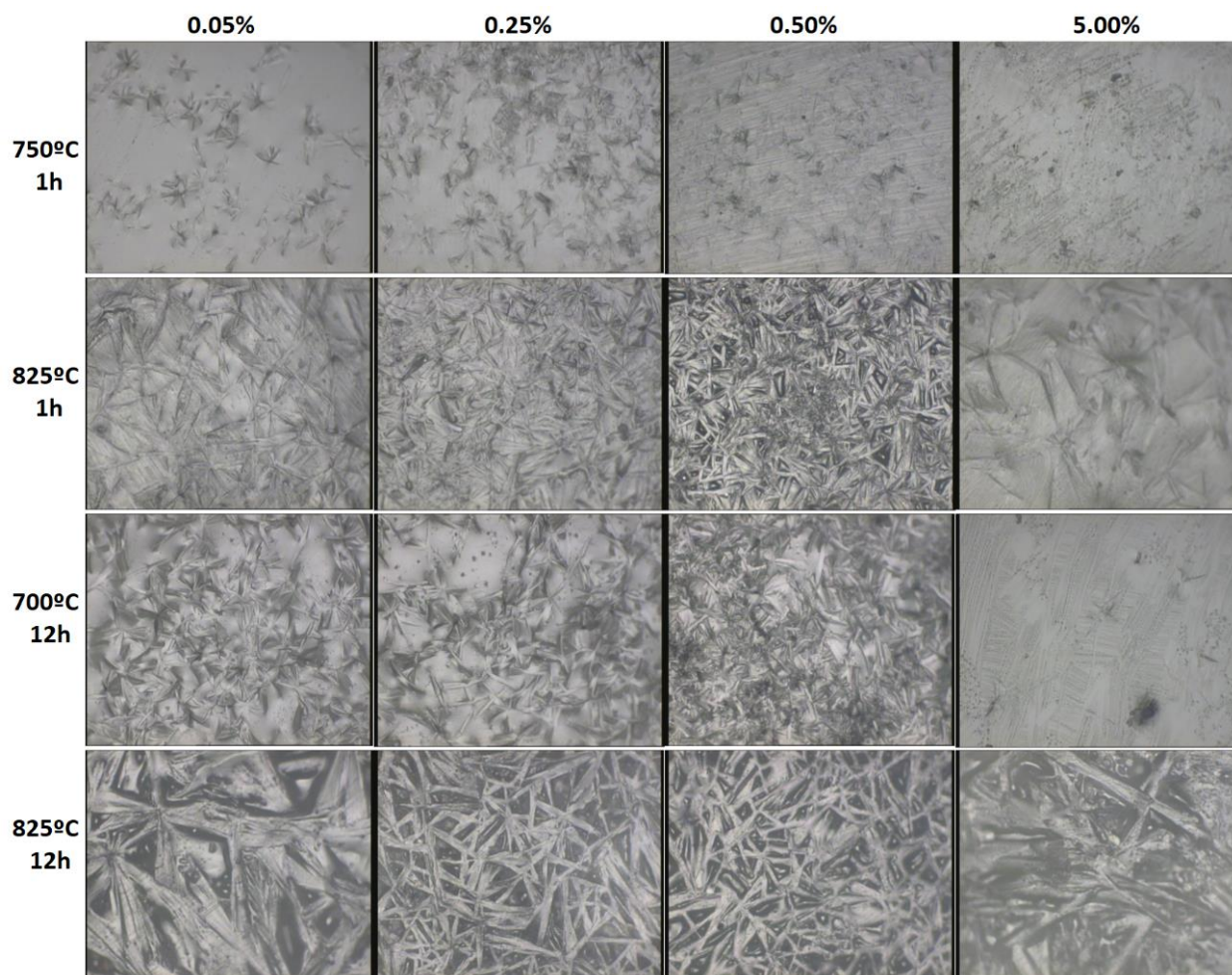


Figura 3.17 - Imagens obtidas por microscopia ótica das amostras dopadas com TiO_2 com diferentes tratamentos térmicos, cada imagem com uma escala de 50 μm

A análise microestrutural de amostras com diferentes teores de TiO_2 após terem sido submetidas a tratamentos térmicos a 750°C, 825°C durante 1h e 700°C, 825°C durante 12h. Na figura 3.17, são visíveis os cristais que apresentam um conjunto de “farpas” exibindo uma forma idêntica a uma flor. A partir das imagens obtidas, observa-se primeiramente um aumento da quantidade de cristais em relação ao aumento da titânia mas com o máximo de TiO_2 que foi adicionado (5%) houve uma diminuição muito acentuada de cristais nessas amostras. Podemos também observar na figura 3.18, desta vez observada através de microscópio ótico com luzes polarizadas. Concluindo que com alto teor de TiO_2 a cristalização é mais lenta mas quando ocorre os cristais são maiores.

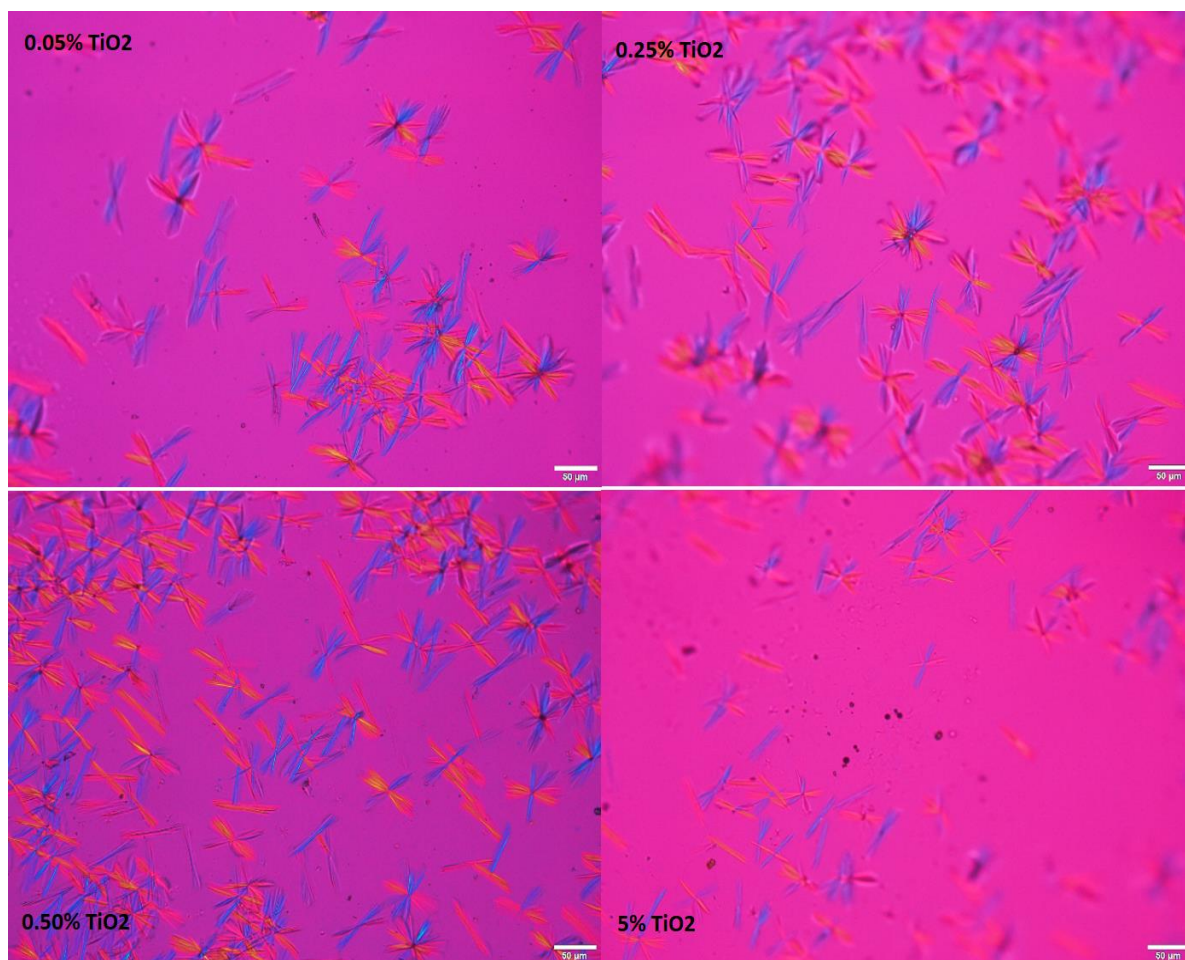


Figura 3.18 – Imagens obtidas por microscopia com luz polarizada de amostras dopadas com TiO_2 com tratamento térmico de 750° durante 1h, cada imagem com uma escala de $50\ \mu\text{m}$

3.2.5 Cinética de cristalização

Através das cinco velocidades de aquecimento, 5, 10, 15, 20 e $25\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ e com as diferentes temperaturas de pico obtidas por DTA foi possível determinar a energia de ativação cinética da cristalização pelo método de Kissinger(3.1)[13], [14]. Pelo seguinte gráfico 3.19 foi determinado o declive, com um erro quadrático associado de 0.98, e assim obter a E_c do vidro base e do vidro adicionado com 5% TiO_2 .

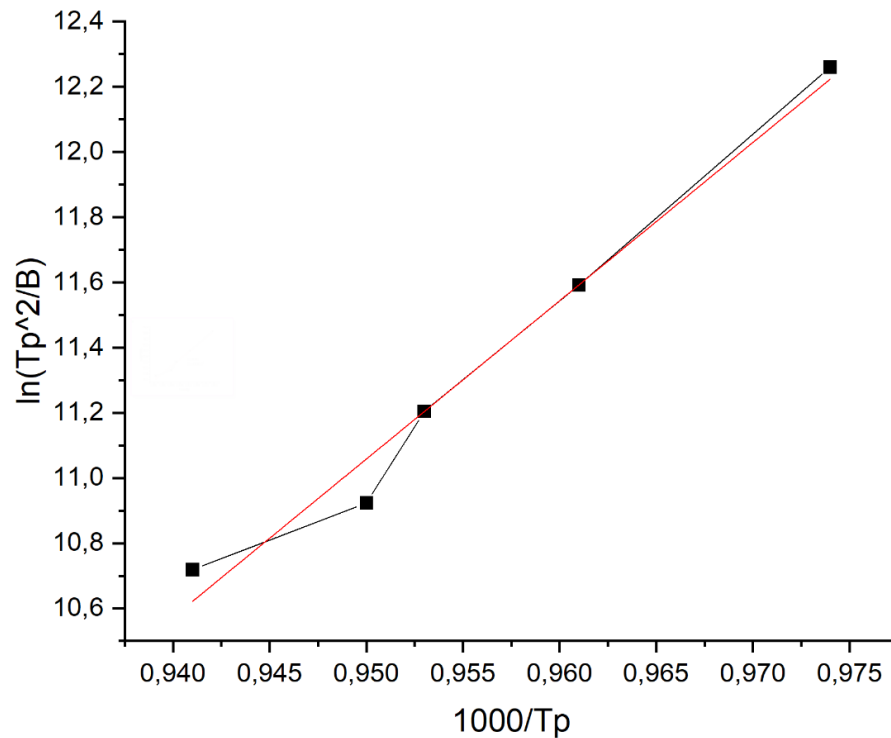


Figura 3.19 - Energia de ativação da cinética de cristalização para o vidro dopado com 5% de TiO₂

Após a determinação da energia de ativação e recorrendo á equação de Gao and Wang(3.2)[15], [16], foi determinado o índice de Avrami (n). Representado pela figura 3.20, com um erro quadrático associado de 0.98. Os resultados obtidos estão representados na tabela 2.3.

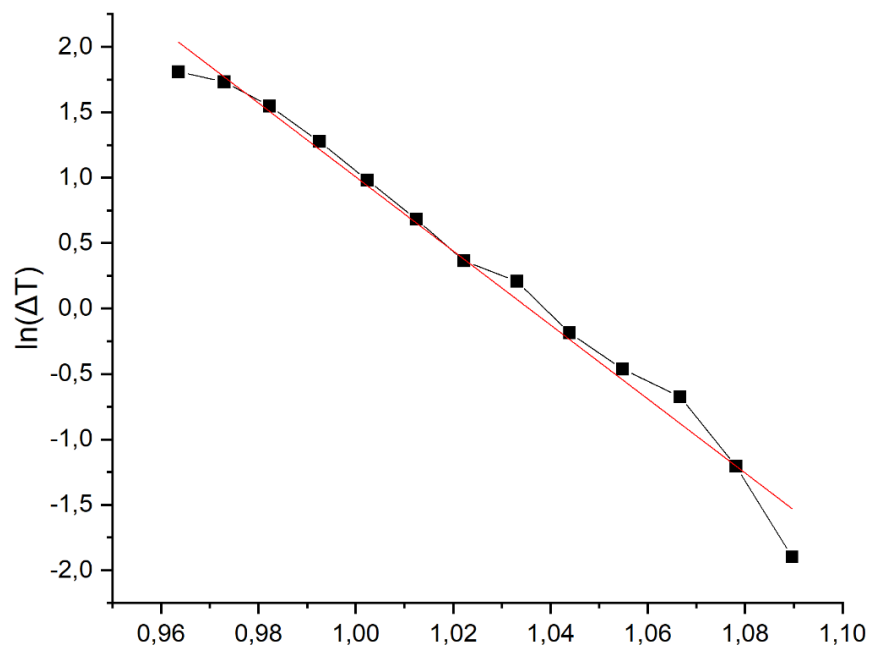


Figura 3.20 - Índice de Avrami para vidro dopado com 5% TiO₂

Tabela 2.3 - Resultados obtidos para a energia de ativação para a cristalização (E_c) e para o índice de Avrami (n)

β	Vidro base			Vidro 5% TiO_2		
	T_p (K)	E_c (kJmol^{-1})	n	T_p (K)	E_c (kJmol^{-1})	n
5	1028	380	1	1027	404	1
10	1039			1040		
15	1044			1050		
20	1060			1053		
25	1061			1063		

Verificou-se que a energia de ativação da cristalização aumentou com a dopagem de TiO_2 , o que promove a desaceleração da cristalização. O índice de Avrami é igual a 1 para ambas as amostras o que pode significar que o mecanismo de cristalização ocorre a partir da superfície.

3.3 Caracterização do vidro dopado com ZrO_2

Utilizando o mesmo critério, através do método de Arquimedes mediu-se a densidade de cada vidro com diferentes teores de ZrO_2 . Verificou-se que os valores da densidade aumentam consoante o aumento de ZrO_2 , como se era de esperar visto que a densidade da ZrO_2 é de $5,68 \text{ g/cm}^3$ e a do vidro é $2,51 \text{ g/cm}^3$. Podemos observar no seguinte gráfico os resultados obtidos.

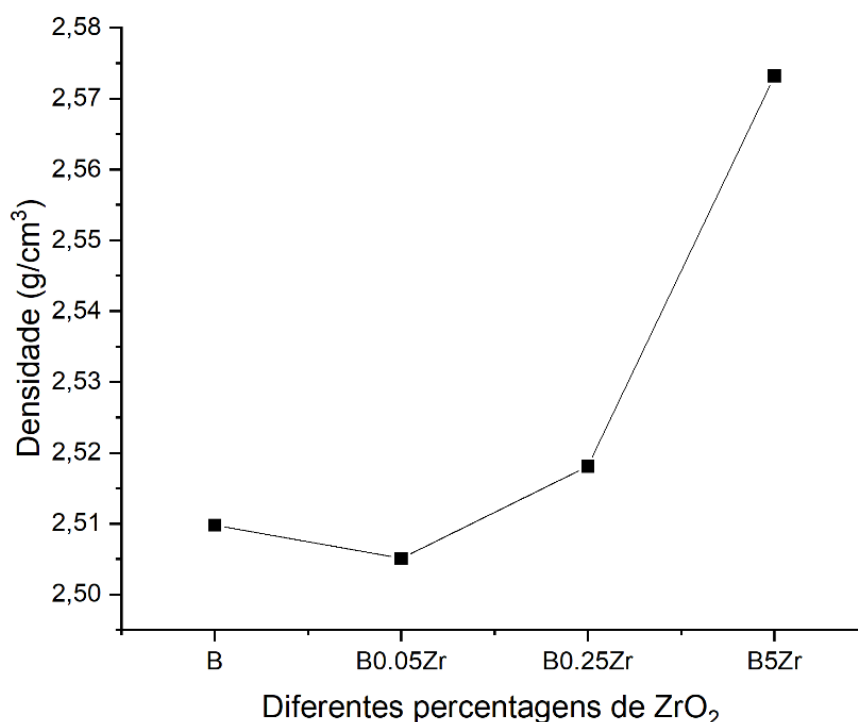


Figura 3.21 - Densidade com diferentes percentagens de ZrO_2

3.3.1 Caracterização térmica do vidro dopado com ZrO_2

Através da caracterização térmica das amostras do vitrocerâmico dopado com diferentes percentagens de ZrO_2 , pela técnica de DTA, os resultados obtidos estão ilustrados na fig. 3.22

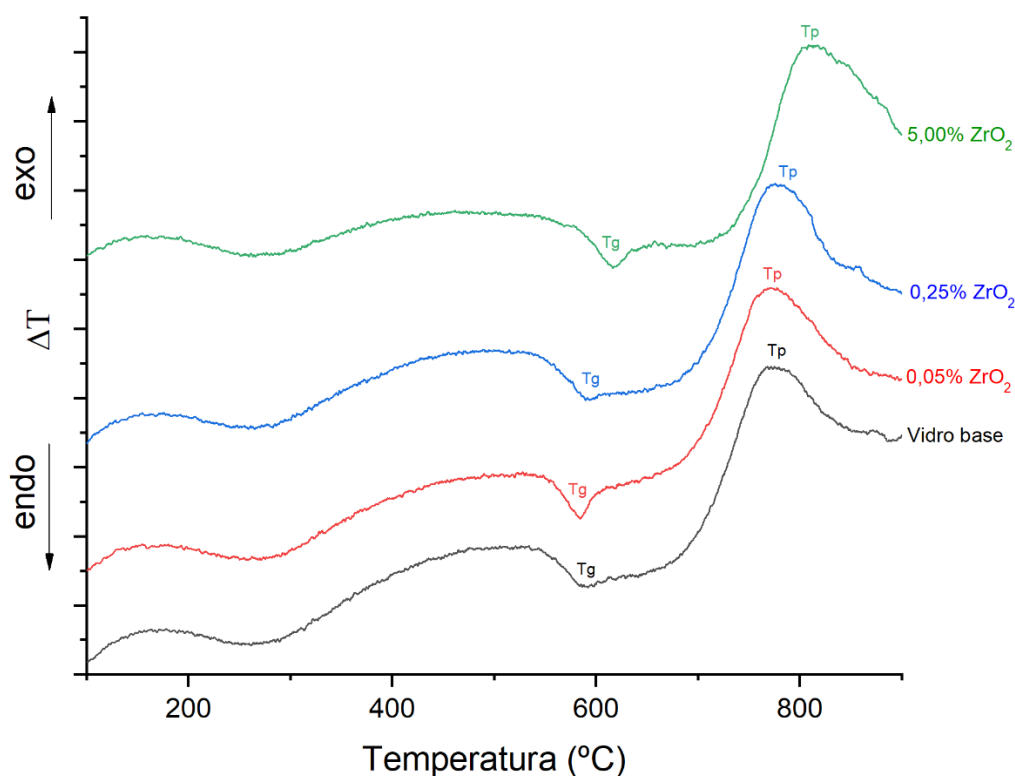


Figura 3.22 - Curva DTA obtida a 10°C/min do vitrocerâmico dopado com ZrO_2

Tal como acontece nos vitrocerâmicos dopados com óxido de titânia observa-se um pico exotérmico mais intenso em T_p . Na temperatura de transição vítrea corresponde a um pico endotérmico mais acentuado relativamente ao vidro base.

Igualmente como se sucedeu anteriormente, determinou-se para cada vitrocerâmico as temperaturas características, os resultados obtidos encontram-se na tabela 2.4. Com a adição de ZrO_2 os valores dos pontos críticos diminuíram todos, mas com o aumento da adição há um aumento no valor de início da transição vítrea (T_{gi}), bem como um aumento nas temperaturas T_{pi} e T_p .

Tabela 2.4 - Valores de T_{gi} , T_g , T_{pi} e T_p determinados por DTA do vitrocerâmico dopado com ZrO_2

Amostra	DTA			
	T_{gi}	T_g	T_{pi}	T_p
Base	526	585	723	796
0.05 %	532	585	664	771
0.25%	525	590	673	775
5%	554	616	701	810

Tendo em conta os valores críticos das curvas de DTA obtidos para os vários vidros dopados com ZrO_2 , foram escolhidas as temperaturas dos tratamentos térmicos a realizar aos vidros com o intuito de promover a sua cristalização controlada, com objetivo de obter vitrocerâmico. Desta vez, com os vidros dopados com ZrO_2 fizemos uma escolha mais seletiva nos tratamentos térmicos porque já tínhamos uma noção com os resultados obtidos com os tratamentos térmicos efetuados com TiO_2 . Fizemos três tratamentos com a mesma duração e variando a temperatura, nomeadamente, 700, 750 e 825 °C durante uma hora. Por fim também fizemos um tratamento térmico de 825°C durante 12h. Podemos observar o resultados obtidos com os tratamentos efetuados na figura 3.12.

O aspeto das amostras depois do tratamento térmico com diferentes condições. Nos tratamentos térmicos com duração de 1h observa-se transparência nas gemas. Somente no tratamento térmico de 825° C e com duração de 12h é que podemos observar as amostras muito cristalizadas. O que podemos concluir que com a adição de ZrO_2 vai dificultar a sua cristalização, comparando com as gemas dopadas com TiO_2 e que sofreram os mesmos tratamentos demonstrando um nível de cristalização muito mais avançado.

3.3.2 Caraterização por difração de raios-X do vidro dopado com ZrO_2

Considerando os espectros de difração de raios X obtidos para amostras com 0.05% de ZrO_2 , com diferentes temperaturas. Entre os 20 e os 35, continua a existência de uma lomba caraterística dos materiais amorfos. Mas no espectro correspondente á temperatura de 825°C com duração de 1h verifica-se dois picos acentuados. Como podemos observar na fig.3.23.

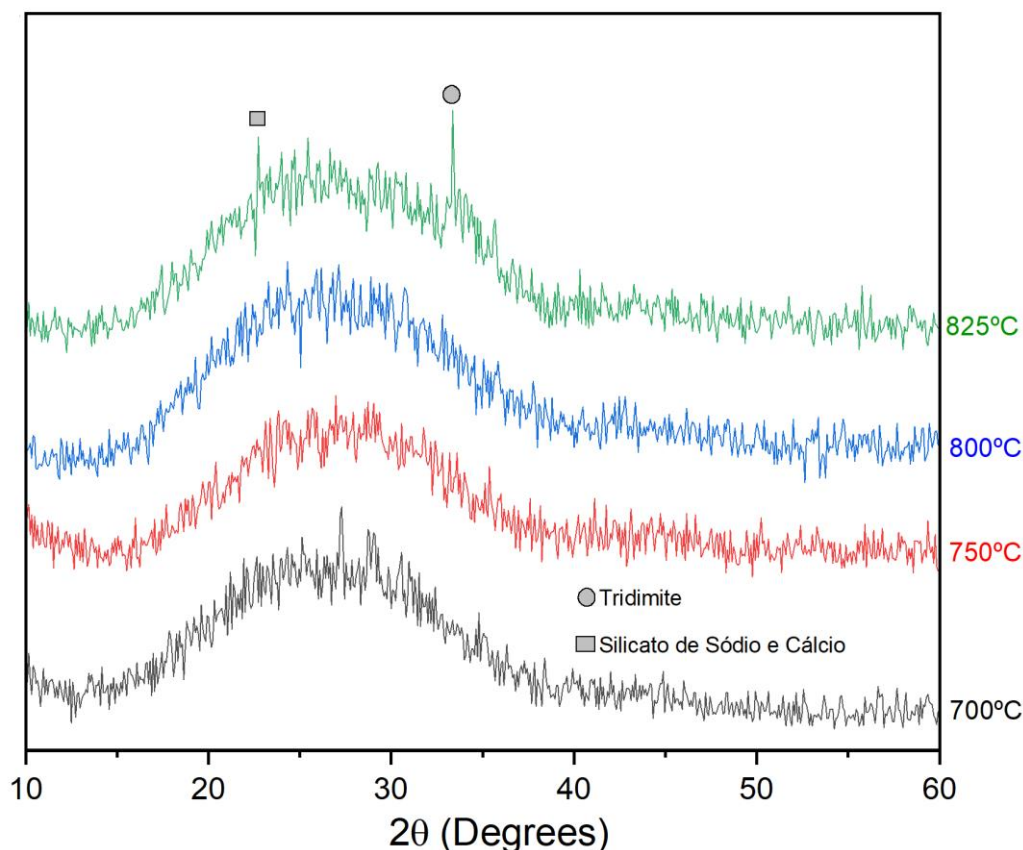


Figura 3.23 - Espectros de DRX de amostras dopadas com 0.05% ZrO_2 a diferentes temperaturas

Através das fichas técnicas 01-085-0419(C) e 01-075-1332(C)(Anexo FTIR), conseguimos determinar que os picos acentuados (23 e 34) correspondem à formação cristalina de tridimite e de silicato de sódio e cálcio respetivamente. Também foi possível detetar outras formações cristalinas, comparando o aumento de teor de ZrO_2 nas mesmas condições de tratamento de 825°C durante 12h. Podemos observar na figura 3.23, no espectro de 0.05% existe uma mudança de fases. Comparando o espectro de 0.05% de 825°C de 1h (fig.3.23) com o espectro 0.05% de 825°C de 12h (fig.3.24), a fase cristalina tridimite desaparece e duas novas fases cristalinas formaram-se, pseudovalastonite e devitrite. Podemos confirmar através das fichas técnicas 01-074-0874 (C) e 01-077-0410 (C)(Anexo FTIR), respetivamente. Mantendo a fase cristalina silicato de sódio e cálcio.

Com o aumento da percentagem de ZrO_2 surgem novas fases cristalinas, nomeadamente, no espectro de 0.25% de ZrO_2 a pseudovalastonite é substituída pela fase cristalina stistevite representada pela ficha técnica 01-088-2483 (C)(Anexo FTIR). Mantendo as outras duas fases cristalinas já identificadas. Por fim, com a percentagem máxima de ZrO_2 de 5,00% a fase stistevite é substituída pela fase cristalina de óxido de silício cálcio zircónia 01-083-0362 (C)(Anexo FTIR) devido a aumento significativo no teor de óxido de zircónia.

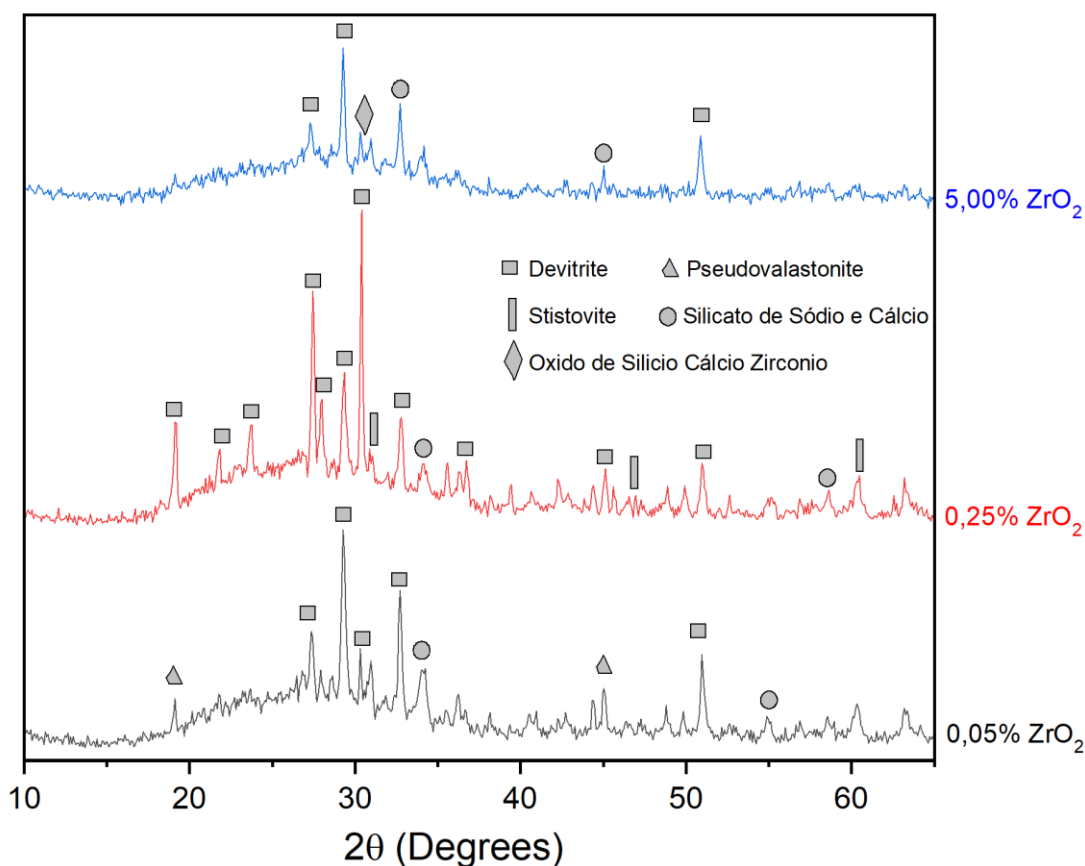


Figura 3.24 - Espectros de DRX de amostras dopadas com diferentes teores de ZrO_2 na condição de 825°C a 12h

3.3.2 Caracterização por espectroscopia de infravermelho do vidro dopado com ZrO_2

Nos espectros dos vidros base e vidro dopados com 0.25% e 5% dopado com ZrO_2 estão representados pela figura 3.25, verifica-se que a introdução do dopante no vidro leva a uma ligeira alteração na banda característica da ligação 576 cm^{-1} [24][25], nota-se que há quase o desaparecimento desta banda característica no espectro de 5% de ZrO_2 . Para além disso, todos os espectros continuam a representar a banda característica da ligação Si-O correspondendo a um número de onda entre os 900 a 1100 cm^{-1} ,[22] bem como a banda característica da ligação Si-O-Si correspondendo a um número de onda de 780 cm^{-1} [23]. Nos três espectros representados no figura 3.24, também é possível visualizar uma banda característica da ligação Si-O-Si a 550 cm^{-1} [26] que também diminui de intensidade no espectro de 5% ZrO_2 relativamente aos espectros dos vidros dopados com 0,25% e 0%.

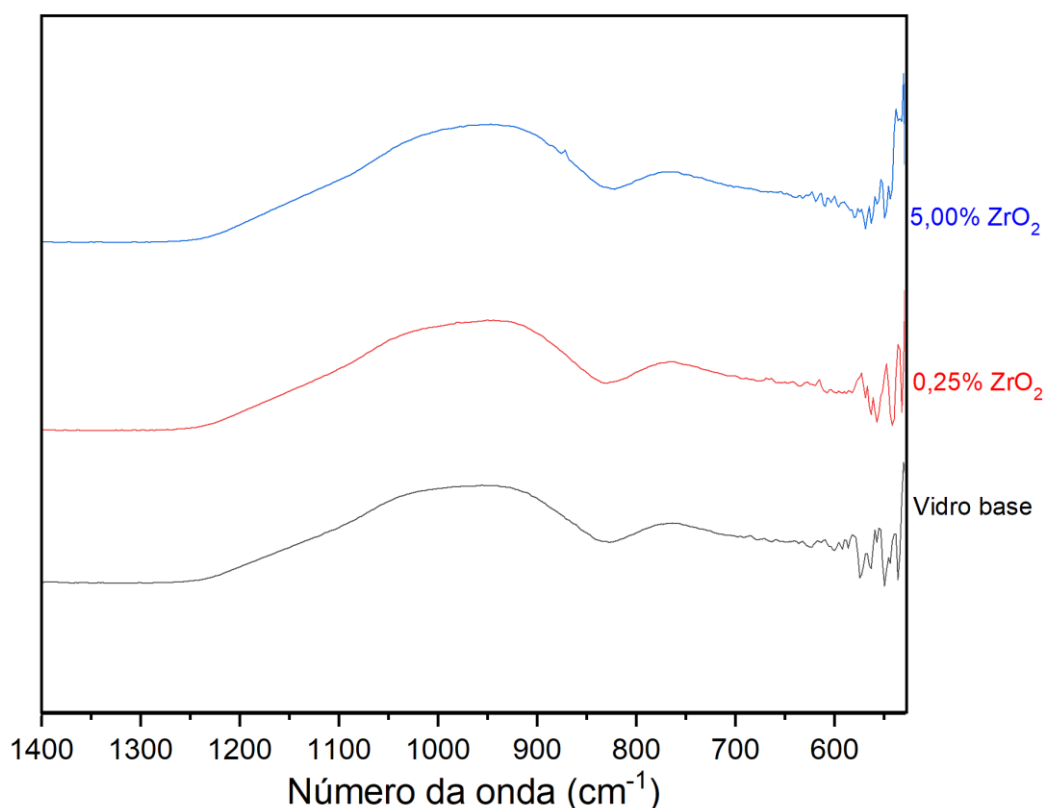


Figura 3.25 - Espectros de FTIR do vidro base e vidros dopados com ZrO₂

Na figura 3.26, encontra-se os espectros de amostras dos vidros já com um tratamento térmico de 825°C durante 1h também dopados com 0.25% e 5% de ZrO₂. Nesta comparação, também acontece uma grande diferença na intensidade da banda caraterística da ligação Si-O correspondente ao numero de onda entre os 900 e os 1100 cm⁻¹[22] como acontece na comparação dos vidros tratados dopados com TiO₂. Continua a banda caraterística da ligação Si-O-Si correspondendo a um número de onda de 780 cm⁻¹[23] e 576 cm⁻¹[24][25]. Na fig. 3.25 surge uma nova banda caraterística da ligação SiO₄ correspondendo ao número da onda 610 cm⁻¹ [28]. Por fim, há possibilidade de existência de uma banda caraterística da ligação Si-O-Al no número de onda correspondente a 535 cm⁻¹[27] mas neste caso existe uma maior intensidade no espectro dopado com 0.25% de ZrO₂.

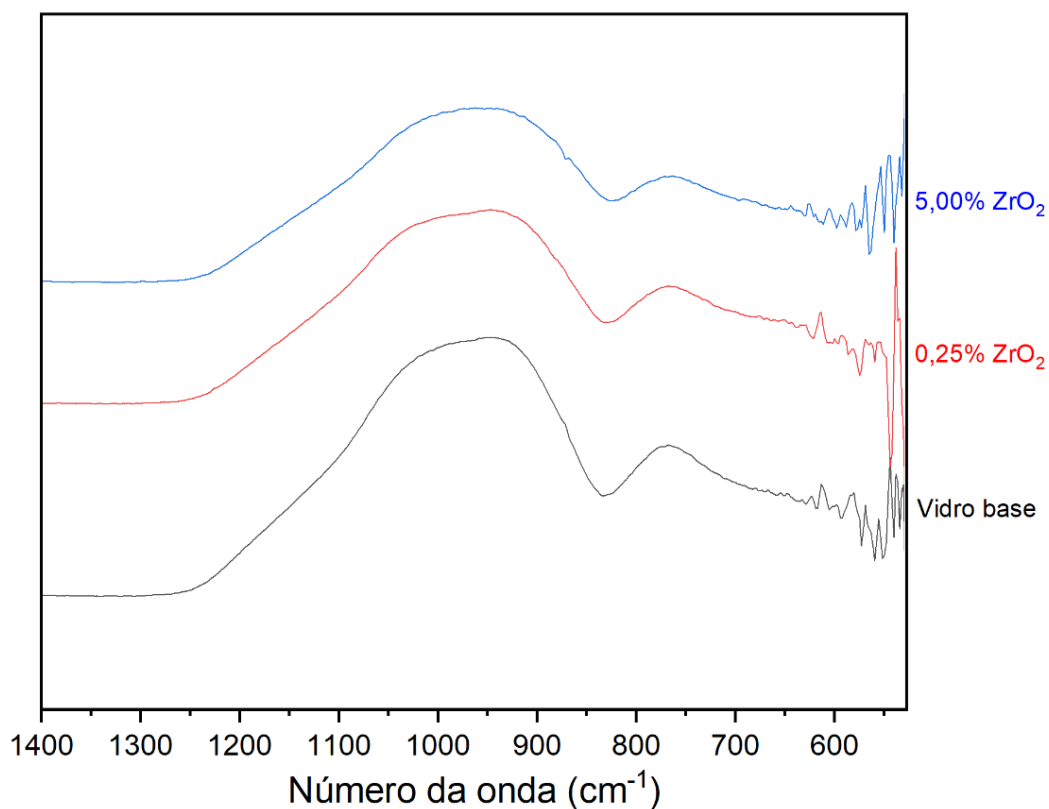


Figura 3.26 - Espectros de FTIR do vidro base e vidro dopado com ZrO_2 com tratamento térmico de 825°C de 1h

3.3.4 Análise microestrutural do vidro dopado com ZrO_2

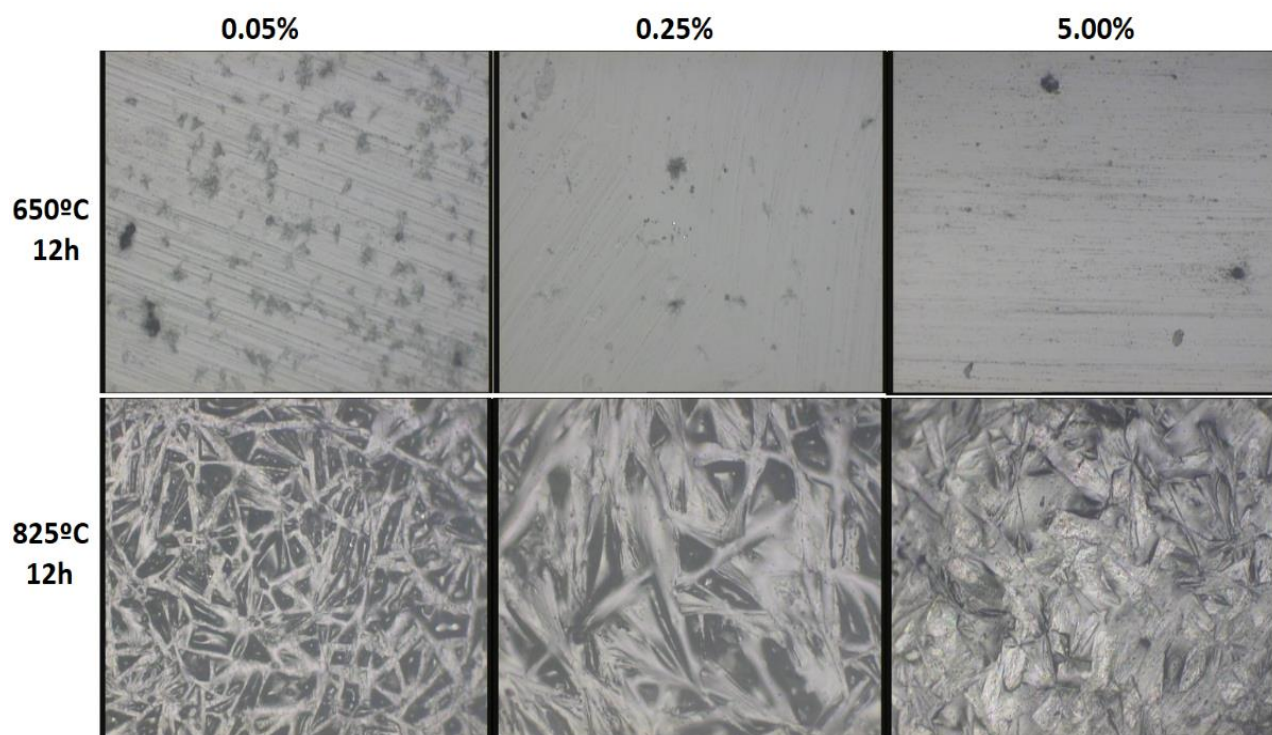


Figura 3.27 - Imagens obtidas por microscopia ótica das amostras dopadas com ZrO_2 com diferentes tratamentos térmicos, cada imagem com uma escala de $50\ \mu\text{m}$

A análise microestrutural de amostras com diferentes teores de ZrO_2 após terem sido submetidas a tratamentos térmicos 650°C e 825°C durante 12h. Na figura 3.27, é visível a diminuição de cristais no primeiro tratamento com o aumento da percentagem de ZrO_2 . No tratamento de 825°C , apesar de estarem bastante cristalizadas, também é visível que com maior percentagem de óxido de zircónia o “escudo” de cristais não é tão compacto como se pode verificar nas fotografias com menos percentagem. Através da observação por microscópio ótico com luz polarizada, figura 3.28, também é bastante evidente a diminuição de cristais com o aumento de ZrO_2 .

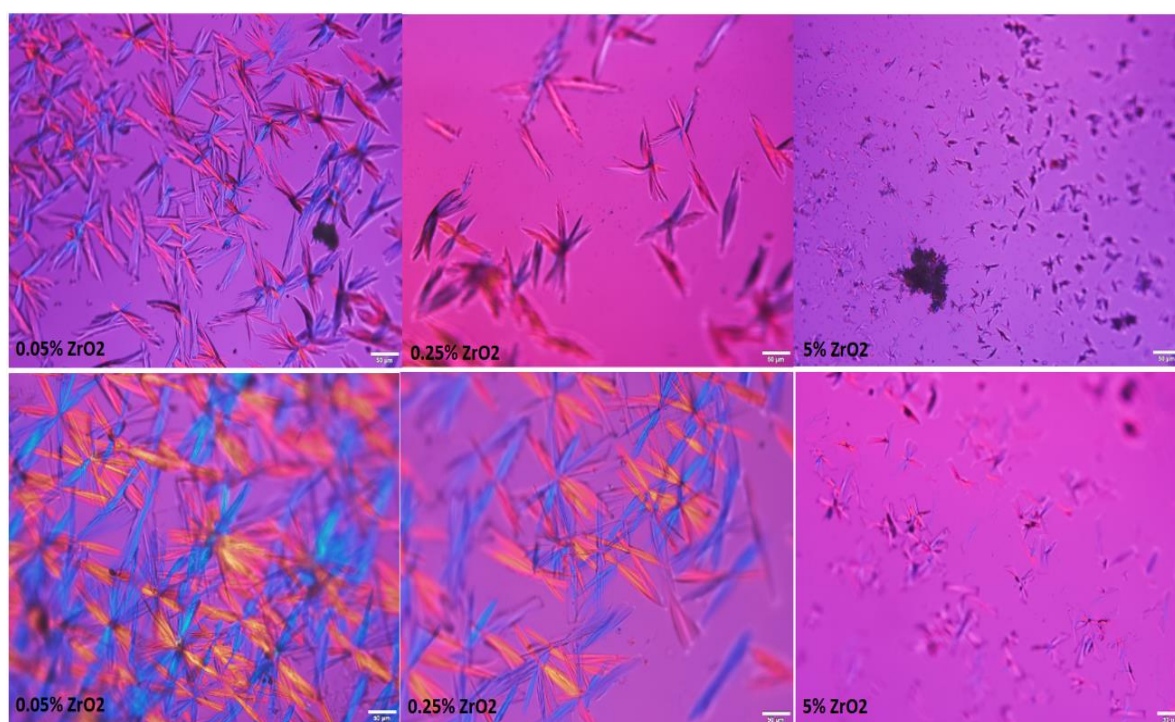


Figura 3.28 - Imagens obtidas por microscopia com luz polarizada de amostras dopadas com ZrO_2 com tratamentos térmico de 750° e 800° durante 1h, cada imagem com uma escala de $50\ \mu\text{m}$

3.3.5 Cinética de cristalização

A partir dos resultados de DTA obtidos a diferentes velocidades de aquecimento foi avaliada a cinética de cristalização. Os resultados obtidos estão representados na tabela 2.5. Utilizou-se os mesmos métodos anteriormente mencionados relativamente á determinação da energia de ativação e para o índice de Avrami.

(n) Tabela 2.5 - Resultados obtidos para a energia de ativação para a cristalização (E_c) e para o índice de Avrami

β	Vidro base			Vidro 5% ZrO_2		
	T_p (K)	E_c (kJmol ⁻¹)	n	T_p (K)	E_c (kJmol ⁻¹)	n
5	1028	379	1	1076	431	1
10	1039			1076		
15	1044			1091		
20	1060			1102		
25	1061			1101		

Verificou-se que a energia de ativação da cristalização aumentou com a dopagem de ZrO_2 , para valores superiores comparando á E_c do vidro dopado com TiO_2 , o que promove uma maior desaceleração da cristalização. O índice de Avrami é igual a 1 para ambas as amostras o que pode significar que o mecanismo de cristalização ocorre a partir da superfície.

PRODUTO FINAL

A fim de melhor controlo na cristalização escolheu-se como dopante para a gema final TiO_2 , porque ZrO_2 atrasava muito a cristalização e quando cristalizava já eram criados grandes cristais o que levaria a gema a ficar muito baça. Foi escolhido a composição final para a gema, 0.5% TiO_2 com um tratamento térmico de 775°C durante 1h. Na figura 3.12, podemos observar que a gema nestas condições demonstra algum nível de cristalização, mas como o parâmetro de avrami é igual a 1 a cristalização ocorre a partir da superfície, assim como a gema ainda irá passar por diversos processos para criar a forma e polimento podemos ainda preservar cristais após estes processos. Originando uma gema translúcida preservando pequenos cristais e mantendo a dureza e tenacidade desejadas com o tratamento térmico. Assim escolhida a composição fig. 4.1, fez-se a fusão de um outro vidro com o intuito de demonstrar que é possível de criar inúmeras cores, com a mesma composição base escolhida, adicionou-se um outro óxido, nomeadamente, óxido de cobalto com 99% de pureza. O que originou esta cor de azul escuro forte.

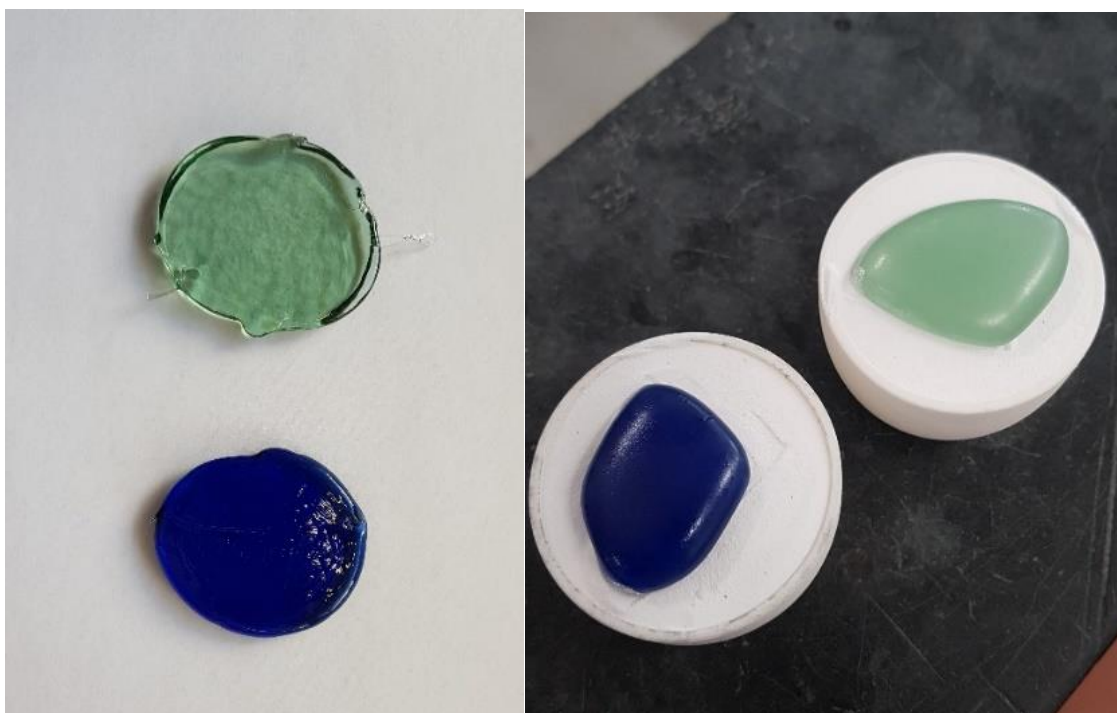


Figura 4.1 - Lado esquerdo - vidros após a fusão, lado direito - vidros após tratamento térmico

Com o tratamento térmico efetuado com o objetivo de criar uma superfície cristalizada fig.4.1, passou-se á fase seguinte da criação da forma da gema fig. 4.2. Com o auxílio de uma máquina polidora e com dois discos diamantados, de 135 e 70 μm .



Figura 4.2 - Gemas já lapidadas com a forma desejada

Através a lapidação, sem apoio de maquinaria especifica, tentando efetuar certos ângulos com o intuito de formar uma gema com formas simétricas para obter a forma de esmeralda. Utilizando panos de polimento e com as pastas diamantadas para criar um acabamento brilhante e criar um visual muito mais apelativo Fig.4.3.



Figura 4.3 - Gemas com a forma e polimento final

CONCLUSÃO

Neste estudo prepararam-se várias composições de vidros baseados na composição sódico-cálcio, que é o vidro mais utilizado. Usando como dopante TiO_2 e ZrO_2 e ambos os óxidos com teores de 0,05%, 0,25%, 0,50% e 5%, para diminuir a viscosidade também foi adicionado Na_2CO_3 mas através do método de Vogel-Fulcher-Tamman não foi possível provar isso porque deu o mesmo intervalo de valores para o vidro com e sem Na_2CO_3 de 338 e 494 kJmol^{-1} . Os vidros foram obtidos por fusão a 1450°C e arrefecimento lento a 590°C, a que se seguiu a preparação de diferentes amostras adequadas à realização da sua caracterização estrutural, térmica e óptica. Inicialmente, com as amostras ainda em vidro foi obtido, como esperado, o estado de amorfo em todas as composições comprovada por DRX. Após os tratamentos térmicos, algumas amostras demonstraram a formação de fases cristalinas, nomeadamente, devitrite, silicato de sódio e cálcio, pseudovalatonite.

Os espectros obtidos de FTIR, foram identificadas algumas bandas vibracionais nomeadamente a da ligação Si-O correspondendo a um número de onda entre os 900 a 1100 cm^{-1} , bem como a banda característica da ligação Si-O-Si correspondendo a um número de onda de 780 cm^{-1} . Também foi possível visualizar uma banda característica da ligação Si-O-Si a 550 cm^{-1} . Em praticamente todas as amostras demonstravam estas bandas características só variando as suas intensidades, que demonstram uma diferença entre os vidros com e sem tratamento.

A análise de dureza Vicker's foi possível determinar a dureza para duas amostras de vidro, uma com tratamento térmico a 825°C durante 12h e outra sem tratamento térmico. Como era de esperar a dureza da gema aumenta de 5,51 Gpa para 7,41 Gpa com tratamento térmico possivelmente devido à formação de cristais.

A caracterização térmica, por DTA revelou que o aumento de teor de dopante faz aumentar a temperatura de transição vítrea, ao contrário da temperatura de pico, que com o aumento dos dopantes a temperatura de pico decresce, relativamente ao vidro base. Verificou-se que para diferentes tratamentos térmicos formavam-se diferentes fases cristalinas mas a fase cristalina mais dominante é a devitrite independentemente do dopante. Após os tratamentos térmicos é visível que certas amostras estão muito

mais cristalizadas que outras, quer a olho nu ou através da análise por microscopia ótica ou por luz polarizada. Pelo tratamento térmico de 775°C durante 1h podemos concluir que o aumento de teor de TiO_2 atrasa a cristalização, o mesmo acontece com o dopante ZrO_2 mas em maior grau de atraso na cristalização. No tratamento de 650°C durante 12h as amostras dopadas com TiO_2 já estão ligeiramente baças ou seja já com algum nível de cristalização, enquanto que as amostras dopadas com ZrO_2 estão completamente translúcidas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Jayaraman, "A brief overview of gem materials: Natural and synthetic," *Curr. Sci.*, vol. 79, no. 11, pp. 1555–1565, 2000.
- [2] M. E. Broz, R. F. Cook, and D. L. Whitney, "Microhardness, toughness, and modulus of Mohs scale minerals," *Am. Mineral.*, vol. 91, no. 1, pp. 135–142, 2006, doi: 10.2138/am.2006.1844.
- [3] M. Barlet *et al.*, "Hardness and toughness of sodium borosilicate glasses via Vickers's indentations," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 417–418, pp. 66–79, 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.02.005.
- [4] R. Limbach, S. Karlsson, G. Scannell, R. Mathew, M. Edén, and L. Wondraczek, "The effect of TiO₂ on the structure of Na₂O-CaO-SiO₂ glasses and its implications for thermal and mechanical properties," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 471, no. February, pp. 6–18, 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.013.
- [5] Grime, "Quarterly reviews," *Notes Queries*, vol. s3-IV, no. 94, p. 316, 1863, doi: 10.1093/nq/s3-IV.94.316-a.
- [6] D. Bootkul and S. Intarasiri, "Development of glass-ceramics from soda lime silica glass waste by direct sintering method for opal imitation," *Key Eng. Mater.*, vol. 751 KEM, pp. 397–402, 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.751.397.
- [7] P. E. Beveridge Philippa, Doménech Ignasi, *O vidro - Técnicas de trabalho de forno*, 1^o edição. 2004.
- [8] M. H. F. V. Fernandes, *Introdução à ciência e tecnologia do vidro*. 1999.
- [9] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. 1999.
- [10] "Alexander Fluegel f GlassTLCalc_6." .
- [11] L. Ferraz, "Empresa Maltha." www.maltha.pt/empresa.htm.
- [12] L. Ferraz, "Processo industrial - Maltha." http://www.maltha.pt/Processo_industrial.htm.
- [13] M. E. R.C.C. Monteiro A.A.S lopes, M.M.R.A. Lima, J.P. Veiga, B.Sava, L. Boroica, "Influence of CoO addition on the crystallization of a borophosphate based glass."
- [14] J. Vázquez, C. Wagner, P. Villares, and R. Jiménez-Garay, "Glass transition and crystallization kinetics in Sb_{0.18}As_{0.34}Se_{0.48} glassy alloy by using non-isothermal techniques," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 235–237, pp. 548–553, 1998, doi: 10.1016/S0022-3093(98)00661-9.
- [15] R. C. C. M. A.A.S lopes, M.M.R.A. Lima, J.P. Veiga, B.Sava, L. Boroica, M. Elisa, D. Ulieru, "Thermal characteristics of co-doped borophosphate glass."
- [16] Y. Q. Gao and W. Wang, "On the activation energy of crystallization in metallic glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 81, no. 1–2, pp. 129–134, 1986, doi: 10.1016/0022-3093(86)90262-0.

- [17] D. S. M. e H. G. R. C. D. G. de Borba, "Influência dos agentes nucleantes na cristalização de nefelina em vidros do sistema Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂." Florianópolis.
- [18] M. Reben, M. Kosmal, M. Ziąbka, P. Pichniarczyk, and I. Grelowska, "The influence of TiO₂ and ZrO₂ on microstructure and crystallization behavior of CRT glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 425, pp. 118–123, 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.06.004.
- [19] R. Limbach, S. Karlsson, G. Scannell, R. Mathew, M. Edén, and L. Wondraczek, "The effect of TiO₂ on the structure of Na₂O-CaO-SiO₂ glasses and its implications for thermal and mechanical properties," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 471, no. March, pp. 6–18, 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.013.
- [20] A. T. G. Kullberg, A. A. S. Lopes, J. P. B. Veiga, M. M. R. A. Lima, and R. C. C. Monteiro, "Formation and crystallization of zinc borosilicate glasses: Influence of the ZnO/B₂O₃ ratio," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 441, pp. 79–85, 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.022.
- [21] A. Fragata, H. Paiva, A. L. Velosa, M. R. Veiga, and V. M. Ferreira, "Application of crushed glass residues in mortars," *Port. SB 2007 - Sustain. Constr. Mater. Pract. Chall. Ind. New Millenn.*, pp. 923–927, 2007.
- [22] B. Stuart, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, vol. 1. 2019.
- [23] A. M. B. Silva, C. M. Queiroz, S. Agathopoulos, R. N. Correia, M. H. V. Fernandes, and J. M. Oliveira, "Structure of SiO₂-MgO-Na₂O glasses by FTIR, Raman and ²⁹Si MAS NMR," *J. Mol. Struct.*, vol. 986, no. 1–3, pp. 16–21, 2011, doi: 10.1016/j.molstruc.2010.11.023.
- [24] R. K. Nariyal, P. Kothari, and B. Bisht, "FTIR Measurements of SiO₂ Glass Prepared by Sol-Gel Technique," vol. 3, no. 3, pp. 1064–1066, 2014, doi: 10.7598/cst2014.816.
- [25] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*. 2001.
- [26] W. R. Taylor, "Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure: Examples from the melilite glasses and the systems Na₂O-SiO₂ and Na₂O-Al₂O₃-SiO₂," *Proc. Indian Acad. Sci. - Earth Planet. Sci.*, vol. 99, no. 1, pp. 99–117, 1990, doi: 10.1007/BF02871899.
- [27] A. Aronne, S. Esposito, and P. Pernice, "FTIR and DTA study of lanthanum aluminosilicate glasses," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 2, pp. 163–168, 1997, doi: 10.1016/S0254-0584(97)80287-8.
- [28] O. C. Mocioiu, M. Zaharescu, I. Atkinson, A. M. Mocioiu, and P. Budrugaec, "Study of crystallization process of soda lead silicate glasses by thermal and spectroscopic methods," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 117, no. 1, pp. 131–139, 2014, doi: 10.1007/s10973-014-3652-3.

A.

GRANULOMETRIA



Figure A.1 - Vidro antes e depois da moagem de moinhos de martelos

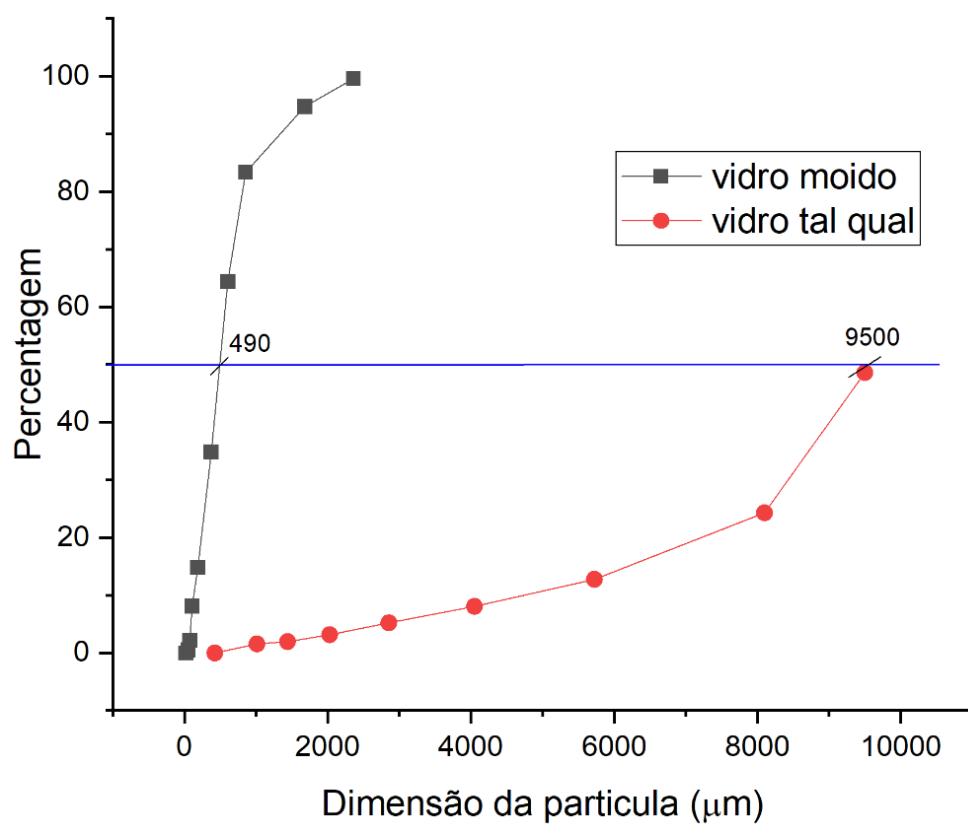


Figure A.2 - Curvas cumulativas do vidro antes e depois da moagem para calcular a razão de fragmentação a 50%

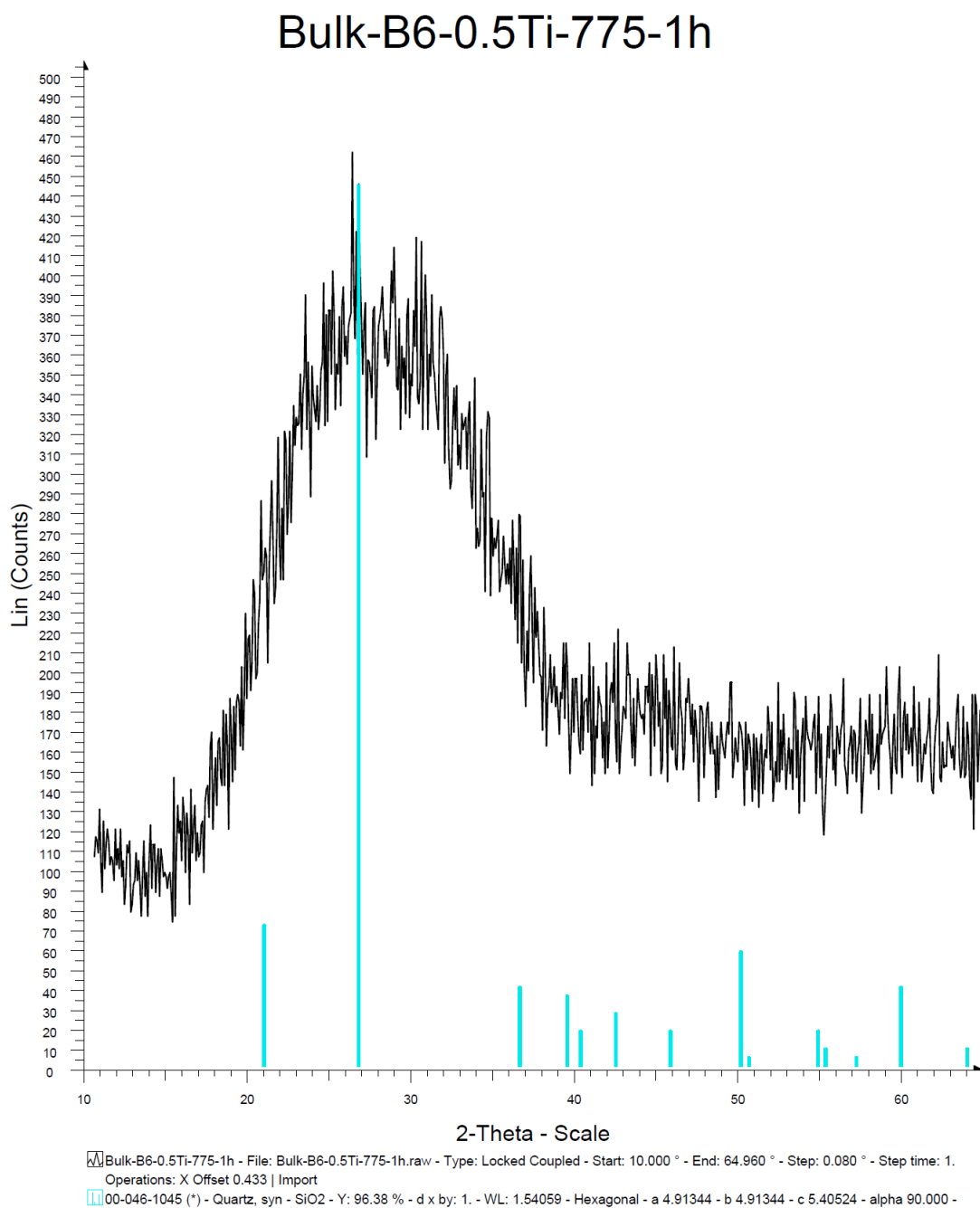


Figura B.1 - Espectro DRX da amostra 0.5% TiO₂ a 775°C durante 1h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.

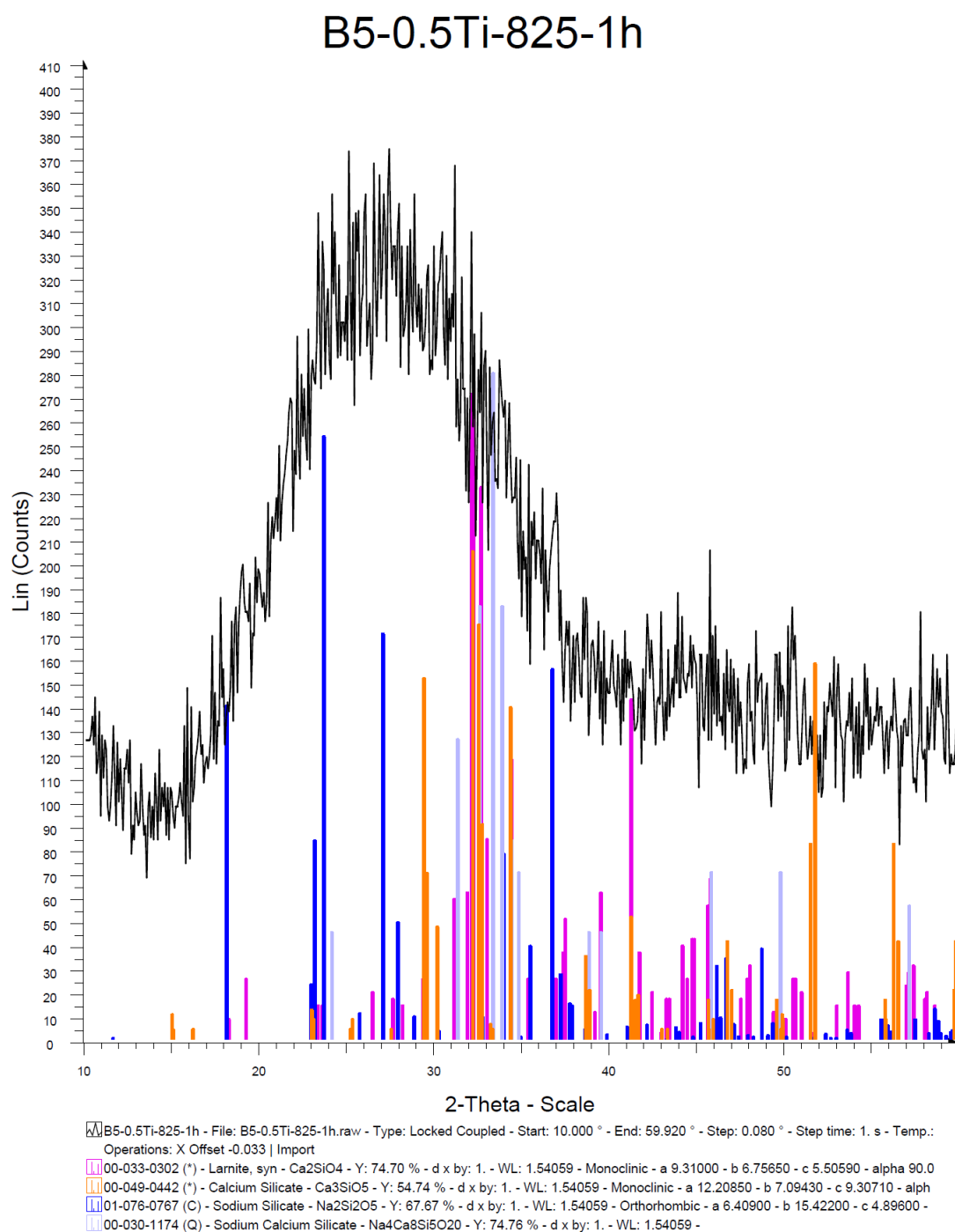


Figura B.2 - Espectro DRX da amostra 0.5% TiO_2 a 825°C durante 1h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos

Bulk-B4-0.05Ti-825-12h

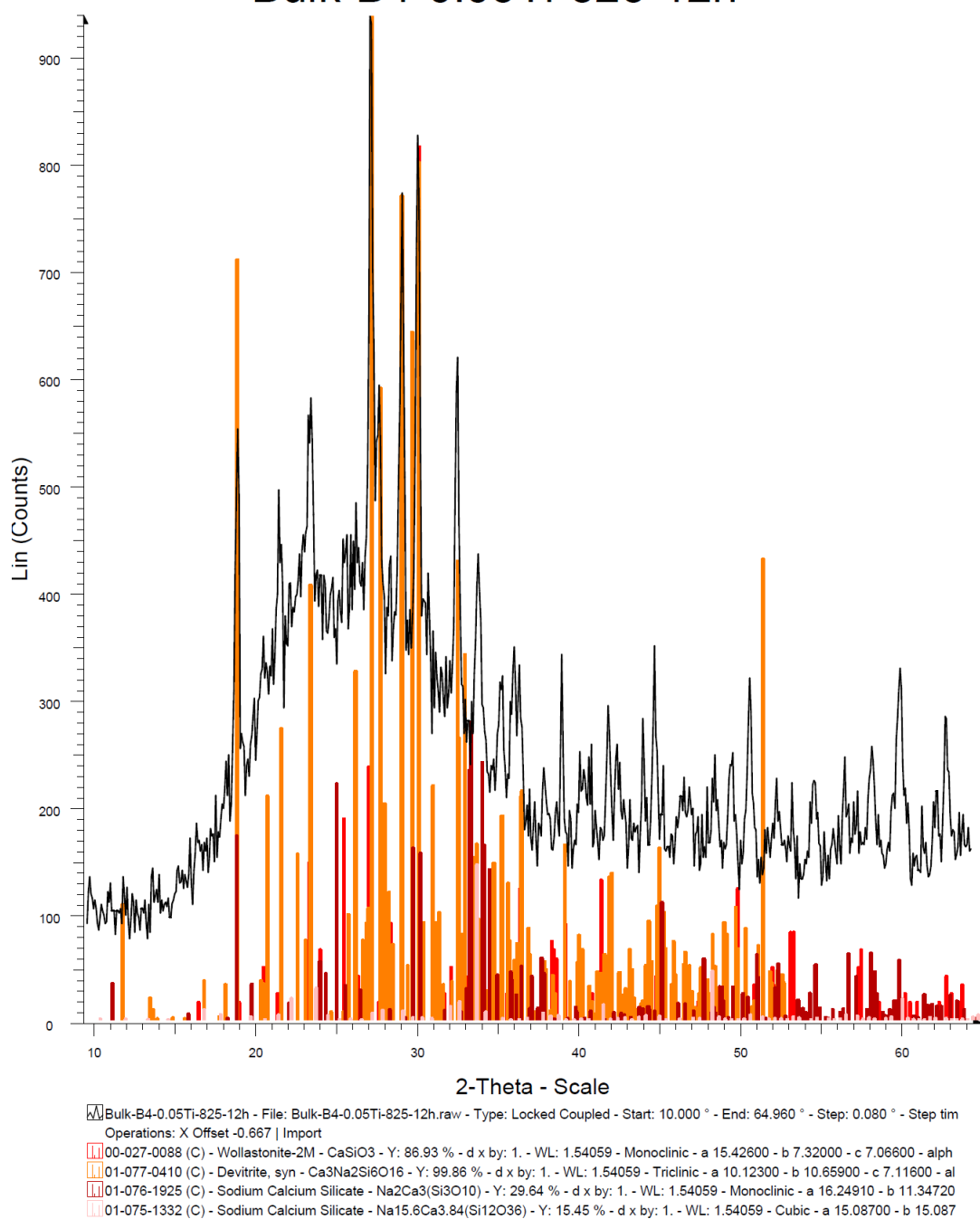


Figura B.3 - Espectro DRX da amostra 0.05% TiO_2 a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.

Bulk-B5-0.25Ti-825-12h

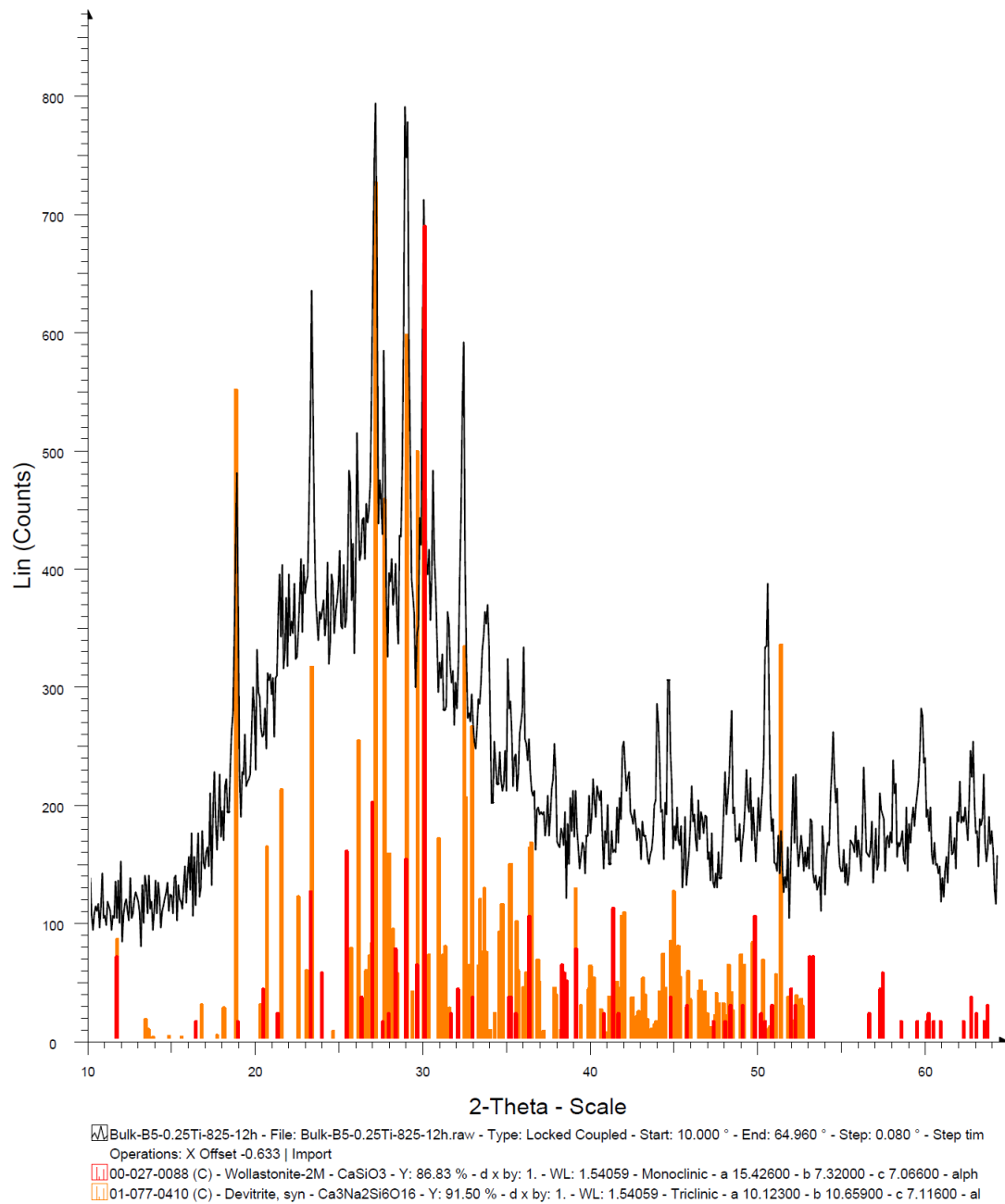


Figura B.4 - Espectro DRX da amostra 0.25% TiO₂ a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.

Bulk-B6-0.5Ti-825-12h

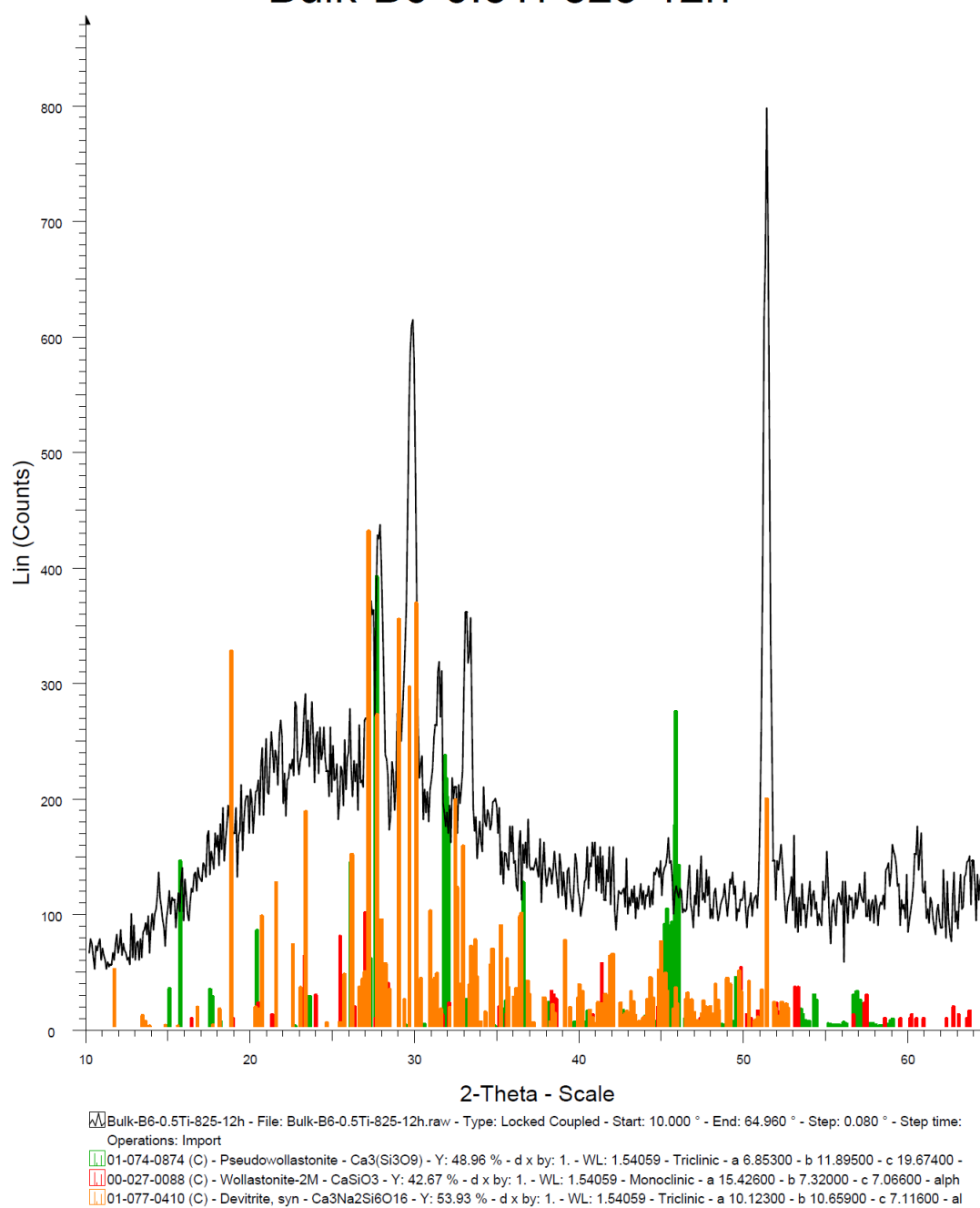


Figura B.5 - Espectro DRX da amostra 0.50% TiO_2 a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.

Bulk-B3-5Ti-825-12h

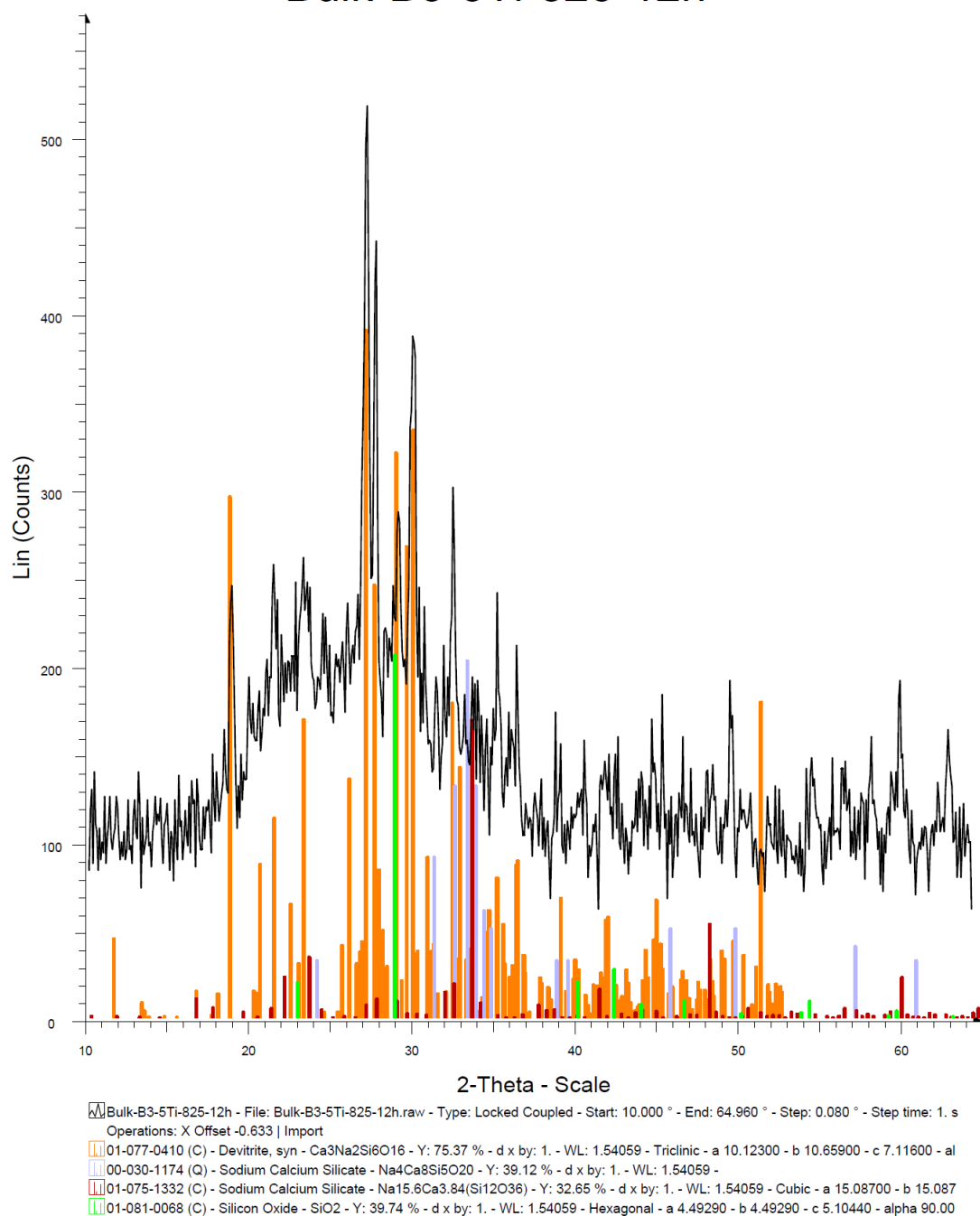


Figura B.6 - Espectro DRX da amostra 5.00% TiO_2 a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.

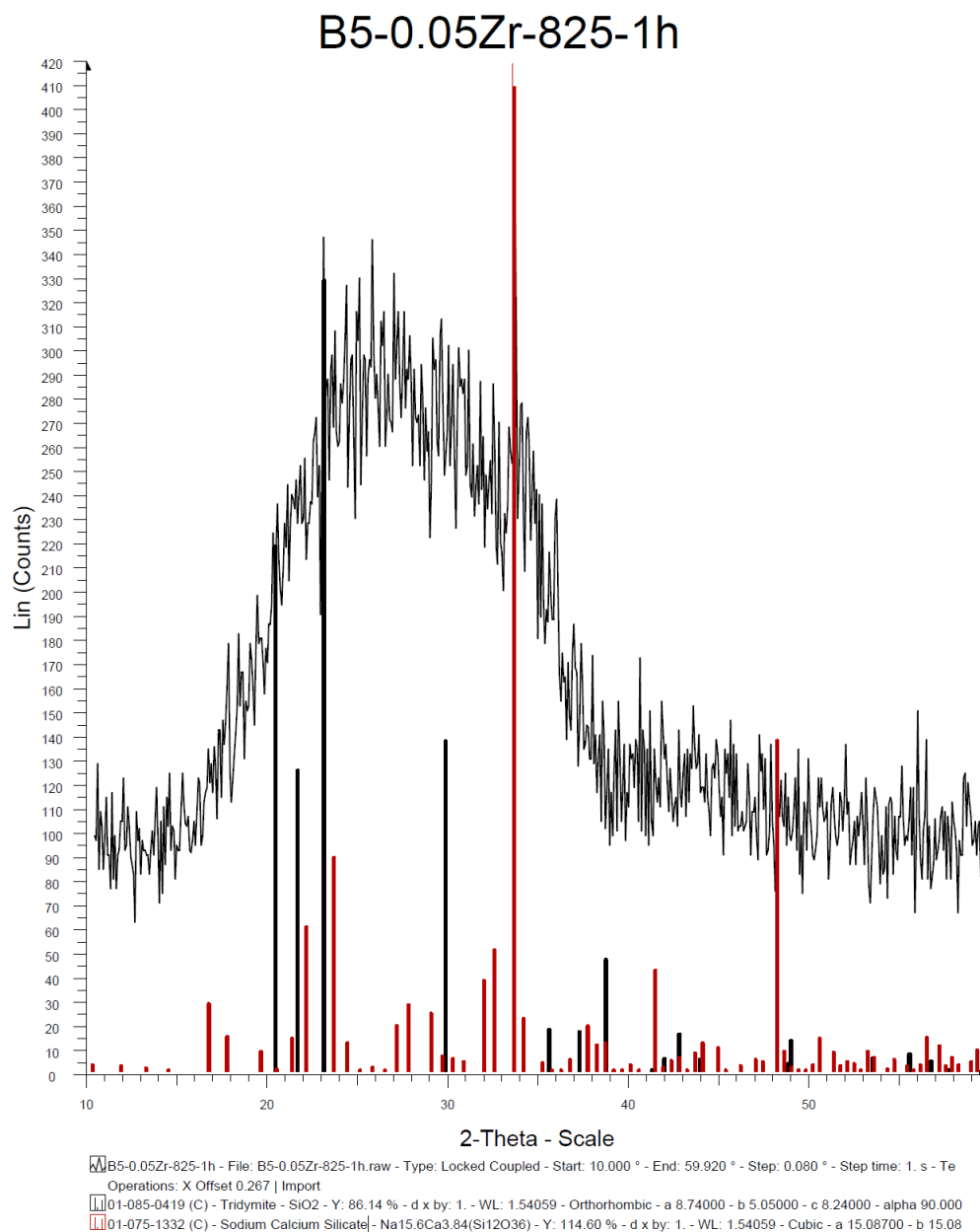


Figura B.7 - Espectro DRX da amostra 0.05% ZrO₂ a 825°C durante 1h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.

Bulk-B8-0.05Zr-825-12hASC

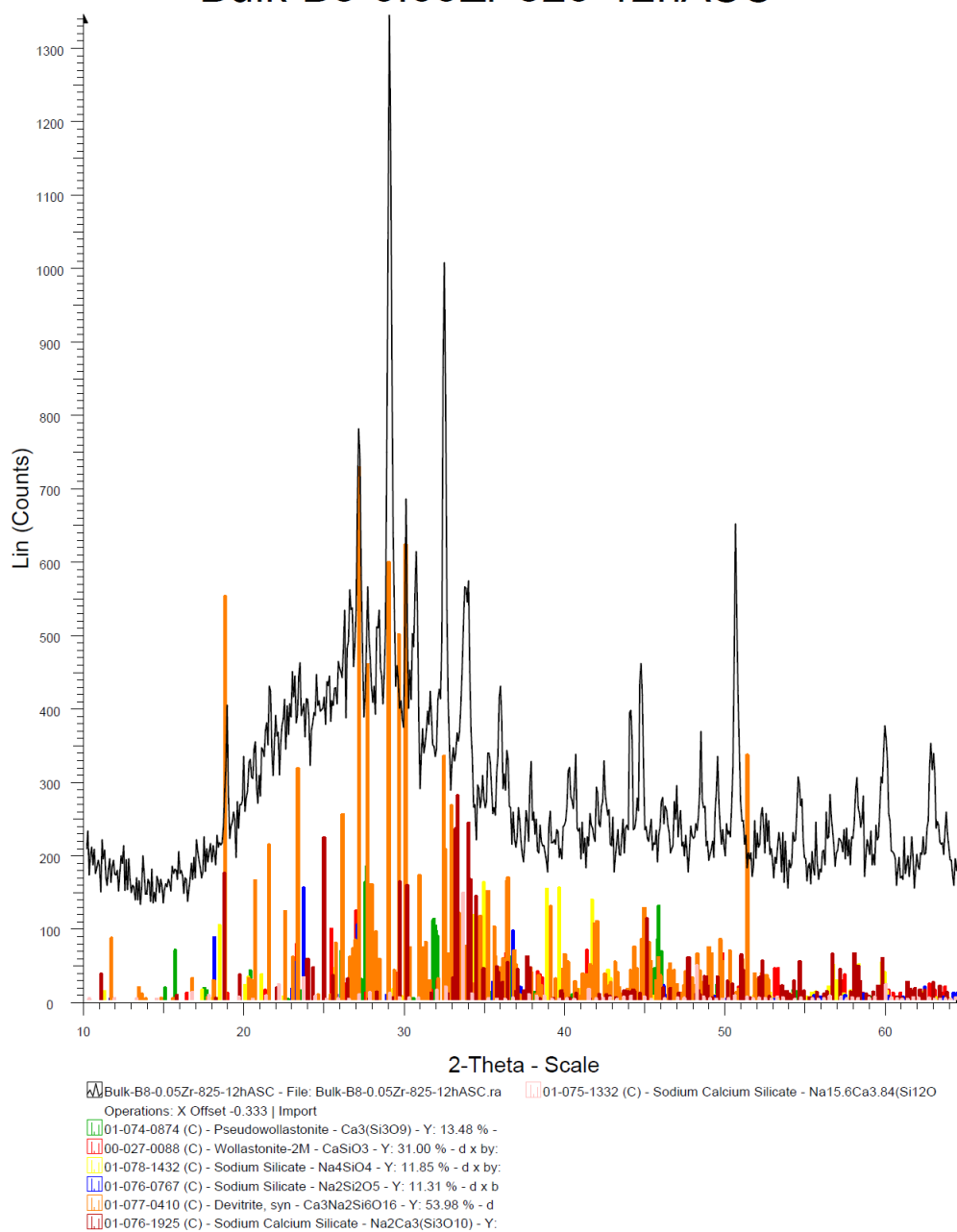


Figura B.8 - Espectro DRX da amostra 0.05% ZrO_2 a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos.

Bulk-B9-0.25Zr-825-12h

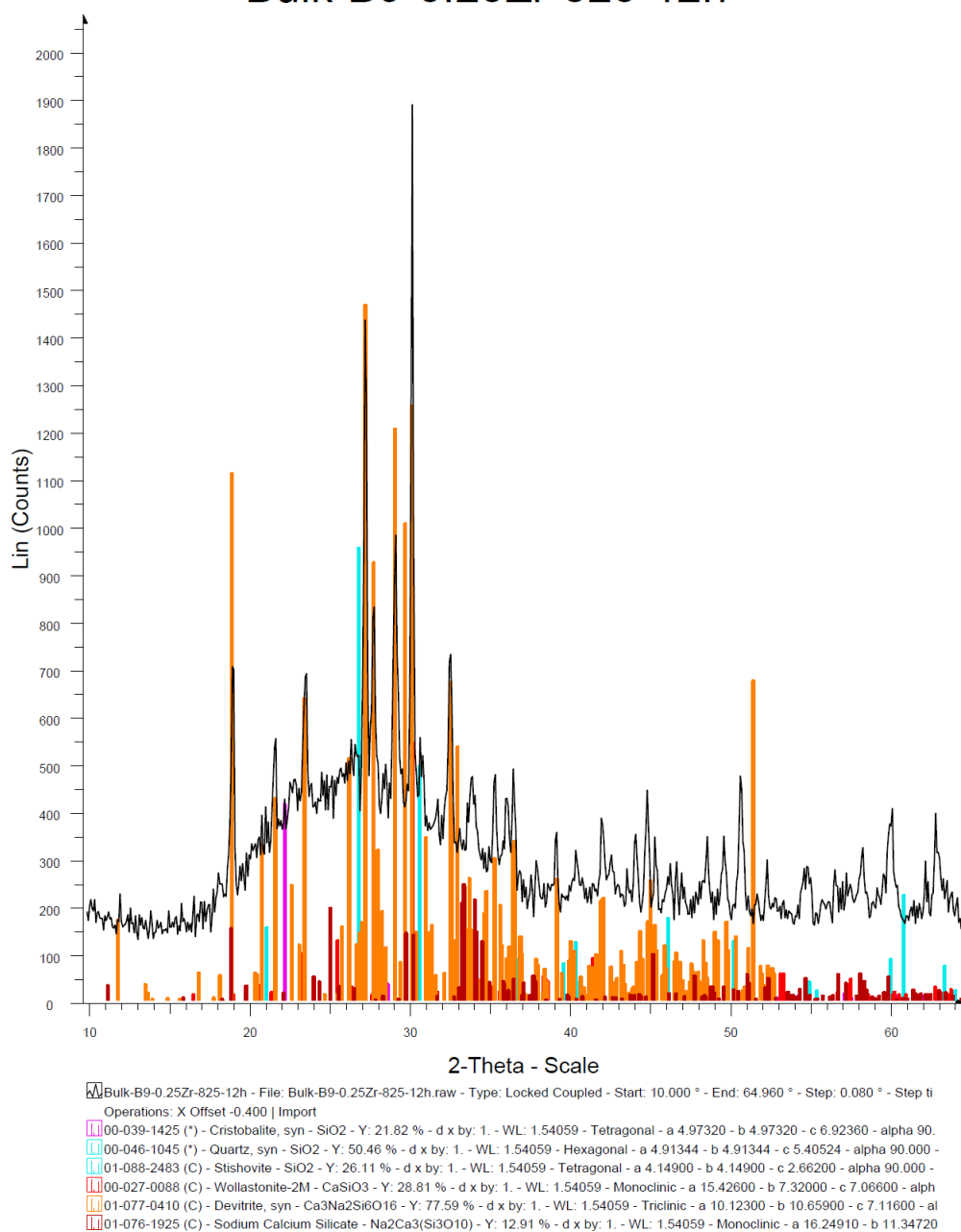


Figura B.9 - Espectro DRX da amostra 0.25% ZrO₂ a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos

Bulk-B7-5.00Zr-825-12h

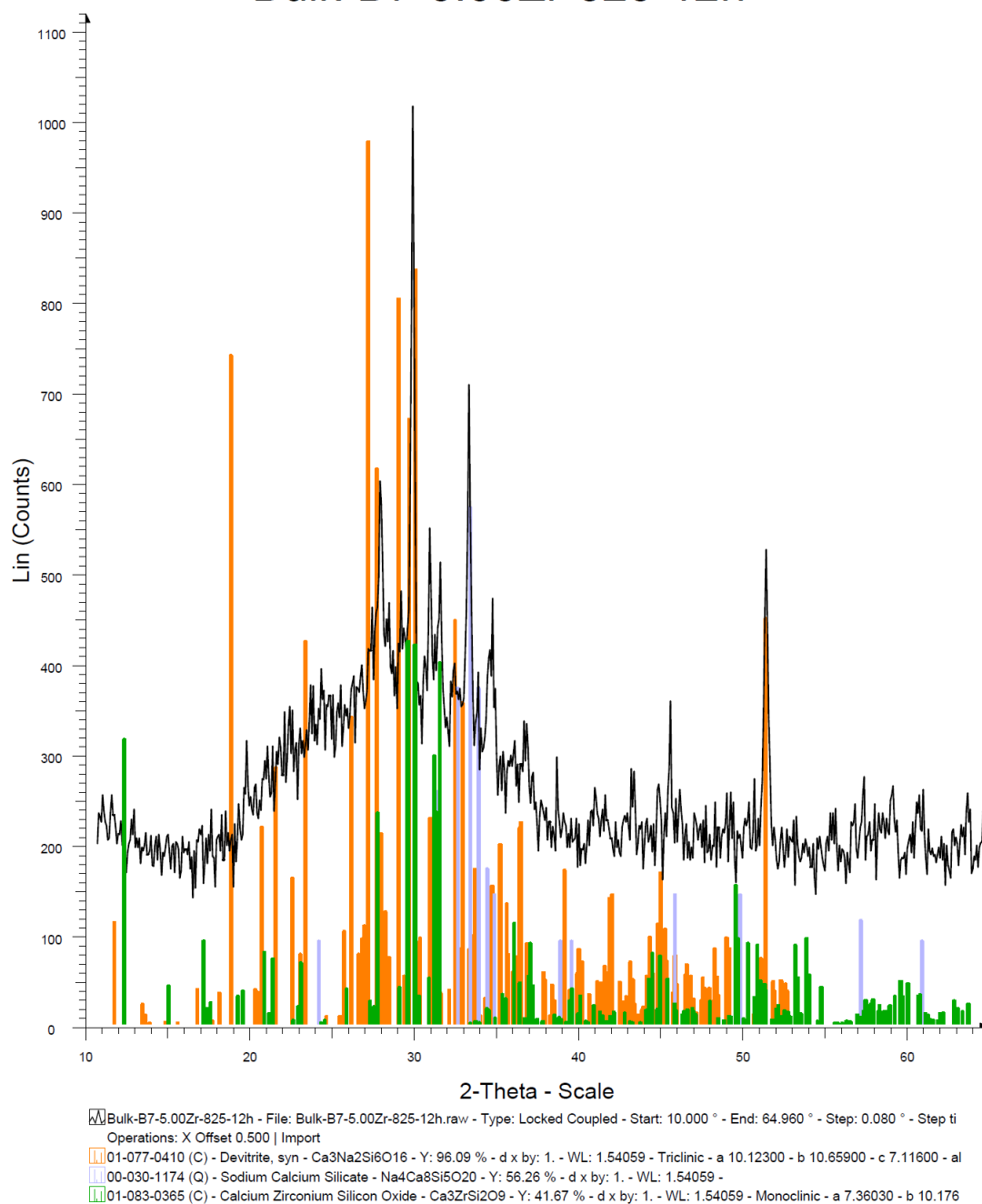


Figura B.10 - Espectro DRX da amostra 5.00% ZrO_2 a 825°C durante 12h e as fichas técnicas correspondentes para determinação dos picos



2021

ANTÓNIO SEABRA DA CRUZ PINTO
DIAS

RECICLAGEM DE VIDROS PARA
APLICAÇÕES EM JOALHARIA