



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**

ISADORA ANDRADE BASTOS

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS NA FABRICAÇÃO DE
VIDROS SODO-CÁLCICOS**

**VITÓRIA - ES
2018**

ISADORA ANDRADE BASTOS

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS NA FABRICAÇÃO DE
VIDROS SODO-CÁLCICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável.

Orientador: Prof. Dr. Gilson Silva Filho.

Co-orientador: Prof. Dr. Renato Ribeiro Siman.

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Wilson Hollanda Vidal.

**VITÓRIA - ES
2018**

ISADORA ANDRADE BASTOS

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS NA FABRICAÇÃO DE
VIDROS SODO-CÁLCICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável (Modalidade Profissional) da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável na área de concentração Gestão Sustentável e Energia.

Aprovada em _____.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Gilson Silva Filho
(PPGES/CT/UFES)
Orientador

Prof. Dr. Francisco Wilson Hollanda Vidal
(CETEM)
Co-orientador

Prof. Dr. Renato Ribeiro Siman
(PPGES/CT/UFES)
Co-orientador

Profa. Dra. Rosane Hein de Campos
(PPGES/CT/UFES)
Membro interno

Profa. Dra. Michelle Pereira Babisk
(PPGECM/CCT/UENF)
Membro externo

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu sustentador, refúgio e fortaleza, pelo cuidado incessante, principalmente nos momentos de desânimo e desesperança.

À minha família, pelo apoio constante, incentivo, pela disponibilidade e por ter se esforçado junto comigo. Especificamente ao meu pai, pelas várias idas e vindas para me levar a Cachoeiro de Itapemirim com tanta prontidão; à minha mãe, por não ter poupado recursos quando precisei; e à minha irmã, pelos estímulos e preocupação, mesmo com a distância física.

Ao meu namorado, Alexandre, pelo encorajamento e assistência desde o início, ainda no processo seletivo para ingresso no Mestrado, que perdurou por todas as etapas deste trajeto.

Ao meu orientador, professor Gilson, por ter me apresentado uma oportunidade de pesquisa tão fantástica e por ter me acompanhado e contribuído durante todo este processo.

Ao professor Otoniel, do Centro Universitário São Camilo, que colaborou com tanto conhecimento e entusiasmo com esta pesquisa.

À UFES, que me possibilitou a realização desta pesquisa.

Ao Centro Universitário São Camilo, que disponibilizou de toda sua estrutura de laboratórios para que eu pudesse desenvolver este trabalho.

Ao Francisco Hollanda, por ter aberto as portas do CETEM para mim tão gentilmente.

Ao CETEM e seus colaboradores, pela presteza em me ajudar, pelos ensaios realizados, pela preparação e envio das amostras ao Rio de Janeiro.

À Micron-Ita pelos ensaios realizados nos resíduos de granito e quartzito.

À AAMOL, por ter permitido nossa entrada na associação para coleta da LBRO. Especialmente ao diretor Fabrício, e à Eunice, do CETEM, pelo fornecimento de dados de resíduos disponibilizados na AAMOL.

Ao grupo que se prontificou e passou sufoco juntamente comigo na perfuração para coleta da LBRO: professor Gilson, alunas da iniciação científica Lara e Monique, meu namorado Alexandre, e o amigo Arthur.

À equipe de técnicos e estagiários dos laboratórios do Centro Universitário São Camilo, em especial o Eduardo, por ter me auxiliado e contribuído com tanta seriedade com o sucesso desta pesquisa.

Às alunas da iniciação científica, Lara e Monique, pelo auxílio e por darem continuidade aos processos de produção dos vidros.

Ao Helimar, professor da São Camilo e colega de mestrado, pela coleta do resíduo de quartzito.

Aos membros da banca, Rosane Hein e Michelle Babisk, e coorientadores Francisco Hollanda e Renato Siman, por terem aceitado o convite e pelas contribuições pertinentes a esta pesquisa.

Aos colegas e amigos do mestrado, que fizeram das aulas momentos tão ricos de discussão e aprendizado, e que me proporcionaram dias tão alegres, divertidos e agradáveis.

À FAPES, pelo fomento à pesquisa por meio do Termo de Outorga 191/2017, processo nº 80707734; e Termo de Outorga 580/2018, processo nº 84303921.

RESUMO

O beneficiamento de rochas ornamentais gerou, em 2018, 3.260.000 toneladas de resíduos no Brasil. Os resíduos sólidos gerados no beneficiamento destas rochas apresentam elevado potencial de reciclagem como matéria-prima para fabricação de vidros, devido à presença de alguns óxidos em sua composição como o Na_2O , o MgO , o CaO , o K_2O , o Al_2O_3 e o SiO_2 , principal óxido formador de rede vítrea e o mais abundante em granitos e quartzitos. Assim, o objetivo primário deste trabalho foi avaliar a viabilidade técnica de produção de vidros sodo-cálcicos com a utilização de resíduos de rochas ornamentais, em temperatura de 1200 °C, sem o emprego de areia. Ainda, realizar a caracterização físico-química das matérias-primas utilizadas: lama do beneficiamento de rochas ornamentais (LBRO) heterogênea – de diferentes tipos de rochas e empresas –, e resíduo de quartzito; produzir variedades de vidros sodo-cálcicos com os resíduos de rochas ornamentais; e realizar a caracterização físico-química dos vidros produzidos. Os resultados da difração de raios X (DRX) nos vidros produzidos evidenciaram sua completa vitrificação. A análise por fluorescência de raios X (FRX) forneceu a composição química dos vidros e comprovou características similares ao padrão evidenciado em vidros sodo-cálcicos convencionais. Os valores de densidade dos vidros obtidos foram 2,48 g/cm³, 2,62 g/cm³, 2,67 g/cm³ e 2,71 g/cm³, todos próximos à densidade nominal de vidros sodo-cálcicos, de 2,5 g/cm³. Já a resistência hidrolítica dos vidros foi classificada como muito baixa (HGB 5) em todas as amostras, segundo a norma ISO 719. As composições produzidas com LBRO resultaram em vidros âmbar, devido à combinação do óxido de enxofre com o óxido de ferro presente na matéria-prima, e em vidros verdes, pela presença do elevado teor de ferro na amostra; enquanto os vidros produzidos com quartzito, sem a LBRO, resultaram em vidros incolores. Concluiu-se que existe viabilidade técnica na produção de vidros sodo-cálcicos com o uso de resíduos de rochas ornamentais em baixa temperatura (1200 °C) e sem a adição de areia, e que estes resíduos apresentam potencial para efetivo emprego em larga escala.

Palavras-Chave: Vidros; Rochas Ornamentais; Quartzito; Resíduos.

ABSTRACT

The processing of dimension stones generated, in 2018, 3,260,000 tons of waste in Brazil. The solid waste generated in the processing of these stones presents a high recyclability potential as a raw material for glassmaking, due to the presence of some oxides in its composition as Na₂O, o MgO, o CaO, o K₂O, o Al₂O₃, and SiO₂, the main oxide that forms the vitreous network and the most abundant in granites and quartzites. Thus, the primary goal of this paper was to evaluate the technical viability of soda-lime glass production using dimensional stone residues, at a temperature of 1200 °C, without the use of sand. Also, to perform the physical-chemical characterization of the raw materials used: sludge from the processing of dimension stones (LBRO) heterogeneous - from different types of stones and companies -, and quartzite residue; producing soda-lime glass varieties with the dimension stone wastes; and perform the physico-chemical characterization of the glasses produced. The results of the x-ray diffraction (XRD) on the produced glass evidenced its complete vitrification. The x-ray fluorescence analysis (XRF) provided the chemical composition of the glasses and proved characteristics similar to the standard evidenced in conventional soda-lime glasses. The values of density of the glasses obtained were 2.48 g/cm³, 2.62 g/cm³, 2.67 g/cm³ and 2.71 g/cm³, all close to the nominal density of soda-lime glasses, 2.5 g/cm³. The hydrolytic resistance of the glasses was classified as very low (HGB 5) in all samples according to ISO 719. The compositions produced with LBRO resulted in amber glasses due to the combination of sulfur oxide and iron oxide present in and in green glasses, due to the presence of high iron content in the sample, while glass produced with quartzite, without LBRO, resulted in colorless glasses. It was concluded that there is technical feasibility in the production of soda-lime glasses with the use of ornamental rock residues at low temperature (1200 ° C) and without the addition of sand, and that these residues have potential for effective large-scale employment.

Keywords: Glasses; Dimension stones; Quartzite; Waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção brasileira de rochas ornamentais e geração de resíduos em 2018.	24
Figura 2 - Produção de rochas ornamentais, consumo interno, exportação e geração de resíduos no Brasil em 2018.	24
Figura 3 - Funções dos óxidos nos vidros.	39
Figura 4 - Diagrama demonstrando a relação entre os estados vítreo, líquido e sólido cristalino.	42
Figura 5 - Representação da AAMOL (Google Earth) com indicação das células C1, C2 e C3 e do local onde foram realizadas as perfurações em C1 (destacado em vermelho).	45
Figura 6 - Representação dos pontos demarcados por GPS na célula C1 da AAMOL.	46
Figura 7 - Representação do local de coleta do resíduo de quartzito.	47
Figura 8 - Homogeneização da LBRO no moinho de bolas de porcelana.	47
Figura 9 - Resíduo de quartzito antes do processo de moagem.	48
Figura 10 - Homogeneização da mistura no moinho de bolas.	50
Figura 11 - Cadinho de platina.	51
Figura 12 - A – Mistura em fôrma de fibrocerâmica; B – vidro formado após a fusão; C – vidro após o desmolde.	51
Figura 13 - Misturas inseridas em mufla a 900 °C para fusão.	52
Figura 14 - Ensaio de resistência hidrolítica dos vidros.	54
Figura 15 - Difratoograma das amostras de LBRO: A – 1 (1 m de profundidade); B – 2 (1 m de profundidade); C – 3 (2 m de profundidade).	59
Figura 16 - Vidro L1: A – antes do lixamento, com resquícios de caulim na parte posterior; B – após lixamento, com remoção quase total do caulim.	60
Figura 17 - Vidro L2.	61
Figura 18 - Vidro L3.	61
Figura 19 - Vidro L3, evidenciando a baixa distorção na imagem.	61
Figura 20 - Vidro de composição Q1, fundido em cadinho de platina.	63
Figura 21 - Vidro Q2, fundido em cadinho de platina.	63
Figura 22 - Vidro Q3, produzido em cápsula de platina: A – antes do recozimento; B – após recozimento, sem a presença de bolhas.	63

Figura 23 - Difratoograma do vidro L3.....	66
Figura 24 - Difratoograma do vidro de resíduo de quartzito.....	66

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composições químicas de resíduos de granito analisados por diferentes pesquisadores (% em massa).	25
Quadro 2 - Comparação das análises químicas de resíduos de mármore evidenciados por diferentes pesquisadores (% em massa).	26
Quadro 3 - Composição química dos quartzitos branco, dourado, preto, rosa e verde (%).	27
Quadro 4 - Análises químicas para as variedades de quartzitos do Centro Produtor de São Thomé das Letras-MG (%).	28
Quadro 5 - Composição química dos resíduos de rochas ornamentais (% em massa) de acordo com o processo recebido.	29
Quadro 6 - Comparação entre composições de vidros comerciais sodo-cálcicos segundo a aplicação (%).	37
Quadro 7 - Densidade de vidros sodo-cálcicos segundo a aplicação (g/cm ³).	38
Quadro 8 - Compostos utilizados na coloração de vidros e as representações das variações das cores obtidas.	41
Quadro 9 - Composição das misturas preparadas com LBRO (g).	49
Quadro 10 - Composição das misturas preparadas com quartzito (g).	50
Quadro 11 - Valores limites e interpretação dos resultados no teste de resistência hidrolítica segundo a norma ISO 719.	54
Quadro 12 - Composição química dos resíduos analisados (%).	56
Quadro 13 - Comparativo entre a composição química dos resíduos desta pesquisa com resíduos de granito de outros pesquisadores (%).	58
Quadro 14 - Comparação da composição química entre vidros sodo-cálcicos convencionais, o vidro L3 e o vidro Q1 (%).	64
Quadro 15 - Comparação entre as densidades dos vidros L1 e L3 de LBRO, Q1 e Q3 de quartzito, e de um vidro industrializado de garrafa de vinho.	67
Quadro 16 - Resultados do teste “t” sob 5 % de significância para as comparações entre as densidades dos vidros L1, L3, Q1, Q3 e de um vidro industrializado de garrafa de vinho.	68
Quadro 17 - Resistência hidrolítica dos vidros L1, L3, Q1, Q3 e de garrafa de vinho, segundo classificação da norma ISO 719.	69

Quadro 18 - Resultados do teste “t” sob 5 % de significância para as comparações entre as resistências hidrolíticas dos vidros de L1, L3, Q1, Q3 e de um vidro industrializado de garrafa de vinho..... 70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AAMOL	Associação Ambiental Monte Líbano
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
DFE	Hidrofluorcarbono Difluoretano
DRX	Difração de raios X
FRX	Fluorescência de raios X
LBRO	Lama do beneficiamento de rochas ornamentais
PIB	Produto Interno Bruto

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE QUADROS.....	8
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	10
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 ROCHAS ORNAMENTAIS E DE REVESTIMENTO	18
3.1.1 Caracterização geológica	18
3.1.2 Caracterização comercial	19
3.1.3 Importância socioeconômica da indústria.....	20
3.1.4 Processo produtivo	21
3.1.5 Geração de resíduos	23
3.1.6 Composição química dos resíduos.....	25
3.1.7 Estudos sobre a aplicação de resíduos de rochas ornamentais.....	30
3.2 VIDROS	33
3.2.1 Definição e características.....	34
3.2.2 Estrutura	35
3.2.3 Vidros sodo-cálcicos.....	36
3.2.4 Fatores que influenciam as propriedades dos vidros.....	38
3.2.5 Transição vítrea	42

3.2.6	Temperatura de transição vítrea.....	43
3.2.7	Mercado de aplicação do vidro.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS.....	45
4.1.1	Coleta da LBRO.....	45
4.1.2	Coleta do resíduo de quartzito.....	46
4.1.3	Preparação das matérias-primas.....	47
4.1.4	Caraterização físico-química.....	48
4.1.5	Preparação das misturas.....	49
4.2	PRODUÇÃO DOS VIDROS.....	50
4.2.1	Fusão das misturas.....	50
4.2.2	Polimento dos vidros.....	52
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS OBTIDOS.....	52
4.3.1	Análise de difração de raios X.....	53
4.3.2	Análise de fluorescência de raios X.....	53
4.3.3	Análise da densidade.....	53
4.3.4	Análise da resistência hidrolítica.....	53
4.3.5	Análise dos dados de densidade e resistência hidrolítica.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
5.1	MATÉRIAS-PRIMAS.....	56
5.1.1	Caracterização química da LBRO e do resíduo de quartzito.....	56
5.1.2	Caracterização mineralógica da LBRO.....	58
5.2	PRODUÇÃO DOS VIDROS.....	60
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS OBTIDOS.....	64
5.3.1	Análise química.....	64

5.3.2	Análise de amorficidade dos vidros	65
5.3.3	Densidade dos vidros	67
5.3.4	Resistência hidrolítica	68
6	CONCLUSÕES	72
7	RECOMENDAÇÕES	74
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1 INTRODUÇÃO

A indústria de rochas ornamentais e de revestimento apresenta grande relevância econômica para o Brasil, que aparece no cenário mundial como o quarto maior produtor, antecedido por China, Índia e Turquia, respectivamente. No ano de 2018, o país produziu 9 milhões de toneladas de rochas ornamentais e exportou 2,2 milhões de toneladas para 120 países. No âmbito nacional, o Espírito Santo foi o estado com maior destaque, respondendo por 71,5 % do volume físico e 79,7 % do total do faturamento das exportações brasileiras neste mesmo ano (CHIODI FILHO, 2019).

Concomitantemente à alta produção, milhões de toneladas de resíduos de rochas ornamentais são produzidas anualmente no mundo. As distintas etapas de produção da indústria geram perdas significativas: somente no desdobramento dos blocos em chapas, cerca de 40 % do material é perdido em forma de resíduos de serragem, isso sem levar em conta o volume de resíduo gerado nas jazidas durante a extração do material rochoso das bancadas (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014). Estima-se que em 2018 tenham sido produzidas 3,26 milhões de toneladas de resíduos de processamento (CHIODI FILHO, 2019).

O elevado índice de resíduos citado, que se apresenta em forma de lama do beneficiamento de rochas ornamentais (LBRO) ou resíduos sólidos, como casqueiros, cacos e lâminas e granalhas desgastadas (BRAGA et al., 2010), pode estar associado à carência de investimento em tecnologia pelas empresas de pequeno e médio portes, maioria no setor de beneficiamento, cujas operações são caracterizadas por baixa produtividade, combinada ao baixo uso de novas tecnologias, e completa falta de gestão ambiental (BAI; ZHANG; WHANG, 2015a).

A gestão da LBRO segue à Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei 12.305/2010 Art. 9^o, a qual estabelece que no gerenciamento dos resíduos sólidos a prioridade é a não geração dos resíduos, seguida da redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e, por último, disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. A Política ainda afirma que a gestão dos mesmos é de responsabilidade dos geradores e do poder público, e dos instrumentos econômicos aplicáveis (BRASIL, 2010).

Porém, o que se observa é um gerenciamento inadequado dos resíduos que, por muitas vezes, são estocados em locais a céu aberto, aterros, lançados em rios ou lagoas de decantação, sem receber nenhum tipo de tratamento prévio (ALVES et al., 2015; REIS; DELLA-SAGRILLO; VALENZUELA-DIAZ, 2015; SOUZA et al., 2017; FRANÇA et al., 2018; SILVA; CAMPOS; SANTANA, 2019). O acúmulo dos resíduos sólidos de rochas ornamentais resulta em diversos problemas ambientais – visto que o material é muito fino e pode penetrar no solo, contaminando lençóis freáticos – e problemas sociais, ocasionando doenças respiratórias devido ao material particulado lançado em forma de pó na atmosfera (AL-AKHRAS et al., 2010; REIS; DELLA-SAGRILLO; VALENZUELA-DIAZ, 2015; BARROS et al., 2016; CARVALHO et al., 2018) bem como alterar a fauna microbológica do solo.

Embora a atividade de exploração e beneficiamento de rochas ornamentais cause considerável impacto ambiental, ela não pode ser interrompida, devido à sua relevante participação no mercado econômico (RAYMUNDO et al., 2013). Bai, Zhang e Wang (2015, 2016) e Singh et al. (2016) afirmam que as rochas são um dos mais importantes materiais e matérias-primas utilizados na construção civil.

Como a redução na geração de resíduos de rochas ornamentais não tem sido controlada, a reutilização e a reciclagem se mostram como soluções mais atraentes para os problemas de tratamento e destinação final, além de agregar valor ao resíduo gerado (ALEIXO, 2016). A reciclagem da LBRO para a obtenção de um novo produto apresenta diversas vantagens que contribuem para a sustentabilidade, como a diminuição da quantidade de rejeitos descartada no meio ambiente, redução do consumo de recursos naturais e geração de novos empregos (MOTHÉ FILHO; POLIVANOV; MOTHÉ, 2005).

Muito se tem estudado sobre as possíveis aplicações do resíduo oriundo do beneficiamento de rochas ornamentais como subproduto em outros segmentos industriais, como na fabricação de concretos, argamassas, materiais cerâmicos, correção da acidez do solo, agregados, blocos para pavimentação (AL-AKHRAS; ABABNEH; ALARAJI, 2010; GENCEL et al., 2012; AL-ZBOON; AL-ZOU'BY 2015; SINGH et al., 2016a; SOUZA et al., 2017). Porém, estas alternativas não foram suficientes para dar fim ao grande volume de resíduos depositados em aterros,

até porque apresentam restrições quanto ao uso do resíduo, que podem apresentar fragmentos metálicos provenientes do desgaste das lâminas e granalha, dependendo do tipo de tecnologia empregada no beneficiamento primário, além de cal ou substitutos (CALMON, 2007).

Diante do exposto, uma forma mais sustentável de continuar desenvolvendo o setor e atender às normas e legislações vigentes é a utilização dos resíduos de rochas ornamentais no processo de fabricação de vidros. Além de serem materiais altamente densos, com um alto consumo de matéria-prima, os vidros têm como principal componente a sílica (SiO_2), que é encontrada de maneira abundante nos resíduos de rochas ornamentais, sobretudo em granitos e, principalmente, em quartzitos.

A utilização de resíduos de rochas ornamentais como matéria-prima para a fabricação de vidros pode dar fim ao uso da areia neste processo, um recurso natural e finito, que diversas vezes é extraída de locais impróprios, como várzeas e leitos de rios. Além disso, promove uma destinação adequada ao resíduo, minimizando o impacto ambiental e favorece ao ganho econômico tanto para as empresas de rochas, que possuem gastos com o descarte do resíduo, quanto para as indústrias vidreiras, que lançam mão de recursos naturais em seus processos produtivos (ALEIXO, 2016; SHELBY, 2005).

Os estudos existentes sobre a utilização de resíduos de rochas ornamentais para a produção de vidros limitam-se a resíduos puros de um único bloco, obtidos de filtro prensa, e não de misturas de blocos em aterros, e ainda com o processo de fusão a elevada temperatura ($1500\text{ }^\circ\text{C}$) e utilizando-se de uma porcentagem de areia para o ajuste de SiO_2 na composição dos vidros (BABISK, 2009; MARÇAL, 2011). Diante do exposto, este trabalho procurou responder se existe viabilidade técnica de produção de vidros sodo-cálcicos com resíduos de rochas ornamentais coletados em um aterro de LBRO que recebe diferentes tipos de rochas, dispostas ali de maneira heterogênea; além disso, sem a adição de areia; com incorporação de resíduos de quartzito para o ajuste na composição dos vidros; e produzidos com temperatura máxima de fusão de $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade técnica para a produção de vidros sodo-cálcicos sem a utilização de areia, fazendo-se uso de lama do beneficiamento de rochas ornamentais depositada em aterro – LBRO heterogênea, obtida de diferentes tipos de rochas e empresas de beneficiamento – e de resíduo de quartzito.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para tal, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Realizar a caracterização físico-química das matérias-primas utilizadas – LBRO e resíduo de quartzito;
- Produzir variedades de vidros sodo-cálcicos com os resíduos de rochas ornamentais;
- Realizar a caracterização físico-química dos vidros obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ROCHAS ORNAMENTAIS E DE REVESTIMENTO

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define rocha ornamental como material pétreo natural utilizado em revestimentos internos e externos, estruturas, elementos de composição arquitetônica, decoração, mobiliário e arte funerária. Já o termo rocha para revestimento é definido como rocha ornamental submetida a diferentes graus ou tipos de beneficiamento, utilizada no revestimento de superfícies, especialmente pisos, paredes e fachadas (ABNT, 2013).

Uma rocha ornamental deve ser forte, trabalhável, passível de receber polimento e resistente a desgastes físico e químico (RANA et al., 2016). Os produtos que sofrem não apenas a extração e a serragem, mas também algum tipo de tratamento de superfície (polimento e lustro) são classificados como rochas processadas especiais, que incluem também os quartzitos maciços e os serpentinitos (CHIODI FILHO, 2002).

3.1.1 Caracterização geológica

Do ponto de vista geológico as rochas são classificadas de acordo com sua origem, enquadrando-se em três categorias básicas: ígneas, sedimentares ou metamórficas.

3.1.1.1 Rochas ígneas

As rochas ígneas ou magmáticas resultam da mudança de material fundido (magma) do estado líquido para o sólido, ou seja, da cristalização de líquidos magmáticos, geralmente a grandes profundidades no interior da crosta terrestre. As formas mais usuais deste grupo são o granito, o serpentinito e o basalto (SPENCE; KULTERMANN, 2011; ABNT, 2013). O granito é constituído por quartzo, feldspatos e micas, e seus constituintes químicos majoritários, expressos na forma de óxidos, são o dióxido de silício (SiO_2 , óxido presente em maior quantidade), a alumina (Al_2O_3), a cal (CaO) e os óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) (SILVA et al. 2005).

3.1.1.2 Rochas sedimentares

As rochas sedimentares são formadas por processos de consolidação dos produtos resultantes da desagregação ou decomposição de rochas preexistentes, ou ainda, da acumulação de restos orgânicos na superfície terrestre ou em bacias deposicionais de ambientes subaquáticos. Fazem parte deste conjunto os arenitos e calcários (CHIODI FILHO; RODRIGUES, 2009; SPENCE; KULTERMANN, 2011; ABNT, 2013).

3.1.1.3 Rochas metamórficas

As metamórficas são fruto da transformação mineralógica e textural (metamorfismo) de rochas preexistentes no interior da Terra, em função das variações nas condições de pressão e temperatura no ambiente geológico. É o exemplo dos mármore, quartzitos e ardósias (CHIODI FILHO; RODRIGUES, 2009; SPENCE; KULTERMANN, 2011; ABNT, 2013; CHINELATO et al., 2015). Mármore são compostos majoritariamente por óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) (MARÇAL, 2011), enquanto os quartzitos são ricos em sílica (IAMAGUTI, 2001; FERNANDES; GODOY; FERNANDES, 2004; GUERRA, 2013; SILVA et al. 2016).

3.1.2 Caracterização comercial

Do ponto de vista comercial, as rochas ornamentais são classificadas em três grupamentos litológicos composicionais: o das rochas silicáticas, das rochas carbonáticas e das rochas silicosas. Apesar de tais subdivisões não terem conotação com sua gênese, as rochas carbonáticas e as silicosas são geralmente sedimentares ou metamórficas de origem sedimentar, enquanto as silicáticas integram-se a um grande conjunto de materiais ígneos ou metamórficos de origem ígnea (CHIODI FILHO, 2018).

Granitos correspondem a um amplo conjunto de rochas silicáticas, cuja associação mineralógica mais comum apresenta uma composição de quartzo, feldspatos e micas. É possível observar ainda a presença de anfibólios e vários outros minerais acessórios, porém em proporções bem mais reduzidas (CHIODI FILHO, 2002; ABNT, 2013; SINDIROCHAS, 2013; CHIODI FILHO, 2018).

Já o termo mármore é empregado comercialmente para designar todas as rochas carbonáticas, metamórficas ou não, capazes de desenvolver brilho em superfícies polidas ou lustradas, mesmo sem a aplicação de resina. Mármore são constituídos principalmente por calcita e/ou dolomita, e apresentam padrões cromáticos normalmente definidos por minerais acessórios. (CHIODI FILHO, 2002; ABNT, 2013; SINDIROCHAS, 2013; CHINELATO et al., 2015; CHIODI FILHO, 2018).

Quartzitos são rochas silicosas e derivam-se de sedimentos arenosos, formados por mais de 80 % de grãos de quartzo recristalizados (IAMAGUTI, 2001). Apesar de apresentarem, normalmente, bastantes fraturas em suas feições maciças, estão sendo muito utilizados na indústria devido a seu aspecto cromático e pela existência diversificada de técnicas que possibilitam a estruturação do bloco para serrada e a utilização das resinas no beneficiamento secundário (ABNT, 2013; SINDIROCHAS, 2013).

3.1.3 Importância socioeconômica da indústria

O segmento de rochas ornamentais revela-se demasiadamente relevante na economia brasileira e engloba todas as atividades da cadeia produtiva principal: jazidas com grande diversidade de mármore e granitos, empresas para beneficiamento primário e acabamento, e as atividades da cadeia de apoio, que inclui fabricantes de máquinas e equipamentos, fornecedores de outros insumos industriais, prestadores de serviços técnicos e administrativos, centro de tecnologia, sindicatos e associações (BRASIL, 2007; MOURA; LEITE, 2011). A cadeia produtiva movimenta, direta e indiretamente, o desenvolvimento econômico e social do país (BRASIL, 2007). A cadeia produtiva é responsável pela geração de mais de 100 mil empregos diretos (BACARJI et al., 2013).

Como materiais dimensionais, portanto aproveitados em volume, as rochas ornamentais e de revestimento têm valor comercial bastante significativo frente a outras matérias-primas minerais (PEITER; CHIODI FILHO, 2001). Em 2018 as exportações brasileiras, que se estenderam a 120 países, fecharam o ano com US\$ 992,5 milhões, equivalentes a 2,2 milhões de toneladas de produtos de rocha, sendo que os principais importadores das rochas brasileiras foram EUA, China e Itália, respectivamente (CHIODI FILHO, 2019). Em 2017, a produção

mundial de rochas ornamentais atingiu o valor de 145 milhões de toneladas (MONTANI, 2017), e a estimativa é que se chegue aos 170 milhões de toneladas em 2020 (CHIODI FILHO, 2017).

3.1.3.1 A participação do Espírito Santo no segmento das rochas ornamentais

O Espírito Santo destaca-se no cenário nacional e mundial de rochas com a maior reserva de mármore do país e uma grande reserva de granito, apresentando uma variedade de cerca de 200 tipos de rochas ornamentais (SINDIROCHAS, 2013). Além disso, possui o maior parque de beneficiamento da América Latina, onde são realizados investimentos superiores a 90 % de todo parque industrial brasileiro, chegando na casa de R\$1 bilhão. São cerca de 900 teares, a maioria instalados em Cachoeiro de Itapemirim, totalizando a terceira maior concentração mundial de teares (CASTRO et al., 2011).

Apesar de tradicionalmente concentrada na região de Cachoeiro de Itapemirim, a produção de rochas encontra-se disseminada por todo o estado, sobretudo nas regiões sul – com grande concentração de empresas de beneficiamento –, e norte – com forte concentração da atividade extrativa (BRASIL, 2007).

A produção do setor de rochas ornamentais no Espírito Santo responde por 10 % do Produto Interno Bruto (PIB) capixaba e gera cerca de 22 mil empregos diretos. Possui cerca de 1.700 empresas ativas desenvolvendo atividades que englobam toda a cadeia produtiva, desde a mineração, indústria de transformação e beneficiamento, até as marmorarias e comércio (LYRA, 2016).

No ano de 2018, as exportações de rochas ornamentais foram efetuadas por 16 estados brasileiros, e a maior contribuição foi do Espírito Santo, com 1,6 milhão de toneladas e US\$ 791 milhões, correspondentes a 71,5 % do volume físico e 79,7 % do total de faturamento das exportações de rochas do país (CHIODI FILHO, 2019).

3.1.4 Processo produtivo

As atividades minerais de rochas ornamentais podem ser divididas em etapas bem definidas: extração, beneficiamento primário, beneficiamento secundário, e acabamento (CALMON, 2007; SINDIROCHAS, 2013; VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

A extração consiste na remoção de material útil ou economicamente aproveitável dos maciços rochosos ou dos matacões. Segundo Chiodi Filho (2002), as atividades de lavra em uma jazida não são interrompidas pela ausência de material, mas pela possibilidade de não se obter blocos com aparência e dimensões que permitam a serragem de peças aceitáveis no mercado. Após a extração o produto é submetido aos processos de beneficiamento.

O beneficiamento primário, também chamado de serragem ou desdobramento, refere-se ao corte dos blocos para a obtenção de chapas, tiras ou espessores, com espessuras bem próximas às que terão os produtos finais. Ele pode ser realizado em diferentes maquinários, como teares convencionais, talha-blocos, teares com lâminas diamantadas, monofios diamantados, multifios diamantados e outros. A aplicação do tipo de equipamento ou tecnologia no beneficiamento primário varia em função do tipo de produto intermediário que se deseja obter (BRASIL, 2007; CALMON, 2007; SINDIROCHAS, 2013; VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

Os teares multilâminas – ou convencionais – utilizam lâminas de aço no processo de serragem, concomitantemente com uma mistura abrasiva composta por água, cal hidratada, granalha de aço e pó de rocha. Essa lama percorre um circuito fechado sendo bombeada continuamente, banhando o bloco que está sendo serrado.

Os teares multifios, por outro lado, que realizam o corte com fios diamantados, possuem características construtivas mais simples que os teares convencionais, e geram um resíduo constituído basicamente de pó de rocha e água. O uso de teares multifios no Brasil tem crescido acentuadamente, e estima-se que até 2020 um terço dos teares convencionais no parque industrial brasileiro terá sido substituído por teares de fios diamantados (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014). Portanto, a tendência é que, ao passar dos anos, o teor de impureza nos resíduos de rochas ornamentais devido à presença de granalha reduza cada vez mais.

O beneficiamento secundário é a etapa que promove o acabamento superficial das chapas serradas de rochas ornamentais. O polimento, que consiste em dar brilho às peças por meio do atrito com a utilização de materiais abrasivos, configura-se como o procedimento mais importante do beneficiamento

secundário, porém outros processos como flamagem, apicoamento e escovação também são realizados no material pétreo (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

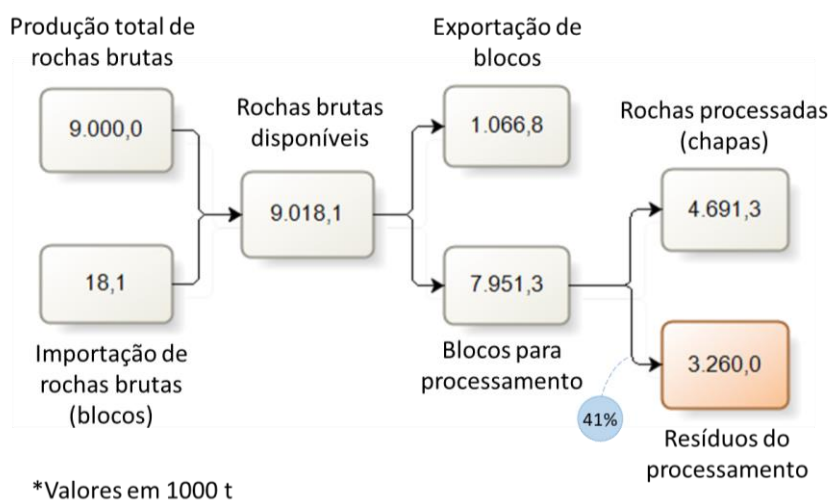
O acabamento é a etapa em que as peças tomam forma, dimensões e aparência definitivas. Pode ser subdividida em três processos: polimento ou outro tipo de acabamento, corte e acabamento final. Os principais produtos gerados neste último elo da cadeia de produção, que exige maior variedade de máquinas, equipamentos, ferramentas e insumos para a execução das atividades, são: ladrilhos e painéis para revestimento de pisos e paredes, soleiras, rodapés, bancadas de pias e móveis, objetos de adorno e decoração, peças para túmulos e mausoléus, e etc. (BRASIL, 2007; SINDIROCHAS, 2013).

3.1.5 Geração de resíduos

Na indústria de beneficiamento de rochas ornamentais, as diversas etapas de produção geram grandes perdas, com um volume de resíduo bastante significativo. Durante o beneficiamento primário, que ocorre nas serrarias, estima-se que a quantidade de resíduo gerado seja de 40 % do volume do bloco processado, sendo 26 % de resíduo muito fino misturado com os insumos da serragem e 14 % de resíduo grosso, na forma de casqueiro (restos do aparelhamento dos blocos) (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

Segundo Chiodi Filho (2019), esse valor pode chegar a 41 %, então calcula-se que no Brasil foram geradas 3,26 milhões de toneladas de resíduos de processamento no ano de 2018, sendo que 2,12 mi t foram de resíduos finos (pó de rocha) e 1,14 mi t de resíduos grossos (casqueiros e aparas). Os valores de produção e importação de rochas brutas (blocos) em 2018, de acordo com Chiodi Filho (2019), bem como o de blocos encaminhados para o processamento (desdobramento em chapas) e sua consequente geração de resíduos, encontram-se registrados no fluxograma da Figura 1.

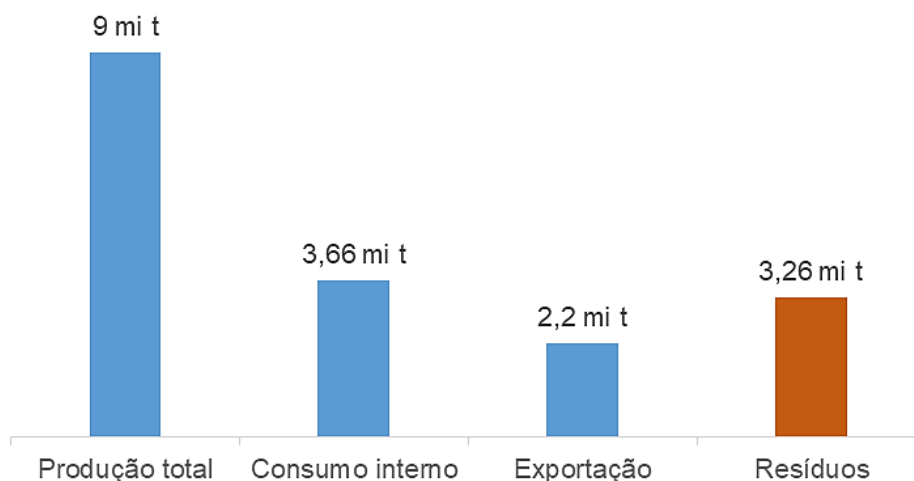
Figura 1 - Produção brasileira de rochas ornamentais e geração de resíduos em 2018.



Fonte: Elaboração própria.

O montante de resíduo gerado superou em 1,06 mi t o volume total de rochas exportadas pelo país em 2018, que foi de 2,2 mi t, o que representa quase uma vez e meia o total exportado, conforme os dados fornecidos por Chiodi Filho (2019). Estes valores são explicitados no gráfico da Figura 2.

Figura 2 - Produção de rochas ornamentais, consumo interno, exportação e geração de resíduos no Brasil em 2018.



Fonte: Elaboração própria.

A maioria desses rejeitos é descartada em aterros, independentemente do uso potencial que possam apresentar em outros segmentos industriais. Quando isso ocorre, a lama tem seu teor de água drasticamente reduzido, e o pó de pedra resultante representa diversos impactos ambientais (GALETAKIS, 2016).

As características dessa lama gerada durante as operações de serragem e acabamento, como a porcentagem de material proveniente do desgaste das granalhas e lâminas de aço, dependem das características da rocha, dos equipamentos utilizados no processo de beneficiamento e das propriedades dos insumos (BRAGA et al., 2010; CAREDDU; MARRAS, 2015). Blocos que contêm minerais mais duros ou aspectos texturais distintos geralmente desgastam mais as lâminas e gastam uma maior quantidade de granalha de aço para serem desdobradas, gerando-se um resíduo com maior percentual de aço (OLIVEIRA, 2015).

3.1.6 Composição química dos resíduos

Os resíduos de rochas ornamentais apresentam composição mineralógica diversa, que varia, principalmente, em função do tipo de rocha que foi beneficiada. Porém, os equipamentos empregados durante a serragem também interferem na composição química dos resíduos, que podem apresentar maior ou menor teor de ferro dependendo da tecnologia utilizada (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

Alguns pesquisadores estudaram a constituição dos resíduos de rochas ornamentais. O Quadro 1 evidencia resultados da análise química de resíduos de granito, que apesar de serem provenientes de diferentes regiões do país e terem passado por tipos de processamento distintos, apresentam formulações semelhantes.

Quadro 1 - Composições químicas de resíduos de granito analisados por diferentes pesquisadores (% em massa).

Óxidos	Gonçalves (2000)	Moreira et al. (2003)	Mello (2006)		Menezes et al. (2007)	Babisk (2009)	Marçal (2011)
SiO ₂	59,62	65,95	68,01	63,89	62,77	71,13	64,41
Al ₂ O ₃	12,77	12,84	14,99	11,69	14,38	13,56	18,07
Na ₂ O	2,72	2,39	1,65	2,13	3,52	3,05	3,87
CaO	4,83	1,47	2,28	6,52	6,28	2,96	4,75
MgO	1,96	0,73	0,73	1,44	-	-	0,06
K ₂ O	5,30	4,19	4,82	5,53	3,78	4,34	5,40
Fe ₂ O ₃	9,49	7,89	3,67	3,13	6,58	4,21	3,44
TiO ₂	-	0,93	0,54	0,51	-	-	-

Fonte: Elaboração própria.

Gonçalves (2000) analisou resíduos de serragem de granito de uma empresa localizada no estado da Bahia; Moreira, Freire e Holanda (2003), resíduos do corte/serragem de granitos provenientes da região de Cachoeiro de Itapemirim-ES; Mello (2006), lama de marmoraria de granitos na Grande São Paulo; Menezes et al. (2007), resíduos de serragem de granito processados em uma empresa em Campina Grande-PB; Babisk (2009), resíduos de granito de uma serraria que utiliza majoritariamente teares convencionais em Cachoeiro de Itapemirim-ES; Marçal (2011), pó de granito coletado em Cachoeiro de Itapemirim-ES (Quadro 1).

O Quadro 2 traz as análises químicas de pesquisadores que investigaram a composição de resíduos de mármore. Matos e Rocha (2006) estudaram os resíduos de Mármore Camboriú, coletados no Complexo Metamórfico de Brusque, em Camboriú-SC; Mello (2006) analisou lama de marmoraria de mármore na Grande São Paulo; Babisk (2009), resíduos de serraria de mármore que utiliza teares diamantados, em Cachoeiro de Itapemirim-ES; Marçal (2011), pó de mármore proveniente de Cachoeiro de Itapemirim-ES; Hackbart (2015), lama de polimento de mármore de serraria localizada na região metropolitana de Curitiba-PR; Farias et al. (2016), resíduos de mármore da mina Brejuí, localizada na região do Seridó-RN, no município de Currais Novos.

Quadro 2 - Comparação das análises químicas de resíduos de mármore evidenciados por diferentes pesquisadores (% em massa).

Óxidos	Matos et al. (2006)	Mello (2006)	Babisk (2009)	Marçal (2011)	Hackbart (2015)	Farias et al. (2016)
CaO	47,89	41,31	37,09	63,44	33,30	95,85
MgO	12,49	9,73	16,56	27,08	17,70	-
SiO ₂	8,32	5,78	1,97	7,66	8,80	2,26
Fe ₂ O ₃	2,50	0,21	0,09	0,66	0,30	0,51
Al ₂ O ₃	1,24	0,31	-	0,67	0,80	0,46
K ₂ O	0,95	0,17	-	0,05	0,20	0,18
Na ₂ O	-	0,01	-	0,44	-	-

Fonte: Elaboração própria.

A composição química dos quartzitos varia não só pela região em que foi coletado, mas apresenta grande diferença em função do tipo do mineral estudado. Souza et al. (2013) avaliaram a composição de quartzitos dos tipos Branco, Dourado, Preto, Rosa e Verde provenientes dos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte, evidenciando grande variação da proporção de sílica entre eles (Quadro 3). Enquanto Fernandes, Godoy e Fernandes (2004) estudaram a formulação dos quartzitos Branco, Amarelo ou Dourado, Preto, Róseo, Verde, Carrancas, Luminária e Carranquinha, específicos do Centro Produtor de São Thomé das Letras-MG. Além disso, evidenciaram ainda uma variação entre três materiais de cada tipo de quartzito analisado (Quadro 4).

Quadro 3 - Composição química dos quartzitos branco, dourado, preto, rosa e verde (%).

Óxidos	Quartzito Branco	Quartzito Dourado	Quartzito Preto	Quartzito Rosa	Quartzito Verde
SiO ₂	70,73	91,21	44,32	91,35	81,21
Al ₂ O ₃	12,19	5,03	13,70	4,32	9,83
K ₂ O	9,79	2,04	5,02	1,91	5,53
Fe ₂ O ₃	4,39	0,93	25,33	0,99	2,87
BaO	0,99	-	0,79	-	-
MgO	0,92	-	3,88	-	-
CaO	0,45	-	3,96	-	-
TiO ₂	0,40	0,22	1,88	0,26	0,44
Rb ₂ O	0,09	-	0,06	-	0,04
SrO	0,03	-	0,24	-	-
Y ₂ O ₃	0,02	-	0,03	-	-
WO ₃	-	0,17	-	-	-
ZrO ₂	-	0,05	0,21	-	-
MoO ₂	-	0,03	-	-	-
CuO	-	0,03	-	-	-
Cl	-	0,30	-	0,40	-
P ₂ O ₅	-	-	0,14	-	-
SO ₃	-	-	-	0,77	-
ZnO	-	-	0,07	-	0,03
Cs ₂ O	-	-	-	-	0,06
Au ₂ O	-	0,02	-	-	-

Fonte: Adaptado de Souza et al. (2013).

Quadro 4 - Análises químicas para as variedades de quartzitos do Centro Produtor de São Thomé das Letras-MG (%).

Óxidos	Branco			Amarelo			Róseo			Carrancas			Luminárias			Carranquinha		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
SiO₂	98,40	97,50	98,30	98,00	97,00	98,60	97,50	97,70	98,60	89,90	89,60	89,10	90,50	89,90	90,20	90,60	89,90	90,10
Al₂O₃	0,83	0,82	0,86	0,89	0,80	85,00	0,72	0,68	0,77	5,40	5,50	5,70	5,20	5,00	5,30	5,10	5,10	5,30
TiO₂	0,06	0,04	0,04	0,06	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,18	0,18	0,17	0,21	0,20	0,21	0,25	0,27	0,24
F₂O₃	0,11	0,12	0,15	0,18	0,18	0,19	0,06	0,06	0,08	1,70	1,70	1,70	1,10	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
Cr₂O₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MnO	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01
MgO	0,10	0,10	0,10	0,14	0,11	0,10	0,10	0,01	0,10	0,13	0,16	0,13	0,15	0,13	0,10	0,17	0,13	0,13
CaO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Na₂O	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
K₂O	0,24	0,22	0,22	0,22	0,21	0,22	0,19	0,19	0,18	1,90	2,00	1,90	2,10	2,10	2,10	2,00	1,90	2,00
P₂O₅	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03	0,01	0,04	0,02	0,03	0,01
LOI*	0,22	0,22	0,23	0,27	0,25	0,25	0,19	0,18	0,15	0,92	0,94	0,86	0,77	0,77	0,78	0,83	0,86	0,85
Total	100,10	99,17	100,04	99,90	98,73	100,39	98,96	98,99	100,07	100,30	100,24	99,74	100,21	99,44	100,08	100,30	99,53	99,96

* Perda ao fogo.

Fonte: Fernandes, Godoy e Fernandes (2004).

Santos, Destefani e Holanda (2013) analisaram a composição mineralógica de resíduos de rochas ornamentais de acordo com o tipo de tecnologia ou processo utilizado nas etapas de beneficiamento primário e secundário, desconsiderando o tipo de rocha ornamental que foi processado. Os resíduos analisados foram: I) resíduo de rocha ornamental proveniente do corte com lâmina metálica, que utiliza granalha de aço, denominado de Resíduo Granalha; II) resíduo de rocha ornamental proveniente do corte com fio diamantado, denominado de Resíduo Diamantado; III) resíduo de rocha ornamental proveniente da etapa de levigação (desengrossamento das chapas), denominado de Resíduo Levigação; e IV) resíduo de rocha ornamental proveniente da etapa de polimento (desbaste fino da chapa), denominado Resíduo Polimento (Quadro 5). Os resíduos estudados foram coletados no município de Cachoeiro de Itapemirim-ES separadamente nos diferentes processos de corte e beneficiamento (serragem, levigação e polimento).

Quadro 5 - Composição química dos resíduos de rochas ornamentais (% em massa) de acordo com o processo recebido.

Óxidos	Resíduo Granalha	Resíduo Diamantado	Resíduo Levigação	Resíduo Polimento
SiO ₂	53,516	92,058	67,058	67,720
Al ₂ O ₃	19,405	3,258	15,072	16,207
K ₃ O	8,612	0,933	6,615	6,733
Fe ₂ O ₃	8,059	-	6,087	3,447
CaO	6,890	1,071	2,0275	3,446
SO ₃	1,574	1,725	2,021	1,620
TiO ₂	0,882	-	0,594	0,477
MnO	-	-	0,139	0,085
Sc ₂ O ₃	-	-	0,067	-
ZrO ₂	0,067	-	0,056	0,038
Y ₂ O ₃	-	-	0,015	0,006

Fonte: adaptado de Santos, Destefani e Holanda (2013).

Comparando-se os tipos de resíduo do beneficiamento primário, que ocorre em teares convencionais, com corte com lâmina metálica e granalha, ou teares

multifios, com corte com fio diamantado, nota-se nitidamente o elevado teor de ferro no primeiro, e sua total ausência no segundo (Quadro 5). Em relação ao beneficiamento secundário, os resíduos submetidos a processos de levigação e polimento não apresentam diferenças notáveis.

3.1.7 Estudos sobre a aplicação de resíduos de rochas ornamentais

Inúmeras pesquisas têm estudado soluções técnicas para o aproveitamento do resíduo oriundo do beneficiamento de rochas ornamentais como matéria-prima para a produção dos mais variados produtos.

3.1.7.1 Concretos

Almeida, Branco e Santos (2005) e Almeida et al. (2007) avaliaram o uso de lama de rocha em substituição aos agregados miúdos em misturas de concreto. Concluíram que a substituição de 5 % de areia pelo resíduo resultou em aumento da resistência a compressão, tensão de ruptura e módulo de elasticidade do concreto. Al-Zboon e Al-Zou'by (2015) analisaram teores de incorporação de 0 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 %, e concluíram que a resistência à compressão do concreto teve melhor desempenho com o teor de 50 %.

Singh et al. (2016a) incorporaram resíduo do corte de granito em concretos e constataram aumento de performance significativa no concreto com a substituição de 30 % do resíduo como agregado miúdo. Singh et al. (2016b) chegaram à conclusão de que os teores ótimos de substituição variam entre 25 % e 40 %, dependendo do fator água/cimento empregado no concreto. Porém, altos teores de substituição resultam em perda de trabalhabilidade.

3.1.7.2 Argamassas

Al-Zboon e Al-Zou'by (2015) avaliaram o emprego do resíduo de lama de rochas em argamassas, e perceberam melhora na resistência a compressão e resistência à flexão com a proporção de 50 % de lama/água. Al-Akhras, Ababneh e Alaraji (2010) utilizaram lama queimada de rocha em substituição parcial à areia com 5 %, 10 % e 15 %, e obtiveram melhores resultados em relação à amostra de referência na resistência a compressão e à flexão, porém inferiram que o tempo

de pega e a trabalhabilidade das argamassas diminuiu. AAMOL (2014¹) produziu argamassa com 50 % de incorporação da massa de lama, porém enfrentou dificuldade para definir uma composição em que se pudesse utilizar a LBRO coletada em qualquer porção e profundidade da célula de deposição de LBRO da própria AAMOL.

3.1.7.3 Blocos para pavimentação

Gencel et al. (2012) e AAMOL (2014¹) produziram blocos de concreto para pavimentação com resíduos de mármore. Os primeiros substituíram os agregados por resíduos de mármore em proporções de 10 %, 20 %, 30 % e 40 %. Com o acréscimo de resíduo incorporado, a resistência mecânica do bloco apresentou queda, enquanto a resistência a abrasão e durabilidade ao congelamento/descongelamento aumentaram.

3.1.7.4 Materiais cerâmicos

Moreira, Manhães e Holanda (2008) produziram cerâmica vermelha a partir da incorporação de 5 %, 10 %, 15 % e 20 % de resíduos de rochas ornamentais, enquanto Dantas (2008) produziu cerâmica branca incorporando 10 %, 20 %, 30 % e 40 % de resíduo de granito. Os resultados obtidos em ambos os casos atestam uma solução viável para este tipo de aproveitamento dos resíduos. Reis, Della-Sagrillo e Valenzuela-Diaz (2015) analisaram a adição de resíduo de rocha na produção de telhas e obtiveram resultados satisfatórios com incorporações de até 60 % de resíduo. Entretanto, Alzaboon et al. (2010), com a utilização de LBRO nas taxas de 100 %, 75 %, 50 %, 25 % na fabricação de azulejos, concluíram que a resistência transversal diminui e a absorção de água aumenta quando o emprego do resíduo é maior.

Babisk et al. (2012) evidenciaram que a adição de 10 % de resíduo de quartzito na massa cerâmica vermelha não altera a compactação e as propriedades tecnológicas estudadas. Enquanto as incorporações de 20 % e 30 % de resíduo não interferem na compactação, mantêm a mesma absorção de água da massa cerâmica pura e diminuem a resistência mecânica. Já a incorporação de 40 % de resíduo piorou a compactação, causou expansão nos corpos de prova, aumentou

¹ Apresentação em Seminário pelo diretor executivo da Associação Ambiental Monte Líbano – AAMOL, realizada em 2014.

a absorção de água e diminuiu a resistência mecânica. Mesmo assim, concluiu-se que a incorporação deste resíduo na fabricação de cerâmica vermelha é promissora.

Carreiro et al. (2016) também utilizaram resíduo de quartzito, porém com a aplicação em massa de cerâmica estrutural, nas proporções de 5 %, 10 % e 15 %. Concluiu-se que para adições de até 15 % houve melhoria nas propriedades físicas e mecânicas.

Souza, Pinheiro e Holanda (2013) desenvolveram pisos cerâmicos vitrificados com 20 %, 30 %, 40 % e 47,5 % de resíduos de rochas ornamentais. Percebeu-se que o efeito da adição do resíduo de rocha ornamental promoveu melhoras significativas nas propriedades de retração linear, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão das peças sinterizadas.

3.1.7.5 Outros produtos

Diversos produtos foram desenvolvidos utilizando-se resíduos de rochas ornamentais como subproduto em sua composição, como blocos de concreto (MOURA; LEITE, 2011; SOUZA et al., 2017), agregados (CHANG et al., 2010), cimento (ERCIKDI; KÜLEKCI; YILMAZ, 2015) e correção da acidez do solo (RAYMUNDO et al., 2013).

Moura e Leite (2011) estudaram a incorporação de LBRO em substituição parcial ao cimento nos teores de 5 %, 10 % e 15 % em blocos de concreto para vedação, e concluíram que a substituição de até 10 % é viável. Souza et al. (2017) produziram blocos para casas populares, e avaliaram a resistência térmica e acústica destes, que foram inferiores aos blocos de referência.

Chang et al. (2010) utilizaram os resíduos como agregados, e os resultados mostraram que, combinando 35 % de LBRO com 50 % de lodo residual e 15 % de agentes solidificadores secos, a reciclagem da lama e do lodo em materiais de construção podem criar novos produtos e oferecer uma alternativa ao tratamento destes resíduos.

Ercikdi, Külekci e Yilmaz (2015) utilizaram de 10 % a 30 % de resíduos de mármore (% em peso) na produção de pastas de cimento, o que foi equivalente a

substituições de 10 % a 45 % da massa de cimento. Porém, certificou-se que este resíduo não é adequado para substituir o cimento, pois não apresenta atividade pozolânica.

Raymundo et al. (2013) avaliaram a utilização de resíduo de mármore na correção de acidez do solo e obtiveram resultados satisfatórios, pois o uso do resíduo elevou as concentrações de Ca e Mg e o pH do solo, eliminando a toxicidade de Al.

3.2 VIDROS

Quando se fala de produção de vidro ou de pesquisas relacionadas ao vidro, Mauro e Zanotto (2014) evidenciaram um total de 112.627 publicações no período de 1850 a 2013, dentre as quais o Brasil estava na 14ª posição dos países com maior número de materiais publicados (n=1.751 publicações), sendo que o ranque era liderado por Estados Unidos (n=21.524), seguido de Japão (n=14.113) e China (n=13.675). Ainda, relataram que cerca de 370.000 patentes relacionadas a vidro foram emitidas em todo o mundo no período de 1963 a 2013 (MAURO; ZANOTTO, 2014).

Babisk (2009) produziu vidros sodo-cálcicos a 1500 °C com resíduos de rochas ornamentais coletados do filtro prensa, e Marçal (2011) produziu vidros especiais, ambos com adição de areia para ajuste no teor de sílica. Devido ao elevado teor de sílica que estes subprodutos apresentam, se torna viável sua empregabilidade na fabricação destes produtos, desde que se faça um ajuste na composição do resíduo. Guerra (2013) evidenciou excelente viabilidade da utilização de quartzo ou quartzito brasileiro para a fabricação de sílica vítrea de elevado valor agregado. Contudo, verificou uma gama de impurezas na amostra, o que não prejudicou o resultado final das análises, considerando a qualidade do produto obtido a partir das lascas de quartzo ou quartzito (resíduo) com o produto da matéria-prima comercializada.

O uso de rochas ornamentais como matéria-prima para a produção de materiais de vitrocerâmicos é de grande importância econômica, tecnológica e científica. Diferentes tipos de rochas podem ser bem-sucedidos no uso para a produção de materiais vitro-cristalinos, com diferentes microestruturas e composições mineralógicas, com uma ampla gama de propriedades (KHATER et al., 2014).

Rodrigues (2009) incorporou 11,7 % de resíduos de corte de mármore e até 78,3 % do total em massa de resíduos de mármore e granito juntos, como matéria-prima na fabricação de lâ de vidro, e alcançou resultados semelhantes aos da lâ de vidro convencional.

3.2.1 Definição e características

Os vidros têm sido e continuarão sendo essenciais ao processo de modernização da sociedade (ZANOTTO; MAURO, 2017). Segundo Morse e Evenson (2016), a sociedade estaria passando por uma era do vidro ou idade do vidro.

Os vidros podem ser vistos como um estado especial da matéria que mostra as propriedades dos sólidos em escalas de tempo humano, mas sua estrutura não-cristalina os tornam mais parecidos com líquidos congelados (CHIHULY; BREMSER; COURTYARDS, 1992 apud ZANOTTO; MAURO, 2017).

Vidros são sólidos não-cristalinos, portanto com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exibe o fenômeno de transição vítrea, amorfos, podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, e formado através de qualquer técnica de preparação (GUPTA, 1996; ZANOTTO; MAURO, 2017). Genericamente, são substâncias de alta viscosidade que, durante a solidificação, não apresentam mobilidade suficiente e então não têm tempo suficiente para formar uma rede cristalina regular, resultando em um sólido amorfo (VELLINI; SAVIOLI, 2009). São sólidos com uma estrutura não-cristalina, que continuamente se converte em um líquido sobre aquecimento (VARSHNEYA; MAURO, 2010).

Os vidros possuem forma definida e propriedades mecânicas compatíveis com a de sólidos considerados frágeis. Estes apresentam propriedades comuns a materiais vítreos e, de uma maneira geral, são diferentes dos sólidos cristalinos, pois não apresentam ordenamento cristalino de longo alcance. Em geral são isotrópicos, não possuem temperatura de fusão definida e não apresentam planos de clivagem definidos, além de apresentarem rigidez mecânica à temperatura ambiente (ZANOTTO; MAURO, 2017). Na produção de vidros podem ser utilizadas matérias-primas naturais, produtos químicos e resíduos sólidos de rochas ígneas e metamórficas. A seleção dos materiais de partida deve levar em conta a aplicação a que se destina o vidro. (ALEIXO, 2016).

3.2.2 Estrutura

As matérias-primas utilizadas para a produção de vidros são agrupadas conforme as funções que desempenham e podem ser classificadas como: vitrificantes, fundentes, estabilizantes e afinantes.

Os componentes vitrificantes, ou formadores de rede vítrea, são os óxidos passíveis de se transformar em vidros, sendo os principais o SiO_2 , o B_2O_3 , o P_2O_5 e o GeO_2 . A maioria dos vidros comerciais é baseada em sílica e, sozinha, ela produz um vidro de ótima qualidade. Porém, devido à alta viscosidade que promove, são necessárias temperaturas extremamente elevadas para a fusão, quanto mais alto for o teor de sílica na amostra, podendo superar os $2000\text{ }^\circ\text{C}$ (ELLIOTT, 1989; GUPTA, 1996; AKERMAN, 2000; ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001; RIELLA et al., 2002; SHELBY, 2005; MÉDICI et al., 2014; TOFFOLI; 2014).

A viscosidade não pode ser muito baixa inicialmente, pois não seria possível dar forma ao vidro. Entretanto, o fundido não pode se apresentar demasiadamente viscoso, pois deve ser fluido o suficiente para permitir o fluxo sob tensões razoáveis. Durante a conformação, o vidro segue resfriando-se e ficando mais viscoso, até alcançar viscosidade o bastante para não continuar a fluir (SHELBY, 2005).

Os fundentes, portanto, tipo mais comum de óxidos modificadores de rede vítrea, têm a função de reduzir a temperatura de fusão, resultando em viscosidade e temperatura de transição vítrea menores e, assim, baixando o consumo de energia e o custo do processo. Além disso, aumentam o coeficiente de expansão térmica. Os fundentes mais usuais são os óxidos alcalinos, como o Na_2O , PbO e K_2O (ELLIOTT, 1989; AKERMAN, 2000; ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001; RIELLA et al., 2002; SHELBY, 2005; ASKELAND, 2008; MÉDICI et al., 2014).

Os estabilizantes, outro tipo de modificadores de rede, são acrescentados para impedir que o vidro seja solúvel. Como exemplo de estabilizantes tem-se o CaO , o MgO , o BaO e o Al_2O_3 (alumina). A alumina, por ser um óxido intermediário, pode atuar, em alguns casos, como formador de rede vítrea, aumentando a viscosidade do meio. Além disso, é responsável por agregar propriedades térmicas aos vidros (ELLIOTT, 1989; AKERMAN, 2000; MÉDICI et al., 2014; TOFFOLI; 2014).

Os afinantes são matérias-primas que favorecem o desprendimento de gases dissolvidos no vidro, portanto servem para retirar as bolhas produzidas pela decomposição dos carbonatos que se formam na massa vítrea devido à alta viscosidade. Devem ser utilizados em quantidades mínimas, sendo os principais o Na_2SO_4 (sulfato de sódio), o KNO_3 (nitrato de potássio), NaNO_3 (nitrato de sódio), óxidos de antimônio e arsênio, e outros (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001; SHELBY, 2005; AKERMAN, 2014).

3.2.3 Vidros sodo-cálcicos

A maior parte do vidro comercial é baseado no sistema ternário soda-cal-sílica, com pequenas adições de outros óxidos para ajustar as propriedades em aplicações específicas (SHELBY, 2005). Os vidros sodo-cálcicos são de longe, a família de vidros mais antiga e largamente utilizada e representam cerca de 90 % de todo o vidro produzido, sendo comumente empregados na fabricação de embalagens, janelas, portas envidraçadas, lâmpadas, artigos domésticos, entre outros. São fáceis de moldar e cortar, e apresentam boa resistência química, porém não resistem a altas temperaturas ou trocas rápidas de calor (AKERMAN, 2000; SPENCE; KULTERMANN, 2011; AKERMAN, 2014).

As características dos vidros mudam conforme a matéria-prima e conforme os óxidos adicionados durante o processo de fabricação. Os vidros sodo-cálcicos são compostos, geralmente, por 69 a 72 % de SiO_2 , 13 a 16,5 % de Na_2O , 9,5 a 16,5 % de CaO e 0,9 a 2,3 % de Al_2O_3 (AKERMAN, 2014), dependendo da aplicação desejada. Outros autores trazem teores ainda maiores de SiO_2 do que a faixa proposta por Akerman (2014), como 74 % (SPENCE; KULTERMANN, 2011) e 75 % (SHELBY, 2005); e Alves, Gimenez e Mazali (2001) sugerem uma incorporação de até 21,1 % de Na_2O na formulação dos vidros.

Enquanto a sílica vítrea – um vidro com teores de sílica maiores que 99 % – tem muitas propriedades que a tornam desejável para aplicação em recipientes, vidros planos ou lâmpadas, a alta temperatura de fusão requerida para produzi-la, que pode ultrapassar os 2000 °C, impede sua aplicação para os produtos de uso mais comuns pois o custo de produção é mais elevado (SHELBY, 2005).

Desta forma, o desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos representa um equilíbrio entre as excelentes propriedades da sílica pura e o custo de se produzir as

enormes quantidades de vidro necessárias para janelas, recipientes e outros. A adição de sódio à sílica resulta em uma grande diminuição na temperatura necessária para a fusão. Porém, quando adicionado em grandes quantidades, o sódio reduz drasticamente a durabilidade química do vidro (SHELBY, 2005).

Para amenizar a solubilidade dos vidros de silicatos alcalinos mantendo-se a facilidade de fusão, substitui-se parte dos fundentes alcalinos (neste caso, o óxido de sódio) por óxidos estabilizantes, o que compensa parcialmente a redução na durabilidade química e resulta em um vidro com temperaturas de fusão razoáveis, por volta de 1500 °C. O estabilizante mais utilizado é o óxido de cálcio, muitas vezes em conjunto com o de magnésio (AKERMAN, 2000; SHELBY, 2005; TOFFOLI, 2014).

Entretanto, elevados teores de cálcio fazem com que o vidro tenha a tendência de devitrificar (cristalizar) durante o processo de produção. Sendo assim, usualmente adiciona-se uma pequena quantidade de alumina (0,6 a 2,5 %) na formulação para incrementar a durabilidade química (PEREIRA, 2010).

O Quadro 6 traz a composição de vidros sodo-cálcicos por diferentes pesquisadores e em função de sua aplicação (FERNANDES, 1999; AKERMAN, 2000; SHELBY, 2005).

Quadro 6 - Comparação entre composições de vidros comerciais sodo-cálcicos segundo a aplicação (%).

Aplicações	Autores	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₂
Planos	Fernandes (1999)	72	5,3	7,8	-	-	-	-	-
	Akerman (2000)	71	13,5	10	1	4	0,5	-	-
	Shelby (2005)	73	14	9	0,1	4	-	0,1	-
Embalagens	Fernandes (1999)	70	5,3	8,1	-	-	-	-	-
	Akerman (2000)	72	12,5	11	2	1,5	1	-	-
	Shelby (2005)	74	13	11	1,5	0,2	0,3	0,04	0,2
Lâmpadas	Akerman (2000)	73	16,5	5	1	4	0,5	-	-
	Shelby (2005)	72	16	3	2	4	1	-	-
Copos	Fernandes (1999)	72	6,7	7	-	-	-	-	-

Fonte: Elaboração própria.

Os vidros observados foram os de embalagens, os vidros planos, vidros de lâmpadas e vidros para copos. Fernandes (1999) apresentou apenas as porcentagens dos óxidos mais representativos na formulação, que foram o SiO_2 , o CaO e o Na_2O .

Apesar de a densidade de vidros sodo-cálcicos estar fixada em $2,5 \text{ g/cm}^3$ (SHELBY, 2005), ela também pode sofrer pequenas variações em função da aplicabilidade do vidro, conforme apresentado no Quadro 7.

Quadro 7 - Densidade de vidros sodo-cálcicos segundo a aplicação (g/cm^3).

Aplicação	Padrão	Janelas	Embalagens	Lâmpadas
Densidade	2,50	2,53	2,52	2,50

Fonte: Adaptado de Shelby (2005).

Da mesma forma, a resistência hidrolítica dos vidros pode variar e, segundo o Scilabware (2019), referindo-se a vidrarias de laboratório, vidros sodo-cálcicos do tipo âmbar se enquadram na classe HGB 2 de resistência hidrolítica nos termos da norma ISO 719 (1985), enquanto vidros sodo-cálcicos transparentes se classificam como HGB 3, o que representa uma resistência menor.

3.2.4 Fatores que influenciam as propriedades dos vidros

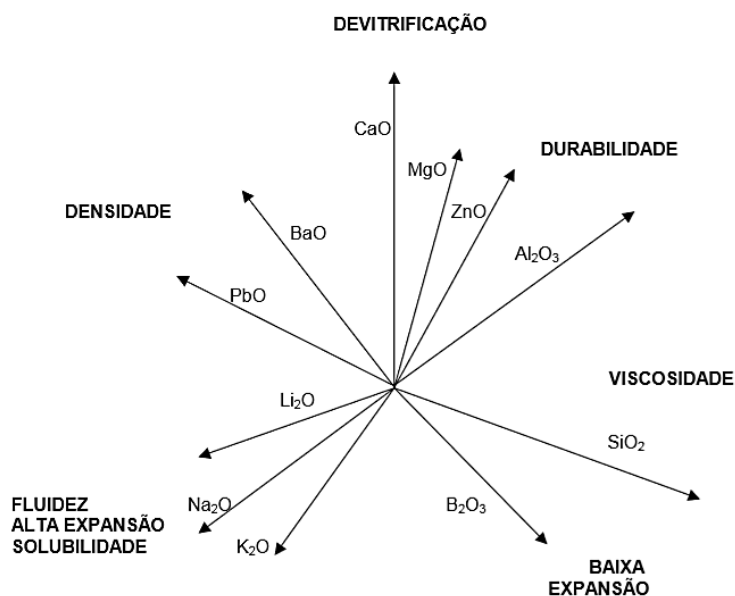
3.2.4.1 Granulometria das matérias-primas

As matérias-primas vitrificáveis são em quase sua totalidade sólidos granulados, com tamanhos entre 0,1 e 2,0 mm (AKERMAN, 2014). A granulometria é um fator muito importante sob os aspectos da fusão, pois quanto mais fina for, mais fácil será de se fundir devido à maior superfície específica de propagação do calor. Na elaboração das misturas é necessário que as diversas matérias-primas possuam tamanhos semelhantes, para não dificultar a homogeneidade do vidro. As granulometrias muito finas não são convenientes pela alta formação de pó, que acaba sendo lançado indesejavelmente na atmosfera, gerando a perda de matéria-prima, durante seu manuseio para a produção do vidro (SILVA et al., 2015).

3.2.4.2 Composição química

Quanto à influência dos componentes nas propriedades dos vidros, segundo Akerman (2000) (Figura 3), ao aumentar-se a proporção dos fundentes Na_2O ou K_2O , por exemplo, aumenta-se a fluidez, expansão e solubilidade do vidro, ao mesmo tempo que diminui sua durabilidade; já o Al_2O_3 , age inversamente àqueles, aumentando a viscosidade, durabilidade e promovendo resistência a água; o BaO e o PbO aumentam a densidade e reduzem a viscosidade, além de aumentarem a expansão térmica; o CaO melhora a durabilidade química do material, mantendo a facilidade de fusão, e, assim como o MgO , favorece a devitrificação (AKERMAN, 2000).

Figura 3 - Funções dos óxidos nos vidros.



Fonte: Akerman, 2000.

A viscosidade, que o SiO_2 promove, depende fortemente das impurezas presentes. Muitas das propriedades de fusão do quartzo para a formação da sílica, tal como a geração de bolhas, está diretamente relacionada com a viscosidade. Se a sílica estiver muito viscosa durante a fusão, a saída de gases é dificultada, favorecendo a geração de bolhas (SEKIYA, 1997 apud GUERRA, 2013).

Como matéria-prima para embalagens, o vidro é considerado um dos poucos materiais com elevada durabilidade química e inerte à maioria das substâncias

aquosas e químicas. Entretanto, sob determinadas condições, mesmo a água pura pode atacar o vidro, ainda que em proporções muito pequenas. Esse ataque é denominado como ataque hidrolítico (JAIME; DANTAS, 2009; JANETTI; JAIME, 2010).

A resistência hidrolítica do vidro é uma propriedade muito importante e também varia de acordo com sua composição, pois quanto mais óxidos alcalinos ele possuir, será maior sua solubilidade à água. Os vidros são altamente resistentes a soluções ácidas e levemente básicas, porém são mais atacáveis por soluções básicas. Portanto, para obtenção de vidros com alta resistência química, deve-se projetar uma composição com poucos óxidos alcalinos (AKERMAN, 2000).

A adição de óxidos ou elementos metálicos na composição também interferem na propriedade das cores dos vidros. Além do aspecto estético, os colorantes têm a função de filtrar radiações de luz indesejáveis, alterando a forma com que a luz atravessa o vidro. Vidros marrons ou âmbar, por exemplo, impedem a penetração de radiação ultravioleta, e vidros cinza, bronze e verdes impedem a passagem de radiação infravermelha, sem obstruir a passagem de luz (AKERMAN, 2014; MÉDICI et al., 2014).

A cor verde dos vidros planos é promovida pelo óxido de ferro, porém com menor intensidade que o cromo, utilizado na confecção de garrafas de vinho. Ao reter a passagem de radiação infravermelha, que é responsável pelo aquecimento, incrementa o conforto térmico e economia de energia despendida com ar condicionado no interior de veículos e residências, por exemplo (AKERMAN, 2014).

Já a coloração âmbar, muito empregada em embalagens, é conferida pelo óxido de enxofre combinado ao óxido de ferro (SHELBY, 2005; HELMENSTINE, 2017). No caso de embalagens de bebidas e medicamentos, o vidro marrom ou âmbar desempenha um papel fundamental na preservação do conteúdo dos mesmos, que seria danificado pela passagem de radiações ultravioletas (AKERMAN, 2014).

A incorporação de pigmentação ao vidro é feita antes da etapa de fusão, na massa do vidro. A coloração torna-se perceptível somente após a fusão e resfriamento do mesmo (MÉDICI et al., 2014). Os corantes mais utilizados são o

cobalto, o selênio, o manganês, o ferro e o cromo, e alguns destes encontram-se elencados no Quadro 8 (AKERMAN, 2014; HELMENSTINE, 2017).

Quadro 8 - Compostos utilizados na coloração de vidros e as representações das variações das cores obtidas.

Compostos	Cores
Óxidos de ferro	Verde, marrom
Óxido de cromo	Verde
Óxidos de manganês	Âmbar escuro, ametista, descolorante
Óxidos de cobalto	Azul escuro
Óxido de cobre	Azul esverdeado
Cloreto de ouro	Vermelho rubi
Compostos de selênio	Tons rosados
Óxidos de carbono	Âmbar, marrom
Mistura de manganês, cobalto e ferro	Preto
Mistura de selênio, cobalto e ferro	Cinza, bronze
Óxidos de antimônio	Branco
Óxidos de urânio	Amarelo esverdeado
Compostos de enxofre	Âmbar, marrom
Compostos de cobre	Azul claro, vermelho
Compostos de estanho	Branco
Chumbo com antimônio	Amarelo

Fonte: Elaboração própria.

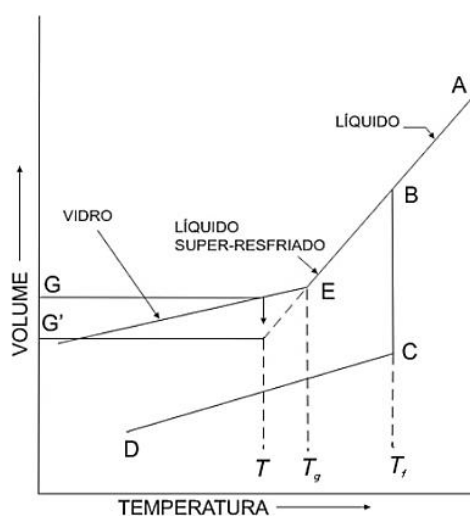
3.2.4.3 Velocidade de resfriamento

Apesar de as características estruturais dos vidros terem como principal influente a sua composição química, o tempo de resfriamento também apresenta grande contribuição para as características finais do produto, mesmo que em menor escala. A velocidade de resfriamento deve ser suficientemente elevada para que não se forme uma quantidade significativa de cristais, uma vez que um vidro completamente não-cristalino é a situação ideal para melhor qualidade do produto ao final do processo de vitrificação (AKERMAN, 2000; ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

3.2.5 Transição vítrea

A relação entre cristal, líquido e vidro pode ser explicada através de um diagrama: Volume X Temperatura. Um líquido estável partindo do ponto inicial A é resfriado e se contrai constantemente, até chegar em sua temperatura de fusão T_f (Figura 1). Neste momento ocorre uma enorme redução de volume, pois as moléculas que antes estavam soltas – característica do estado líquido – passam a se ordenar na forma de cristais (PAUL, 1990; AKERMAN, 2000, ZANOTTO; MAURO, 2017).

Figura 4 - Diagrama demonstrando a relação entre os estados vítreo, líquido e sólido cristalino



Fonte: Paul (1990).

Se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, a cristalização não acontecerá em T_f . O volume do líquido super-resfriado que se forma decresce ao longo da linha BE. Em uma temperatura T_g , no ponto E, chamada de temperatura de transição vítrea, o volume continua a reduzir devido à diminuição do agitação térmico, mas sem possibilidade de cristalização (AKERMAN, 2000; PAUL, 1990; ZANOTTO; MAURO, 2017).

A medida que a temperatura decresce, há um aumento muito elevado da viscosidade, que impossibilita qualquer movimentação de moléculas e, portanto, a cristalização. Abaixo de T_g , embora o material continue com a característica de um líquido (moléculas sem arranjo definido), ele passa a se comportar semelhantemente a um sólido, o qual é chamado de vidro. (AKERMAN, 2000; PAUL, 1990; ZANOTTO; MAURO, 2017).

3.2.6 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura característica dos vidros que define a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da relaxação estrutural. O termo viscoelástico descreve o comportamento de um corpo que responde elasticamente a uma força aplicada, ou seja, sem apresentar deformação permanente. Tal resposta não ocorre instantaneamente, devido a um componente significativo de viscosidade. Em contrapartida, o comportamento vítreo está associado a um corpo que não pode ser deformado nem permanentemente nem elasticamente, sendo mais propenso a absorver a energia e dissipá-la, quebrando-se (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Quando se aquece um vidro acima de T_g , o comportamento viscoelástico tem início, devido à possibilidade de escoamento das cadeias umas em relação às outras, dentro do vidro. Desta forma, quando uma força é aplicada, as cadeias se movimentam, mas a atração que existe entre as mesmas as faz retornar elasticamente à situação inicial, com uma velocidade relativamente baixa, devido à elevada viscosidade. Diz-se, neste caso, que ocorre um aumento na chamada entropia configuracional do sistema, o que significa que, à medida que as unidades formadoras do vidro adquirem a capacidade de escoamento, estas podem ser encontradas em um número cada vez maior de diferentes arranjos relativos (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001; AXINTE, 2011).

3.2.7 Mercado de aplicação do vidro

Vidros apresentam diversas aplicações no setor da construção, engenharia e decoração, podendo resolver muitos problemas em situações nas quais plásticos e metais falhariam como nos casos em que a função estética é um requisito (AXINTE, 2011). A opção pelo vidro tem se tornado cada vez maior devido às características como translucidez, integração com o meio externo e eficiência energética (SPENCE; KULTERMANN, 2011).

Segundo Alves, Gimenez e Mazali (2001), nos últimos 20 anos os vidros têm sido utilizados especialmente nos diferentes campos da atividade humana. O vidro continua como material que evolui com as necessidades tecnológicas e se torna uma alternativa importante no desenvolvimento tecnológico da sociedade. De forma geral tem contribuído para decorações, utilizações laboratoriais, conforto

térmico e acústico em ambientes, ou por questões de segurança (SHELBY, 2005).

Neste sentido, a variada aplicabilidade do vidro envolve sua utilização em fábrica de lentes fotocromáticas; vidros ópticos especiais destinados à proteção nuclear atuam em tecnologia nuclear, como câmaras de manipulação de material radioativo denominadas de *hot cells*; fibras de vidro, utilizadas como isolantes térmicos e acústicos em construção, e fibras de vidros têxteis; fibras ópticas; vitrocerâmicas; vidros contendo poros abertos, como as esponjas vítreas; vidros calcogenetos, que apresentam faixa de transmissão de comprimentos de onda que vão além à dos vidros de sílica; janelas inteligentes ou electrocrômicas constituídas de placas de vidro com filme fino de óxido de tungstênio (WO_3), que atua como uma bateria para mudança de cor promovida pela eletricidade; *microarrays* de DNA; utilizações em vidros de automóveis, pisos de residências, películas de celular, dentre outros (DOREMUS 1994; SCHENA et al. 1995; ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Coleta da LBRO

A LBRO foi coletada em uma Central de Tratamento de Subprodutos do Beneficiamento de Rochas Ornamentais denominada Associação Ambiental Monte Líbano (AAMOL). A Associação está situada na rodovia do contorno, Km 03, s/n – Fazenda Monte Líbano, no município de Cachoeiro de Itapemirim-ES. O material depositado na AAMOL é oriundo de processos de serragem dos blocos e polimento das chapas durante as etapas de beneficiamento. A AAMOL recebe estes resíduos de 72 empresas da região sul do estado do Espírito Santo.

A coleta foi realizada na célula C1 do aterro de LBRO da AAMOL (Figura 5), por orientação da direção da empresa, com perfurador de solo à gasolina perpendicularmente à superfície do solo em 57 pontos a 1m de profundidade, distanciados entre si a cada 10m, e em 8 pontos a 2m de profundidade, selecionados aleatoriamente, conforme indicado na Figura 6. Este procedimento possibilitou coletar amostras de lama mais heterogêneas para o processo de produção dos vidros, garantindo melhor representatividade do aterro da AAMOL, uma vez que a lama que chega na central não é avaliada antes de ser depositada nas células (AAMOL, 2017²).

Figura 5 - Representação da AAMOL (Google Earth) com indicação das células C1, C2 e C3 e do local onde foram realizadas as perfurações em C1 (destacado em vermelho).



Fonte: Elaboração própria.

² Comunicação pessoal do diretor executivo da Associação Ambiental Monte Líbano – AAMOL, em visita realizada no mês de maio de 2017.

Figura 6 - Representação dos pontos demarcados por GPS na célula C1 da AAMOL.



Fonte: Elaboração própria.

Em cada furo realizado recolheu-se aproximadamente 200 g de amostra (material contido nas duas primeiras voltas da broca de 10cm de diâmetro do perfurador) por profundidade (57 amostras simples de 1 m e 8 amostras simples de 2 m), totalizando 11,4 kg para a profundidade de 1 m, e 4 kg para a profundidade de 2 m. As perfurações na profundidade de 2 m limitaram-se a 8 pontos devido a limitações técnicas do perfurador neste tipo de superfície. Misturas de amostras de mais de um ponto de mesma profundidade foram chamadas de amostras compostas.

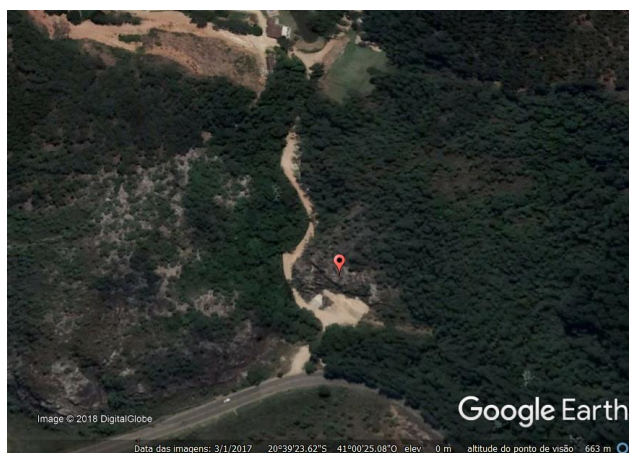
Além disso, coletou-se aproximadamente 2 kg de lama de granito no filtro prensa da AAMOL, a fim de se comparar com a composição química da LBRO proveniente da célula C1, composta por diversos tipos de rochas ornamentais, e não apenas por resíduo de granito especificamente.

O procedimento experimental foi inteiramente casualizado com 3 repetições e 3 réplicas.

4.1.2 Coleta do resíduo de quartzito

Foi coletada uma quantidade aproximada de 20 kg de resíduo de quartzito branco, proveniente da atividade de lavra, em uma jazida localizada em Morro Branco, no município de Vargem Alta-ES (Figura 7).

Figura 7 - Representação do local de coleta do resíduo de quartzito.



Fonte: Google Earth.

4.1.3 Preparação das matérias-primas

A preparação dos resíduos foi realizada nos Laboratórios de Química e de Materiais do Centro Universitário São Camilo, em Cachoeiro de Itapemirim-ES.

4.1.3.1 LBRO

Após a obtenção das amostras compostas das profundidades de 1 e 2 metros dos resíduos da AAMOL, a LBRO de cada profundidade foi homogeneizada por 2 h em um moinho de bolas de porcelana de marca DeLeo (Figura 8), e uma amostra com a mistura das duas profundidades (1 kg de cada). Em seguida foi levada à estufa marca DeLeo à temperatura de 100 °C durante 2 h para retirada de água livre. Depois de seca, aguardou-se o resfriamento e foi tamisada a 425 µm.

Figura 8 - Homogeneização da LBRO no moinho de bolas de porcelana.



Fonte: Elaboração própria.

4.1.3.2 Resíduo de quartzito

O resíduo de quartzito (Figura 9) foi submetido à moagem em um moinho de bolas (Figura 8) de porcelana com jarro de 2 L da marca DeLeo por 1h, para fragmentação das partículas, posteriormente tamisado a 425 μm .

Figura 9 - Resíduo de quartzito antes do processo de moagem.



Fonte: Elaboração própria.

4.1.4 Caracterização físico-química

4.1.4.1 Caracterização por difração de raios X

As amostras compostas de LBRO foram submetidas à análise de fases cristalinas por difração de raios X (DRX) em um difratômetro de marca Bruker, modelo D4 Endeavor, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, no laboratório do Centro de Tecnologia Mineral do Rio de Janeiro (CETEM-RJ).

4.1.4.2 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (FRX) foi realizada com o intuito de identificar os elementos presentes nas amostras (análise qualitativa), bem como evidenciar a concentração de cada elemento identificado (análise quantitativa) (BABISK, 2009).

Para as análises de FRX da LBRO do aterro utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X WDS-1, marca Panalytical e modelo AXIOS, no CETEM-RJ, com leituras em triplicata. Foram realizadas três análises deste material: a primeira foi referente à amostra composta de todos os 57 pontos de 1m de profundidade misturados e homogeneizados (Amostra 1); a segunda (Amostra 2) também foi de amostra composta dos pontos de 1m de profundidade, porém não contemplou todos os pontos – coletou-se material de alguns pontos

aleatoriamente, a fim de se obter uma comparação com a Amostra 1 e analisar sua representatividade; a terceira análise foi de uma amostra composta que contemplou todos os 8 pontos de 2 m de profundidade (Amostra 3).

A lama do beneficiamento de granito e o resíduo de quartzito foram analisados no laboratório da empresa Micron-Ita em Cachoeiro de Itapemirim, com equipamentos similares aos disponibilizados no CETEM-RJ.

4.1.5 Preparação das misturas

De posse dos resultados da caracterização físico-química das matérias-primas, iniciou-se a fase de elaboração das composições para a preparação das misturas, utilizando-se de estequiometria para a adequação das proporções dos componentes necessários à fabricação de vidros sodo-cálcicos. O material foi pesado em uma balança analítica marca Bel, modelo M214AI, com capacidade de 210 g e precisão de 0,0001 g.

Para adição dos carbonatos na elaboração das misturas dos vidros, comparou-se as composições químicas de cada amostra composta de LBRO que passou pelo FRX e considerou-se, entre as três, a menor porcentagem de cada óxido nos cálculos estequiométricos, para se garantir a quantidade mínima desejada de cada componente ao final do ajuste de composição.

Foram elaboradas misturas com a LBRO e o resíduo de quartzito, utilizados como fonte de SiO_2 nas misturas, adicionados dos carbonatos Na_2CO_3 , CaCO_3 e K_2CO_3 para obtenção dos óxidos Na_2O , CaO e K_2O , respectivamente, após a carbonatação, de modo a se obter composições que se aproximem às de vidros sodo-cálcicos. As misturas que fizeram utilização da LBRO foram chamadas de L1, L2 e L3, tendo a proporção de quartzito em relação à LBRO aumentada de uma para outra, conforme evidenciado no Quadro 9.

Quadro 9 - Composição das misturas preparadas com LBRO (g).

Mistura	LBRO	Quartzito	Na_2CO_3	CaCO_3	K_2CO_3
L1	100	19	34	26	17
L2	100	52	43	65	37
L3	50	50	34	26	14

Fonte: Elaboração própria.

Ainda, elaborou-se misturas sem a LBRO, que foram chamadas de Q1, Q2 e Q3, as quais a única fonte de sílica utilizada foi o resíduo de quartzito. O quartzito recebeu adições de Na_2CO_3 , CaCO_3 e K_2CO_3 assim como as misturas anteriores, além das adições de Al_2O_3 e/ou MgCO_3 , conforme indicado no Quadro 10.

Quadro 10 - Composição das misturas preparadas com quartzito (g).

Mistura	Quartzito	Na_2CO_3	CaCO_3	K_2CO_3	Al_2O_3	MgCO_3
Q1	100	38	27	35	32	-
Q2	100	38	34	30	19	22
Q3	100	38	34	30	-	22

Fonte: Elaboração própria.

Antes da fusão, cada mistura passou por um processo de homogeneização por 1h no moinho de bolas com jarro de 2 litros (Figura 10).

Figura 10 - Homogeneização da mistura no moinho de bolas.



Fonte: Elaboração própria.

4.2 PRODUÇÃO DOS VIDROS

4.2.1 Fusão das misturas

As fôrmas de fibrocerâmica passaram por uma preparação para remoção de impurezas antes de receberem as misturas, indo primeiramente à mufla a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por poucos segundos, até que pegassem fogo. Posteriormente foram seladas com uma mistura de caulim em pó e água, e em seguida levadas à estufa para

secar a 100 °C. No processo de secagem, trincas apareceram na superfície do caulim, então uma nova camada foi pincelada para fechar as trincas, indo à estufa outra vez. Este procedimento foi realizado três vezes para uma selagem adequada das fôrmas.

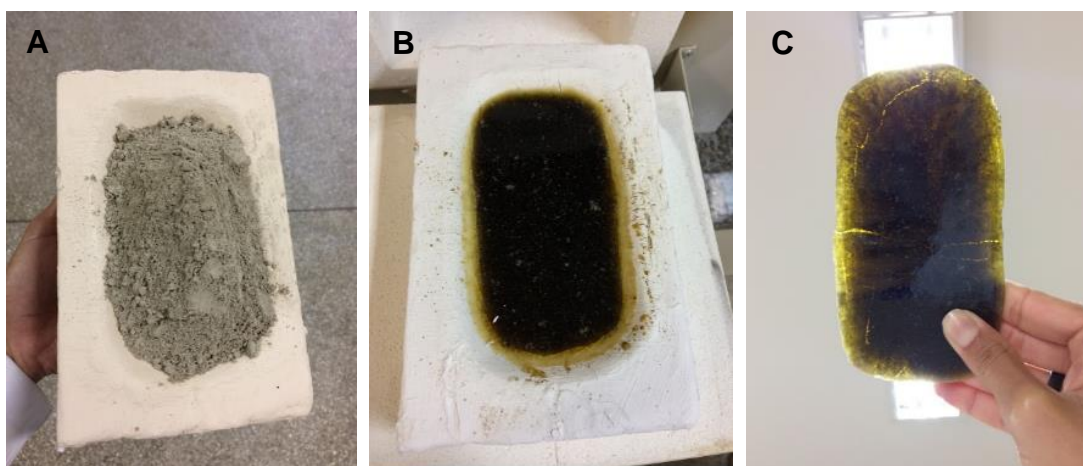
Após a homogeneização, as amostras, descritas nos quadros 9 e 10, foram depositadas em cápsula e cadinho de platina, e em fôrma de fibrocerâmica (Figuras 11 e 12), e em seguida aquecidas ao ar em forno mufla marca Quimis, com temperatura inicial de fusão de 900 °C, e elevada à temperatura máxima de 1200 °C, permanecendo nesta condição por 4 h (Figura 13). Entretanto, mesmo que não tenha sido medida, sabe-se que a temperatura final real foi menor que 1200 °C, diferentemente do que estava sendo marcado no visor digital da mufla.

Figura 11 - Cadinho de platina.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 12 - A – Mistura em fôrma de fibrocerâmica; B – vidro formado após a fusão; C – vidro após o desmolde.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 13 - Misturas inseridas em mufla a 900 °C para fusão.



Fonte: Elaboração própria.

Ao fim do processo de fusão, que teve duração de 4 h, desligou-se a mufla e as amostras permaneceram resfriando dentro dela por 10 h. Após este período, depois de prontos e resfriados, os vidros produzidos nos cadinhos e cápsulas de platina foram recozidos, na mesma mufla, por 1 h a 900 °C. O recozimento teve por finalidade remover possíveis tensões internas criadas durante a moldagem dos vidros. Um vidro não recozido corre o risco de estilhaçar-se devido à tensão resultante de um resfriamento desigual (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

4.2.2 Polimento dos vidros

Os vidros confeccionados nas fôrmas de fibrocerâmica foram desmoldados e, em seguida, passaram por um processo de polimento para retirada do caulim em sua parte posterior, que estava em contato com a fôrma. Este procedimento foi feito com o uso de lixas de 180 mm, 320 mm, 600 mm, 1200 mm e 1500 mm, acopladas a uma lixadeira. Os vidros do cadinho e da cápsula de platina não foram polidos e, mesmo assim, apresentaram as superfícies límpidas e brilhosas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS OBTIDOS

A metodologia para caracterização dos vidros foi realizada conforme proposto por Babisk (2009).

4.3.1 Análise de difração de raios X

As análises de fases cristalinas foram obtidas por difração de raios X, a fim de se detectar um diagrama de fases nos vidros e para atestar que todos os vidros produzidos eram amorfos, que havia completado o processo de vitrificação e a ausência de cristalização. A difração foi realizada pelo Método do Pó, com fonte de radiação monocromática CuK α em um difratômetro da marca Bruker, modelo D4 Endeavor, com passos de 0,02 ° para o ângulo de detecção e tempo de 0,5 s por passo, em uma varredura de 4 ° a 80 °, no CETEM-RJ.

4.3.2 Análise de fluorescência de raios X

As análises de composição química foram realizadas em espectrômetro por fluorescência de raios X WDS-2, marca Panalytical e modelo AxiosMax, no laboratório de Espectrometria por Fluorescência de Raios X do CETEM-RJ, o mesmo em que foram analisadas as composições químicas dos resíduos.

4.3.3 Análise da densidade

As medidas de densidade foram realizadas em triplicata para as composições L2, L3, Q1, Q2 e Q3 e para um vidro transparente de garrafa de vinho, utilizando-se o método do princípio de Arquimedes, com auxílio de uma balança analítica analógica marca Bel, modelo M214Al, com capacidade de 210 g e precisão de 0,0001 g, e água destilada como líquido de imersão. Os valores de densidade foram calculados mediante a utilização da Equação 1. A densidade foram realizadas em triplicata para cada mistura.

$$\rho_s = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \rho_l \quad Eq. 1$$

Onde:

ρ_s = densidade do sólido; ρ_l = densidade do líquido (água); M_s = massa seca; M_u = massa úmida; M_i = massa imersa.

4.3.4 Análise da resistência hidrolítica

Os ensaios de resistência hidrolítica dos vidros (Figura 13) foram realizados segundo a norma ISO 719 (1985) *Glass - Hydrolytic resistance of glass grains at 98 degrees C - Method of test and classification* (Vidro - Resistência hidrolítica de

grãos de vidro a 98 °C - Método de teste e classificação) para os vidros de composições L2, L3, Q1, Q2 e Q3, e para um vidro transparente de garrafa de vinho. A resistência é medida e expressa pelo volume de ácido necessário para a titulação do alcalino extraído da unidade de massa de vidro, e também pode ser expressa pela quantidade de óxido de sódio equivalente a este volume de ácido (ISO 719, 1985). A resistência hidrolítica foi realizada em triplicata para cada mistura e uma titulação como controle apenas com água destilada.

Figura 14 - Ensaio de resistência hidrolítica dos vidros.



Fonte: Elaboração própria.

Os valores de resistência foram calculados em mililitro de solução de ácido clorídrico por grama de vidro (ml/g), e interpretados conforme o Quadro 8. O indicador utilizado foi a solução vermelha de metila (ISO 719, 1985).

Quadro 11 - Valores limites e interpretação dos resultados no teste de resistência hidrolítica segundo a norma ISO 719.

Classe	ml/g	Interpretação
HGB 1	$X \leq 0,10$	Resistência muito alta
HGB 2	$0,10 > X \geq 0,20$	Resistência alta
HGB 3	$0,20 > X \geq 0,85$	Resistência média
HGB 4	$0,85 > X \geq 2,00$	Resistência baixa
HGB 5	$2,00 > X \geq 3,50$	Resistência muito baixa

Fonte: Adaptado de ISO 719 (1985).

4.3.5 Análise dos dados de densidade e resistência hidrolítica

Foram comparados os valores de densidade e resistência hidrolítica dos vidros obtidos a partir das composições L3, Q1 e Q3, e do mesmo vidro de garrafa de vinho citado anteriormente, mediante o teste estatístico “t” par a par sob nível de significância de 5 % (FÁVERO; BELFIORI, 2017).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1 Caracterização química da LBRO e do resíduo de quartzito

A análise de FRX realizada nos resíduos permitiu identificar a composição química de cada um deles (Quadro 12). O resultado evidenciou a grande semelhança entre as amostras 1, 2 e 3 de LBRO da célula C1 da AAMOL, mesmo tendo sido coletadas em pontos e profundidades diferentes do aterro. A LBRO de granito, coletada no filtro prensa da AAMOL, que não foi utilizada como matéria-prima na fabricação dos vidros, mas analisada apenas a título de comparação, apresentou diferenças em relação aos resíduos heterogêneos de C1, compostos por diversos tipos de rochas ornamentais, principalmente nos teores de MgO, Na₂O, K₂O, CaO e Fe₂O₃. Já as quantidades de SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂, não apresentaram contrastes relevantes.

Quadro 12 - Composição química dos resíduos analisados (%).

Óxidos	LBRO Amostra 1 (1m)	LBRO Amostra 2 (1m)	LBRO Amostra 3 (2m)	LBRO Granito*	Resíduo Quartzito
SiO ₂	58,50	57,10	57,60	58,89	93,64
Al ₂ O ₃	15,00	14,20	14,40	15,57	3,19
Na ₂ O	3,40	3,20	3,20	2,69	-
CaO	6,30	7,00	6,90	4,66	0,56
MgO	2,50	2,60	2,70	0,70	-
K ₂ O	3,40	3,30	3,40	8,64	1,20
Fe ₂ O ₃	5,70	6,70	6,10	7,23	0,33
TiO ₂	0,75	0,76	0,73	0,79	0,59
P ₂ O ₅	0,47	0,45	0,48	-	-
SO ₃	0,13	0,11	0,15	0,25	0,26

* Obtido do filtro prensa.

Fonte: Elaboração própria.

Pode-se inferir que a lama do aterro se mostrou mais favorável à produção de vidros do que o resíduo de granito isolado, por apresentar maiores porcentagens

de CaO e MgO, oriundos de resíduos de mármore presentes no material coletado, pois estes óxidos atuam como estabilizantes na massa vítrea, auxiliando a redução da temperatura de fusão.

O resultado da análise química do resíduo de quartzito evidenciou a viabilidade de se utilizá-lo como fonte de sílica para produção dos vidros sem a necessidade de complementação do óxido, justificada pelo elevado teor de quase 94 % de SiO₂. A impureza encontrada em maior fração no material foi a alumina, em uma proporção de 3 %. O teor de hematita (Fe₂O₃), que promove a coloração verde nos vidros, foi o mais baixo dentre todos os óxidos no quartzito, de apenas 0,33 %, além de ter apresentado a menor concentração quando comparada aos outros resíduos. Isso, devido ao tipo de beneficiamento primário realizado neste tipo de rocha, que ocorre em teares com fios diamantados, sem uso de gralhas de ferro ou de aço, como é verificado nos teares convencionais.

O Quadro 13 traz a comparação da composição química dos resíduos de rochas ornamentais deste estudo em relação aos resíduos de granito utilizados por outros autores, que também foram coletados na região de Cachoeiro de Itapemirim-ES. Nota-se que o resíduo heterogêneo desta pesquisa, formado por diversos tipos de rocha, apresenta menor proporção de SiO₂ e de K₂O, e maior de CaO e MgO, assim como quando comparado ao resíduo de granito da AAMOL, também analisado neste estudo.

Quadro 13 - Comparativo entre a composição química dos resíduos desta pesquisa com resíduos de granito de outros pesquisadores (%).

Óxidos	Resíduo heterogêneo*	Resíduo de granito*	Moreira (2003)	Babisk (2009)	Marçal (2011)
SiO ₂	58,50	58,89	65,95	71,13	64,41
Al ₂ O ₃	15,00	15,57	12,84	13,56	18,07
Na ₂ O	3,40	2,69	2,39	3,05	3,87
CaO	6,30	4,66	1,47	2,96	4,75
MgO	2,50	0,70	0,73	-	0,06
K ₂ O	3,40	8,64	4,19	4,34	5,40
Fe ₂ O ₃	5,70	7,23	7,89	4,21	3,44
TiO ₂	0,75	0,79	0,93	-	-
P ₂ O ₅	0,47	-	-	0,21	-
SO ₃	0,13	0,25	-	-	-

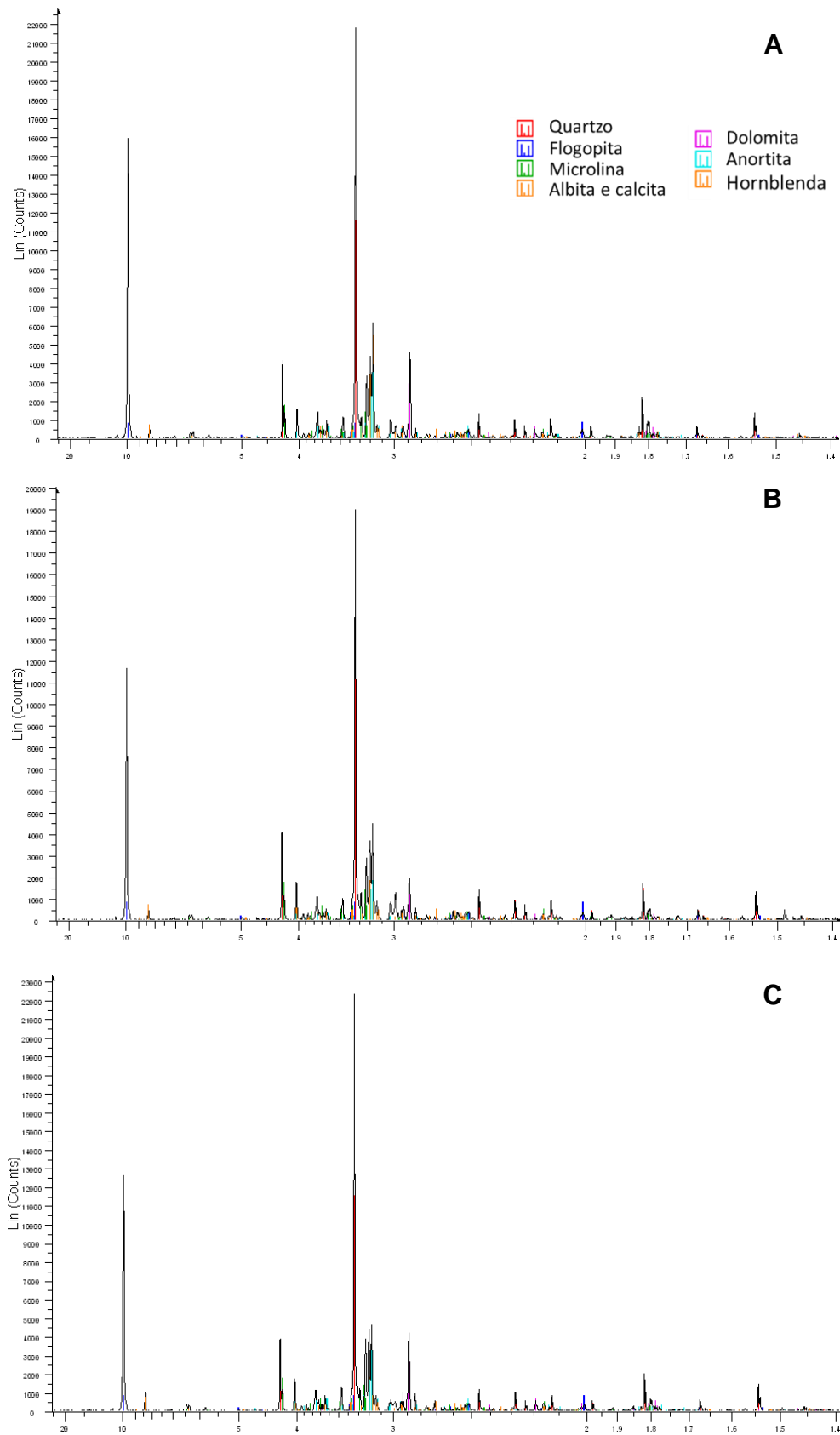
* Resíduos desta pesquisa.

Fonte: Elaboração própria.

5.1.2 Caracterização mineralógica da LBRO

Os resultados da análise de DRX das três amostras de LBRO do aterro são apresentados na Figura 15. Os difratogramas evidenciam os picos de quartzo presentes na amostra, fase cristalina da sílica estável à pressão e temperatura ambientes (MARÇAL, 2011). Também foi possível identificar picos característicos de outras fases cristalinas características do resíduo de granito, referentes a silicatos de cálcio, potássio, alumínio, sódio, na forma mineralógica de microlina (KAlSi₃O₈), albita ((NaCa)Al(SiAl)₃O₈) e hornblenda (Ca,Na)₂(Mg,Fe,Al)₅(Al,Si)₈O₂₂(OH)₂; bem como de fases mineralógicas características do resíduo de mármore, como a calcita (CaCO₃), dolomita (MgCa(CO₃)₂) e flogopita (KMg₃Al(OH)Si₄O₁₀). Além disso, observou-se traços de anortita (CaAl₂Si₂O₈).

Figura 15 - Difratoograma das amostras de LBRO: A – 1 (1 m de profundidade); B – 2 (1 m de profundidade); C – 3 (2 m de profundidade).



Fonte: Elaboração própria.

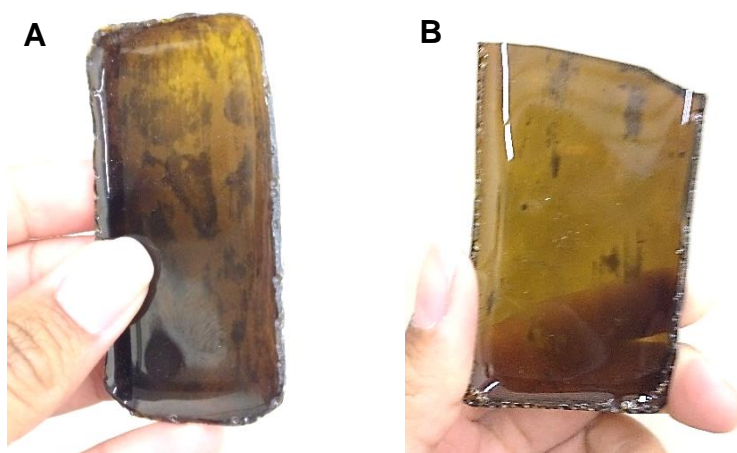
A similaridade dos resultados de DRX das três amostras deixou evidente que, independentemente de terem sido coletadas em locais e profundidades diferentes do aterro, os resíduos compartilham da mesma característica mineralógica, o que contribui potencialmente para seu uso em larga escala.

5.2 PRODUÇÃO DOS VIDROS

As Figuras 16, 17, 18 e 19 apresentam o resultado dos vidros L1, L2 e L3, produzidos com a LBRO em fôrmas de fibrocerâmica. Com a maior incorporação do resíduo de quartzito nas misturas, a concentração de ferro foi sendo reduzida de L1 a L3, e, por consequência, os vidros foram ganhando tonalidades mais claras, indo do âmbar (L1) ao verde (L2) e ao verde claro (L3).

A tonalidade âmbar de L1, ocasionada pela combinação do óxido de enxofre com o óxido de ferro, é ideal para o uso em embalagens de medicamentos e bebidas, onde a cor marrom atua bloqueando a passagem de radiação ultravioleta, capaz de deteriorar o conteúdo das embalagens. Já as tonalidades verdes de L2 e L3, geradas pela presença do ferro, os tornam adequados para a utilização em janelas, em ambientes em que se busca por conforto térmico e economia de energia com ar condicionado, pois filtram as radiações infravermelhas, responsáveis por promover o aquecimento, sem obstruir a passagem de luz (AKERMAN, 2014; MÉDICI et al., 2014).

Figura 16 - Vidro L1: A – antes do lixamento, com resquícios de caulim na parte posterior; B – após lixamento, com remoção quase total do caulim.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 17 - Vidro L2.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 18 - Vidro L3.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 19 - Vidro L3, evidenciando a baixa distorção na imagem.



Fonte: Elaboração própria.

Os rajados escuros e opacos dos vidros L1 e L3 (Figuras 16 e 18) são referentes aos resquícios de caulim utilizados para selar as fôrmas de fibrocerâmica, que não foram completamente removidos durante o lixamento. A Figura 19 ressalta a transmissibilidade de luz do vidro L3 e o baixo índice de refração que apresenta, não ocasionando grandes distorções na imagem.

No vidro L2 (Figura 17), nota-se a presença de pequenas bolhas retidas em toda a massa vítrea. Isso porque, proporcionalmente, a composição L2 foi a que recebeu menor adição de fundentes, principalmente de Na_2CO_3 , o que implicou na formação de um vidro mais viscoso, dificultando o desprendimento das bolhas formadas em seu interior.

O tempo de homogeneização das misturas, bem como a padronização da granulometria das matérias-primas, foram essenciais para o alcance de vidros homogêneos. A fôrma de fibrocerâmica também contribuiu para o alcance de bons resultados, permitindo a distribuição de calor de maneira mais homogênea e um resfriamento uniforme, que facilita o alívio de tensões internas nos vidros e, conseqüentemente, a não formação de trincas, sem a necessidade de recozimento. Além disso, a boa retenção de calor que a fôrma promove durante o resfriamento, dificulta o aparecimento de trincas devido à diferença dos coeficientes de expansão térmica do vidro e da fibrocerâmica. Ademais, esta técnica possibilitou o desmolde total dos vidros e, ainda, a reutilização da fôrma.

A fusão das misturas Q1, Q2 e Q3 com resíduo de quartzito, em cadinhos e cápsulas de platina, resultaram nos vidros incolores ilustrados pelas Figuras 20, 21 e 22. A platina, assim como também as granulometrias de $75\ \mu\text{m}$, foram primordiais para melhor distribuição de calor por toda a mistura, o que facilita a vitrificação na transição das fases de sinterização.

Figura 20 - Vidro de composição Q1, fundido em cadinho de platina.



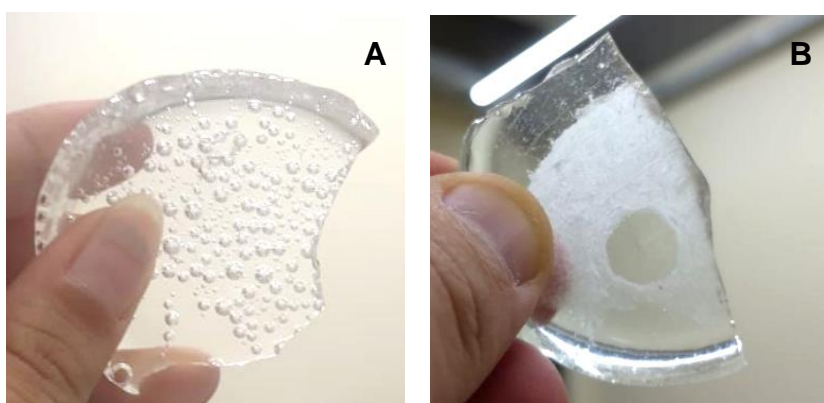
Fonte: Elaboração própria.

Figura 21 - Vidro Q2, fundido em cadinho de platina.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 22 - Vidro Q3, produzido em cápsula de platina: A – antes do recozimento; B – após recozimento, sem a presença de bolhas.



Fonte: Elaboração própria.

A redução do óxido de alumínio de Q1 (32 g) para Q2 (19 g), até sua remoção total em Q3 (0 g), resultou em vidros com menos bolhas, devido à diminuição da

viscosidade promovida pela alumina, que pode atuar como óxido formador de rede vítrea em vidros silicatos, aumentando sua viscosidade (AKERMAN, 2000). As bolhas evidenciadas pelas Figuras 20, 21 e 22-A foram formadas na área de contato das amostras com o fundo dos moldes, portanto não estão contidas no interior dos vidros. Já a Figura 22-B traz o resultado do vidro Q3 após o processo de recozimento, no qual o vidro foi invertido no molde, tendo a superfície inferior voltada para cima, o que contribuiu para a remoção das bolhas que anteriormente estavam no fundo.

Segundo Guerra (2013), amostras ricas em impurezas na forma de óxidos, que apresentam tempos e temperaturas de fusão distintas da sílica, são passíveis de formação de bolhas, mesmo em altas temperaturas de fusão. Uma forma de eliminar essas impurezas se dá pela aplicação da lixiviação ácida, possibilitando a obtenção de vidros especiais, que dispõem de elevados teores de sílica, para a confecção de lentes de óculos, por exemplo. Porém, esse procedimento encareceria o processo de produção dos vidros, além de se fazer necessário a normatização do resíduo para esses tipos de aplicação.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS OBTIDOS

5.3.1 Análise química

O resultado da análise química do vidro de LBRO L3 e do vidro de quartzito Q1, realizada por meio da FRX, encontra-se explicitada no Quadro 14, juntamente com a faixa de composição de vidros sodo-cálcicos convencionais proposta por Akerman (2014).

Quadro 14 - Comparação da composição química entre vidros sodo-cálcicos convencionais, o vidro L3 e o vidro Q1 (%).

Vidro	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂
Sodo-cálcico Akerman (2014)	13 a 16,5	0,9 a 2,3	69 a 72	-	9,5 a 16,5	-	-	-	-
LBRO L3	14,5	7,4	55,1	6,2	6,6	2,8	3,0	0,15	0,33
Quartzito Q1	12,7	15,7	56,0	8,0	5,2	0,11	2,3	<0,1	<0,1

Fonte: Elaboração própria.

Nota-se que a porcentagem de SiO_2 , tanto do vidro de LBRO (55,1 %) quanto do de quartzito (55,3 %), ficaram bem abaixo da faixa indicada por Akerman (2014). O que se justifica pela necessidade de uma maior incorporação de fundentes e estabilizantes na mistura dos vidros, a fim de diminuir sua viscosidade e favorecer o processo de fusão a 1200 °C, temperatura muito mais baixa que o requerido para formação da sílica vítrea (≈ 2000 °C) e para a produção de vidros sodo-cálcicos convencionais (≈ 1500 °C) (SHELBY, 2005). Contudo, as características dos materiais obtidos não foram influenciadas, podendo, assim, incluir tais concentrações como de vidros sodo-cálcicos.

As quantidades de Na_2O ficaram em consonância com os valores de Akerman (2014), enquanto as de CaO permaneceram relativamente inferiores. Já os teores de alumina ficaram mais elevados: em L3, devido às características da própria lama utilizada, que apresentou valores entre 14 % e 15 % do óxido; e em Q1, devido à adição incorporada, que posteriormente foi reduzida em Q2 e Q3.

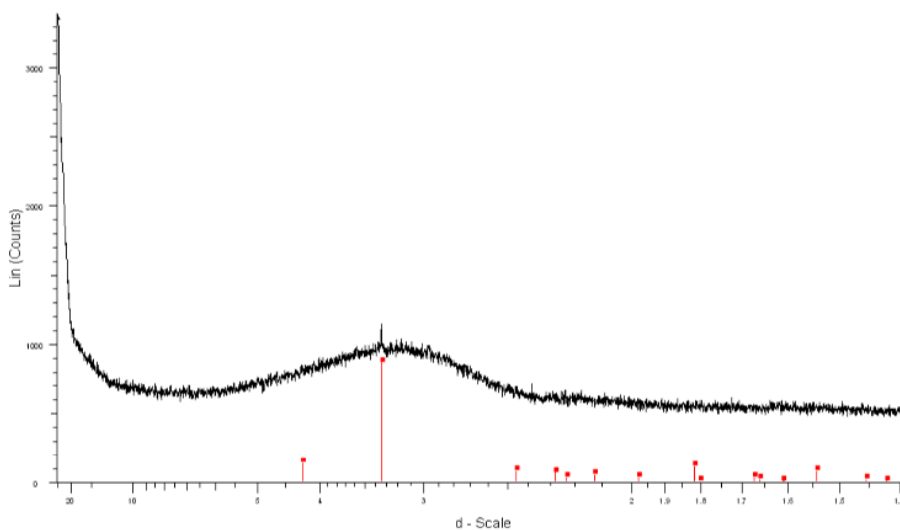
Além disso, se fez uso das adições de K_2O e MgO , não abordadas pela fórmula geral que o autor sugere para a composição de um vidro sodo-cálcico qualquer. Porém, dependendo do tipo de aplicação que se almeja para o vidro, parte do Na_2O pode ser substituída por K_2O , que também atua como fundente no vidro, e parte do CaO por MgO , por exemplo, que igualmente age como estabilizante na estrutura vítrea; conforme foi colocado por Shelby (2005), que propôs uma incorporação de 4 % de MgO para vidros planos, e 4 % de MgO e 1 % de K_2O para lâmpadas.

O teor de 2,8 % de Fe_2O_3 na composição resultou em um vidro verde claro (Figura 18), enquanto a presença de 0,11 % do óxido – proveniente do 0,33 % de hematita do resíduo de quartzito utilizado – não foi suficiente para conferir cor ao vidros, resultando em vidros transparentes e incolores (Figuras 20, 21 e 22).

5.3.2 Análise de amorficidade dos vidros

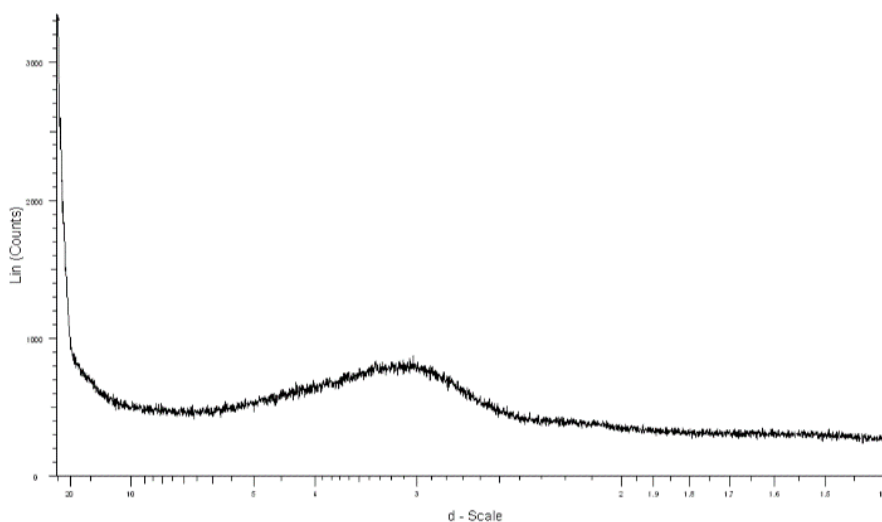
Os resultados das análises de fases cristalinas realizadas por meio da difração de raios X no vidro L3 de LBRO, e no vidro Q1 de quartzito, encontram-se ilustrados nas Figuras 23 e 24.

Figura 23 - Difratoograma do vidro L3.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 24 - Difratoograma do vidro de resíduo de quartzito.



Fonte: Elaboração própria.

O difratograma do vidro L3 (Figura 23) mostra a ocorrência de um pico de quartzo de baixa intensidade, que se sucedeu possivelmente porque a velocidade de resfriamento do vidro não foi suficientemente elevada, o que pode acarretar a formação de cristais. Porém, a ocorrência de apenas um pico de quartzo não é o bastante para se caracterizar a presença de fase cristalina da sílica, portanto o vidro L3 é considerado amorfo. Do mesmo modo, a ausência de picos no difratograma do vidro Q1 de quartzito (Figura 24) evidencia que o vidro produzido é totalmente não-cristalino, o que o caracteriza como completamente amorfo.

5.3.3 Densidade dos vidros

Devido à presença dos óxidos modificadores de rede, a densidade nominal de vidros sodo-cálcicos é de 2,5 g/cm³, podendo sofrer pequenas variações como no caso dos vidros de janelas, por exemplo, que apresentam densidade de 2,53 g/cm³, e dos vidros de embalagens, com 2,52 g/cm³ (SHELBY, 2005). Babisk (2009) produziu vidros sodo-cálcicos a partir de areia em conjunto com resíduos de rochas ornamentais utilizando-se principalmente de resíduos de granito, e evidenciou valores de densidade entre 2,47 g/cm³ e 2,58 g/cm³, bem próximos aos definidos por Shelby (2005).

Conforme o Quadro 15, os vidros sodo-cálcicos de LBRO deste trabalho, L1 e L3, apresentaram valores médios de densidade de 2,71 g/cm³ e 2,67 g/cm³, respectivamente, enquanto os obtidos de quartzito, Q1 e Q3, tiveram densidades médias de 2,48 g/cm³ e 2,62 g/cm³, nesta ordem, todas estas próximas à de vidros convencionais, segundo Shelby (2005), assim como dos vidros produzidos por Babisk (2009).

Quadro 15 - Comparação entre as densidades dos vidros L1 e L3 de LBRO, Q1 e Q3 de quartzito, e de um vidro industrializado de garrafa de vinho.

Vidros	*Médias (g/cm ³)	Desvio Padrão
L1	2,71 ^a	0,029
L3	2,67 ^b	0,041
Q1	2,48 ^c	0,028
Q3	2,62 ^d	0,018
Garrafa	1,92 ^e	0,026

Fonte: Elaboração própria.

*Valores na coluna seguidos de mesma letra não apresentam diferenças entre as médias, calculadas para a par pelo teste t, já que o poder do teste é maior.

A densidade dos vidros de quartzito tende a ser menor que a dos vidros de LBRO, pois a lama em si possui maior concentração de óxidos que o resíduo de quartzito, corroborando para o aumento da densidade (GUERRA, 2013; ZANOTTO; MAURO, 2017). Vidros com maiores densidades podem promover um melhor isolamento acústico e, principalmente, a redução do volume do resíduo

nos aterros. O vidro transparente de garrafa de vinho analisado apresentou a menor densidade encontrada, com 1,92 g/cm³.

A comparação dos valores de densidade entre os vidros produzidos a partir dos resíduos de LBRO e o vidro de quartzito apresentaram diferenças significativas estatisticamente pelo teste “t”, assim como a comparação entre o vidro de LBRO e o de garrafa transparente, e a comparação das médias de densidade para o vidro de quartzito com a densidade da garrafa industrializada, que também se mostraram distintas estatisticamente pelo teste “t” (Quadro 16). Todas as comparações apresentaram densidade diferente significativamente pelo teste t sob 5 % de significância.

Quadro 16 - Resultados do teste “t” sob 5 % de significância para as comparações entre as densidades dos vidros L1, L3, Q1, Q3 e de um vidro industrializado de garrafa de vinho.

Comparação da densidade entre vidros	Valor de t	df	Valor de p
L1 x L3	-12,36290	6	0,001140
L1 x Q1	52,82344	6	0,000015
L1 x Q3	9,859006	6	0,002219
L1 x Garrafa	41,98768	6	0,000030
L3 x Q1	48,72950	6	0,000019
L3 x Q3	21,06035	6	0,000234
L3 x Garrafa	44,27706	6	0,000025
Q1 x Q3	-45,43440	6	0,000023
Q1 x Garrafa	-59,0000	6	0,000011
Q3 x Garrafa	37,21936	6	0,000043

Fonte: Elaboração própria.

5.3.4 Resistência hidrolítica

O grau de resistência de um vidro à água é determinado por seu comportamento em termos de capacidade de resistência ao ataque químico na água. O ensaio de resistência hidrolítica foi realizado de acordo com a norma ISO 719 para o vidro âmbar L1, que teve como resultado um valor médio de 3,26 ml/g (mililitro de solução de ácido clorídrico por grama de vidro) e para o vidro transparente Q1,

com média de 4,22 ml/g, além de ser ter sido realizado para um vidro transparente de garrafa destinada ao acondicionamento de vinho, que apresentou resistência de 5,7 ml/g. Os demais vidros obtidos, como o L3 (LBRO) e o Q3 (Quartzito), reaquecidos para retirada das bolhas, apresentaram valores de resistência de 2,66 ml/g e 3,62 ml/g, respectivamente (Quadro 17).

Quadro 17 - Resistência hidrolítica dos vidros L1, L3, Q1, Q3 e de garrafa de vinho, segundo classificação da norma ISO 719.

Vidro	ml/g	Classe	Interpretação
L1	3,26	HGB 5	Resistência muito baixa
L3	2,66	HGB 5	Resistência muito baixa
Q1	4,22	HGB 5	Resistência muito baixa
Q3	3,62	HGB 5	Resistência muito baixa
Garrafa	5,70	HGB 5	Resistência muito baixa

Fonte: Elaboração própria.

Segundo a norma ISO 719, os vidros produzidos, L1, L3, Q1 e Q3, se enquadram na classe HGB 5 de resistência, o que significa que possuem uma resistência hidrolítica muito baixa. Este resultado pode ter ocorrido em função da alta quantidade de óxidos alcalinos adicionados à mistura ou dos já presentes na composição química das matérias-primas utilizadas, pois quanto mais óxidos alcalinos o vidro compreende, maior é o seu grau de solubilidade, o que indica uma resistência química baixa (AKERMAN, 2000). Entretanto, apesar de altos, todos os valores encontrados foram inferiores ao do vidro de garrafa analisado (reservatório de vinho), que também foi enquadrado na classificação HGB 5.

Comparando-se estes resultados com o de vidrarias de laboratório (SCILABWARE, 2019), percebe-se que os valores alcançados foram insatisfatórios, pois os vidros sodo-cálcicos de laboratório do tipo âmbar são classificados como HGB 2, contrastando com o vidro âmbar L1 deste trabalho, e com o verde L3 (HGB 5); e o vidro transparente de vidraria de laboratório como HGB 3, divergindo-se dos vidros transparentes Q1 e Q3 desta pesquisa (HGB 5). Essa grande diferença pode ser explicada pelo fato de que os vidros destinados à

utilização em recipientes de medicamentos recebem tratamentos como forma de aumentar sua resistência ao ataque hidrolítico, o que não ocorreu nos vidros produzidos neste estudo (JANETTI; JAIME, 2010).

Já em relação aos resultados alcançados por Babisk (2009), que também produziu vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais, alguns valores foram condizentes, pois a pesquisadora obteve vidros com resistência alta (HGB 2), média (HGB 3), baixa (HGB 4) e muito baixa (HGB 5). Tais resultados podem ter sido alcançados por influência da utilização de areia como forma de complementação do SiO_2 , que é a principal matéria-prima para fabricação de vidros sodo-cálcicos convencionais.

No quadro 18 estão evidenciados os dados comparativos par a par pelo teste t sob 5 % de significância para as comparações entre as resistências hidrolíticas dos vidros de LBRO L1 e L3, de quartzito Q1 e Q3, e de um vidro industrializado de garrafa de vinho.

Quadro 18 - Resultados do teste "t" sob 5 % de significância para as comparações entre as resistências hidrolíticas dos vidros de L1, L3, Q1, Q3 e de um vidro industrializado de garrafa de vinho.

Comparação da resistência hidrolítica entre vidros	Valor de t	df	Valor de p
L1 x L3	9,700586	6	0,002327
L1 x Q1	-22,34280	6	0,000196
L1 x Q3	-2,14673	6	0,121081
L1 x Garrafa	-17,47320	6	0,000409
L3 x Q1	-77,9423	6	0,000005
L3 x Q3	-5,88857	6	0,009775
L3 x Garrafa	-17,8616	6	0,000383
Q1 x Q3	4,813045	6	0,017081
Q1 x Garrafa	-8,85438	6	0,003037
Q3 x Garrafa	-8,91673	6	0,002975

Fonte: Elaboração própria.

Os quatro vidros produzidos com resíduos de rochas ornamentais, embora estejam dentro da mesma faixa de resistência hidrolítica, possuem HGB

significativamente inferior pelo teste “t” quando comparados entre si e ao vidro transparente de garrafa de vinho. A baixa resistência hidrolítica apresentada no vidro de garrafa sugere que esse material tenha sido produzido com a adição de fundentes alcalinos em proporções elevadas.

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, uma solução para utilização dos vidros L1, L3, Q1 e Q3, com o fim de vidraria, seria a realização de um ataque com solução de sulfato (SO_4) ou com hidrofluorcarbono difluoretano (DFE), de forma que o resultado da reação do sal com a superfície dos vidros produziria um precipitado que poderia ser retirado em solução aquosa, aumentando a resistência química do material (JANETTI; JAIME, 2010). Segundo estes autores, o DFE é mais eficaz para a promoção de maior resistência hidrolítica do vidro e tem sido utilizado em substituição à solução de sulfato. Este procedimento permitiria a utilização dos vidros para fabricação de embalagens e equipamentos para qualquer condição de contato com alimentos, incluindo a pasteurização e a esterilização industrial (BRASIL, 1996).

Sem o tratamento de alcalinidade, seria inviável a utilização destes vidros em recipientes que têm contato direto com soluções aquosas, como copos, garrafas e embalagens de medicamentos, principalmente nos casos em que uma alteração de pH mudaria a característica e eficácia de seu conteúdo, como em recipientes de produtos farmacêuticos e veterinários, por exemplo (DANTAS, 1997; JAIME; DANTAS, 2009, JANETTI; JAIME, 2010).

Entretanto, para a utilização na construção civil, os vidros sodo-cálcicos produzidos por meio desta pesquisa poderiam ser recomendados com ou sem tratamento para o aumento de sua resistência ao ataque químico, desde que fossem criadas normas técnicas de produção e utilização do vidro a partir dos resíduos de rochas ornamentais.

6 CONCLUSÕES

Ao final deste trabalho, concluiu-se que existe viabilidade técnica de produção de vidros com resíduos de rochas ornamentais a 1200 °C e sem a adição de areia, sendo que os vidros produzidos apresentam possibilidade de serem utilizados no ramo da construção civil.

A semelhança dos resultados obtidos nas análises de caracterização dos resíduos de LBRO, coletados em diferentes pontos e profundidades de um aterro, favorece sua utilização integral e em larga escala. Além disso, comparando-se o resultado das análises químicas e físicas dos resíduos com o encontrado por outros autores, é possível inferir que apresentam propriedades similares, o que contribui potencialmente para o efetivo emprego industrial da tecnologia desenvolvida.

O resíduo de rochas ornamentais disponibilizado no aterro de LBRO se mostrou com maior potencial para fabricação de vidros em temperaturas mais baixas do que o resíduo de granito puro, por apresentar composição química com quantidades superiores de fundentes e estabilizantes (Na_2O , CaO , MgO), que auxiliam na redução da temperatura de fusão.

A coloração âmbar dos vidros de LBRO (composição L1), os torna adequados para uso em embalagens de medicamentos e bebidas, visto que a cor marrom bloqueia a passagem de radiação ultravioleta, capaz de deteriorar o conteúdo de seu interior. Já os vidros de LBRO com tonalidades verdes (composições L2 e L3), dadas por influência do óxido de ferro, apresentam um espectro ideal para vidros que atuem como redutores de calor, pois esta coloração tende a impedir a penetração de radiação infravermelha, conferindo conforto térmico aos ambientes.

As análises de FRX evidenciaram características similares ao padrão de vidros sodo-cálcicos convencionais, porém com teores menores de sílica, devido à adição de outros óxidos, e maiores teores de alumina, proveniente da LBRO utilizada.

Os resultados da análise de DRX dos vidros de LBRO e quartzito revelaram que não houve a formação de fases cristalinas, o que confirma que os vidros produzidos são completamente amorfos.

Os vidros confeccionados com resíduos de rochas ornamentais apresentaram valores de densidade de 2,48 g/cm³, 2,62 g/cm³, 2,67 g/cm³ e 2,71 g/cm³, próximos à densidade de vidros sodo-cálcicos convencionais (2,5 g/cm³), sendo que os dois valores mais baixos foram referentes às composições de vidros com quartzito, e os dois mais altos referentes aos vidros de LBRO.

A resistência hidrolítica dos vidros se mostrou como muito baixa (HGB 5) de acordo com a ISO 719 (1985), principalmente devido à adição de óxidos alcalinos para redução da temperatura de fusão, que diminuem sua resistência química. Porém, é possível se incrementar a resistência hidrolítica por meio de tratamentos de alcalinidade nos vidros. Todavia, mesmo sem o tratamento, estes resultados se mostraram mais satisfatórios do que o encontrado na análise de resistência hidrolítica de um vidro incolor de garrafa destinado ao acondicionamento de vinho.

7 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se que sejam efetivados testes de resistência hidrolítica após o tratamento com DFE para melhor verificação das funcionalidades do produto, bem como a realização de lixiviação ácida para retirada de impurezas que influenciam na formação da rede vítrea, a fim de se obter um vidro com maior resistência química.

Recomenda-se que a coleta de LBRO seja realizada em aterros que recebem apenas resíduos beneficiados em teares diamantados.

Recomenda-se que sejam realizadas triagens do material recebidos nos aterros destinados ao armazenamento e beneficiamento da LBRO, como forma de alocar os resíduos por característica das rochas de sua origem e, assim, otimizar sua utilização como matéria-prima.

Para produção e uso industrial ou doméstico do resíduo com resíduos de rochas ornamentais, há a necessidade de sua normatização.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKERMAN, M. **Introdução ao Vidro e Sua Produção**. Associação Técnica Brasileira das Indústrias de Vidro - ABIVIDRO. Escola do Vidro, 2014.

AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. Publicação técnica. Centro técnico de elaboração do vidro. Saint-Gobain, Vidros-Brasil, 2000.

AL-AKHRAS, N. M.; ABABNEH, A.; ALARAJI, W. A. Using burnt stone slurry in mortar mixes. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2658-2663, 2010.

AL-ZBOON, K.; AL-ZOU'BY, J. Recycling of stone cutting slurry in concrete mixes. **Journal of Material Cycles and Waste Management**. v. 17, p. 324-335, 2015.

AL-ZBOON, K.; TAHAT, M.; ABU-HAMATTEH, Z. S. H.; AL-HARAHSHEH, M. S. Recycling of stone cutting sludge in formulations of bricks and terrazzo tiles. **Waste Management & Research**, v. 28, n. 6, p. 568-574, 2010.

ALEIXO, F. C.; BALLMANN, T. J. S.; FOLGUERAS, M. V.; JUNKES, J. A.; DELLA, V. P. Preparação de vidros sodo-cálcicos utilizando resíduo de lâ de rocha. **Cerâmica**, v. 62, p. 358-364, 2016.

ALMEIDA, N.; BRANCO, F.; SANTOS, J.R. Recycling of stone slurry in industrial activities: Application to concrete mixtures. **Building and Environment**, v. 42, p. 810-819, 2005.

ALMEIDA, N.; BRANCO, F.; BRITO, J.; SANTOS, J.R. High-performance concrete recycled stone slurry. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 210-220, 2007.

ALVES, J. O.; JUNCA, E.; ESPINOSA, D., C., R.; TENÓRIO, J. A. S. Resíduo do corte de granito: Inovação tecnológica para a destinação final. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 12, n. 2, p.123-128, 2015.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. **Vidros**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Divisão de Ensino da Sociedade Brasileira de Química, 2001.

ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 15012: Rochas para revestimento de edificações – Terminologia**. Rio de Janeiro, 2013.

AXINTE, E. Glasses as engineering materials: A review. **Materials and Design**, v. 32, p. 1717–1732, 2011.

BABISK, M. P. **Desenvolvimento de Vidros Sodo-cálcicos a partir de Resíduos de Rochas Ornamentais**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2009.

BABISK, M. P.; VIDAL, F. W. H.; RIBEIRO, W. S.; AGUIAR, M. C.; GADIOLI, M. C. B.; VIEIRA, C. M. F. Incorporação de resíduo de quartzitos em cerâmica vermelha. **HOLOS**, ano 28, v. 6, p. 169-177, 2012.

BACARJI, E.; TOLEDO FILHO, R. D.; KOENDERS, E. A. B.; FIGUEIREDO, E. P.; LOPES, J. L. M. P. Sustainability perspective of marble and granite residues as concrete fillers. **Construction and Building Materials**, v. 45, p. 1-10, 2013.

BAI, Shuo-Wei; ZHANG, Jin-Sheng; WANG, Zhi. A methodology for evaluating cleaner production in the stone processing industry: case study of a Shandong stone processing firm. **Journal of Cleaner Production**, v. 102, p. 461-476, 2015.

BAI, S. W.; ZHANG, J. S.; WANG, Z. Selection of a sustainable technology for cutting granite block into slabs. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 2278-2291, 2016.

BARBOSA, J. F.; COSTA, V. S. da; LIMA, M. R. P. Avaliação da utilização de lama abrasiva gerada no beneficiamento de mármore e granito para a confecção de telhas de concreto. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 1, p. 30-35, 2013.

BARRETO NETO, A. A.; MELO, A. M. V. Desenvolvimento de projetos de produtos utilizando resíduos pétreos de rochas ornamentais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 4, p. 393-398, 2013.

BARROS, S. V. A.; MARCIANO, J. E. A.; FERREIRA, H. C.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Addition of quartzite residues on mortars: Analysis of the alkali

aggregate reaction and the mechanical behavior. **Construction and Building Materials**, v. 118, p. 344-351, 2016.

BRAGA, F. S.; BUZZI, D. C.; COUTO, M. C. L.; LANGE, L. C. Caracterização ambiental de lamas de beneficiamento de rochas ornamentais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 237-244, 2010.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2 ago., 2010.

_____. Ministério da Educação. Secretaria de Educação Profissional e Tecnologia – SETEC. **Rochas Ornamentais**. Brasília, DF, 2007.

_____. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº 27, de 18 de março de 1996. Aprova o regulamento técnico sobre embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica em contato com alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 20 mar., 1996.

CALMON, J. L. **Resíduos industriais e agrícolas**. *In*: Isaia, Geraldo Cechella. (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 1 ed. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON, 2007, v. 2, p. 1590-1627.

CAREDDU, N; MARRAS, G. Marble processing for future uses of CaCO₃-microfine dust: A study on wearing out of tools and consumable materials in stoneworking factories. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 36, n. 3, p. 183-191, 2015.

CARREIRO, M. E. A.; SANTOS, R. C.; SILVA, V. J.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L. Resíduo de quartzito - matéria-prima alternativa para uso em massas de cerâmica estrutural. **Cerâmica**, São Paulo, v. 62, n. 362, p. 170-178, jun. 2016.

CARVALHO, E. A. S.; VILELA, N. F.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; SILVA, L. C. Novel Artificial Ornamental Stone Developed with Quarry Waste in Epoxy Composite. **Materials Research**, São Carlos, v. 21, n. 1, p.1-6, 2018.

CASTRO, N. F.; MARCON, D. B.; FREIRE; L. C.; LIMA, E. F.; ALMEIDA, P. F. Impacto do APL de rochas ornamentais do Espírito Santo nas comunidades. Núcleo Regional do Espírito Santo do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM-ES, 2011.

CHANG, F. C.; LEE, M. Y.; LO, S. L.; LIN, J. D. Artificial aggregate made from waste stone sludge and waste silt. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 2289-2294, 2010.

CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L.; FERREIRA, D. E. M.; GRALIK, G. Estudo da viabilidade do uso de resíduo de polimento de rochas ornamentais em porcelanas. **Revista Matéria**, v. 20, n. 4, p. 1075-1086, 2015.

CHIODI FILHO, C. **Aspectos de interesse sobre rochas ornamentais e de revestimento: Identificação, especificação e utilização**. ABIROCHAS, 2002.

CHIODI FILHO, C. Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2016. **Brasília: ABIROCHAS, 2017. (Informe n. 01/2017)**, 2017.

CHIODI FILHO, C. Balanço das exportações, importações e consumo interno brasileiro de rochas ornamentais em 2018. **Brasília: ABIROCHAS, 2019. (Informe n. 01/2019)**, 2019.

CHIODI FILHO, C. **Tipologia das Rochas Ornamentais**. ABIROCHAS, 2018.

CHIODI FILHO, C.; RODRIGUES, E. P. Guia de aplicação de rochas em revestimentos. **Projeto Bula / ABIROCHAS**. São Paulo, 2009.

DANTAS, A. P. A. **Utilização de resíduos de rochas ornamentais na produção de cerâmica branca**. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2008.

DANTAS, F.B.H. Aspectos relacionados à resistência química de embalagens de vidro. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Embalagens (CETEA), São Paulo, v.19, n.2, p.1-6, 1997.

DU PONT Brasil. **Tratamento de superfícies de embalagens de vidro por DFE (HFC-152a) possibilitando a transformação de vidros TIPO III para TIPO II**. Barueri: Du Pont Brasil, fev.2003.

- ELLIOT, S. R. **Physics of amorphous materials**. Essex: Longman, 1989.
- ERCIKDI, B.; KÜLEKCI, G.; YILMAZ, T. Utilization of granulated marble wastes and waste bricks as mineral admixture in cemented paste backfill of sulphide-rich tailings. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 573-583, 2015.
- FARIAS, D. S. U.; SOUZA, M. M.; ALMEIDA, A. B. D.; LIMA, T. C.; MENDES, L. B.; NÓBREGA, L. F. P. M. Análise da incorporação de mármore da Mina Brejuí – Currais Novos/RN na massa cerâmica. *In*: **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Natal, RN, 2016.
- FELISBERTO, C. B. **Rendimento e cor de selênio e seus compostos na coloração de vidros sodo-cálcicos**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2006.
- FERNANDES, M. H. V. **Introdução à Ciência e Tecnologia do Vidro**, Universidade Aberta, 1ª Edição, Lisboa, 1999.
- FERNANDES, T. M. G.; GODOY, A. M.; FERNANDES, N. H. Estudos petrográfico, estrutural e químico dos quartzitos do Centro Produtor de São Thomé das Letras (MG). **Revista Geociências**, v. 9, n. 6, p. 5-18, 2004.
- FRANÇA, B. R.; AZEVEDO, A. R. G.; MONTEIRO, S. N.; GARCIA FILHO, F. C.; MARVILA, M. T.; ALEXANDRE, J.; ZANELATO, E. B. Durability of Soil-Cement Blocks with the Incorporation of Limestone Residues from the Processing of Marble. **Materials Research**, São Carlos, v. 21, n. 1, p.1-6, 2018.
- GALETAKIS, M. SOULTANA, A. A review on the utilization of quarry and ornamental stone industry fine by-products in the construction sector. **Construction and Building Materials**, v. 119, p. 45–52, 2016
- GENCEL, O.; OZEL, C.; KOSKAL, F.; ERDOGMUS, E.; MARTÍNEZ-BARREA, G.; BROSTOW, W. Properties of concrete paving blocks made with waste marble. **Journal of Cleaner Production**, v. 21, p. 62-70, 2012.
- GUERRA, C. P. **Desenvolvimento de sílica vítrea por fusão em chama a partir de lascas de quartzo brasileiro visando aplicações de alta transmitância no médio UV**. 2013. 104f. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

GUPTA, P.K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, p. 158-164, 1996.

HACKBART, F. M. **Material para a construção civil a partir de lodo de estação de tratamento de água, lama de polimento de mármore e resíduos de produção de cal**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

HELMENSTINE, A. M. **Colored Glass Chemistry: How Does It Work?** ThoughtCo. 2017 Disponível em: <<https://www.thoughtco.com/the-chemistry-of-colored-glass-602252>> Acesso em: 15 mar. 2017.

IAMAGUTI, A. P. S. **Manual de rochas ornamentais para arquitetos**. Universidade estadual paulista. 2009. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Campus de Rio Claro. Rio Claro, 2001.

ISO – International Organization for Standardization. ISO 719. **Glass – hydrolytic resistance of glass grains at 98 °C**. 1985.

JAIME, S. B. M., DANTAS, F. B. H. Embalagens de vidro para alimentos e bebidas: propriedades e requisitos de qualidade. Campinas: CETEA/ITAL, 2009. 223p.

JANETTI, P. F.; JAIME, S. B. M. Resistência hidrolítica: ataque químico do vidro pela água e suas implicações no segmento farmacêutico. **Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens**, v. 22, p. 1-5, 2010.

KHATER, G. A.; ABDEL-MOTELIB, A.; MANAWI, A. W. E.; SAFIAH, M. O. A. Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, p. 1128 –1134, 2012.

LYRA, B. **Rochas ornamentais geram 10 % do PIB do Espírito Santo**. Tempo Novo. 2016. Disponível em: <<https://www.portaltenovo.com.br/rochas-ornamentais-geram-10-do-pib-do-espírito-santo/>> Acesso em: 24 de julho de 2017.

MARÇAL, R. L. S. B. **Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos de corte e polimento da indústria de rochas ornamentais**. 2011. 79f. Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

MATOS, L. F. S.; ROCHA, J. C. Metodologia experimental para previsão da durabilidade de pedras de revestimento. *In: XI Encontro Nacional de Tecnologia no Ambiente Construído*, Florianópolis, SC, 2006.

MAURO, J. C.; ZANOTTO, E. D. Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 3, p. 313–327, 2014.

MEDICI, T.; LIMA, A.; MATOS, A. P.; VILARIGUES, M. **O papel dos materiais geológicos no estudo de proveniência de vidros**. *In: DINIS, P.A.; GOMES, A.; MONTEIRO RODRIGUES, S. (Eds). Proveniência de materiais geológicos: abordagens sobre o Quaternário de Portugal*. Coimbra: Associação Portuguesa para o Estudo do Quaternário, 2014. P. 243-267.

MELLO, R. M. **Utilização do resíduo proveniente do acabamento e manufatura de mármore e granitos como matéria-prima em cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Aplicações Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 192-199, 2007.

MONTANI, C. XXVIII Rapporto Marmo e Pietre nel Mondo 2017. **Casa di edizioni in Carrara**, 2017.

MOREIRA, J. M. S.; FREIRE, M. N.; HOLANDA, J. N. F. Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 49, p. 262-267, 2003.

MOREIRA, J. M. S.; MANHAES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 196, p. 88-93, 2008.

MORSE, D. L. EVENSON, J. W. Welcome to the Glass Age. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n.4, p. 409–412, 2016.

MOTHÉ FILHO, H. F.; POLIVANOV, H.; MOTHÉ, C. G. Reciclagem dos Resíduos Sólidos de Rochas Ornamentais. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 28, n. 2, p.139-151, 2005.

MOURA, W. A.; GONÇALVES, J. P.; LEITE, R. S. Utilização do resíduo de corte de mármore e granito em argamassas de revestimento e confecção de lajotas para piso. *Sitientibus - Revista da Universidade Estadual de Feira de Santana*, n.26, p.49-61, 2002.

MOURA, W. A.; LEITE, M. B. Estudo da viabilidade da produção de blocos com utilização de resíduo de serragem de rochas ornamentais para alvenaria de vedação. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 64, n. 2, p. 147-154, 2011.

OLIVEIRA, T. **Caracterização do resíduo de serragem de rochas ornamentais para aplicações geotécnicas**. 2015. 146f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. 2. ed. New York: Chapman and Hall, 1990.

PEITER, C.C.; CHIODI FILHO, C. Rochas ornamentais no século XXI: bases para uma política de desenvolvimento sustentado das exportações brasileiras. Rio de Janeiro: CETEM/ABIROCHAS, 2001, 160p.

PEREIRA, F. S. G. **Processos químicos industriais**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco - IFPE, Recife, 2010.

RANA, A., KALLA, P., VERMA, H. K., MOHNOT, J. K. Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review. **Journal of Cleaner Production**, v.135, p.312-331, 2016.

RAYMUNDO, V. et al. Resíduos de serragem de mármore como corretivo da acidez de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, n.1, p.47–53, 2013.

REIS, A. S.; DELLA-SAGRILLO, V. P.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Analysis of Dimension Stone Waste Addition to the Clayey Mass Used in Roof Tile Production. **Materials Research**, v. 18, p. 63-69, 2015.

RIELLA, H. G., FRANJNDLICH, E. U. C., DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 3, p. 33-36, 2002.

RODRIGUES, G. F. **Reciclagem de resíduos visando à produção de lâmina mineral**. 2009. 98f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

SAMPAIO, J. A. **Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3** . 2001. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

SANTOS, M. M. A.; DESTEFANI, A. Z.; HOLANDA, J.N.F. Caracterização de resíduos de rochas ornamentais provenientes de diferentes processos de corte e beneficiamento. **Matéria (Rio J.)**, v. 18, n. 4, p. 1442-1450, 2013.

SCHENA, M.; SHALON D.; DAVIS R. W.; BROWN P. O. Quantitative Monitoring of Gene Expression Patterns with a Complementary DNA Microarray. **Science**, v. 270, p. 467-470, 1995.

SCILABWARE. **Glass Types and Properties**. Disponível em: <<https://www.scilabware.com/en/glass-types-properties>>. Acesso em: 8 fev. 2019.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**, 2nd Edition - Paperback, Royal Society of Chemistry, 2005.

SILVA, F. L.; FREITAS, A. E. R.; MADEIRA, V. S.; RODRIGUES, G. Purificação do pó de quartzo através da técnica de lixiviação ácida. *In*: **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. 2016

SILVA, J. B.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M.; ACCHAR, W. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, n. 320, p. 325-330, 2005.

SILVA, K. R.; CAMPOS, L. F. A.; SANTANA, L. N. L. Use of Experimental Design to Evaluate the Effect of the Incorporation of Quartzite Residues in Ceramic Mass for Porcelain Tile Production. **Materials Research**, São Carlos, v.22, n.1, p.1-11, 2019.

SILVA, M. D.; MAIA, M. S.; FREITAS, R. K. R.; AZEVEDO, O. A.; SILVA-FILHO, G. Produção do vidro: uma proposta de disponibilização sustentável de resíduos de perfuração de poços de petróleo. *In: Simpósio Internacional de Ciências Integradas da UNAERP Campus Guarujá*. Guarujá, SP, 2015.

SINDIROCHAS. Sindicato da Indústria de Rochas Ornamentais, Cal e Calcários do Espírito Santo. **Vitória Stone Fair marca retomada do crescimento do setor de rochas**. 2013. On-line. Disponível em: <http://www.sindirochas.com.br/noticia_det.php?noticia=698>. Acesso em: 17 mai. 2017.

SINGH, S.; NAGAR, R.; AGRAWAL, V.; RANA, A.; TIWARI, A. Sustainable utilization of granite cutting waste in high strength concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 116, p. 223-235, 2016a.

SINGH, S.; KHAN, S.; KHANDELWAL, R.; CHUGH, A.; NAGAR, R. Performance of sustainable concrete containing granite cutting waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 86-98, 2016b.

SOUZA, A. J., PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Influência da incorporação de resíduo de rocha ornamental sobre as propriedades e microestrutura sinterizada de piso cerâmico. **Revista Matéria**, v. 18, n. 1, p. 19-28, 2013.

SOUZA, L. G. M.; SANTOS, N. R.; CAVALCANTE, A. G.; SOUZA, L. G. V. M.; COSTA, L. C. F. Composite utilizing residues of marble and granite for building popular homes. **Journal of Building Engineering**, v. 9, p. 192-197, 2017.

SOUZA, M. M.; COSTA, F. A.; MEYER, M. F.; BEZERRA, L. J. D. Caracterização química e mineralógica de resíduos de quartzitos para utilização em revestimento cerâmico. *In: Fórum Internacional de Resíduos Sólidos-Anais*. 2013.

SPENCE, W. P.; KULTERMANN, E. **Construction materials, methods, and techniques**. Building for a sustainable future. 3rd Ed. New York, 2011.

TOFFOLI, S. **Estrutura e formação dos vidros**. Fundamentos de Ciência e Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2014.

VARSHNEYA, A. K.; MAURO, J. C. Comment on misconceived ASTM definition of glass by AC Wright. **European Journal of Glass Science and Technology. Part A, Glass technology**, v. 51, n. 1, p. 28-30, 2010.

VELLINI, M.; SAVIOLI, M. Energy and environmental analysis of glass container production and recycling. **Energy**, v. 34, p. 2137-2143, 2009.

VERÍSSIMO, C.; ALVES, O. L. Microstructural modifications in macroporous oxides prepared via latex templating: synthesis and thermal stability of porous microstructure. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 7, p. 2226-2231, 2006.

VIDAL, F. W. H., AZEVEDO, H. C. A., CASTRO, N. F. **Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.

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