

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

MAYRA DA SILVA LUNA

**ANÁLISE CRÍTICA DO ESTADO DA ARTE DA CRYSTALIZAÇÃO
DE VIDROS DE BASALTO**

**São Paulo
2020**

MAYRA DA SILVA LUNA

**ANÁLISE CRÍTICA DO ESTADO DA ARTE DA CRYSTALIZAÇÃO
DE VIDROS DE BASALTO**

Trabalho de formatura apresentado à Escola

Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Samuel Marcio Toffoli

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica

Luna, Mayra

Análise Crítica do Estado da Arte da Cristalização de Vidros de Basalto
/ M. Luna -- São Paulo, 2020.
46 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Basalto 2.Vitrocerâmica 3.Tratamento térmico 4.Cristalização
5.Agente nucleante I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que me dá força diariamente para enfrentar novos desafios com a confiança de que tudo sempre dará certo no final, mesmo quando a vida nos surpreende com novos rumos.

Agradeço à minha mãe, Maria José, que instigou minha curiosidade desde minha infância e me deu toda a base necessária para que eu conseguisse começar e concluir minha tão sonhada graduação na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Agradeço aos grandes amigos que fiz no Grêmio Politécnico, que me acompanham e me apoiam desde o primeiro ano da graduação, nos melhores e nos piores momentos. Especialmente ao Wander e ao Moita, que tiveram papéis essenciais nessa jornada.

Agradeço aos professores e aos funcionários da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo por toda a contribuição na minha formação acadêmica e no meu desenvolvimento pessoal. Especialmente aos professores do PMT e à equipe da Comissão de Graduação de 2016 e 2017, com quem aprendi muito.

Agradeço ao Prof. Dr. Samuel Marcio Toffoli por toda a paciência e esforço dedicado para me ensinar durante a graduação e pela parceria na orientação deste meu trabalho de conclusão de curso.

“Se esperarmos até que estejamos prontos,
ficaremos esperando pelo resto de nossas
vidas.”

(Lemony Snicket)

RESUMO

As vitrocerâmicas de basalto são materiais de grande importância tecnológica devido à alta estabilidade química, à alta durabilidade e às propriedades antiabrasivas e anticorrosivas que possui. Apesar de muito utilizadas como revestimento na indústria, ainda são poucos os fornecedores de produtos de basalto no mercado, o que mostra que há espaço para novos entrantes, principalmente no Brasil. Assim, este trabalho realiza uma comparação entre os principais estudos realizados nos últimos 15 anos sobre a produção de vitrocerâmicas de basalto, evidenciando a evolução das formas de obtenção deste material e levantando oportunidades que podem ser exploradas por pesquisas futuras, a fim de se obter produtos com propriedades inéditas e competitivas, em termos de mercado. Dentre essas oportunidades, destacam-se a utilização de Cr₂O₃ como agente nucleante, a utilização de maiores temperaturas de fusão para o basalto e a otimização do tratamento térmico aplicado ao vidro base.

Palavras-chave: basalto, vitrocerâmica, tratamento térmico, cristalização, agente nucleante.

ABSTRACT

Basalt glass-ceramics are materials of great technological importance due to the high chemical stability, high durability and the anti-abrasive and anti-corrosion properties it has. Although widely used as a coating in the industry, there are still few suppliers of basalt products on the market, which shows that there is room for new entrants, mainly in Brazil. Thus, this work makes a comparison between the main studies carried out in the last 15 years on the production of basalt glass-ceramics, showing the evolution of the ways of obtaining this material and raising opportunities that can be explored by future research, in order to obtain products with unprecedented and competitive properties, in terms of the market. Among these opportunities, the analysis highlights the use of Cr₂O₃ as a nucleating agent, the use of higher melting temperatures for basalt and the optimization of the heat treatment applied to the base glass.

Keywords: basalt, glass-ceramic, heat treatment, crystallization, nucleating agent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal; (B) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (ZACHARIASEN, 1932, adaptado por ALVES et al., 2001).....	14
Figura 2 - Representação esquemática do perfil de temperaturas para a preparação de vidro e da vitrocerâmica correspondente (adaptado de KARMAKAR, 2016).....	18
Figura 3 – À esquerda: perfil de temperatura para preparação de vitrocerâmica por tratamento térmico em duas etapas. À direita: pequena sobreposição das taxas de nucleação (I) e de cristalização (U), ambas dependentes da temperatura (adaptado de KARMAKAR, 2016).....	18
Figura 4 – À esquerda: perfil de temperatura para preparação de vitrocerâmica por tratamento térmico em uma única etapa. À direita: larga sobreposição das taxas de nucleação (I) e de cristalização (U), ambas dependentes da temperatura (adaptado de KARMAKAR, 2016).....	19
Figura 5 - Curvas de DTA de partículas finas (em azul) e grossas (em rosa) de um mesmo vidro na taxa de aquecimento de 10 °C/min. É possível observar dois picos de cristalização para as partículas finas e um pico único de cristalização para as grossas (MOHAGHEGH et al., 2015).....	20
Figura 6 – Destaque do campo de composições que definem o basalto. O diagrama também mostra composições adjacentes, em cinza, e as linhas X-Y e X-Z que separam as regiões dos basaltos alcalinos e dos toleíticos (subalcalinos). As linhas tracejadas definem composições de sobreposição dos dois tipos de basalto (LE MAITRE et al., 2002, adaptado por GILL, 2014).....	28

Figura 7 - Peças de vidro de rocha basáltica obtidas por processo de fusão (adaptado de SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, 2013).....	29
Figura 8 - (a) Produtos do basalto fundido ABRESIST da Kalenborn. (b) e (c) Cilindros e ladrilhos de basalto fundido da BMW Steel. (d) Revestimento hexagonal da EUTIT. Imagens retiradas dos sites das empresas.....	30
Figura 9 – (a) Cadinho após fusão da rocha de basalto sem aditivos. (b) Cadinho após fusão da rocha de basalto com 1,0% em massa de Cr ₂ O ₃ (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, 2013).....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela informativa das composições químicas, em porcentagem mássica de óxidos, das rochas de basalto utilizadas por <i>Sánchez-González (2013)</i> e <i>Lima et al. (2020)</i> , determinada em ambos estudos através de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).....	37
---	----

LISTA DE SIGLAS

CFMAS	Sistema MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ –B ₂ O ₃
CMAS	Sistema CaO–MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
LAS	Sistema Li ₂ O–Al ₂ O ₃ –SiO ₂
SOFCs	Células de combustível de óxido sólido
TAS	Total-Álcali vs. Sílica
ZAS	Zircônia-alumina-sílica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO DE LITERATURA	13
2.1. VIDROS	13
2.2. VITROCERÂMICAS	15
2.3. OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICAS	17
2.3.1. AGENTES NUCLEANTES	20
2.3.2. MATERIAS PRIMAS SUSTENTÁVEIS	25
2.4. VIDRO E VITROCERÂMICA DE BASALTO	27
2.5. ESTADO DA ARTE DE VITROCERÂMICAS DE BASALTO	31
2.5.1. VITROCERÂMICAS DE BASALTO NO MUNDO	31
2.5.2. VITROCERÂMICAS DE BASALTO NO BRASIL	35
3. DISCUSSÃO.....	38
3.1. AGENTES NUCLEANTES	38
3.2. CONDIÇÕES DE FUSÃO	39
3.3. TIPOS DE AMOSTRA DO VIDRO BASE	40
3.4. CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO	41
4. CONCLUSÕES.....	43
5. REFERÊNCIAS.....	44

1. INTRODUÇÃO

Os vidros são sólidos amorfos obtidos através do resfriamento brusco de massas fundidas compostas por óxidos, em geral à base de sílica. Apresentam região de transição vítreia e podem ser cristalizados através de ciclos de tratamento térmico que permitam a nucleação e o crescimento de cristais no sistema. Essa transformação dá origem às vitrocerâmicas, compostas por fases cristalinas e pela fase vítreia residual do vidro base.

As vitrocerâmicas são, portanto, materiais policristalinos produzidos a partir da cristalização controlada de vidros, que apresentam propriedades superiores às de seu vidro de origem. As características desses materiais os tornam interessantes para utilização em tecnologia avançada, eletrônica, medicina e outras aplicações que exigem alta resistência ao desgaste e à corrosão. Uma desvantagem das vitrocerâmicas é o alto custo relacionado à sua matéria prima, que normalmente consiste em misturas sintéticas de óxidos, que exibem altas temperaturas de fusão e demandam prolongados tratamentos térmicos. Por isso, existe um crescente interesse na fabricação de vitrocerâmicas a partir da cristalização de vidros obtidos de matérias primas mais sustentáveis econômica e ambientalmente, como resíduos industriais e rochas ígneas, que reduzem o custo do produto final e ainda garantem a obtenção de um material de propriedades avançadas.

O basalto é uma rocha básica, de coloração cinza-escuro a preto, rica em ferro e classificada como ígnea, ou seja, proveniente da rápida solidificação do magma na superfície da Terra, o que lhe confere uma refinada estrutura de grãos. Essa rocha existe em grande abundância ao redor do mundo e pode ser refundida, dando origem a uma massa fundida de viscosidade relativamente baixa, devido ao seu teor de sílica (entre 40 e 55% em porcentagem mássica). Essa massa fundida, por sua vez, pode ser vitrificada, dando origem a um vidro preto e brilhante, usinável, de alta estabilidade química e alta resistência à abrasão e à corrosão: o vidro de basalto. Além das propriedades destacadas,

o vidro de basalto vem atraindo estudiosos devido à sua alta capacidade de cristalização, que o torna uma alternativa de baixo custo para obtenção de vitrocerâmicas de boas propriedades antiabrasivas.

O objetivo deste trabalho é, portanto, realizar uma análise crítica dos principais estudos realizados nos últimos 15 anos sobre a produção de vitrocerâmicas de basalto. Com isso, espera-se mostrar a evolução das composições utilizadas e dos tratamentos térmicos de cristalização aplicados na obtenção desses materiais, além de fornecer uma base teórica com oportunidades para estudos futuros.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Nesta seção serão apresentados os conceitos fundamentais da obtenção de vitrocerâmicas em geral e o estado da arte da cristalização de vidros de basalto, a partir da análise crítica dos principais estudos realizados nos últimos 15 anos sobre a produção desse tipo de vitrocerâmica.

2.1. VIDROS

Por definição, os vidros são sólidos amorfos com ausência completa de periodicidade e ordenamento de longo alcance em sua estrutura atômica. São formados por resfriamento abrupto de materiais fundidos e exibem região de transição vítreia (SHELBY, 1997).

Os primeiros registros de produção de vidro remetem ao início da História da Civilização. Na enciclopédia *História Natural*, publicada entre os anos 77 e 79 d.C., o naturalista romano Plínio atribuiu a obtenção dos vidros aos fenícios, que, ao utilizarem fogões improvisados de bloco de salitre na região do Mediterrâneo, há 7.000 a.C., observaram uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Após sua descoberta, a arte vidraceira foi se espalhando pelos continentes e evoluindo através dos séculos, mas pouco se conhecia sobre estrutura dos vidros. Este cenário começou a mudar em 1932, quando William Zachariasen propôs em seu estudo, *O Arranjo Atômico em Vidros*, que a estrutura atômica do vidro é caracterizada por uma rede tridimensional estendida, a qual apresenta ausência de simetria e periodicidade, sendo este o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro. Uma representação bidimensional do arranjo proposto por Zachariasen pode ser observada na Figura 1 abaixo.

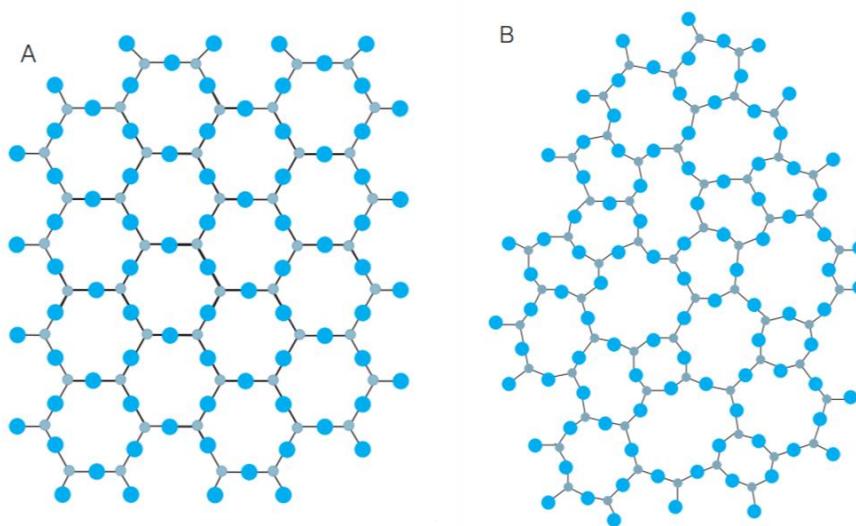


Figura 1 - Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal; (B) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (ZACHARIASEN, 1932, adaptado por ALVES et al., 2001).

Zachariasen propôs que a rede vítreia é constituída por tetraedros de oxigênio que circundam átomos de silício, no caso dos vidros comuns à base de sílica. Na imagem, é possível observar os átomos de sílica representados pelas esferas menores (em cinza) e os átomos de oxigênio, pelas esferas maiores (em azul). Esses tetraedros de oxigênio compartilham vértices uns com os outros de tal maneira que um átomo de oxigênio é ligado a dois átomos de silício. Observa-se na imagem que aparecem apenas três dos quatro átomos necessários para um tetraedro, mas isso se deve à questão de visualização da rede tridimensional através da analogia bidimensional (ZACHARIASEN, 1932).

A desordem observada na estrutura da Figura 1 se deve ao resfriamento abrupto do material fundido, que faz com que os átomos percam mobilidade antes de se ordenarem (aumento gradativo da viscosidade) e conservem suas posições aleatórias no arranjo enquanto a temperatura passa pela faixa de transição vítreo (T_G). Por isso, é necessário conhecer a cinética de nucleação do material base para se definir as características de seu processo de vitrificação, ou seja, definir a mínima taxa de resfriamento de modo a obter-se um material completamente vítreo (ou, pelo menos, com uma cristalinidade indetectável pelas técnicas convencionais de caracterização).

Os processos de fabricação dos vidros e sua tecnologia continuam sendo aperfeiçoados até hoje, sendo que, nos últimos 50 anos, aprendeu-se mais sobre os vidros do que durante toda sua história precedente (AKERMAN, 2000). Esse avanço da tecnologia levou ao surgimento de novos materiais derivados do vidro com propriedades interessantes para o mercado, como é o caso das vitrocerâmicas, que serão estudadas neste trabalho.

2.2. VITROCERÂMICAS

O termo vitrocerâmica foi utilizado pela primeira vez por Stanley Donald Stookey, pesquisador que descobriu (e patenteou) a cristalização controlada em vidros, quando investigava o comportamento de vidros sensíveis à radiação para a empresa Corning Glass, no final dos anos 50. Como ele mesmo definiu em seu trabalho publicado em 1958, “vitrocerâmicas são feitas primeiro fundindo e depois causando cristalização controlada das partículas de vidro. O resultado são materiais cristalinos duros, fortes e cujas propriedades são funções da composição cristalina e do processo” (STOOKEY, 1958).

Desde então, as vitrocerâmicas vêm sendo amplamente estudadas devido à superioridade de suas propriedades em relação às de seu vidro base. Essas características competitivas são consequência dos tratamentos térmicos e de nucleação controlados, que permitem uma cristalização volumétrica parcial da estrutura, deixando uma fase vítreo

residual, que preenche os espaços entre os grãos do material, dando origem a uma estrutura de maior resistência mecânica.

J. Deubener et al. (2018), analisaram diversas composições e microestruturas exóticas obtidas desses materiais nos últimos 60 anos e chegaram na seguinte definição revisada: “vitrocerâmicas são materiais inorgânicos e não-metálicos preparados por cristalização controlada de vidros através de diferentes métodos de processamento. Eles contêm pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e um vidro residual. A fração de volume cristalizado pode variar de ppm a quase 100%”.

A facilidade de fabricação desses materiais aliada às boas propriedades térmicas e mecânicas obtidas geram muitas oportunidades de inovação e de aplicação para as vitrocerâmicas, que são encontradas atualmente em produtos como:

- *Cooktops*;
- Aparelhos domésticos, como torradeiras e ferros de passar roupa;
- Churrasqueiras modernas;
- Telas de smartphone;
- Aplicações de infravermelho;
- Material de isolamento em fornos de alta temperatura;
- Engenharia Biomédica;
- Óptica avançada, em filtros de cores resistentes a choques térmicos (KARMAKAR, 2018).

Apesar da facilidade de obtenção, as vitrocerâmicas tradicionais são geralmente fabricadas a partir de matérias primas como misturas de pós de óxidos de grau técnico, que demandam a utilização de fornos especiais que atinjam as altas temperaturas necessárias para sua fusão e podem exigir longos períodos de tratamento térmico para a

nucleação e cristalização, o que faz com que as vitrocerâmicas se tornem produtos relativamente caros.

Por isso, a utilização de matérias primas mais sustentáveis tanto no âmbito econômico quanto ambiental, como resíduos de mineração ou resíduos de processos metalúrgicos, aparece como uma oportunidade atrativa de redução de custos, permitindo a obtenção de vitrocerâmicas de propriedades interessantes ao mercado e de baixo custo.

2.3. OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICAS

Como introduzido no primeiro capítulo deste trabalho, as vitrocerâmicas são produtos obtidos da devitrificação controlada de um vidro, na qual se cristaliza uma ou mais fases cristalinas a partir da fase vítreia original. Assim, as vitrocerâmicas possuem tanto a natureza amorfa da fase vítreia residual, quanto a natureza cerâmica das fases cristalinas, o que confere propriedades únicas ao produto final, tais como estabilidade química melhorada e resistência mecânica maior do que seus vidros correspondentes (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, 2013).

Para partir de uma matéria prima e chegar à uma vitrocerâmica, é necessário que esse material seja fundido, vitrificado e depois submetido a tratamentos térmicos de nucleação e de cristalização para que ocorra crescimento cristalino das fases na microestrutura. Esses processos são esquematizados na Figura 2, na qual pode ser vista ainda uma etapa de recozimento (*annealing*), que tem como objetivo aliviar as tensões internas residuais introduzidas durante a fabricação do vidro base.

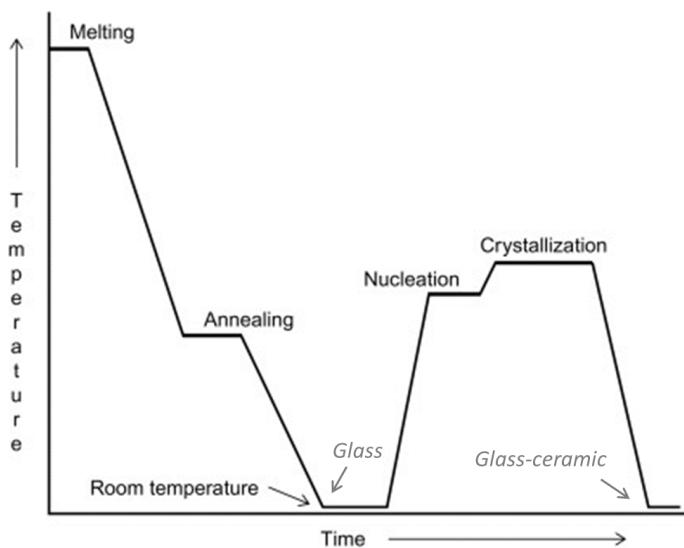


Figura 2 - Representação esquemática do perfil de temperaturas para a preparação de vidro e da vitrocerâmica correspondente (adaptado de KARMAKAR, 2016).

Vale ressaltar que o procedimento de tratamento térmico para obtenção de vítreocerâmicas pode ser realizado em uma ou mais etapas. No exemplo acima, é observado um tratamento térmico de duas etapas, característico de quando as temperaturas T_n e T_c , nas quais ocorrem as máximas taxas de nucleação e de crescimento de cristais, respectivamente, são distantes entre si, culminando numa pequena região de sobreposição entre os dois processos, como ilustra a Figura 3 abaixo.

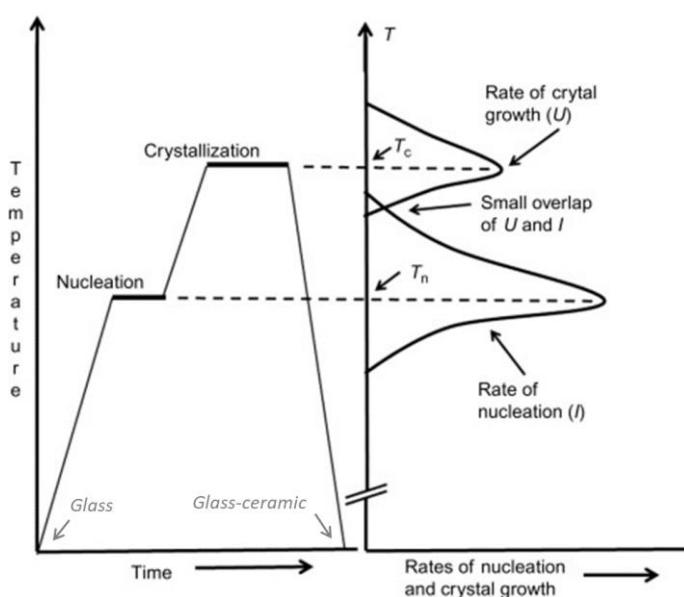


Figura 3 – À esquerda: perfil de temperatura para preparação de vitrocerâmica por tratamento térmico em duas etapas. À direita: pequena sobreposição das taxas de nucleação (I) e de cristalização (U), ambas dependentes da temperatura (adaptado de KARMAKAR, 2016).

Em contrapartida, os procedimentos de etapa única são apropriados quando há uma grande sobreposição das curvas de nucleação e de crescimento de cristais, ou seja, quando as temperaturas de máxima nucleação e máxima cristalização são muito próximas. Nesse caso, é possível identificar claramente uma temperatura de intersecção dos dois processos, T_{nc} , na qual ocorrem simultaneamente taxas de nucleação e de crescimento de cristais expressivas, como mostrado na Figura 4.

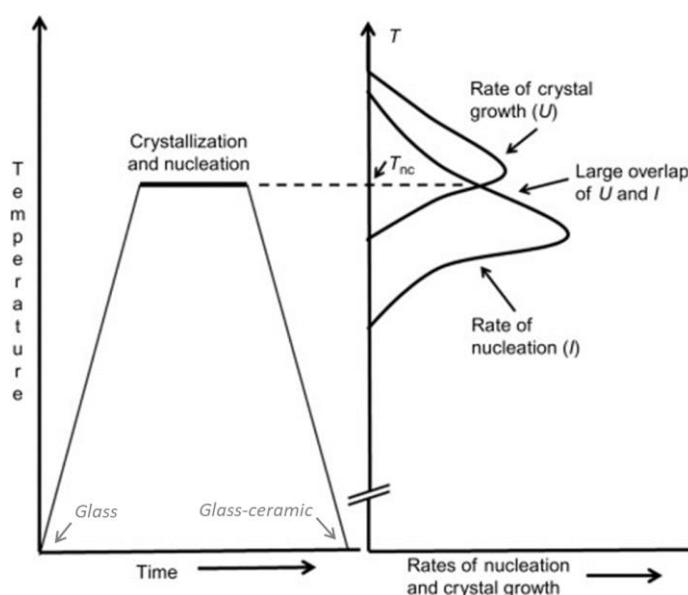


Figura 4 – À esquerda: perfil de temperatura para preparação de vitrocerâmica por tratamento térmico em uma única etapa. À direita: larga sobreposição das taxas de nucleação (I) e de cristalização (U), ambas dependentes da temperatura (adaptado de KARMAKAR, 2016).

Independentemente do tipo de ciclo térmico aplicado (em uma ou mais etapas), as temperaturas ideais para realização desses tratamentos devem ser determinadas experimentalmente para o vidro base através de curvas obtidas pelas técnicas de DTA (Análise Térmica Diferencial) ou DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial). Na Figura 5, é mostrado um exemplo de curva DTA, obtida por *E. Mohaghegh et al. (2015)* em seu estudo sobre a cinética de cristalização não isotérmica de vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

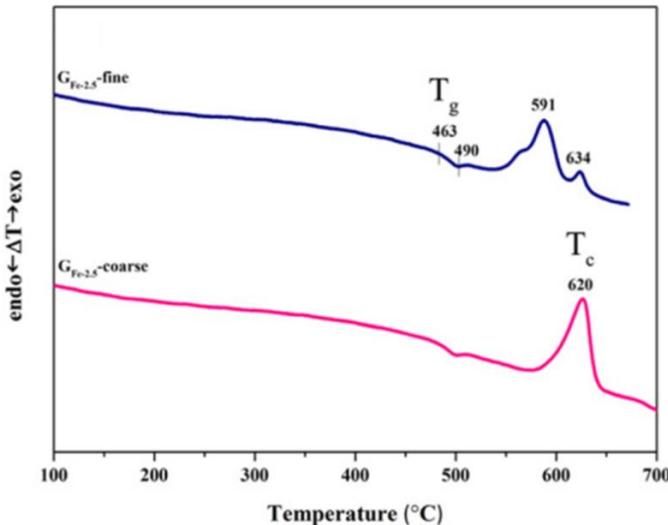


Figura 5 - Curvas de DTA de partículas finas (em azul) e grossas (em rosa) de um mesmo vidro na taxa de aquecimento de 10 °C/min. É possível observar dois picos de cristalização para as partículas finas e um pico único de cristalização para as grossas (MOHAGHEGH et al., 2015).

Porém, não são apenas os tratamentos térmicos que influenciam no surgimento das fases cristalinas durante a produção de vitrocerâmicas. A composição original do vidro e a presença ou ausência de agentes nucleantes também afetam significativamente a proporção de cristais e a microestrutura final do produto cerâmico, como será discutido a seguir.

2.3.1. AGENTES NUCLEANTES

Como discutido acima, as vitrocerâmicas são obtidas através de dois tratamentos térmicos fundamentais: a nucleação, na qual a mobilidade dos átomos no vidro se torna suficiente para a formação de embriões e subsequente estabilização de núcleos, e a cristalização, na qual os núcleos crescem e se transformam nos cristais de tamanhos desejados e homogeneamente dispersos no volume do vidro. Esta última transformação ocorre quando a energia do sistema alcança a energia de ativação de cristalização (E), ou seja, quando ela ultrapassa a barreira energética de transição do vidro para cristal.

A energia de ativação, E , depende da temperatura do pico de cristalização, T_c , da taxa de aquecimento, β , e pode ser definida através do método de Kissinger, mostrado na

Equação 1 abaixo, onde R é a constante universal dos gases e C é uma constante (KISSINGER, 1957):

$$\ln \left(\frac{T_c^2}{\beta} \right) = \frac{E}{RT_c} + C$$

Equação 1 – Energia de ativação de cristalização.

Outro parâmetro importante a se considerar é o índice de cristalização (n), que indica a maneira através da qual se dá o crescimento dos cristais. Para valores de n próximos de 1, ocorre cristalização superficial, e, para valores a partir de 3, a cristalização é volumétrica. O valor do índice de cristalização pode ser determinado a partir da equação de Ozawa abaixo (OZAWA, 1970).

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

Equação 2 – Índice de cristalização pelo método de Ozawa.

Na Equação 2, x é a fração volumétrica cristalizada a uma temperatura fixa T para uma taxa de aquecimento β . Em outras palavras, x é a razão entre a área parcial em uma determinada temperatura T e a área total sob a exotérmica de cristalização da curva DTA ou DSC do material (LI; WANG; FANG, 2017).

Quanto menor for a barreira energética de ativação e quanto maior for o índice de cristalização de um vidro, mais facilmente ocorrerá sua devitrificação. Portanto, é de grande interesse dos fabricantes de vitrocerâmica adicionar à composição elementos que favoreçam o processo de cristalização através da influência sobre esses dois parâmetros.

Os agentes nucleantes são os elementos responsáveis por facilitar e melhorar a eficiência do crescimento de cristais, seja através da redução da energia de ativação (Equação 1), seja pelo aumento do índice de cristalização (Equação 2) do material. Os nucleantes mais comumente empregados são óxidos, como Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Ti_2O_3 , que

muitas vezes já estão presentes na composição original da matéria prima, que pode então ser denominada auto-nucleante. Outros agentes encontrados em estudos recentes foram fluoretos, como o LiF e o CaF₂.

Geralmente, os agentes de nucleação são adicionados em proporções mássicas entre 1 e 10%, sendo que tanto o tipo quanto a quantidade incorporada ao vidro base interferem na composição e na quantidade de fases cristalinas formadas na vitrocerâmica final, como será mostrado na revisão de literatura a seguir.

Orlova; Shen (1989), Shi et al. (2018) e Han et al. (2019) estudaram a influência do Cr₂O₃ na cristalização de diferentes vidros do sistema CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS). Com composições variando entre 0 e 1,5% de Cr₂O₃ em massa, todos encontraram que esse agente nucleante causa uma significante alteração na microestrutura da vitrocerâmica, gerando grãos de diopsídio muito mais refinados quando comparados com as amostras sem adição do óxido de cromo. Perceberam também que, nas composições com Cr₂O₃, ocorre diminuição da energia de ativação e da temperatura de cristalização, ao mesmo tempo que a taxa de crescimento de cristais é incrementada.

Vale ressaltar que a introdução de Cr₂O₃ em vidros cria condições para formação de espinélio de cromo (MgCr₂O₄), que agem como núcleo de cristalização para piroxênios, como o diopsídio. O óxido de cromo atua como agente nucleante e também refina os grãos da estrutura, mas não altera quais fases são formadas na vitrocerâmica do sistema CMAS. O diopsídio é encontrado mesmo nas composições devitrificadas desse material sem adição de agentes nucleantes.

He et al. (2019) estudaram a co-dopagem de Cr₂O₃ e Fe₂O₃ num vidro do sistema MgO–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃ (CFMASB) em diversas composições, variando os teores de cada um desses agentes entre 0 e 0.9% em massa. Observaram precipitação de espinélios de cromo e de ferro (MgCr₂O₄, FeAl₂O₄ e FeCr₂O₄), que atuam como sítio de cristalização

para as fases cordierita, safira, espinélio e mulita. Essas fases não correspondem às observadas no vidro não dopado, o que mostra que o efeito conjunto desses agentes nucleantes não só facilitam a cristalização, mas também alteram a composição das fases cristalinas obtidas em vitrocerâmicas do sistema CFMASB.

Rezvani et al. (2005) exploraram os efeitos da adição de três nucleantes, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 , simultânea e separadamente, em composições de vidros do sistema SiO_2 – Al_2O_3 – CaO – MgO , variando os teores dos agentes nucleantes entre 0 e 5% em massa. Foram observados espinélios de cromo como nos outros estudos citados acima, mas os autores ressaltam que a adição de Fe_2O_3 e TiO_2 ao vidro contendo Cr_2O_3 causou redução de sua viscosidade e melhoria na capacidade de sinterização. Assim, a composição mais efetiva na indução de cristalização volumétrica do vidro foi a que continha os três nucleantes simultaneamente na proporção mássica 3-3-5 ($\text{Cr}_3\text{Fe}_5\text{Ti}_5$). A principal fase obtida foi o diopsídio ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$).

Khater (2011) analisou os efeitos gerados pela adição de Cr_2O_3 (a 0,5%), TiO_2 , CaF_2 e LiF (a 2% cada), isoladamente, em vidros produzidos a partir de uma mistura de escória de alto forno com rochas sedimentares. Em todos os sistemas, foram obtidas as mesmas fases à baixa temperatura (diopsídio e magnetita) e à alta temperatura (diopsídio, anortita e faialita) nas vitrocerâmicas cristalizadas. Comparando as amostras, Khater concluiu que a presença de Cr_2O_3 e TiO_2 é mais eficaz na indução de cristalização volumétrica e na formação de uma vitrocerâmica de estrutura refinada, enquanto a presença de LiF ou CaF_2 é menos eficaz nesses pontos e ajuda na formação de solução sólida de diopsídio e magnetita a temperaturas baixas, dando origem à microestruturas de grãos grossos.

É interessante notar que a maioria dos pesquisadores que utilizaram Cr_2O_3 reconheceu que a presença de óxidos de metais de transição como TiO_2 , Fe_2O_3 etc. é necessária para tornar o óxido de cromo um agente de nucleação mais eficaz para a cristalização

volumétrica dos vidros. Isso ocorre porque quando o Cr₂O₃ é utilizado isoladamente, os núcleos do espinélio (MgCr₂O₄), denominados núcleos primários, são formados em uma faixa estreita de alta temperatura centrada em torno de 1350 °C, se considerarmos um vidro do sistema SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO, por exemplo. Quando há presença de óxidos de metais de transição, são criados também núcleos secundários ao longo da faixa de temperatura de 850 a 1150 °C, que permitem uma cristalização bem-sucedida de uma fase de piroxênio de composição próxima ao diopsídio (RAWLINGS; WU; BOCCACCINI, 2006).

Esse efeito nucleante do óxido de cromo em vidros não se restringe apenas aos sistemas citados acima, sendo um tema amplamente estudado pela literatura. Por isso, durante a pesquisa para este trabalho, foi encontrada uma série de artigos que mostram a eficácia desse agente nucleante em diferentes composições, mas que, por não serem o foco deste estudo, serão apenas listadas abaixo a fim de ressaltar a importância do Cr₂O₃ dentro da área de conhecimento das vitrocerâmicas:

- *Li et al. (2016)* mostraram que a adição de 3% em massa de óxido de cromo num vidro do sistema Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ (LAS) promove redução da energia de cristalização e produz uma vitrocerâmica de boa performance.
- *Sycheva et al. (2018)* concluíram que a introdução de óxido de cromo ao vidro obtido a partir de escória de alto forno com adições de SiO₂ permite obter sua cristalização volumétrica e que a quantidade ótima de Cr₂O₃ é de 2% em massa.
- *Zhang et al. (2018)* estudaram o efeito da adição de 1 a 5% em massa de Cr₂O₃ numa composição sintética de CaO–SiO₂–MgO–Cr₂O₃, criada para simular materiais de silicato à base de resíduos contendo cromo. Perceberam que a solubilidade máxima do óxido de cromo está entre 1 e 3%, em massa, e que

quantidades maiores levam a formação de espinélio de cromo (MgCr_2O_4), que promove a cristalização da fase diopsídio na vitrocerâmica.

- *Zhang et al. (2019)* seguiram a linha do último estudo citado acima, mas utilizando um vidro do sistema $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-$ (Na_2O). Dessa vez, perceberam que adição de Cr_2O_3 causou aumento das temperaturas de cristalização, ligeira redução da energia de ativação de cristalização e redução dos parâmetros de rede das fases minerais. Concluíram, portanto, que a adição de Cr_2O_3 possui efeito significativo no refinamento do grão e na compactação estrutural de vitrocerâmicas com alto teor de MgO .

2.3.2. MATERIAS PRIMAS SUSTENTÁVEIS

As matérias primas tradicionais constituintes da maior parte das vitrocerâmicas são composições sintéticas de óxidos, que são misturados, moídos, fundidos e resfriados para obtenção do vidro base que posteriormente é cristalizado. Esse tipo de vitrocerâmica apresenta ótimas propriedades químicas e mecânicas, mas torna o produto mais caro devido ao alto custo relacionado à manipulação desses óxidos, que exibem alta temperatura de fusão e exigem tratamentos térmicos de nucleação e cristalização prolongados.

Por outro lado, podem ser encontrados na literatura recente, muitos exemplos de vitrocerâmicas produzidas a partir de rochas sedimentares, rochas ígneas ou mesmo de resíduos metalúrgicos e de mineração. Essas vitrocerâmicas de matérias primas diversificadas também apresentam propriedades como estabilidade química, dureza e resistência a abrasão superiores ao comum, como será mostrado nos exemplos abaixo.

Baowei et al. (2013) utilizaram rejeitos minerais e cinzas volantes de usinas de energia da região de Bayan Obo, na China, misturados com quartzo, cálcio, óxido de magnésio e carbonato de sódio para obter duas composições de vidro e vitrocerâmica no sistema

quaternário CaO–Al₂O₃–MgO–SiO₂, incluindo Fe₂O₃ e CaF₂ como agentes nucleantes. As amostras foram fundidas a 1470 °C por 4 horas em cadinhos de coríndon, e recozidas em cadinhos de ferro a 600 °C por 3 horas. Através de DSC, definiram um ciclo térmico de duas etapas, no qual as amostras foram tratadas na nucleação por 2 horas, a 720 °C, e depois por mais 2 horas, a 880 °C, na etapa de cristalização. Obtiveram vitrocerâmicas cuja fase cristalina principal é diopsídio e as fases secundárias são fluorita, quartzo e silício. O produto obtido mostrou alta resistência química e boas propriedades mecânicas, com dureza Vickers de 7 GPa. Além disso, o estudo forneceu uma alternativa eficaz para reutilização abrangente de rejeitos e cinzas volantes.

Karamanov et al. (2017) partiram de resíduos tóxicos de uma usina de fundição de ferroníquel da região de Kavadarci, na Macedônia, misturados com cacos de vidro ricos em MgO e Cr₂O₃ (1,5%). As composições criadas foram fundidas a 1400 °C por 2 horas e submetidas a tratamento térmico de nucleação por 45-60 minutos, a cerca de 650 °C, e de cristalização por 30-60 minutos, a cerca de 730-750 °C. A vitrocerâmica obtida apresentou ótimas propriedades mecânicas, com dureza Vickers de 9 GPa, e boa inércia e estabilidade química, o que mostra que a vitrificação dos resíduos metalúrgicos é uma maneira eficaz de capturar metais pesados e reduzir seus impactos negativos no meio ambiente.

Ballesteros et al. (2019) obtiveram uma vitrocerâmica do sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ a partir da mistura de um lodo tóxico de cromato de sódio industrial (da cidade de Tultitlan, México) com aditivos à base de sílica. A mistura em pó foi homogeneizada através de um dispositivo de rotação e então levada a um forno de cúpula a 1450 °C, por 2 horas. As amostras obtidas em formato prismático (40x8x6 mm) apresentaram estabilidade química, resistência à flexão de 258 Mpa (valor alto quando comparado com os valores das vitrocerâmicas tradicionais) e dureza Vickers de 7,4 GPa. É interessante

notar que os valores das propriedades medidas são todos semelhantes aos de vitrocerâmicas de basalto.

Yongsheng et al. (2020) produziram vitrocerâmica do sistema CMAS a partir de uma mistura com escória de alto-forno, contendo terras raras, da região de Bayan Obo, na China. Utilizaram Cr₂O₃ como agente nucleante e realizaram a fusão da composição preparada a 1450 °C, por 3 horas, em cadinho de coríndon. Depois, foi recozida a 600 °C, por 2 horas, e submetida a tratamento térmico de 700°C/2 h para nucleação e, depois, de 720, 820 e 950 °C/2 h para cristalização. Foi observado um efeito sinérgico entre as terras raras e o manganês da escória de alto forno na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica obtida, que apresentou melhores resultados através da cristalização a 950 °C. O produto apresentou resistência a ácidos de 95,5% e uma dureza Vickers de quase 8 GPa.

2.4. VIDRO E VITROCERÂMICA DE BASALTO

Rochas ígneas, ou magmáticas, são aquelas originadas a partir da solidificação do magma, a massa de rocha fundida existente na crosta e no manto superior da Terra. Quando o magma transborda para a superfície e entra em contato com o ar atmosférico, ocorre um rápido resfriamento do líquido magmático, que leva a formação de sólidos de estrutura refinada, denominados rochas extrusivas. A rocha ígnea extrusiva mais abundante na Terra é o basalto.

Os basaltos possuem coloração entre cinza escura e preta e são compostos majoritariamente por augita, plagioclásio e piroxênio. Classificados como rochas básicas, possuem teor de SiO₂ entre 40% e 55%, em porcentagem mássica, e até 5% de álcalis total (Na₂O + K₂O). O campo de composições que definem os basaltos é ilustrado pela Figura 6, que consiste num recorte do diagrama TAS (Total-Álcali vs. Sílica), proposto originalmente por *Le Maitre et al. (2002)*.

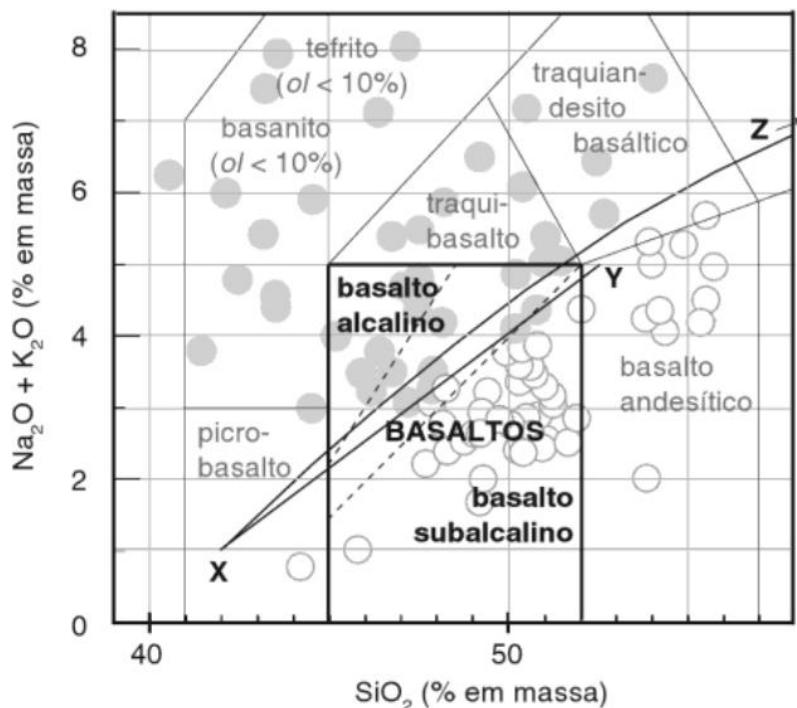


Figura 6 – Destaque do campo de composições que definem o basalto. O diagrama também mostra composições adjacentes, em cinza, e as linhas X-Y e X-Z que separam as regiões dos basaltos alcalinos e dos toleíticos (subalcalinos). As linhas tracejadas definem composições de sobreposição dos dois tipos de basalto (LE MAITRE et al., 2002, adaptado por GILL, 2014).

Como observado acima, os basaltos são divididos em dois grandes grupos principais: basaltos alcalinos e basaltos toleíticos (subalcalinos), de acordo com sua composição química. Os basaltos alcalinos possuem maiores teores de álcalis total, como o próprio nome diz, e sua fase cristalina principal é a olivina, sendo comumente encontrados em ilhas no norte da Europa. Os basaltos toleíticos, por sua vez, são caracterizados por uma maior proporção mássica de sílica e apresentam como fase cristalina principal o plagioclásio. São encontrados em abundância no noroeste dos Estados Unidos, no sul da Índia e na Bacia do Paraná no Brasil.

Essas rochas apresentam características físico-químicas interessantes que permitem sua utilização na produção de produtos de fundição (petrurgia) e de fibras minerais. Para avaliar o potencial tecnológico do basalto como matéria-prima em relação à essas aplicações, utiliza-se o coeficiente de acidez (K_{Total}), que é a razão entre a quantidade total de todos os óxidos ácidos (silício, alumínio e titânio) e a quantidade total de óxidos

básicos e alcalinos (cálcio, magnésio, ferro, potássio e sódio), como mostra a Equação 3 (FOMICHEV; BABIEVSKAYA; DERGACHEVA; NOSKOVA *et al.*, 2012).

$$K_{Total} = \frac{SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO + FeO + Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O}$$

Equação 3 – Coeficiente de acidez.

Segundo *Fomichev et al.* (2012), para que uma composição de basalto seja adequada para petrurgia, seu coeficiente de acidez deve possuir valor na faixa de 1,5 a 1,8 (ou até 2,1 para aumentar a resistência aos ácidos dos produtos) e, para produção de fibra mineral, o valor deve estar entre 1,7 e 2,3.

Seguindo na linha da utilização do basalto para petrurgia, ou seja, para fabricação de produtos a partir de sua fusão, um produto muito interessante de se obter é o vidro de basalto, que apresenta ótimas propriedades físico-químicas. Além disso, vale ressaltar que o procedimento de fusão dessa matéria-prima não apresenta grandes dificuldades tecnológicas, pois seu fundido já apresenta certa homogeneidade quando mantido por cerca de 1 hora à temperaturas em torno de 1300 °C (ROUSE; TOFFOLI, 1985). Os vidros obtidos a partir do basalto possuem coloração preta e aspecto brilhante, como pode-se observar na Figura 7.



Figura 7 - Peças de vidro de rocha basáltica obtidas por processo de fusão (adaptado de SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, 2013).

Esse vidro apresenta ainda alta capacidade de cristalização, mostrando-se como uma alternativa promissora de matéria prima de baixo custo para obtenção de vitrocerâmicas,

que são de grande interesse do mercado, pois são usináveis e possuem diversas aplicações devido à alta estabilidade química, à alta durabilidade e às propriedades antiabrasivas e anticorrosivas.

Uma aplicação que aproveita todas essas propriedades é o revestimento de vitrocerâmica de basalto, que pode ser fabricado em diferentes geometrias, como ladrilhos planos, hexagonais e radiais ou mesmo cilindros, graças à facilidade de conformação do vidro. Nas imagens abaixo é possível ver-se exemplos comerciais de produtos desse material, fabricados pelas empresas europeias Kalenborn e EUTIT e pela empresa indiana BMW Steels.

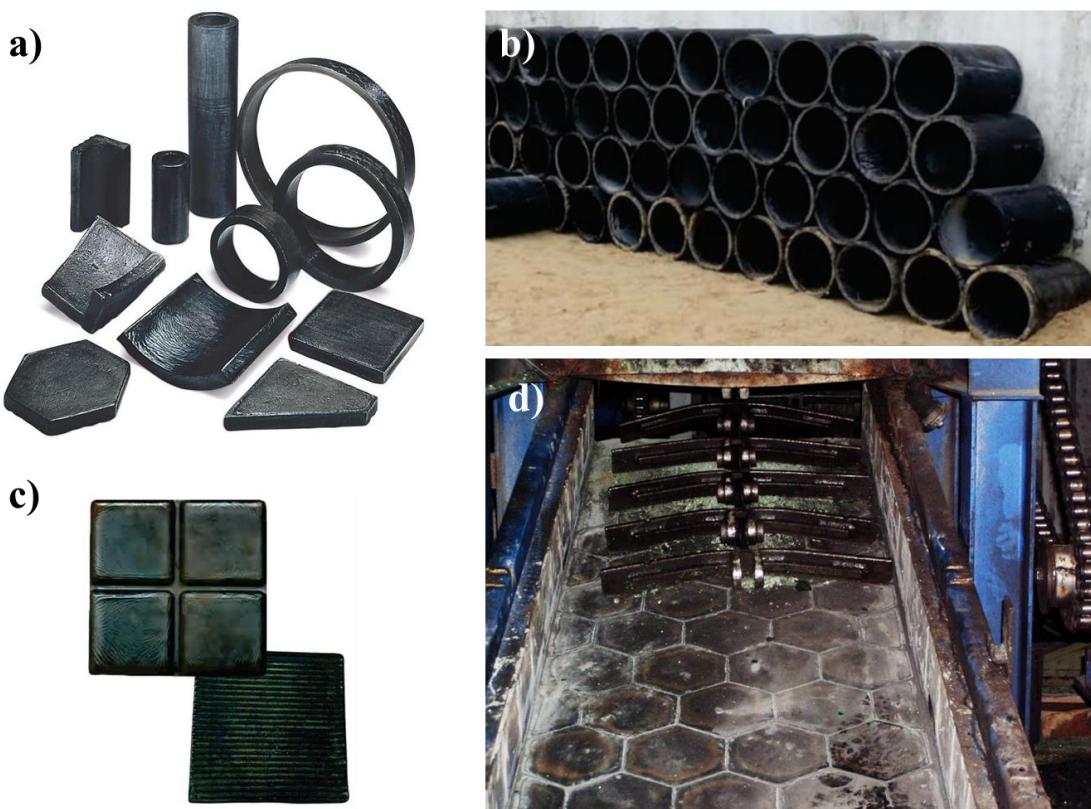


Figura 8 - (a) Produtos do basalto fundido ABRESIST da Kalenborn. (b) e (c) Cilindros e ladrilhos de basalto fundido da BMW Steel. (d) Revestimento hexagonal da EUTIT. Imagens retiradas dos sites das empresas.

Apesar desse tipo de produto encontrar ampla utilização industrial, não existem fabricantes desses produtos de vitrocerâmica de basalto no Brasil, o que mostra uma janela de oportunidade para empreendedorismo nesse ramo, que possui mercado não só

dentre as indústrias que já usam o revestimento de basalto, mas também dentre as que usam revestimentos cerâmicos (como por exemplo alumina), metais endurecidos ou outros materiais mais custosos.

2.5. ESTADO DA ARTE DE VITROCERÂMICAS DE BASALTO

Como mostrado no tópico acima, a vitrocerâmica de basalto pode ser facilmente produzida de maneira econômica, pois o basalto é encontrado em abundância em diversas regiões do mundo e pode ser refundido e recristalizado sem a necessidade de tratamentos especiais de alto custo. Apesar disso, assim como a produção de peças, os estudos relacionados a esse material também são mais comuns na Europa e na Ásia do que no Brasil.

Nos dois subtópicos a seguir serão apresentadas as principais pesquisas relacionadas às vitrocerâmicas de basalto realizadas nos últimos 15 anos.

2.5.1. VITROCERÂMICAS DE BASALTO NO MUNDO

Yilmaz et al. (2006), da Universidade Sakarya (Turquia), estudaram a aplicação de vitrocerâmicas de basalto como recobrimento em aço AISI 1040. Para isso, partiram de rochas basálticas, que foram moídas, transformadas em revestimento amorfo a partir da técnica de spray de plasma e cristalizadas a 800, 900 e 1000 °C, por 1 a 4 horas, sob atmosfera inerte de argônio. As principais fases formadas foram diopsídio e augita, sendo que a máxima dureza Vickers observada (de 12 GPa) foi obtida através do tratamento térmico de 4 horas a 800 °C.

Karamanov et al. (2007) estudaram a sinterização e a cristalização de vidro obtido a partir do basalto coletado da região da Anatólia, na Turquia. Utilizando cadrinhos de coríndon, os pesquisadores fundiram e produziram fritas do basalto, que foram então moídas e estudadas através de DTA sob atmosferas oxidante (ar) e inerte (nitrogênio).

Não houve adição de agente nucleante, mas a abundância de TiO₂ (~3,3%) na composição natural do basalto agiu como tal, sendo que foi observada uma alta taxa de cristalização na amostra estudada sob atmosfera inerte. Já no caso da amostra tratada ao ar, observou-se redução da cristalização devido à oxidação do Fe²⁺. Vale ressaltar que os autores compararam os processos de cristalização volumétrica e de sinterização seguida de cristalização e constataram que o primeiro é muito suscetível à cristalização rápida e espontânea, o que pode levar à devitrificação indesejada. Por isso, concluíram que o método adequado para produção de vitrocerâmica de basalto é através do processo de “sínter-cristalização”.

Păcurariu; Lazău (2012), compararam a cristalização de duas vitrocerâmicas obtidas de uma rocha basáltica proveniente da Romênia: uma sem agentes nucleantes e uma com adição de 10% de TiO₂ e 2% de ZrO₂. As composições foram fundidas por 2 horas a 1400°C num cadiño de coríndon e derramadas em água para produzir fritas, que foram moídas e tiveram sua cinética de cristalização estudada através de DTA. Para isso, as amostras foram colocadas em cadinhos de platina e submetidas a temperaturas entre 0 e 1000°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio. Como resultados principais, foi observado que a fase cristalizada nas duas composições foi a mesma (solução sólida de piroxênio – Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al)₂O₆), ainda que através de eventos exotérmicos distintos, e que os valores de energia de ativação de cristalização das amostras foram muito próximos entre si. Ou seja, no caso desse estudo não houve grandes alterações estruturais com a adição do TiO₂ e do ZrO₂.

Ercenk; Sen; Yilmaz (2012) analisaram o comportamento de desgaste erosivo de um revestimento fabricado a partir da cristalização do pó de rochas basálticas coletadas da região da Anatólia, na Turquia, assim como *Karamanov et al. (2007)*, mas com adição de 10-50% de SiC em massa. A produção do revestimento amorfo foi realizada a partir da

técnica de spray de plasma (assim como *Yilmaz et al. (2006)*), seguida de tratamento térmico de cristalização da camada por 2 horas, a 800 °C, sob atmosfera inerte de argônio, para obtenção da vitrocerâmica. Os resultados mostram que é possível se obter um revestimento vitrocerâmico à base de basalto e SiC com alta resistência ao desgaste erosivo, que pode ser aplicado como recobrimento em substratos de aços.

Khater et al. (2012), criaram misturas de rochas basálticas provenientes do Harrat Kishb, um campo vulcânico na Arábia Saudita, com resíduos de cerâmica formados durante a fabricação de louças sanitárias a fim de produzir vitrocerâmicas a baixo custo. As misturas foram fundidas por 2-3 horas a 1400-1450 °C, de acordo com cada composição, despejadas em moldes de aço e depois submetidas a tratamento térmico de duas etapas, no qual ficaram por 1 hora, a 720 °C, para nucleação, e 3 horas, a 900-1100 °C, para ocorrência da cristalização. As vitrocerâmicas produzidas apresentaram como fases cristalinas: piroxênios, anortita, olivina e magnetita, numa estrutura refinada e uniforme. Além disso, foram obtidos altos valores de dureza Vickers, entre 9,62 e 10,07 GPa, sendo que a composição que apresentou melhores propriedades foi a composta por 60% de rochas basálticas e 40% de resíduos de cerâmica.

É importante notar que, ao contrário da maioria dos estudos aqui citados, *Khater et al. (2012)* fabricaram peças de vitrocerâmica (moldando o fundido em placas de aço) ao invés de produzirem fritas e moê-las. Essas amostras de peças foram então tratadas termicamente e analisadas, indo contra o que *Karamanov et al. (2007)* adicionou em suas conclusões sobre a inadequação da produção de vitrocerâmicas de basalto por meio da cristalização volumétricas de peças fundidas.

Ercenk; Guven; Yilmaz (2018) estudaram a obtenção de vitrocerâmicas de basalto usináveis, característica de grande interesse comercial. Para isso, criaram misturas de 80, 85 e 90% de basalto (da região da Anatólia, na Turquia) com 5% de K₂O e o restante em

MgF_2 . Esses dois componentes foram adicionados para promover a cristalização de fases baseadas em mica, que conferem usinabilidade à vitrocerâmicas. As misturas foram fundidas em cadinhos de alumina a 1500 °C, por 2 horas, despejadas em moldes de grafite e tratadas termicamente por uma hora a temperaturas entre 660 e 975°C. Os autores conseguiram obter fases de mica (flogopita e fluorflogopita) a temperaturas abaixo do comumente observado, provando que a produção de vitrocerâmicas usináveis a partir do basalto é viável. A máxima dureza Vickers obtida nos produtos foi de, aproximadamente, 8 GPa, sendo que a melhor performance de usinabilidade foi observada para a amostra composta por 80% de basalto tratada a 975°C, que apresentou dureza de 6 GPa.

Safiah; Hamzawy (2019) obtiveram uma vitrocerâmica de basalto de boa dureza, boa resistência à corrosão e à abrasão e ambientalmente amigável, que pode ser utilizada em células de combustível de óxido sólido (SOFCs) como selante entre conectores e células de combustível e como revestimento para alguns metais. Para isso, partiram de rochas basálticas obtidas no Harrat Rahat, um campo vulcânico na Arábia Saudita, que foram trituradas antes de serem fundidas a 1475°C e recozidas a 600 °C. O vidro obtido foi então despejado em molde de aço e tratado termicamente por 2 horas num processo de etapa única a temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. As vitrocerâmicas produzidas apresentaram augita como principal fase cristalina e pequenas quantidades de olivina, hematita e magnetita, sendo que a máxima dureza Vickers (de 8 GPa) foi obtida para a amostra que foi submetida a tratamento térmico a 1000 °C.

Através da comparação desses artigos, é possível notar que existe uma gama enorme de possíveis combinações de técnicas, equipamentos e processos em relação à produção de vitrocerâmicas de basalto. Porém, é comum a todos os estudos o interesse na obtenção de resistência mecânica superior às vitrocerâmicas tradicionais.

Assim, é essencial que um novo pesquisador do tema se baseie em trabalhos anteriores para identificar oportunidades de inovação e de combinação de métodos para aumentar suas chances de obter um resultado inédito com um produto que possua competitividade no mercado. Por isso, um levantamento de oportunidades em torno da produção de vitrocerâmicas de basalto será mostrado no tópico de discussão deste trabalho (tópico 3.).

2.5.2. VITROCERÂMICAS DE BASALTO NO BRASIL

Como mostrado no último subtópico, os estudos recentes sobre vitrocerâmicas de basalto estão concentrados em regiões da Turquia e da Arábia Saudita. Porém, também existem alguns estudos conduzidos com basalto provenientes de solo brasileiro, que inclusive atingem propriedades superiores aos obtidos pelos autores citados acima.

Nishimura (2009) estudou a cristalização de um vidro obtido a partir de basalto da região de Campinas, em São Paulo, visando desenvolver um material de grande resistência abrasiva. Para isso, fundiu o basalto a 1400 °C, por 4 horas, e depois realizou tratamento térmico de cristalização do vidro obtido a 880 °C, por períodos de 30 a 240 minutos. A vitrocerâmica obtida apresentou diopsídio como fase cristalina principal.

Sánchez-González (2013) analisou a cristalização de vidros obtidos dos mesmos rejeitos de mineração de rocha basáltica que *Nishimura (2009)*, porém com adição de Cr₂O₃ como agente nucleante. As composições de basalto foram fundidas em cadinhos de alumina a 1350 °C, por 4 horas, despejadas em moldes de cobre (pré-aquecidos a 730 °C) e submetidas a tratamento térmico de cristalização a 820 °C e a 880 °C, durante períodos de 5 a 60 minutos. As vitrocerâmicas obtidas mostraram diopsídio, magnésio-ferrita e aegirina como principais fases cristalinas, e a amostra tratada a 880 °C, por 60 minutos, foi a que apresentou melhores propriedades químicas e mecânicas. A máxima dureza Vickers atingida nesse estudo foi de 15,78 GPa, o que impressiona, dado que nenhum outro estudo encontrado ultrapassa 12 GPa de dureza.

Ainda sobre o estudo de *Sánchez-González (2013)*, foram realizados testes de resistência à micro abrasão com as vitrocerâmicas obtidas e os resultados demonstraram a viabilidade de fabricação desses materiais a partir de rejeitos de rocha basáltica, com propriedades adequadas para aplicações que necessitem de materiais antiabrasivos.

Klein et al. (2019) estudaram a cinética de cristalização de vidros obtidos a partir do basalto da região da Formação Serra Geral, no Paraná, sem adição de agentes nucleantes. Foi realizado tratamento térmico de duas etapas, sendo que as melhores propriedades mecânicas foram exibidas pela amostra que foi nucleada a 650 °C, por 0,5 h, e cristalizada a 860 °C, por 1 h. A vitrocerâmica obtida apresentou microestrutura homogênea e refinada, com dureza Vickers de 8,2 GPa e alta resistência ao ataque de NaOH.

Lima et al. (2020) também produziram vitrocerâmicas a partir de rochas basálticas da Formação Serra Geral, no Paraná. O basalto foi fundido em cadrinhos de zircônia-alumina-sílica (ZAS) a 1500 °C, por 2 horas, e, assim como *Karamanov et al. (2007)*, os autores produziram fritas do vidro de basalto antes de cristalizá-lo. As fritas foram aglomeradas em *pellets*, que então foram submetidos a tratamentos térmicos de duas etapas, sob atmosferas oxidante (ar sintético) e inerte (nitrogênio), a 650 °C por 30 minutos, para nucleação, e a temperaturas entre 800-1032°C por 0,5-6h, para sinterização e cristalização do vidro. As vitrocerâmicas obtidas foram divididas em dois grupos de acordo com as fases cristalizadas: o primeiro grupo apresentou magnetita, diopsídio, labradorita (anortita de sódio) e quartzo, e o segundo grupo, magnetita, augita, albite e quartzo. As durezas Vickers medidas atingiram 9,85 GPa e o tratamento térmico mais eficiente em relação à duração e às propriedades obtidas foi o realizado à maior temperatura com a menor duração.

Comparando os dois estudos citados que obtiveram a maior dureza Vickers, é possível perceber que *Lima et al. (2020)* atingiram valores altos (9,85 GPa), mas sem a utilização

de agentes nucleantes, o que pode ser um dos motivos que explica a diferença observada entre esse estudo e o de *Sánchez-González (2013)*, que adicionou Cr₂O₃ ao vidro base e obteve dureza muito maior (15,78 GPa). Outro ponto a se ressaltar é que os basaltos utilizados por cada uma dessas pesquisas possuem algumas diferenças em suas composições, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Tabela informativa das composições químicas, em porcentagem mássica de óxidos, das rochas de basalto utilizadas por *Sánchez-González (2013)* e *Lima et al. (2020)*, determinada em ambos estudos através de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).

Estudo	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ /FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	SrO	Cr ₂ O ₃
Sánchez-González	44,8	17,3	15	10,3	4,46	2,79	2,47	0,42	1,21	0,24	0,05	0,04
Lima et al.	51,42	13,19	13,81	10,45	6,29	1,37	2,45	0,14	0,7	0,2	-	-

Como pode se observar, o basalto de *Sánchez-González (2013)* possuía maior teor de óxidos de metais de transição e, como existe um efeito sinérgico para formação de piroxênio (e, portanto, para cristalização) quando há presença conjunta de Cr₂O₃, TiO₂ e Fe₂O₃ (RAWLINGS; WU; BOCCACCINI, 2006), esse pode ser mais um fator que tenha contribuído para o aumento da dureza na vitrocerâmica obtida nesse estudo.

Ainda em relação à composição, os dois estudos apresentam diferentes coeficientes de acidez (K_{Total}), que são calculados através da Equação 3 introduzida no tópico 2.4. O basalto de *Sánchez-González (2013)* apresenta $K_{Total} = 1,75$, enquanto o basalto de *Lima et al. (2020)* apresenta $K_{Total} = 2,01$. Isso indica que ambos podem ser utilizados para produção de fundidos (petrurgia), mas o basalto de *Sánchez-González (2013)* se adequa melhor à faixa definidas por *Fomichev et al. (2012)* para este fim. O basalto de *Lima et al. (2020)* se aproxima mais à faixa definida para produção de fibra mineral.

3. DISCUSSÃO

A partir da comparação e da análise crítica das pesquisas apresentadas, é possível identificar uma série de oportunidades em relação ao estudo e à produção de vitrocerâmicas a partir do basalto.

A ideia inicial deste trabalho consistia em explorar essas oportunidades através de experimentos em laboratório para investigar as hipóteses levantadas a partir da revisão de literatura. Porém, devido à pandemia da Covid-19, não houve tempo hábil para realizar os experimentos, os quais serão feitos futuramente ao longo de projetos de outros estudantes.

Assim, neste tópico serão discutidas as oportunidades identificadas a fim de criar uma base teórica sobre a qual estudos futuros sobre a produção de vitrocerâmica de basalto poderão se apoiar.

3.1. AGENTES NUCLEANTES

Como foi apresentado no tópico 2.3.1., existem muitas pesquisas que comprovam os benefícios de se utilizar agentes nucleantes na obtenção de vitrocerâmicas. Um dos melhores aditivos desse tipo é o óxido de cromo, que apresenta alta eficácia na criação de sítios de nucleação para piroxênios e na redução da energia de ativação de cristalização da maioria das vitrocerâmicas. Quando combinado com óxidos de metais de transição, como o TiO_2 e o Fe_2O_3 , o Cr_2O_3 se mostra ainda mais eficiente.

Apesar desse fato, o único estudo no qual se realizou adição de Cr_2O_3 ao vidro base de basalto foi o de *Sánchez-González (2013)*, cuja composição original possuía quantidades consideráveis de Fe_2O_3 e TiO_2 , o que possibilitou um efeito sinérgico e a obtenção de um vidro com ótimas características tecnológicas e resistência mecânica bem maior que a de vitrocerâmicas de basalto comuns.

Assim, percebe-se que existe uma frente ainda não explorada em relação a adição de óxido de cromo em vitrocerâmicas de basalto. É possível testar diferentes proporções mássicas desse agente na composição do basalto e temperaturas mais elevadas do que *Sánchez-González (2013)* conseguiu atingir, de forma que permita uma maior dissolução do óxido de cromo no fundido, podendo gerar um produto de qualidade ainda maior.

3.2. CONDIÇÕES DE FUSÃO

Como citado no último subtópico, uma fusão a temperaturas maiores auxilia na dissolução dos componentes da mistura. Isso permite que o vidro de basalto atinja uma homogeneidade maior, o que auxilia o processo de cristalização das fases e impacta diretamente nas propriedades finais da vitrocerâmica.

A faixa mais comum de temperatura de fusão observada na revisão de literatura é de 1400–1450 °C, sendo que a máxima temperatura observada é dos artigos *Ercenk; Guven; Yilmaz (2018)* e *Lima et al. (2020)*, que realizaram a fusão do basalto a 1500 °C por 2 horas e obtiveram bons resultados. A utilização de menores temperatura de fusão (1300–1350 °C) nos outros estudos se deveram às limitações dos fornos utilizados, como é o caso de *Sánchez-González (2013)*, que conseguiu alcançar 1350 °C e deixou claro em seu trabalho que temperaturas maiores deveriam ser testadas por estudos futuros.

Outra maneira de homogeneização da estrutura vítreia é a partir da refudição de fritas do vidro de basalto. Essa prática não foi explicitada em nenhum dos estudos aqui citados, mas é uma possibilidade de se garantir um vidro base melhor para produção da vitrocerâmica.

Em relação ao recipiente para fusão, é importante escolher um cadinho que não contamine o vidro base e nem quebre ou trinque a temperaturas em torno de 1500 °C. Os cadinhos mais utilizados nas pesquisas citadas nesse trabalho são de platina, corídon, alumina e zircônia-alumina-sílica (ZAS), que apesar de terem uma ótima qualidade,

possuem preços bastante elevados. Assim, observa-se uma oportunidade de se encontrar um cadiño alternativo que seja adequado à fusão do basalto ao mesmo tempo que reduza o custo de produção da vitrocerâmica.

3.3. TIPOS DE AMOSTRA DO VIDRO BASE

Após a fusão do basalto, é fabricada uma amostra de vidro, que será tratada termicamente para se obter a vitrocerâmica de basalto. Como mostrado no tópico 2.5.1., *Karamanov et al. (2007)* defenderam que a amostra ideal é a produzida a partir do pó de fritas do vidro base, que aglomerado em forma de pellets, por exemplo, passa pelo processo de “sínter-cristalização”.

Assim como eles, muitos autores deram preferência a esse método, ainda que com algumas variações. Como *Yilmaz et al. (2006)* e *Ercenk; Sen; Yilmaz (2012)*, que realizaram a cristalização do pó de rocha basáltica, mas através de sua transformação em revestimento com a técnica de spray de plasma, como foi mostrado no subtópico 2.5.1.

Apesar do método da cristalização do pó possuir a vantagem de permitir um melhor controle da cristalização, ele apresenta a desvantagem de se distanciar das características dos produtos finais de vitrocerâmica de basalto que são comercializados no mercado, como os cilindros e ladrilhos mostrados na Figura 8 do tópico 2.4.

Um método que se aproxima mais dessa realidade de mercado, mas que é utilizado por menos autores é o de produção de pequenas peças a partir do vidro base como amostras. Essa técnica apresenta maior dificuldade devido à necessidade de moldes, à alta viscosidade do basalto e ao fato dele resfriar rapidamente ao ser derramado, como é possível observar na Figura 9, que mostra que o vidro solidifica no cadiño antes mesmo de se finalizar o derrame em moldes.

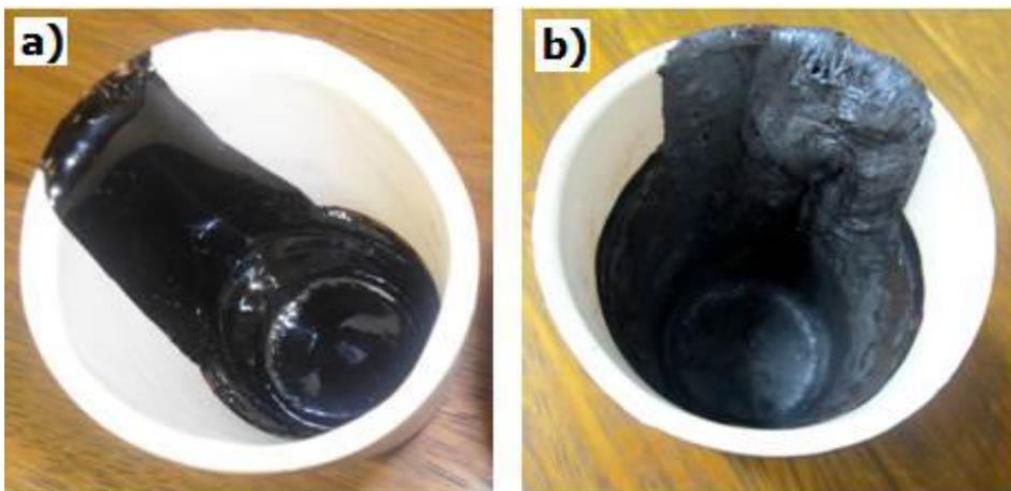


Figura 9 – (a) Cadinho após fusão da rocha de basalto sem aditivos. (b) Cadinho após fusão da rocha de basalto com 1,0% em massa de Cr₂O₃ (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, 2013).

Outro detalhe interessante quando se trabalha com a produção de peças (e não de fritas) está na preparação do molde, que pode ser pré-aquecido para evitar choque térmico do vidro fundido. Dentre os estudos aqui citados, *Ercenk; Guven; Yilmaz (2018)* utilizaram molde de grafite, *Khater et al. (2012)* e *Safiah; Hamzawy (2019)* utilizaram molde de aço, mas apenas *Sánchez-González (2013)*, que utilizou molde de cobre, explicitou a temperatura de pré-aquecimento utilizada (730 °C).

Apesar dessa maior dificuldade de preparação, o ensaio de peças obtidas diretamente do fundido permite que seja feita uma medição mais correta das propriedades da vitrocerâmica de basalto pensando num produto final que pode vir a ser comercializado. Assim, essa técnica se mostra como mais uma das oportunidades não tão exploradas dentro desse tema.

3.4. CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO

É possível ainda estudar as condições ótimas de tratamento térmico das amostras, de forma a se encontrar as combinações de temperatura, tempo e atmosfera que potencializem a nucleação e a cristalização dos vidros de basalto de acordo com sua composição.

Para definir essas temperaturas ótimas de nucleação e cristalização, é necessário realizar a análise das curvas de DTA ou de DSC das amostras, como é explicado no tópico 2.3. A partir dessa análise também é possível entender o tipo de ciclo de tratamento térmico mais adequado: de uma ou de mais etapas.

Para a definição do tempo, é necessário realizar testes com diferentes períodos de tratamento e analisar a eficiência de acordo com a estrutura e as propriedades da vitrocerâmica obtida. Também é possível se basear no tempo utilizado pela literatura em composições similares e criar uma faixa estimada para realização dos experimentos. Nos artigos aqui citados, o tempo de tratamento térmico aplicado às amostras de vidro de basalto varia entre 5 minutos e 6 horas, sendo que o período ótimo varia de estudo para estudo.

Já em relação à atmosfera, é possível realizar o tratamento térmico sob atmosfera oxidante (ar) ou inerte. Os benefícios associados a utilização de atmosfera inerte, como de argônio (*Yilmaz et al. (2006)* e *Ercenk; Sen; Yilmaz (2012)*) ou de nitrogênio (*Karamanov et al. (2007)* e *Lima et al. (2020)*), estão relacionados à diminuição da temperatura de transição vítreia e ao aumento da taxa de cristalização na vitrocerâmica.

Remetendo ao trabalho de *Sánchez-González (2013)*, que apresentou as melhores propriedades mecânicas dentre os estudos com vitrocerâmica de basalto, é interessante notar que foram utilizados tempos de tratamento térmico muito menores do que o comumente observado, sendo o único trabalho a aplicar tratamento por menos de 30 minutos. Isso mostra tanto que é possível conseguir bons resultados com tempos menores (mais eficiência), quanto que existe uma oportunidade de se testar a hipótese de que períodos maiores de tratamento em amostras de vidro de basalto dopadas de cromo resultariam numa vitrocerâmica com propriedades ainda melhores do que as obtidas até hoje.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi mostrado o estado da arte da produção de vitrocerâmicas de basalto com base nos principais estudos desenvolvidos nos últimos 15 anos sobre o tema. Através da análise desses estudos, foram identificadas uma série de oportunidades que podem ser exploradas por pesquisas futuras a fim de se obter propriedades inéditas desses produtos.

Dessa forma, conclui-se que:

- As vitrocerâmicas de basalto são uma alternativa de menor custo e de propriedades superiores às vitrocerâmicas tradicionais.
- A produção de vitrocerâmicas de basalto ainda é um tema pouco explorado no mundo e, principalmente, no Brasil, sendo possível identificar diversas oportunidades através da comparação dos estudos da literatura.
- As principais formas levantadas de se potencializar as propriedades de uma vitrocerâmica de basalto são através de: adição de Cr_2O_3 como agente nucleante, utilização de temperaturas maiores de fusão do basalto para garantir maior homogeneidade no vidro base e definição da temperatura e do tempo ótimo de tratamento térmico com utilização de atmosfera inerte para a composição de vitrocerâmica de basalto com adição de óxido de cromo.

5. REFERÊNCIAS

AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. Saint Gobain - Vidros Brasil. 2000.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. D. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Cadernos Temáticos. QNEsc 2001.

BALLESTEROS, S.; RINCÓN-MORA, B.; JORDÁN, M. M.; RINCÓN, J. M. Vitrification of a sodium chromate waste and mechanical properties of a final glass-ceramic. **Materials Letters**: X, 4, p. 100025, 2019.

BAOWEI, L.; LEIBO, D.; XUEFENG, Z.; XIAOLIN, J. Structure and performance of glass-ceramics obtained by Bayan Obo tailing and fly ash. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 380, p. 103 - 108, 2013.

DEUBENER, J.; ALLIX, M.; DAVIS, M. J.; DURAN, A. *et al.* Updated definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 501, p. 3 - 10, 2018.

ERCENK, E.; GUVEN, B.; YILMAZ, S. Crystallization kinetics of machinable glass ceramics produced from volcanic basalt rock. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 498, p. 262 - 271, 2018.

ERCENK, E.; SEN, U.; YILMAZ, S. The erosive wear behavior of basalt based glass and glass-ceramic coatings. **Tribology International**, 52, p. 94 - 100, 2012.

FOMICHEV, S. V.; BABIEVSKAYA, I. Z.; DERGACHEVA, N. P.; NOSKOVA, O. A. *et al.* Criteria for assessing technological properties of gabbro-basalt rocks. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, 46, 2012.

HAN, Y.; JIA, X.; LIU, F.; DENG, L. *et al.* Effect of Cr₂O₃ content on high-temperature dielectric properties and crystallisation of CMAS glass-ceramics. **Materials Research Express**, 6, n. 7, p. 075213, 2019/04/24 2019.

HE, X.; LI, C.; LIU, J.; HUANG, Q. *et al.* Glass forming ability, structure and properties of Cr₂O₃-Fe₂O₃ co-doped MgO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glasses and glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 529, p. 119779, 2020.

KARAMANOV, A.; ERGUL, S.; AKYILDIZ, M.; PELINO, M. Sinter-crystallization of a glass obtained from basaltic tuffs. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 354, p. 290- 295, 2007.

KARAMANOV, A.; PAUNOVIC, P.; RANGUELOV, B.; LJATIFI, E. *et al.* Vitrification of hazardous Fe-Ni wastes into glass-ceramic with fine crystalline structure and elevated exploitation characteristics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 5, n. 1, p. 432 - 441, 2017.

KARMAKAR, B. Functional Glasses and Glass-Ceramics: Processing, Properties, and Applications. **MRS Bulletin**, 43, n. 10, p. 801-802, 2018.

KARMAKAR, B.; RADEMANN, K.; STEPANOV, A. Fundamentals of Glass and Glass Nanocomposites. In: **Glass Nanocomposites**. Norwich, United States: William Andrew, 2016. v. 1, p. 408.

KHATER, G. A. Influence of Cr₂O₃, LiF, CaF₂ and TiO₂ nucleants on the crystallization behavior and microstructure of glass-ceramics based on blast-furnace slag. **Ceramics International**, 37, n. 7, p. 2193 - 2199, 2011.

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**, 358, n. 8, p. 1128 - 1134, 2012.

KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957/11/01 1957.

KLEIN, J. M.; DA SILVA, K. M. S.; TITTON, A. P.; CRUZ, R. C. D. *et al.* Microstructure and mechanical properties of a nucleant-free basaltic glass-ceramic. **Materials Science and Technology**, 35, n. 5, p. 544-551, 2019/03/24 2019.

LE MAITRE, R.; STRECKEISEN, A.; ZANETTIN, B.; LE BAS, M. *et al.* Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms. **Cambridge University Press**, 1, 2002.

LI, B.; WANG, S.; FANG, Y. Effect of Cr₂O₃ addition on crystallization, microstructure and properties of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, 693, p. 9 - 15, 2017.

LIMA, L. F.; MANTAS, P. Q.; SEGADÃES, A. M.; CRUZ, R. C. D. Processing and characterization of sinter-crystallized basalt glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 538, p. 120019, 2020.

MOHAGHEGH, E.; NEMATI, A.; YEKTA, B. E.; BANJIAMALI, S. *et al.* Influence of Fe₂O₃ on non-isothermal crystallization kinetics and microstructure of lithium titanium phosphate glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 408, p. 130 - 136, 2015.

NISHIMURA, F. T. **Preparação e caracterização de uma vitrocerâmica de basalto do estado de São Paulo**. 2009. 41 f. Trabalho de Formatura (Graduação) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

ORLOVA, L. A.; SHEN, D. Mechanism of the catalytic effect of Cr₂O₃ on the crystallization of glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 112, n. 1, p. 207 - 210, 1989.

OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis**, 2, n. 3, p. 301-324, 1970. Article.

PĂCURARIU, C.; LAZĂU, I. Non-isothermal crystallization kinetics of some glass-ceramics with pyroxene structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 358, n. 23, p. 3332 - 3337, 2012.

RAWLINGS, R.; WU, J.; BOCCACCINI, A. Glass-Ceramics: Their Production from Wastes—A Review. **Journal of Materials Science**, 41, p. 733-761, 2006.

REZVANI, M.; YEKTA, B.; SOLATI-HASHJIN, M.; MARGHUVASSIAN, V. Effect of Cr₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂ nucleants on the crystallization behaviour of SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO(R₂O) glass-ceramics. **Ceramics International**, 31, p. 75-80, 2005.

ROUSE, C. G.; TOFFOLI, S. M. Recristalização e propriedades de um vidro de basalto. **Cerâmica**, 31, n. 185, p. 105-109, 1985.

SAFIAH, M. O. A.; HAMZAWY, E. M. A. Nanometre pyroxenic glass-ceramics prepared by crystallization of Saudi basalt glass. **Ceramics International**, 45, n. 4, p. 4482 - 4486, 2019.

SHELBY, J. E. Introduction to Glass Science and Technology. Cambridge: The Royal Society of Chemistry 1997.

SHI, Y.; LI, B. W.; ZHAO, M.; ZHANG, M. X. Growth of diopside crystals in CMAS glass-ceramics using Cr₂O₃ as a nucleating agent. **Journal of the American Ceramic Society**, 101, n. 9, p. 3968-3978, 2018.

STOOKEY, S. D. History of the Development of Pyroceram. **Research Management**, 1, n. 3, p. 155-163, 1958.

SYCHEVA, G.; POLYAKOVA, I.; KOSTYREVA, T. Volumetric nucleation of crystals catalyzed by Cr₂O₃ in glass based on furnace slags. **Glass Physics and Chemistry**, 42, p. 238-245, 2016.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, A. M. **Cristalização de um vidro de basalto**. 2013. 145 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

YILMAZ, S.; BAYRAK, G.; SEN, S.; SEN, U. Structural characterization of basalt-based glass-ceramic coatings. **Materials & Design**, 27, n. 10, p. 1092 - 1096, 2006.

YONGSHENG, D.; JIE, M.; YU, S.; XUEFENG, Z. *et al.* Crystallization characteristics and corrosion properties of slag glass-ceramic prepared from blast furnace slag containing rare earth. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 532, p. 119880, 2020.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American chemical society**, 10, 54, p. 3841-3851, 1932.

ZHANG, S.; ZHANG, Y.; QU, Z. Effect of soluble Cr₂O₃ on the silicate network, crystallization kinetics, mineral phase, microstructure of CaO-MgO-SiO₂-(Na₂O) glass ceramics with different CaO/MgO ratio. **Ceramics International**, 45, n. 9, p. 11216 - 11225, 2019.

ZHANG, S.; ZHANG, Y.; WU, T. Effect of Cr₂O₃ on the crystallization behavior of synthetic diopside and characterization of Cr-doped diopside glass ceramics. **Ceramics International**, 44, n. 9, p. 10119 - 10129, 2018.