

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

**MARIANA CRISTINA HALEPLIAN PINTO GONÇALVES**

**Estudo do efeito de contaminantes provenientes do caco reciclado na  
qualidade de embalagens de vidro sodo-cálcico**

**São Carlos**

**2023**



**MARIANA CRISTINA HALEPLIAN PINTO GONÇALVES**

**Estudo do efeito de contaminantes provenientes do caco reciclado na  
qualidade de embalagens de vidro sodo-cálcico**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração:  
Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bellini  
Ferreira  
Coorientador: Dr. Mauro Akerman

**São Carlos**

**2023**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da  
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

H569e Haleplian Pinto Gonçalves, Mariana Cristina  
Estudo do efeito de contaminantes provenientes do  
caco reciclado na qualidade de embalagens de vidro Sodo-  
Cálcico / Mariana Cristina Haleplian Pinto Gonçalves;  
orientador Eduardo Bellini Ferreira; coorientador Mauro  
Akerman. São Carlos, 2023.

Dissertação (Mestrado) - Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e  
Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização  
e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São  
Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

1. Caco. 2. Contaminante. 3. Inclusão. 4. Defeito.  
5. Reciclagem. 6. Vidro Sodo-Cálcico. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **MARIANA CRISTINA HALEPLIAN PINTO GONÇALVES**.

Título da dissertação: "Estudo do efeito de contaminantes provenientes do caco reciclado na qualidade de embalagens de vidro Sodo-Cálcico".

Data da defesa: 11/05/2023.

### **Comissão Julgadora**

### **Resultado**

Prof. Dr. **Eduardo Bellini Ferreira**  
**(Orientador)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

APROVADA

Profa. Dra. **Ana Candida Martins Rodrigues**  
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADA

Prof. Dr. **Samuel Marcio Toffoli**  
(Escola Politécnica/EP-USP)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**



## DEDICATÓRIA

*À minha mãe, cujos ensinamentos sempre nortearam minhas ações.*

*Ao meu sogro, em memória, que também era vidreiro, e certamente estaria  
muito feliz pela minha conquista.*

*Ao meu esposo, pelo apoio e carinho.*





## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por ser presente em minha vida, e me dar coragem, disciplina e determinação, mesmo nos momentos mais difíceis.

À Vidroporto pelo apoio na realização deste trabalho, não só contribuindo com a flexibilidade dos meus horários para realização de disciplinas, como permitindo utilizar os dados industriais empregados no mesmo.

À Owens Illinois, pelo apoio e contribuição na finalização desse trabalho, com ética, estimulando o desenvolvimento de seus funcionários, e apoiando instituições acadêmicas.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira, sempre paciente, atencioso e colaborativo, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual, demonstrando não só seu profissionalismo e capacitação, mas seus ideais de professor e ser humano.

Ao meu coorientador e grande amigo Dr. Mauro Akerman, uma pessoa ao qual eu tenho muita admiração, um grande profissional, sempre disposto a compartilhar seus conhecimentos, e que com certeza foi uma grande inspiração para a realização desse trabalho. Agradeço por todo incentivo, ajuda e disponibilidade.

Ao meu esposo Alan, por sempre acreditar em minha capacidade, mesmo nas vezes que eu duvidei, por toda paciência e motivação.

À minha mãe Sandra, cujos exemplos e orientações sempre nortearam minhas ações, sentindo orgulho de mim. E a minha irmã Marina que sempre me incentivou e acreditou no meu sucesso.

À minha sogra Ângela, pelas palavras de incentivo.

Ao meu querido amigo Yvan Agniel pelo apoio e incentivo, e por disponibilizar materiais que foram de grande ajuda para esse trabalho.

Aos meus colegas Marcos H. Gibim pela ajuda com a identificação de defeitos; Pierre por disponibilizar materiais que foram de grande ajuda; Guilherme Macena pelo suporte na análise do MEV, e Ana Caroline pela ajuda com a formatação do trabalho.

Aos Professores que participaram da banca de qualificação, pelas valiosas críticas e sugestões.

Aos Professores que participaram da banca de defesa, Ana Cândida e Samuel Toffoli pelos sábios comentários, críticas e sugestões, que com certeza foram de muita relevância para enriquecer esse trabalho.

Ao Pedro Fiorim e Vanderlei Storti pelo apoio, e ao Lucas Saraiva e demais colegas da Vidroporto, que ajudaram na coleta de amostras.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao CeRTEV, Centro de Pesquisa, Tecnologia e Educação em Materiais Vítreos, um dos CEPIDs da FAPESP (processo 2013/07793-6), pelo financiamento de grande parte da pesquisa.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização deste trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Muito obrigada a todos!



## RESUMO

Gonçalves, M. C. H. P. **Estudo do efeito de contaminantes provenientes do caco reciclado na qualidade de embalagens de vidro Sodo-Cálcico.** 96p. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

O vidro é um dos materiais melhor adaptados às atuais demandas ambientais da sociedade. É inerte e, portanto, ideal para embalagens. Como garante a não reação após o uso, é 100% reciclável, sendo que 1 kg de vidro que já tenha cumprido sua função em qualquer uma dentre a infinidade de produtos a que se destina pode retornar ao processo e se transformar em 1 kg de vidro novo, com as mesmas características e propriedades do vidro original. Além disso, produzir vidro novo a partir de vidro usado exige menor aporte energético em relação ao necessário com o uso de matérias-primas novas, o que acarreta menor emissão de gases e poeira, e maior longevidade dos equipamentos industriais. Outra grande vantagem da reciclagem de vidros é que ela reduz a necessidade de extração de minerais naturais como fonte de matérias-primas, o que por outro lado também reduz a quantidade de rejeitos minerais. Embora o vidro disposto em aterros sanitários não gere nenhum subproduto tóxico devido a sua inércia química, ele ocupa espaço e gera custos operacionais, principalmente de transporte. A reciclagem dos vidros é, portanto, por todos esses motivos, praticada com muito entusiasmo pelos envolvidos na indústria vidreira. Porém, os contaminantes misturados ao caco frequentemente geram problemas à produção, o que obriga as vidrarias a realizarem operações de beneficiamento que garantam a limpeza a um nível aceitável. Este trabalho teve como objetivos identificar os contaminantes originados do caco que interferem na qualidade do vidro e estudar o impacto dessas contaminações no processo de fabricação do vidro. Através da identificação e quantificação dos contaminantes foi possível compreender que os defeitos do caco externo impactam a produção de vidro de embalagem, sendo de grande importância a qualidade do caco beneficiado. Os métodos utilizados para análise por MEV/EDS foram eficientes e quase suficientes para caracterizar os defeitos.

Palavras-chave: Caco, Contaminante, Inclusão, Defeito, Reciclagem, Vidro Sodo-Cálcico.



## **ABSTRACT**

Gonçalves, M. C. H. P. Study of the effect of contaminants from recycled cullet in the quality of soda-lime glass packaging. 96p. - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Glass is one of the materials best adapted to society's current environmental demands. It is inert and, therefore, ideal for packaging. As it guarantees non-reaction after use, it is 100% recyclable, and 1 kg of glass that has already fulfilled its function in any of the countless products for which it is intended can return to the process and become 1 kg of glass new, with the same characteristics and properties as the original glass. In addition, producing new glass from used glass requires less energy input than is required with new raw materials, which results in less gas and dust emissions and greater longevity of industrial equipment. Another great advantage of glass recycling is that it reduces the need to extract natural minerals as a source of raw materials. On the other hand, it also reduces the amount of mineral waste. Although glass disposed of in landfills does not generate any toxic by-products due to its chemical inertia, it takes up space and generates operational costs, mainly due to transport. Glass recycling is, therefore, for all these reasons, practiced with great enthusiasm by those involved in the glass industry. However, contaminants mixed with the cullet often cause production problems. This obliges glassworks to conduct processing operations that guarantee cleaning at an acceptable level. This work aimed to identify the contaminants from the cullet that interfere with the quality of the glass and to study the impact of these contaminations on the glass manufacturing process. Through the identification and quantification of contaminants, it was possible to understand that the defects of the external cullet impact on the production of glass packaging, being of great importance the quality of the cullet processed. The methods used for analysis by SEM/EDS were efficient and almost sufficient to characterize the defects.

Keywords: Cullet, Contaminant, Inclusion, Defect, Recycling, Soda-Calcium Glass.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tetraedro de sílica [7].	26
Figura 2. Quebra de uma ligação Si-O-Si pela introdução de uma molécula de Na <sub>2</sub> O na rede da sílica [8].	27
Figura 3. (a) Rede de sílica pura, com os tetraedros de SiO <sub>2</sub> conectados; e (b) vidro sodo-cálcico, mostrando um íon Na <sup>+</sup> ligado a um oxigênio não-ponteante (NBO) e um íon Ca <sup>2+</sup> ligado a dois NBOs. Adaptado de [10].	28
Figura 4. Componentes da composição do vidro de embalagem típico. Adaptada [12].	29
Figura 5. Processo de produção vidreira. Adaptado de Owens Illinois.	30
Figura 6. Foto da parte interna do forno de fusão [própria do autor]	41
Figura 7. Esquema do processo de fusão e condicionamento. Adaptado de Owens Illinois.	41
Figura 8. Esboço simplificado da fusão convencional de vidro em forno de tanque com eletrodos auxiliares ( <i>boosting</i> ). [34].	42
Figura 9. Traduzido da ref. [31] Processo de prensagem e sopro: (a) alimentação da gota, (b) prensagem preliminar, (c) abertura preliminar do molde e liberação do êmbolo, (d) transferência para o molde de acabamento, (e) flacidez, (f) sopro, (g) recozimento.	44
Figura 10. Máquina de conformação de vidro [própria do autor]	45
Figura 11. Defeito gerado devido ao caco contaminado com fragmento de cerâmica (a) Saco de dissolução aparente. (b) Tensões residuais (reveladas pelo uso de microscopia óptica de transmissão e polarizadores cruzados) e bolhas ao redor do defeito [Própria do autor].	48
Figura 12. (a) Perfuração na sola do forno devido à contaminação metálica [36]. (b) Esfera de silício causando trincas [fonte própria]. (c) Contaminação de sulfeto de cobre em embalagem de vidro [36]. (d) a (f) Efeito de contaminações metálicas em refratários de fornos [fonte Owens Illinois].	50
Figura 13. Diferença de Redox entre garrafas produzidas com caco antes e após fermentação de matéria orgânica residual [36].	51



Figura 14. Inclusão causada por vitrocerâmica (a) Coloração branca e leitosa causada por recristalização [36], (b) e (c) Inclusão transparente, semelhante ao vidro comum [própria do autor].....	52
Figura 15. (a), (b) e (c) Amostras de garrafas coletadas para análise. (d) Amostras cortadas para análise em estereoscópio [Própria do autor]. .....	58
Figura 16. Amostra preparada para análise por MEV/EDS [Próprio do autor]. .....	60
Figura 17. (a) Impurezas na forma de rochas, porcelanas e vidros de diferentes composições. (b) Outros contaminantes metálicos magnéticos e não magnéticos [Própria do autor]. .....	62
Figura 18. Total de contaminantes (em quilogramas por dia) inserido no forno a partir do caco estranho [Próprio do autor]. .....	62
Figura 19. Total de produto contaminado em quilogramas por dia [Próprio do autor]. .....	63
Figura 20. Comparação entre a quantidade de contaminantes inserida no forno de fusão e a quantidade de inclusões (pedras) observada no produto [Próprio do autor]. .....	64
Figura 21. Percentagem de contaminantes encontrados em períodos diferentes. A linha azul é referente ao período 1, e a verde ao período 2 [Próprio do autor]. .....	65
Figura 22. Foto do defeito ampliada (a) microscopia óptica (MO) de luz transmitida e polarizada, mostrando grande quantidade de bolhas e tensões residuais ao redor da inclusão. (b) MO de luz refletida e polarizada: cor acinzentada e opaca. ....	68
Figura 23. (a) Microestrutura da fase de silício metálico; (b) Áreas da amostra selecionada para análise. Análise por BSE e contraste de fase. [Própria do autor] .....	69
Figura 24. Análise química correspondente à área selecionada - EDS característico da fase de Si. [Próprio do autor].....	70
Figura 25. Resultado da análise química por EDS [Próprio do autor] .....	70
Figura 26. Foto ampliada do defeito em MO mostrando: (a) trincas devido à tensões geradas pela diferença de expansão térmica da inclusão de silício em	

relação ao vidro; e (b) formato esférico e opacidade do mesmo. [Própria do autor]	71
.....	71
Figura 27. (a) Microestrutura do defeito ampliada em MEV com contraste topográfico (SE) e (b) áreas da amostra selecionadas para análise por EDS. [Próprio do autor].....	71
Figura 28. EDS característico da fase clara da inclusão: Predominância de silício (Si) e ferro (Fe), e concentrações menores de titânio (Ti), cromo (Cr), cobre (Cu) e sódio (Na). [Próprio do autor] .....	72
Figura 29. Análise química predominante do silício elementar (Si) [Próprio do autor]. .....	72
Figura 30. Foto por MO de uma inclusão do tipo “cerâmica, pedra e porcelana (CPS) ampliada em luz transmitida e polarizada, caracterizando: (a) cor branca, aspecto granular e opaco; e (b) saco de dissolução bem aparente e muitas bolhas ao redor do defeito. [Própria do autor].....	74
Figura 31. Análise por elétron secundário [propria do autor]. .....	74
Figura 32. Análise por EDS de um defeito CPS: mostrando concentrações predominantes de sílica e alumina. Análise química correspondente ao espectro. ....	75
Figura 33. Foto ampliada obtida por MO por luz transmitida do defeito: (a) saco de dissolução aparente; (b) formato irregular e opaco. [Própria do autor]...	75
Figura 34. (a) Áreas da amostra selecionada para análise. (b) Baixo contraste da amostra em relação ao vidro na análise por elétron retroespalhado [Própria do autor].....	76
Figura 35. Análise química referente ao espectro da área 1 selecionada.	76
Figura 36. MO de defeito em luz transmitida: (a) e (b) saco de dissolução espesso e bem aparente. [Própria do autor] .....	77
Figura 37. (a) MEV da seção transversal de uma inclusão em vidro em contraste de fase (BSE), com baixo contraste; e (b) áreas selecionadas para análise por EDS, em que a seta indica a posição referente ao espectro e análise mostrados na Figura 38. [Própria do autor].....	78
Figura 38. Análise química da área selecionada – característica de cerâmicas e porcelanas [Próprio do autor]. .....	78

Figura 39. (a) e (b) Fotos obtidas por MO de luz transmitida e polarizada de inclusões geradas por materiais refratários aluminossilicatos. [Própria do autor]	79
Figura 40. (a) Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários (SE). (b) Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (BSE). Foto ampliada das agulhas características da fase cristalina da mulita. [Própria do autor]	80
Figura 41. Análise química mostrando alta concentração de alumina.....	80
Figura 42. (a) MO de luz refletida mostrando defeito gerado por refratário aluminossilicato, de superfície lisa, cor branca translúcida, com propagação de trincas resultante do elevado nível de tensões devido à diferença de coeficientes de expansão térmica da inclusão e do vidro ao redor. (b) MO de luz transmitida e polarizada, indicando tensões residuais no entorno vítreo; a seta indica a presença de franja recristalizada de nefelina. [Própria do autor]	81
Figura 43. Agulhas característica da fase mulita cristalina. [Própria do autor]	82
Figura 44. Análise química resultante de EDS na inclusão indicada na Figura 43, mostrando alta concentração de alumina em defeito causado por contaminação de refratário aluminossilicato.....	83
Figura 45. MO: (a) com luz transmitida e polarizada, evidenciando trincas radiais e tensões residuais devido à presença da inclusão com menor coeficiente de expansão térmica, e (b) com luz refletida, mostrando sua coloração branca leitosa (opaca). [Própria do autor]	85
Figura 46. Micrografia por MEV (SE) de inclusão vitrocerâmica. [Próprio do autor]	85
Figura 47. Análise química correspondente com presença predominante de óxidos de silício e zircônio. [Própria do autor]	86
Figura 48. Imagem ampliada do defeito por MO: (a) com luz transmitida mostrando aparente saco de dissolução contendo bolhas; (b) com luz refletida, mostrando o defeito com cor branca e formato irregular.....	87
Figura 49. MEV e indicação das áreas da amostra analisadas por EDS. As setas mostram as regiões correspondentes aos espectros das figuras abaixo [Próprio do autor].....	87

Figura 50. Análise química com elevada concentração de cálcio [Própria do autor]. .....	88
Figura 51. Espectro semelhante ao vidro sodo-cal [Própria do autor]. .....	88
Figura 52. (a) Espectro mostrando alta concentração de estanho, possivelmente cassiterita, SnO <sub>2</sub> . (b) Análise química correspondente. [Própria do autor] .....	89
Figura 53. MO mostrando: (a) por luz refletida, inclusão brancas e opacas com formato globular e saliências arredondadas; e (b) e em luz transmitida e polarizada, mostrando tensões residuais médias e ausência de saco de dissolução. [Própria do autor].....	90
Figura 54. Pedra de cassiterita similar a um aglomerado de massa de modelar branca, levemente comprimida [41] [Própria do autor]. .....	90
Figura 55. (a) Espectro de EDS indicando a presença única de óxido de estanho. (b) Análise química correspondente [Próprio do autor].....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações típicas de matérias-primas para a produção de embalagens de vidro [2]. .....	31
Tabela 2. Dados de processo dos períodos 1 e 2 [Próprio do autor].....	66
Tabela 3. Percentual de contaminantes encontrado nas amostras [Próprio do autor]. .....	67
Tabela 4. Valores limites de contaminantes .....	91

## SUMÁRIO

1	Introdução	23
2	Revisão bibliográfica	25
	2.1 Estrutura do vidro .....	25
	2.2 Matérias-primas para a produção do vidro .....	30
	2.2.1 Vitrificantes	31
	2.2.2 Fundentes	32
	2.2.3 Estabilizantes	33
	2.2.4 Oxidantes e Redutores	34
	2.2.5 O caco	35
	2.3 Produção do vidro.....	39
	2.3.1 Composição	39
	2.3.2 Fusão	40
	2.3.3 Afinagem	43
	2.3.4 Conformação	43
	2.4 Contaminantes.....	45
	2.4.1 Contaminações Cerâmicas e porcelana	47
	2.4.2 Contaminações Metálicas	48
	2.4.3 Impurezas orgânicas	50
	2.4.4 Contaminações por vitrocerâmicas	51
	2.4.5 Outros tipos de contaminantes	52
	2.5 Sumário da Introdução .....	53
3	Objetivos	55
	3.1 Objetivos específicos .....	55
4	Materiais e Métodos	57
	4.1 Nesse capítulo serão detalhados os materiais e métodos utilizados para quantificar e identificar os contaminantes provenientes do caco reciclado. Separação de contaminantes (infundidos).....	57
	4.2 Caracterização dos contaminantes.....	58

5	Resultados e Discussão	61
5.1	Nessa seção são mostrados gráficos e tabelas onde busca-se verificar a correlação entre a quantidade de contaminante inserida no forno através do caco, à quantidade de defeitos (pedras) encontrados, deteriorando a qualidade do vidro, devido à utilização de caco contaminado. Impacto do caco estranho na qualidade do vidro.....	61
5.2	Identificação dos contaminantes no produto.....	67
5.2.1	Esfera de silício metálico	68
5.2.1.1	Esfera de silício metálico I	68
5.2.1.2	Esfera de silício metálico II	70
5.2.2	Cerâmicas, pedras e porcelanas (CSP)	73
5.2.2.1	Pedras, cerâmica e porcelana I	73
5.2.2.2	Pedras, cerâmica e porcelana II	75
5.2.2.3	Pedras, cerâmicas e porcelana III	77
5.2.3	Refratários Aluminosilicatos	78
5.2.3.1	Refratário Aluminosilicato I	79
5.2.3.2	Refratário Aluminosilicato II	81
5.2.4	Vitrocerâmicas	83
5.2.5	Inconclusivo	86
5.2.6	Pedras de cassiterita	89
5.3	Sumário de Resultados e Discussão.....	91
6	Conclusões	93
7	Trabalhos Futuros	95
8	Referências Bibliográficas	97





## 1 Introdução

Embalagens de vidro sodo-cálcico são costumeiramente empregadas em nosso cotidiano para acondicionar produtos como vinho, azeite, cerveja, entre outros, facilmente encontrados em bares, supermercados, restaurantes, domicílios etc.

Utensílios de vidro são utilizados desde a Pré-história, há cerca de 75.000 anos, em ferramentas de corte produzidas de obsidiana, um mineral vítreo natural. Apesar disso, o Homem só começou a produzir artificialmente este material há aproximadamente 4.500 anos atrás [1] e o processo de fabricação de vidros vem se sofisticando desde então.

Teoricamente o vidro é um material 100% reciclável, ou seja, com 100 kg de caco de vidro retornado para o fabricante podem ser produzidos 100 kg de novas embalagens de vidro sem perda de desempenho. Na prática, a quantidade de vidro reciclado é mais baixa, dependendo da cor do vidro produzido e das exigências de processo e utilização [2]. Por exemplo, na fabricação de fibras de vidro para reforço de compósitos, pequenos defeitos causados por impurezas eventualmente trazidas de fontes externas à empresa pelo uso de vidros reciclados podem entupir canais de trefilação e interromper o processo [3].

Caco é o termo utilizado no setor industrial de vidros para o vidro rejeitado ou descartado que é coletado, beneficiado e reutilizado como matéria-prima para fabricação de novos produtos de vidro. A utilização de caco como matéria-prima proporciona vários benefícios na produção de novos utensílios de vidro: i) redução do consumo de matérias-primas naturais, como areia, calcário e feldspato, ou que consumam componentes naturais em sua fabricação, como a barrilha (fonte de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), ii) redução de emissão de  $\text{CO}_2$ , gerado no processo de decomposição de algumas matérias-primas, iii) prolongamento da vida útil do forno em até 30%, e iv) redução do consumo de energia (normalmente gás ou óleo), o que significa também redução nas emissões de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$  [2].

No setor de embalagens de vidro, certos defeitos causam sua rejeição pelo cliente, por estética ou perda de propriedades, transformando o produto fabricado em caco para reutilização como matéria-prima, geralmente na própria empresa

fabricante [2]. Outra forma de obtenção de cacos é a coleta de embalagens vítreas após sua utilização final, em bares, restaurantes e provenientes de resíduos domésticos, coletados seletivamente por recicladores, e/ou através de locais de descarte próprio para reciclagem de vidro. Porém, a utilização do caco de terceiros pode trazer contaminantes à mistura de matérias-primas, gerando defeitos no vidro e influenciando diretamente o rendimento e a qualidade do produto.

Porcelanas, outros tipos de materiais cerâmicos e vítreos, e resíduos de construção civil são os contaminantes que mais causam a chamada “pedra”, um tipo de defeito na forma de inclusões em produtos de vidro [3].

A redução do nível de contaminantes é essencial para a viabilidade financeira do processo de reciclagem do vidro [4].

Dessa forma, são de grande importância os estudos que promovem a identificação e principalmente determinem a quantidade aceitável de contaminantes na mistura de matérias-primas que compõem o vidro sem afetar o rendimento da produção e a qualidade do produto.

Nesse trabalho serão analisados os efeitos da inclusão de contaminantes agregados ao caco externo na produção de embalagens de vidro e qualidade do produto, e ações para mitigar o problema.

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Estrutura do vidro

O vidro pode ser considerado como um estado não-cristalino da matéria, fora do equilíbrio, que se comporta como sólido em uma escala curta de tempo, mas relaxa continuamente em direção ao estado líquido super-resfriado (LSR), ou seja, o estado líquido metaestável abaixo do ponto de fusão [5].

Algumas características gerais dos vidros foram definidas na literatura [5], conforme abaixo:

- Não apresentam temperatura *liquidus* ou ponto de fusão definidos quando aquecidos – a composição possui uma *liquidus* termodinamicamente bem definida, mas no processo de resfriamento o líquido formador de vidro não cristaliza nessa temperatura e, portanto, no aquecimento não há fusão, pois o material vítreo passa, na transição vítrea, para o estado de líquido super-resfriado, que por sua vez passará suavemente a ser o líquido de equilíbrio após a *liquidus*, sem nenhuma transformação de fase.
- No resfriamento, apresentam uma transição cinética reversível do estado líquido super-resfriado metaestável para um estado aparentemente rígido denominado vidro, em equilíbrio instável em relação ao LSR, transição essa que é caracterizada por uma temperatura convencional denominada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que depende da taxa de resfriamento, sem a aparição de uma fase cristalina. A  $T_g$  de vidros comerciais de soda-cal-sílica ocorre na faixa de 550 a 580 °C, dependendo da composição e da taxa de resfriamento.
- Possuem energia livre mais elevada que o estado cristalino de equilíbrio para a composição, temperatura e pressão em questão.
- Manifestam fenômenos de relaxação estrutural. Não apresentam estrutura cristalina.
- Apresentam ordenação estrutural de curto alcance, mas não de longo alcance.
- Não apresentam linhas nítidas nos espectros de difração de raio X.
- São macroscopicamente isotrópicos.
- Possuem estrutura contínua, sem limites intergranulares (contornos de grãos).

- Apresentam amplos intervalos de variação de composição e variação linear de várias de suas propriedades em função da composição química.
- Seus componentes não necessariamente guardam relações estequiométricas.

Do ponto de vista estrutural [5], podem-se considerar bons formadores de vidro os compostos (tradicionalmente óxidos) que formam estruturas interligadas rígidas, tridimensionais, devido à conectividade entre grupos de átomos (poliedros de ligação) através de seus componentes ponteantes, ou seja, que formam conexões (pontes) entre dois ou mais poliedros. Os formadores de vidro mais comuns são os óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . [5].

Dentre os componentes bons formadores de vidro (comumente denominados vitrificantes na indústria), pode-se considerar a sílica,  $\text{SiO}_2$  ou óxido de silício como o mais importante [6].

O  $\text{SiO}_2$  constitui o componente mais importante da rede vítrea dos vidros silicatos. Na sílica pura, tetraedros formados por oxigênio nos vértices e silício no interstício tetraédrico,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , formam uma estrutura contínua unindo-se pelos vértices. Cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio formando tetraedros [7], conforme Figura 1.

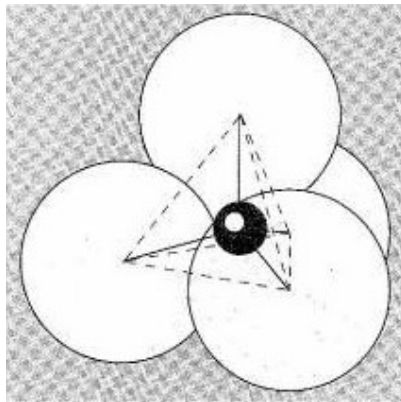


Figura 1. Tetraedro de sílica [7].

Praticamente todos os vidros comerciais são à base de sílica, mas devido a sua temperatura de fusão ser muito alta, excedendo  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ , é necessário adicionar outras matérias-primas (agentes fundentes – expressão utilizada na nomenclatura industrial, uma vez que a areia não funde durante o processo, e sim reage com as demais matérias-primas introduzidas formando compostos de menor temperatura de fusão, que, estes sim, se liquefazem e o processo é conduzido para

que o líquido atinja a viscosidade e homogeneidade necessárias para formar vidro) para reduzir a temperatura de fabricação. Tais óxidos são chamados de modificadores de rede de vidro, pois alteram as características de ligação da estrutura, reduzindo a conectividade da rede vítrea. Os mais conhecidos são os óxidos alcalinos  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , e alcalino-terrosos  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  e  $\text{BaO}$  [5]. Geralmente o óxido de sódio, adicionado na forma de carbonato, é o mais utilizado para essa finalidade. A temperatura de fusão inicialmente de  $1700^\circ\text{C}$ , após adição dos componentes modificadores, cai para  $\sim 1000^\circ\text{C}$ , e pode ser conduzida industrialmente entre  $1400$  e  $1450^\circ\text{C}$ , para alcançar a viscosidade adequada, viabilizando a utilização de fornos em grande escala [6].

Os óxidos modificadores da rede de vidro convertem os oxigênios ponteantes em oxigênios não-ponteantes (NBOs, do inglês *non-bridging oxygen*), reduzindo a conectividade da rede [5]. A Figura 2, mostra uma representação esquemática plana da introdução de óxido de sódio (óxido alcalino) na rede de um vidro silicato, criando uma descontinuidade na rede de sílica, que reduz a viscosidade [8].

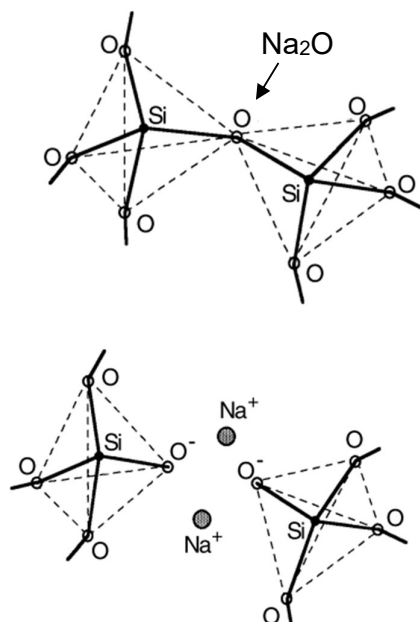


Figura 2. Quebra de uma ligação Si-O-Si pela introdução de uma molécula de  $\text{Na}_2\text{O}$  na rede da sílica [8].

Os oxigênios não-ponteantes ligados ao sódio reduzem a resistência da rede ao ataque da água, tornando o material instável, sujeito a solubilização [9]. Dessa

forma, parte do óxido de sódio é substituída por um óxido alcalino terroso, principalmente de cálcio, que também age como fundente da sílica, mas não afeta tanto a solubilização. Por esta razão, alguns autores denominam o cálcio como “estabilizante” [7].

Da combinação destes três componentes, ou seja, sílica, óxido de sódio e óxido de cálcio, surge a família mais comum de vidros denominados “sílico-sodo-cálcicos” ou simplesmente “sodo-cálcicos” [6]. Na Figura 3 observam-se (a) uma rede de sílica pura, com os tetraedros de  $\text{SiO}_2$  conectados, e (b) um vidro sodo-cálcico mostrando um íon  $\text{Na}^+$  ligado a um oxigênio não-ponteante (NBO), e um íon  $\text{Ca}^{2+}$  ligado a dois NBOs [10].

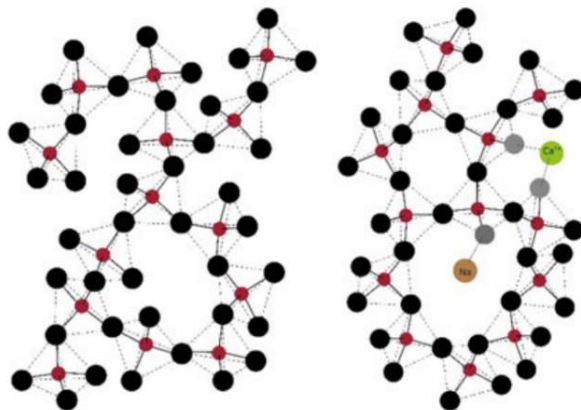


Figura 3. (a) Rede de sílica pura, com os tetraedros de  $\text{SiO}_2$  conectados; e (b) vidro sodo-cálcico, mostrando um íon  $\text{Na}^+$  ligado a um oxigênio não-ponteante (NBO) e um íon  $\text{Ca}^{2+}$  ligado a dois NBOs. Adaptado de [10].

Segundo Navarro, as matérias-primas podem ser classificadas seguindo um critério empírico baseado na função que desempenham durante a elaboração do vidro, podendo ser classificadas como vitrificantes, fundentes, estabilizantes e componentes secundários (afinantes, oxidantes, redutores, colorantes etc.) [7]. A composição do vidro sodo-cálcico consiste principalmente em 71-75% (em peso) de dióxido de silício, 12-16% de óxido de sódio e 10-15% de óxido de cálcio, conforme mostrado na Figura 4 [11].

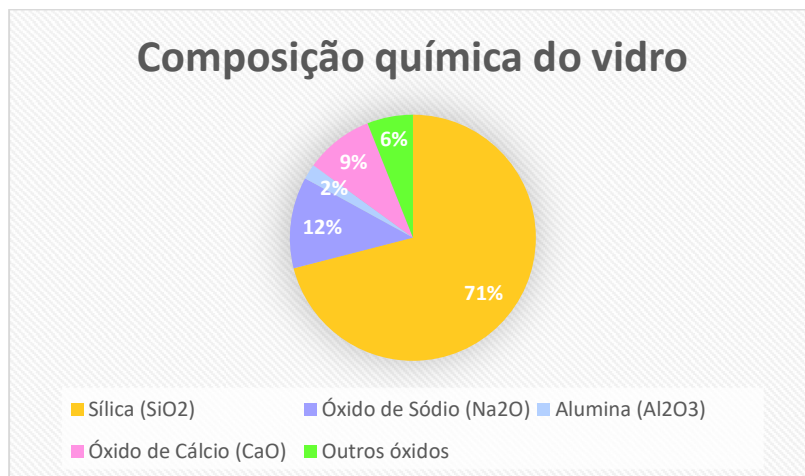


Figura 4. Componentes da composição do vidro de embalagem típico.  
Adaptada [12].

Estes vidros são bastante aplicados em embalagens, vidro plano, artigos de mesa não refratários, e alguns recipientes refratários de cozimento (forno), sendo o tipo mais fabricado em todo o mundo [13]. Atualmente representam mais de 90% dos vidros produzidos [13], o que se deve a razões econômicas: baixo custo das matérias-primas e moderada temperatura de processamento [8].

Os óxidos formadores de rede de vidro mais conhecidos comercialmente são SiO<sub>2</sub> e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7]. Sua mistura forma outra classe de vidros, a dos borossilicatos. São vidros com menores coeficientes de dilatação térmica e, portanto, maior resistência ao choque térmico [6], apropriados para utilização em luminárias de uso externo, vidrarias de laboratório e produtos refratários de culinária, entre outros [5].

Outro tipo de vidro silicato são os vidros ao chumbo, com base em sílica e óxido de chumbo, que confere ao vidro maiores densidade e índice de refração, além de reduzir ainda mais suas temperaturas de fusão e de trabalho (conformação), tornando-os propícios para a moldagem manual [6].

Por fim, podem ser mencionadas as fibras de vidro, da família de vidros silicatos, onde encontram-se as fibras de reforço de compósitos com resinas poliméricas, e a lã de vidro, com propriedades de isolamento térmico e acústico [9].

A utilização do vidro em embalagens se justifica pela sua inércia química, capacidade de ser reciclado, natureza não poluente na eliminação final, capacidade de ser fabricadas a partir de matéria-prima abundante, absorção de UV (vidro

âmbar e verde), qualidades estéticas e ópticas (transparência), baixa permeabilidade a gás, e alta resistência intrínseca [2].

A produção de embalagens de vidro é um processo exigente e complexo que requer investimento de grande quantidade de energia em seu aquecimento, fusão e resfriamento [2]. Tradicionalmente, consiste na preparação do lote, pela mistura das matérias-primas, fusão, afinagem, homogeneização, condicionamento e finalmente a conformação do vidro [13], conforme mostrado na Figura 5.

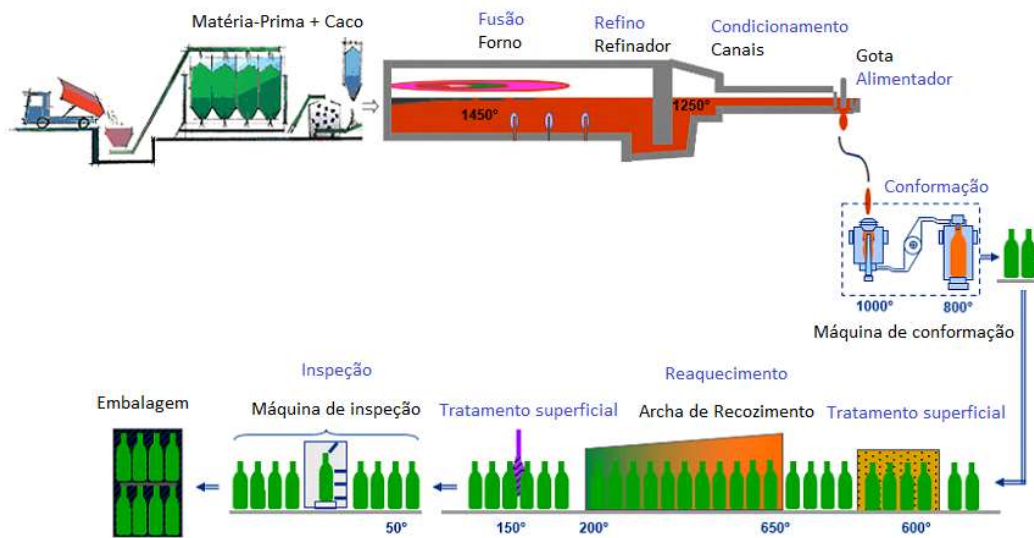


Figura 5. Processo de produção vidreira. Adaptado de Owens Illinois<sup>1</sup>.

## 2.2 Matérias-primas para a produção do vidro

As matérias-primas utilizadas na produção do vidro podem ser consideradas como um conjunto de substâncias naturais, produtos químicos e material reciclado que integram a massa vitrificável [7]. Estas devem satisfazer especificações técnicas como: composição química reprodutível, granulometria controlada, percentual mínimo de umidade [2] e limite de impureza [8].

<sup>1</sup> Owens-Illinois: Empresa multinacional que fabrica embalagens de vidro. Foi fundada em 1929 em Perrysburg, Ohio. É a maior fabricante de embalagens de vidro do mundo, possui 75 plantas industriais em 21 países.



A escolha da matéria-prima depende de alguns fatores como: eficiência do processo de fusão, vida útil dos refratários do forno, qualidade do vidro, e custo do produto [7]. Com o passar do tempo torna-se cada vez mais rigorosos a escolha e o controle da qualidade das matérias-primas, sendo importantes a constância em sua composição e o controle dos níveis de impurezas [7].

As matérias-primas principais para a fabricação do vidro tradicional são: areia de sílica, barrilha, calcita (carbonato de cálcio), dolomita (carbonato de cálcio e de magnésio) e feldspato. Matérias-primas auxiliares, como sulfato de sódio, cromita, carvão etc., atuam como agentes de refino, colorantes e descolorantes do fundido [2].

Na Tabela 1 são mostradas especificações típicas de matérias-primas para a produção de embalagens de vidro, de acordo com a proporção e tamanho dos grãos [2]:

Tabela 1. Especificações típicas de matérias-primas para a produção de embalagens de vidro [2].

Ingredientes	Composição química (%)	Tolerância (%)	Tamanho do grão
Areia (para vidro Flint)	SiO <sub>2</sub> > 99,0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,030 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,0002 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,3	± 0,2 ± 0,01  ± 0,05	> 0,84 mm – 0% > 0,6 mm – 1% < 0,125 mm – 1%
Nefelina e Feldspato	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 22,0 Si <sub>2</sub> O < 62,0 Alcali > 0,13 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,10	± 0,5  ± 0,5 ± 0,05	> 0,84 mm – 0% > 0,5 mm – 3,5% < 0,1 mm – 20%
Calcário e dolomita	CaO + MgO > 54,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,10	± 0,1 ± 0,05	> 3,15 mm – 0% > 2,0 mm – 10% < 0,1 mm – 20%
Barrilha	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> > 99,0 NaCl < 0,15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,001		> 1,19 mm – 0% > 0,59 mm – 3% < 0,074 mm – 3%

### 2.2.1 Vitrificantes

Os chamados vitrificantes são os óxidos com maior facilidade em vitrificar-se, ou seja, formar vidro. Esses elementos são chamados de formadores de rede

(NWFs, do inglês, *network formers*), pois formam um “esqueleto” ou rede tridimensional de ligações na estrutura do vidro, fornecendo a conectividade necessária para a construção da rede desordenada. [5].

De todos os vitrificantes, o mais utilizado no vidro sodo-cálcico é o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), a principal matéria-prima para produção do vidro, mais conhecido como sílica, e o principal componente da areia, que por sua vez também é o principal ingrediente na produção de vidro [6].

A areia é a matéria-prima de menor custo, porém a mais difícil de dissolver, sendo necessário adicionar outras matérias-primas para auxiliar no processo, que ocorre então por dissolução em um líquido formado em mais baixa temperatura de fusão [6].

### 2.2.2 Fundentes

A temperatura de fusão da sílica é aproximadamente  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ , o que acaba inviabilizando economicamente o processo de fabricação do vidro, tornando-o muito caro para as vidrarias e consumidores, uma vez que exige altas temperaturas, refratários especiais, um tempo de processo muito longo e custo de energia elevado. Para solucionar esse problema, são adicionados os fundentes, que possuem a característica de diminuir a temperatura de fusão da mistura com a sílica [8], o que permite a fusão da composição em condições comercialmente aceitáveis [2].

Os componentes mais utilizados para reduzir a temperatura de fusão da sílica são: óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ). Adicionando um ou mais desses óxidos a viscosidade na temperatura de fusão é reduzida, facilitando a produção do vidro [2]. No entanto, é importante atentar-se à granulometria das matérias-primas para promover a fusão ou dissolução total dos componentes da composição [2].

O principal fundente empregado para a sílica no vidro sodo-cal é o óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), geralmente proveniente do carbonato de sódio, conhecido comercialmente como barrilha [9].

Por volta de 1865, surgiu um processo desenvolvido na Bélgica por Ernest Solvay, o processo Solvay, responsável pela obtenção moderna do carbonato de sódio. Esse processo fornece 70% de carbonato de sódio utilizado em todo o mundo. Os 30% restantes vêm de depósitos naturais conhecidos como trona, que constituem uma reserva estimada em 45 bilhões de toneladas [8].

### 2.2.3 Estabilizantes

Na composição do vidro, a função dos óxidos de metais alcalinos é formar silicatos com baixo ponto de fusão, por exemplo, da ordem de 800 °C, no caso do  $\text{Na}_2\text{O}$ , dependendo da concentração. Porém, tais silicatos são solúveis em água, sendo necessário adicionar estabilizantes à composição. Para essa finalidade são adicionadas as fontes de cálcio que, apesar de tornarem a composição menos fusíveis, resultam muito menos solúveis em água. Surge assim o sistema  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$  de composições formadoras de vidros estáveis e adequadas para muitas aplicações [8].

As matérias-primas conhecidas como estabilizantes são adicionadas com o objetivo de reparar em parte a tendência à deterioração por dissolução pela água causada pelos óxidos alcalinos [8].

Os óxidos chamados de estabilizantes atuam estruturalmente como modificadores de rede ou intermediários [8].

O principal estabilizante são os óxidos dos elementos alcalinos terrosos [8] cálcio e magnésio, geralmente fornecidos por calcários e dolomitas [9]. Os íons de cálcio e magnésio se unem a dois oxigênios não-ponteantes, atuando como ponte e reestabelecendo a conexão da rede [8]. O  $\text{MgO}$ , óxido de magnésio, ao substituir parcialmente o  $\text{CaO}$ , reduz significativamente a temperatura de formação de líquido, o que resulta em um líquido muito viscoso no início da fusão [8].

Nos vidros sodo-cálcicos podem ser encontradas pequenas quantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxido de alumínio ou alumina, que melhora significativamente a resistência à dissolução pela água [8]. O óxido de alumínio pode ser obtido da alumina produzida industrialmente ou a partir de minerais aluminossilicatos alcalinos como feldspatóides (fonolito e nefelina) ou caulim [9]. O  $\text{Al}^{3+}$  substitui o  $\text{Si}^{4+}$  na rede e, por ser trivalente, diminui a quantidade de oxigênios não-ponteantes, dificultando a

tendência de o vidro devitrificar-se [9]. Conforme citado anteriormente, além das matérias-primas que atuam como vitrificantes, fundentes e estabilizantes, há matérias-primas secundárias, normalmente utilizadas em proporções menores, que contribuem com algumas finalidades específicas [7].

Da fusão dos vitrificantes, fundentes e estabilizantes é originada uma massa viscosa com grande quantidade de bolhas, originárias do ar ou umidade presos entre os grãos das matérias-primas, ou do gás gerado pela decomposição de carbonatos ou combustão de impurezas orgânicas [13].

A presença de bolhas no vidro resulta em um produto de menor qualidade, que dependendo da quantidade pode ser rejeitado para comercialização. A fim de eliminar bolhas, o vidro é afinado ou refinado (do inglês, *fined*) [13], processo conhecido pelos vidreiros como afinagem ou refinamento [19]. O refinamento é a remoção de bolhas [14].

Para auxiliar nesse processo é necessário acrescentar elementos afinantes, ou seja, elementos que auxiliem na eliminação de bolhas. Os componentes afinantes mais comuns são: arsênico, cloretos, fluoretos e sulfatos [13, 14].

O afinante mais utilizado é o sulfato de sódio, que se funde em uma temperatura em que os demais componentes já estão majoritariamente assimilados à massa fundida. Sendo insolúvel no vidro fundido, ele se acumula na superfície das bolhas [9]. Com o aumento da temperatura, o sulfato então se decompõe formando uma grande quantidade de  $\text{SO}_2$  gasoso, expandindo o tamanho das bolhas existentes. Dessa forma, essas bolhas conseguem subir à superfície do fundido viscoso, minimizando a presença de inclusões gasosas no vidro [9, 13].

No refino, o vidro é aquecido entre 1400 e 1600 °C. O aumento da temperatura faz com que as bolhas se expandam e reduz a viscosidade do líquido, facilitando que as bolhas sejam eliminadas pela superfície [13].

#### **2.2.4 Oxidantes e Redutores**

O vidro sodo-cálcico é formado por óxidos, alguns dos quais podem apresentar diferentes níveis de óxido-redução. O estado de óxido-redução pode, então, ser controlado pela adição de matérias-primas oxidantes e redutores, que

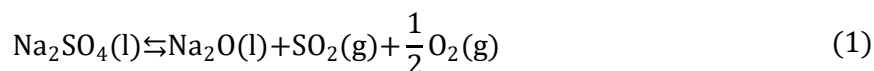
regulam a oferta de oxigênio no banho<sup>2</sup>. Esse processo é conhecido pelos fabricantes como “redox” [15]. Matérias-primas oxidantes oferecem O<sub>2</sub> e as redutoras consomem o O<sub>2</sub> [9].

O estado de óxido-redução é fundamental para o controle da cor gerada por óxidos de metais de transição dissolvidos no vidro, pois valências diferentes do mesmo metal podem produzir diferentes cores [16].

A quantidade de redutor na composição também afeta a temperatura de decomposição do sulfato e, dessa forma, a temperatura de afinagem [17].

As matérias-primas oxidantes mais empregadas são os sulfatos de sódio, cálcio ou bário. Os vidreiros dão preferência ao sulfato de sódio como matéria-prima afinante, pois este acaba sendo um fornecedor secundário de óxido alcalino, que é o componente de maior custo na composição do vidro sodo-cálcico [18].

O ponto de fusão do sulfato de sódio é de aproximadamente 880 °C e sua decomposição inicia-se a 1600 °C e ocorre de acordo com a Eq. (1) [18].



Como agente redutor, são utilizadas fontes de carbono, como carvão vegetal, coque, carvão mineral e grafite.

### 2.2.5 O caco

O vidro é composto por ingredientes naturais que quando reutilizado na produção de novos artigos de vidro, os componentes são equivalentes aos dessas matérias-primas originais e podem ser reciclados indefinidamente sem sofrer degradação [20].

---

<sup>2</sup> O termo “banho” é um jargão usado em empresas fabricantes de vidros e corresponde ao conjunto dos materiais inseridos no forno industrial, em diferentes estados ao longo do processo de fusão, desde a mistura de matérias-primas até a matéria fundida homogênea que será destinada à conformação, passando pelo refino. Esse termo será usado neste sentido aqui.

O caco de vidro também entra na classificação de matérias-primas para a produção de vidro e pode ter grande participação na composição do vidro [2]. Recentemente, o caco tornou-se a matéria-prima mais importante em volume, à frente da areia, e a segunda em custo, atrás do carbonato de sódio [8].

A participação do caco na mistura depende da composição, uso e cor do vidro a ser produzido, da qualidade do caco, e do tipo de forno [2].

O caco é utilizado por duas razões. Por um lado, devido à concorrência das latas de metal ou garrafas de plástico, é de extrema importância valorizar o aspecto reciclável e não poluente dos produtos de vidro, preservando as reservas de matéria-prima naturais.

Por outro lado, o derretimento do caco consome menos energia do que a fusão da mistura vitrificável [21].

A fabricação de vidro normalmente é um processo em grande escala, de consumo elevado de recursos não renováveis e energia [22]. Dessa maneira, é muito importante apoiar ações que contribuam com a eficiência energética e baixa emissão de carbono, implementando um melhor desempenho em direção à sustentabilidade [22].

A produção do vidro é um processo de produção complexo e exigente, que necessita de bastante energia para as etapas de aquecimento, fusão e resfriamento do vidro, e essa energia pode ser reduzida com a utilização do caco em sua composição [21].

Um grande problema é a contaminação do caco. Por exemplo, fragmentos de porcelana não fundem ou não se misturam completamente no banho nas condições de fabricação do vidro tradicional. Os compostos orgânicos, redutores, influenciam na cor do vidro. O acúmulo de chumbo pode perfurar o fundo do forno. O alumínio, ao reduzir a sílica, forma microesferas de silício que enfraquecem as garrafas [8].

No processo de fabricação do vidro sempre há uma fração de produtos rejeitados devido à presença de defeitos, como bolhas, má formação, inclusões, e outros [21]. O vidro rejeitado é coletado, triturado e reutilizado como matéria-prima para a produção de vidro novo. Sendo assim, sempre há uma fração de caco de vidro com composição adequada para substituição das matérias-primas não processadas [22].

O caco é classificado como interno (próprio) ou externo (caco estranho), nessa ordem, dependendo se são originários de produtos imperfeitos rejeitados no controle de qualidade durante o processo de produção ou de resíduos de vidro de terceiros coletados e/ou reprocessados para reciclagem [22].

O caco próprio é vidro produzido do mesmo forno ou fábrica, e com composição química conhecida e similar a dos produtos fabricados. O caco estranho possui origem e composição química desconhecida [22]. Em geral, o caco de vidro estranho é coletado de bares, restaurantes, recicladoras, entre outros.

A utilização de caco como matéria-prima traz vários benefícios, dentre eles:

- A substituição de matérias-primas (areia, feldspato, calcário, barrilha etc.), o que resulta em economia de recursos naturais, uma vez que 15% da massa de matérias-primas é perdida na forma de gás [2]. Segundo estimativa do “Glass Packaging Institute” representante da indústria norte-americana de recipientes de vidro, mais de uma tonelada de recursos naturais são economizados para cada tonelada de vidro reciclado [21].
- Além disso, a incorporação de 10% de caco no processo de fabricação do vidro pode resultar em cerca de 2% a 3% de redução de energia [21], pois o vidro reciclado já é vidro pronto, que já passou pelas reações endotérmicas que ocorrem na transformação das matérias-primas convencionais, necessitando assim apenas ser aquecido para alcançar a viscosidade adequada para a conformação [2].
- Prolongamento em até 30% da vida útil dos fornos de fusão devido à menor temperatura necessária para amolecer o caco de vidro comparada a da fusão da mistura de matérias-primas naturais [2].
- À redução de poeira de arraste proveniente da matéria-prima particulada, à redução da emissão de CO<sub>2</sub> e de poluentes em geral, e à redução da quantidade de resíduos destinada a aterros [22].
- Em termos de impacto ambiental potencial, a reciclagem de seis toneladas de caco de vidro, resulta na redução de uma tonelada de dióxido de carbono lançado na atmosfera [21].
- O caco aumenta a eficiência do processo de fusão do vidro e reduz a quantidade de poluentes atmosféricos (poeira, emissões de gases de efeito estufa, entre outros). Isso leva à redução de custos, aumento do aproveitamento de energia e redução da poluição [22].

O mercado de vidro tem se empenhado por décadas para minimizar o impacto ambiental, realizando a reciclagem do vidro, favorecendo a economia e os recursos naturais [24].

A percentagem de caco utilizada na composição pode variar de 30 a 90% [23].

A proporção de caco reciclado utilizado na composição depende da cor do vidro a ser produzido, do nível de impurezas aceitável e da disponibilidade do caco [25].

Apesar dos benefícios, o emprego de caco reciclado na composição de vidros, principalmente o de caco estranho, pode trazer contaminantes que devem ser monitorados e controlados, caso contrário o uso do mesmo pode impactar negativamente a produção do vidro, não apenas esteticamente, causando uma aparência indesejável, mas também ocasionando quebras devidas às tensões geradas [20].

Algumas impurezas e problemas causados pela utilização de caco são:

- i) caco de vidro com composição química diferente, por exemplo, proveniente de garrafas e utensílios de mesa; materiais com diferentes composições ocasionam regiões visivelmente diferentes no produto [20];
- ii) misturas de vidro incolor e vidro colorido, afetando diretamente a cor do vidro final, clareando vidros que deveriam ter uma coloração mais escura, nesse caso afetando a proteção contra a radiação ultravioleta, ou escurecendo vidros que deveriam ser incolores e proporcionar o máximo de visibilidade do produto envasado [20];
- iii) contaminação por materiais metálicos e não metálicos, tais como dobradiças, maçanetas de porta, molduras de janela, vidro impresso, polímero de vidros laminados (PVB – Polivinil Butiral), fragmentos de porcelana, tijolos e concreto, favorecendo o aparecimento de inclusões, bolhas, variação de cor, e estrias [27].

Em geral todo tipo de embalagens de vidro pode ser reciclado, mas é importante ter uma boa gestão de resíduos para que a reciclagem seja bem-sucedida. Isso envolve a classificação por tipo de material.

Apesar das vantagens do aproveitamento do caco, as indústrias devem prover ações efetivas para reduzir problemas oriundos da contaminação do caco. Uma opção é a utilização de caco de boa qualidade, evitando problemas futuros.



Cacos homogêneos, com acompanhamento constante de sua composição química através de análises laboratoriais, garantem um processo de fusão estável e sem problemas de qualidade, reduzindo o custo de retrabalho e eventuais problemas oriundos da contaminação do caco. É importante conhecer a origem e os tipos de contaminantes no processo de fabricação de embalagens de vidro, tornando possível tomar medidas adequadas para a eliminação dos defeitos provenientes deles [24].

## **2.3 Produção do vidro**

São quatro operações principais para a fabricação do vidro: formulação e preparo da composição, fusão, afinagem e conformação do vidro [2].

As operações de composição, fusão e afinagem são parecidas em todos os processos de fabricação de vidro, com algumas variações dependendo do tipo de forno de vidro [2].

### **2.3.1 Composição**

A preparação da mistura da composição (*batching*) é o processo em que as matérias-primas são pesadas, misturadas e transportadas de acordo com o tipo de vidro a ser produzido, incluindo o caco e os agentes colorantes.

As matérias-primas são colocadas em silos, abaixo dos quais estão situadas as balanças dosadoras. As matérias-primas são então pesadas e transportadas ao misturador, onde são misturadas e umedecidas, com o objetivo de obter uma mistura homogênea [2]. Para obter um vidro de boa qualidade é importante que as matérias-primas estejam homogêneas. Na descarga do misturador, onde é realizada a mistura das matérias-primas, a composição gerada recebe o caco de vidro a ser reciclado e é encaminhada para o silo do forno de fusão com o auxílio de correias transportadoras [25].

O caco, por já ser vidro elaborado e que se apresenta em granulometria maior que a das demais matérias-primas, não necessita ser adicionado no misturador. A proporção de caco e matérias-primas novas é mantida constante na

alimentação do forno. Algumas fábricas mais modernas possuem sistema automatizado (contínuo) para alimentar os fornos.

### 2.3.2 Fusão

A fusão ocorre em fornos (ou tanques), mas o termo é um jargão da área, já que os fenômenos que ocorrem nessa etapa do processo não é só de fusão, mas envolvem também várias reações químicas de decomposição de carbonatos, formação de silicatos de baixa temperatura de fusão, dissolução, oxidação e redução das matérias-primas. Quando se completa, tem-se o material fundido, muitas vezes já chamado de vidro, embora ainda não o seja. Nos fornos de fusão também é onde o vidro é refinado (afinado) para melhorar sua homogeneidade, o que por sua vez melhora propriedades, e reduzir bolhas [26].

A fusão é a etapa que mais consome energia na produção do vidro, pois uma grande quantidade de material deve ser aquecida a elevadas temperaturas. É nessa etapa do processo que o percentual de caco influencia no consumo de energia, uma vez que o caco já é o vidro pronto e não necessita passar pelas reações químicas da fusão [28].

Os fornos de vidro sodo-cálcico usam refratários eletro-fundidos de AZS (alumina, zircônia e sílica) na cuba e nos canais onde há contato com vidro fundido. Nas superestruturas (regiões dos fornos acima do nível do banho) podem ser utilizados refratários de AZS ou à base de sílica [27].

Fornos contínuos são fornos com produção de larga escala e funcionam sem interrupção. O período entre a partida e a primeira parada para reparo pode chegar a vinte anos [29].

Fornos à combustão são compostos de uma cuba, similar a um tanque, que contém o banho de vidro fundido [29].

Atualmente a maioria dos fornos de produção de vidro são aquecidos com gás natural, que é queimado sobre a superfície do vidro [29].

O vidro comercial é feito em fornos especializados, atingindo altas temperaturas, necessárias para o processamento (1350 - 1600 °C).

Na Figura 6 é possível observar a parte interna do tanque de fusão utilizado nesse estudo. A parte líquida, refere-se ao banho de vidro derretido, e a parte

sólida, os montes de composição em processo de reação e fusão para se tornar vidro derretido. Também é possível observar, ao lado direito, a chama de um dos queimadores na posição traseira do forno.



Figura 6. Foto da parte interna do forno de fusão [própria do autor]

Normalmente, os fornos contam com sistemas elétricos auxiliares de aquecimento, que têm como benefício a redução de gás e poeira e o aumento da produtividade. Nesse caso, a energia é fornecida por eletrodos imersos sob a superfície do vidro, que é condutor em altas temperaturas [28].

No caso de aquecimento por queima de gás, Figura 7, a chama resultante da combustão aquece o banho por irradiação, mantendo a temperatura necessária para fundir a composição enforada [29].

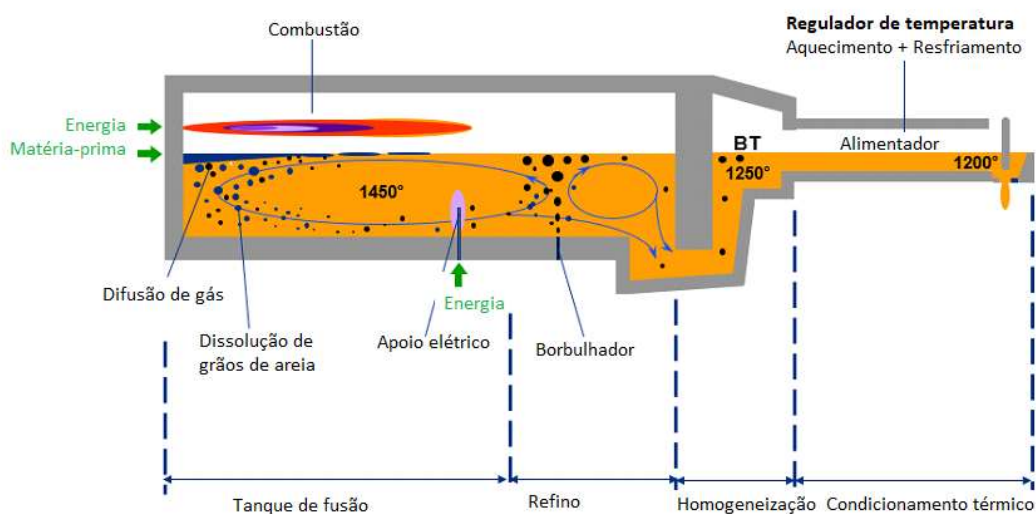


Figura 7. Esquema do processo de fusão e condicionamento. Adaptado de Owens Illinois.

Na indústria vidreira, a maioria dos fornos para produção de vidro são tanques de fusão contínua, onde o forno é continuamente alimentado com matéria-prima e o vidro derretido flui constantemente para fora do tanque. O lote e o material fundido são aquecidos principalmente por queimadores a gás natural. O sistema auxiliar de aquecimento elétrico é chamado *booster*. Gradientes de temperatura entre a superfície e o fundo do material fundido causam diferenças de densidade, o que por sua vez gera fluxos de convecção no tanque de fusão [33]. O vidro fundido requer um tempo de residência mínimo (MRT) dentro do tanque de fusão para ser adequadamente processado, ou seja, para que as seguintes etapas sejam completadas: i) fusão ou dissolução completa das matérias-primas; ii) homogeneização do fundido; e iii) remoção das bolhas (afinagem). Dessa maneira o vidro fundido deve ser misturado suficientemente dentro do tanque, resultando em um produto que atenda às especificações de qualidade [28].

Na Figura 8 pode-se observar um esboço simplificado da fusão convencional de vidro em forno de tanque com eletrodos auxiliares.



Figura 8. Esboço simplificado da fusão convencional de vidro em forno de tanque com eletrodos auxiliares (*boosting*). [34]

O fluxo de convecção influencia no tempo de residência, bem como no comportamento de circulação e mistura do fundido. Sendo assim, é possível melhorar o desempenho do processamento atuando nas correntes de convecção. Um método utilizado para intensificar as correntes de convecção consiste em aquecer o banho de vidro através de um *boosting* elétrico (aquecimento elétrico). O aquecimento causado pela corrente elétrica que passa pelo vidro fundido diminui sua densidade fazendo com que este suba à superfície, proporcionando um movimento circular característico das correntes de convecção [34].

### 2.3.3 Afinagem

À medida em que a composição é aquecida, alguns gases são liberados das reações químicas e aprisionados. Ao longo do processo, tendem a subir à superfície do vidro fundido, mas lentamente devido à sua viscosidade [28]. As bolhas geradas no banho devem ser eliminadas antes da conformação do vidro. Tais bolhas contém ar preso (oxigênio, nitrogênio e H<sub>2</sub>O) e produtos gasosos da decomposição das matérias-primas, principalmente dióxido de carbono. As bolhas maiores sobem primeiro para a superfície do vidro fundido, causando convecção no banho e contribuindo para sua homogeneização. Em contraste, as bolhas menores necessitam de mais tempo para que isso ocorra e, como o tempo de permanência no forno é limitado, acabam não sendo eliminadas. Assim, para acelerar esse processo, são adicionados agentes afinantes [2].

Os agentes de refino são compostos que em sua decomposição em altas temperaturas geram bolhas de gases solúveis no vidro, tipicamente O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, que são infladas e abrem espaço para absorção dos gases mais insolúveis (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) no caminho até a superfície, onde são eliminados para a atmosfera. Após a eliminação dos gases insolúveis, a diminuição da temperatura leva à redissolução dos gases de refino e consequente remoção das bolhas do vidro, antes da conformação [24].

Após o fundido estar livre de bolhas e devidamente homogeneizado, sua temperatura é reduzida para cerca de 1100 °C em canais (*forehearth*) em direção à etapa de conformação, alcançando a viscosidade adequada. O vidro fundido então cai por gravidade através de calhas direcionadas, para alimentação das máquinas de conformação, na forma de gotas de tamanhos diversos, dependendo do frasco de embalagem que será fabricado.

### 2.3.4 Conformação

O vidro fundido flui através de canais (*forehearth*) e alimentador (*feeder*) até orifícios e, com o auxílio de uma tesoura mecânica refrigerada à água, é cortado na forma de gotas, em uma ação sincronizada dada pela velocidade de extração e da máquina formadora de garrafas (máquina IS). A máquina IS pode trabalhar com

alimentação de várias gotas em diferentes seções de conformação, e cada gota forma uma embalagem.

Essas gotas de vidro são distribuídas através de um distribuidor de gotas para as seções de conformação correspondentes e em seguida para os moldes. No molde é formado o *parison*, pré-forma obtida por prensagem, que em seguida é conformada na forma final por sopro em um segundo molde [29], conforme ilustrado na Figura 9 [30].

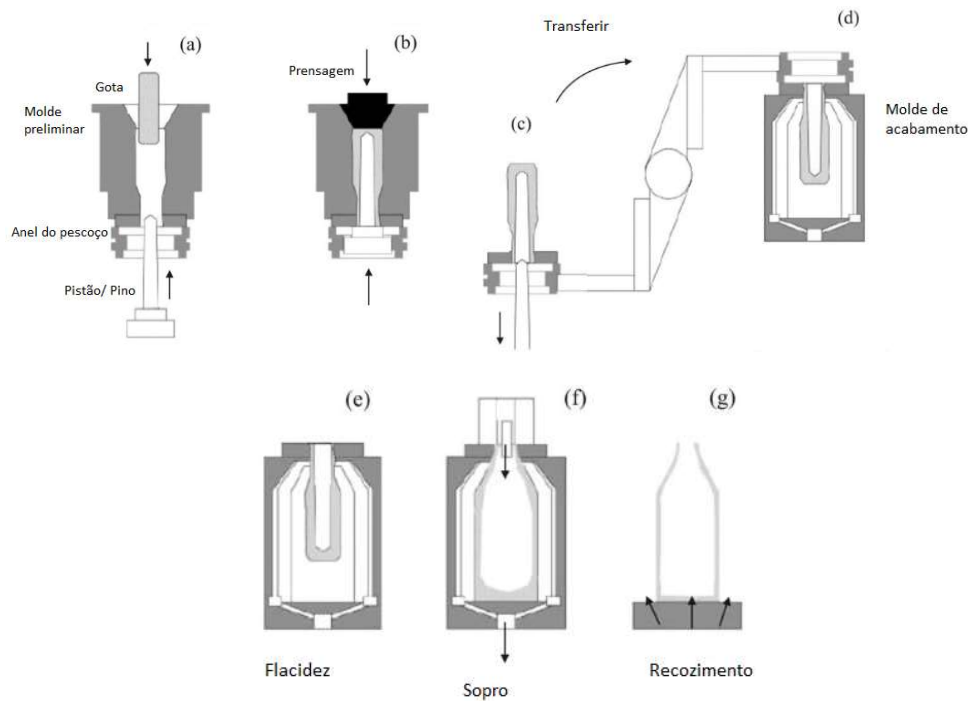


Figura 9. Traduzido da ref. [31] Processo de prensagem e sopro: (a) alimentação da gota, (b) prensagem preliminar, (c) abertura preliminar do molde e liberação do êmbolo, (d) transferência para o molde de acabamento, (e) flacidez, (f) sopro, (g) recozimento.

A Figura 10 ilustra uma máquina de conformação de vidro em funcionamento.

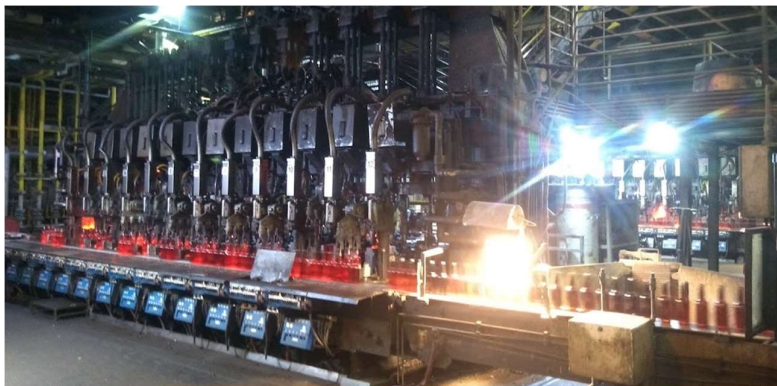


Figura 10. Máquina de conformação de vidro [própria do autor]

## 2.4 Contaminantes

Contaminante é todo tipo de impureza, ou seja, materiais que não fazem parte da composição do vidro e são prejudiciais, em diferentes níveis, para sua fabricação [35, 31].

Os contaminantes mais comuns encontrados no caco de vidro são materiais metálicos, magnéticos e não-magnéticos, cerâmicas, vitrocerâmicas, vidros ao chumbo e borossilicatos, e materiais orgânicos [36, 32].

Devido aos problemas gerados por contaminantes, é necessário especificar os limites máximos de impurezas no caco de vidro [35, 37]. Especificações técnicas e padrões de qualidade do caco são necessários e muito utilizados para a criação de referências, definição de preços e controle de qualidade. Tais especificações podem variar de acordo com a empresa e país, e pode abranger parâmetros como composição química, limites máximos de contaminantes, cor, umidade e granulometria, entre outros [35].

A Diretiva Europeia sobre Embalagens e Resíduos de Embalagens define padrões de caracterização do caco de vidro. Para isso foram coletadas informações em indústrias, recicladores (FERVER, BSI / WRAP) e grupos de consultores independentes, chegando a uma padronização para o caco de vidro [35]. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra o limite máximo de contaminantes por tonelada de vidro conforme essa [35].

Tabela 2. Limite máximo de contaminantes por tonelada de vidro. Diretiva Europeia sobre Embalagens e Resíduos de Embalagens 94/62/CE [35].

Tipo de impureza	Nível (ppm) em peso
Metais magnéticos	5
Metais não magnéticos	5
Não vidros inorgânicos (CSP)	50
Orgânicos	500
Plásticos	100

Impurezas podem causar danos ao processo de produção do vidro, afetando os refratários e diminuindo a vida útil do forno, causando reações indesejadas na massa vítrea, e interferindo diretamente na viscosidade e no processo de coloração do vidro. Também podem causar problemas na etapa de conformação do vidro. Um exemplo comum é o dano na lâmina da tesoura que corta a gota de vidro a ser moldada, interrompendo a produção e afetando negativamente o rendimento e o custo do processo [36].

Como mencionado, as especificações podem abranger a granulometria do caco. Para o caco, este parâmetro é diferente do das demais matérias-primas, já que ele é vidro pronto que só deve ser aquecido para atingir a viscosidade adequada.

Embora peças grandes sejam mais fáceis para a separação por cores [35], o tamanho do caco tem outras implicações no manuseio do material durante a fabricação do vidro. Fragmentos muito finos podem causar problemas de poeira no ar (poeira de arraste), enquanto cacos com granulometria maior podem enroscar no sistema de transferência (transporte por esteiras) [35].

A granulometria do caco deve ser menor que 100 mm, porém, usinas de beneficiamento de caco não toleram caco muito fino, pois pode atrapalhar o processo de separação de contaminantes. Portanto, a escolha do tamanho deve equilibrar as demandas dos coletores de caco, ou seja, os recicladores, e a empresa que irá utilizar o caco [35].

A seguir serão discutidos a origem e o efeito dos contaminantes provenientes do caco estranho, uma vez que este é o maior responsável pela contaminação no vidro.



### 2.4.1 Contaminações Cerâmicas e porcelana

Um dos problemas observados na utilização de caco em fornos de produção de vidro é o aparecimento de inclusões no produto originadas das CSP (*ceramics, stones and porcelain*) – cerâmicas, pedras e porcelanas [36].

No período de 1975 a 1985, indústrias de vidro para embalagem na Europa estavam com problemas devido ao alto índice de contaminação por CSP na massa vítrea. Na ocasião, a única forma encontrada de evitar esse problema foi a retirada manual desses contaminantes. Naquela época, a contaminação do caco por CSP estava na escala de aproximadamente 400-500 mg/kg de caco. Posteriormente, o processo foi adaptado a usinas automatizadas de beneficiamento de caco, favorecendo a queda do nível de contaminantes para aproximadamente 25-50 mg/kg [36].

Entende-se por beneficiamento de caco o processo de separação, cominuição, limpeza e classificação por cor do caco estranho [35].

Materiais cerâmicos, porcelanas, concretos e refratários não são completamente dissolvidos na massa fundida durante o processo de fusão do vidro [2]. Esses materiais, quando enforados, são arrastados pelo fluxo do vidro e aparecem no produto acabado como inclusões denominadas “pedra”<sup>3</sup>, nome convencional nas vidrarias para esse tipo de defeito. Por terem coeficientes de expansão térmica muito diferentes do vidro, geram tensões durante o resfriamento da embalagem, frequentemente causando trincas e reduzindo a resistência mecânica, além de causar um aspecto visual indesejado [37].

Na Figura 11 observa-se nitidamente um saco de dissolução<sup>4</sup> ao redor da inclusão e elevado nível de tensão residual causado pelo contaminante.

---

<sup>3</sup> Pedras – Nome convencional para inclusões geradas no vidro através de contaminantes.

<sup>4</sup> Saco de dissolução está relacionado à dissolução parcial do defeito. São áreas ao redor do defeito/pedra, onde a fusão parcial mudou a composição local do vidro. Algumas pedras, como contaminantes de cerâmica/porcelanas, são sempre acompanhadas de sacos de dissolução [41].

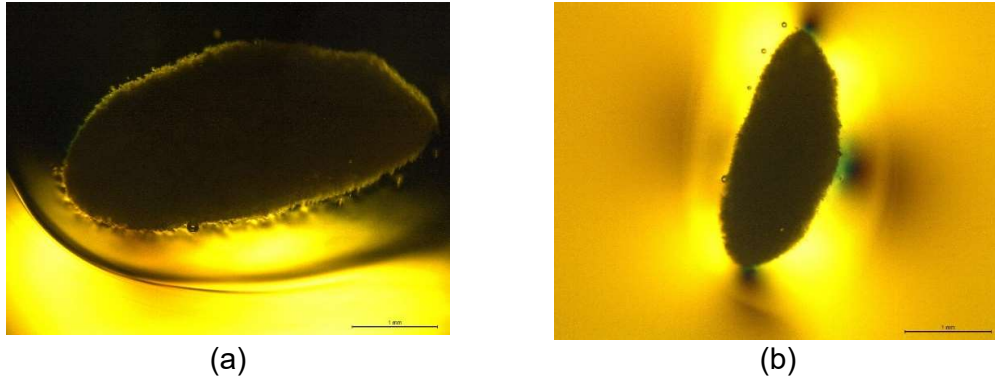


Figura 11. Defeito gerado devido ao caco contaminado com fragmento de cerâmica (a) Saco de dissolução aparente. (b) Tensões residuais (reveladas pelo uso de microscopia óptica de transmissão e polarizadores cruzados) e bolhas ao redor do defeito [Própria do autor].

Um fator crítico devido à presença de inclusões sólidas é que muitas vezes elas não são eliminadas do caco próprio (produtos rejeitados para comercialização e reciclados na própria empresa), retornando à composição e conseqüentemente reaparecendo no produto. Muitas vezes uma mesma pedra pode ser responsável pelo refugo de vários artigos, pois no reprocesso acaba quebrando-se em vários pedacinhos, e ao invés de uma pedra, transforma-se em várias pedras.

#### 2.4.2 Contaminações Metálicas

Contaminações metálicas podem ser originadas das tampas de embalagens de vidro ou de latas jogadas nas caçambas de coleta de vidro para reciclagem. O metal apresenta efeitos prejudiciais à qualidade do vidro e em alguns casos aos refratários do forno de fusão, como ocorre com o chumbo. Quanto maior a concentração de chumbo metálico na composição, maior é o risco de vazamento dos fornos, pois este contaminante ataca os refratários causando perfurações na sola do forno (parte inferior do tanque de fusão) [36], interrompendo a produção.

O chumbo metálico pode ser formado a partir da redução de óxido de chumbo (vidro do tipo “cristal”) no vidro fundido, ou pode ser originado de tampas de vinho, embora estas não sejam mais utilizadas desde os anos 80 [36].

Também gerado a partir de tampas de fechamento de embalagens ou de latas, o alumínio pode causar a formação de inclusões na forma de esferas de silício por reação de oxidação com a sílica da composição [36], de acordo com a Eq. (3).

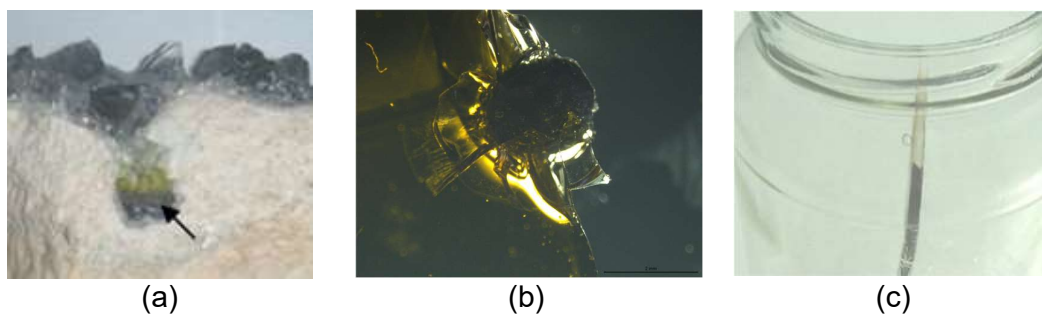


O alumínio metálico no vidro fundido reduz  $\text{SiO}_2$  em Si, que na temperatura do banho se funde e esferoidiza para minimizar a tensão superficial. Como o resfriamento, as esferas de Si solidificam-se e, como têm coeficiente de expansão térmica ( $2,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) muito menor que o do vidro ( $8,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )<sup>5</sup>, cria concentrações de tensões gerando trincas radiais no entorno vítreo [2].

Outro contaminante metálico comum nos vidros é o ferro. Este pode causar inclusões sólidas e cordões (manchas) de cor alterada no vidro, porém não é tão agressivo a ataques refratários como o chumbo, e nem tão problemático como gerações de tensões residuais no vidro quanto o silício decorrente do alumínio [36].

E por fim, o cobre, que a partir do caco contaminado pode gerar inclusões sólidas na massa de vidro [36].

A Figura 12. ilustra a reação de contaminação metálicos em refratários de forno de vidro.



---

<sup>5</sup> Coeficiente de expansão térmica do vidro :

[https://pt.wikipedia.org/wiki/Dilata%C3%A7%C3%A3o\\_t%C3%A9rmica](https://pt.wikipedia.org/wiki/Dilata%C3%A7%C3%A3o_t%C3%A9rmica)



Figura 12. (a) Perfuração na sola do forno devido à contaminação metálica [36]. (b) Esfera de silício causando trincas [fonte própria]. (c) Contaminação de sulfeto de cobre em embalagem de vidro [36]. (d) a (f) Efeito de contaminações metálicas em refratários de fornos [fonte Owens Illinois].

### 2.4.3 Impurezas orgânicas

Os elementos orgânicos, embora facilmente eliminados por combustão durante o processo de fusão, têm um grande efeito redutor no vidro devido ao carbono residual roubar  $O_2$  do banho e formar  $CO_2$  [2]. O estado de óxido-redução é de grande importância no processo de homogeneização e coloração [37]. O efeito redutor dos materiais orgânicos pode causar problemas de inclusões gasosas (afinagem) e alteração da cor do vidro, já que corantes baseados em óxidos de metais de transição apresentam diferentes estados de oxidação, modificando de maneira instável as condições de óxido-redução da fusão.

A Figura 13 ilustra o efeito redutor de resíduos de matéria orgânica no vidro: A garrafa da direita, classificada como “caco novo” refere-se ao caco antes da fermentação (caco reduzido), com presença de muitos materiais orgânicos provenientes de restos de alimentos. Após algumas semanas de armazenamento, devido à fermentação aeróbica, a matéria orgânica se oxida e perde o poder de redução, observado ao lado esquerdo da Figura 13 [36].

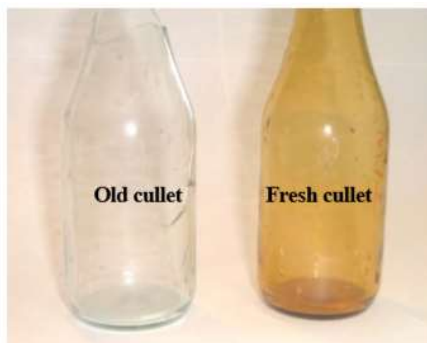


Figura 13. Diferença de Redox entre garrafas produzidas com caco antes e após fermentação de matéria orgânica residual [36].

#### 2.4.4 Contaminações por vitrocerâmicas

Vitrocerâmicas são cerâmicas policristalinas produzidas a partir da cristalização controlada por tratamento térmico de artigos fabricados previamente no estado vítreo [37]. Enquanto caco, algumas vitrocerâmicas transparentes podem ser confundidas com vidro comum devido à similaridade de sua aparência [38, 39]. Tais vitrocerâmicas apresentam altas concentrações de alumina, necessitando de temperaturas elevadas ou mais tempo que o vidro comum para serem assimilados à massa vítrea fundida, e raramente se fundem nas temperaturas convencionais da fusão industrial do vidro (1350-1650 °C), frequentemente formando inclusões viscosas na massa.

As inclusões causadas por vitrocerâmicas podem proporcionar graves problemas, como danos no processo de corte e distribuição da gota. Durante o corte da gota, as vitrocerâmicas podem gerar danos nas lâminas da tesoura, afetando diretamente a produção e o rendimento, além de ocasionar inclusões nas garrafas, gerando quebra durante o manuseio do produto, e fluxos irregulares da gota nas máquinas interrompendo a conformação do vidro [36].

Por não conseguirem ser totalmente absorvidas pelo forno as vitrocerâmicas acabam gerando “nós vítreos”, normalmente na superfície interior da embalagem. Esses nós são gerados devido a presença de pedaços de vitrocerâmicas no caco. Os nós formados possuem alta tensão residual e geralmente são transparentes. Porém, as vezes, quando elevada à altas

temperaturas, a vitrocerâmica pode recristalizar-se, formando uma coloração opaca ou branca e leitosa com minúsculos cristais de zircônia [41].

As vitrocerâmicas são compostas por uma fase amorfa e outra cristalizada, com diferentes composições químicas. Essa diferença de composição gera tensões no material e em alguns casos pode levar a propagação de trincas no produto [41]. A Figura 14 mostra inclusões características causadas por material vitrocerâmico.

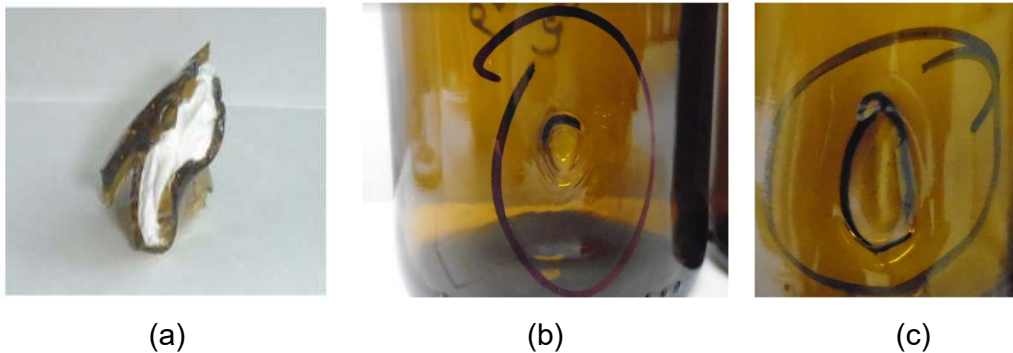


Figura 14. Inclusão causada por vitrocerâmica (a) Coloração branca e leitosa causada por recristalização [36], (b) e (c) Inclusão transparente, semelhante ao vidro comum [própria do autor].

#### 2.4.5 Outros tipos de contaminantes

Um outro problema encontrado na utilização de caco de vidro reciclado em fornos de fusão é o aparecimento de tipos especiais de vidro, ou seja, vidros que não são de embalagens, por exemplo: vidro cristal de chumbo, vidro de TV e vidros borossilicatos [30].

A Diretiva Europeia de Embalagens e Resíduos de Embalagens 94/62/EC inclui uma lista de tipos de vidros que não devem ser coletados intencionalmente junto com resíduos de embalagens de vidro, tais como vidro de telas (TV, computadores etc.), vidro cristal de chumbo, vitrocerâmica, vidro de lâmpada, vidro de borossilicato etc. [35].

A presença desses vidros com viscosidade e/ou densidade muito diferentes do vidro base que se está produzindo pode dificultar sua homogeneização, gerando defeitos (gomos, cordas e outros) [35].

É comum encontrar vidro de cristal de chumbo misturado ao caco e contendo quantidades elevadas de chumbo. O limite de aceitação de metais pesados (chumbo, cádmio, mercúrio) no vidro de embalagem é de 200 ppm a 200 mg/kg de vidro [36].

O volume de caco, em alguns casos, pode estar acima de 75% em volume na composição química do vidro e, em casos de contaminação de cristal de chumbo, torna essa concentração de contaminação relativamente alta no produto, além de uma parte do chumbo poder evaporar durante o processo de fusão e contaminar a atmosfera [36].

Algumas vidrarias utilizam vidro plano na composição pois, devido ao controle rigoroso de processo, o vidro plano apresenta quantidade de CSP (*ceramics, stones and porcelain*), cerâmicas, pedras e porcelanas, quase inexistente, além de níveis de contaminantes metálicos e orgânico baixos. Sua composição química é estável, com exceção do teor de ferro, o que é uma desvantagem, pois se o teor de ferro não for controlado, interfere na coloração do vidro [41]. Para evitar esse tipo de problema, deve ser realizada a análise química do vidro, conhecendo-se a porcentagem existente de ferro na composição do caco, e posteriormente adequando as dosagens de matéria-prima mantendo o processo dentro dos limites desejados [36].

## **2.5 Sumário da Introdução**

Como verificado a utilização do caco na produção do vidro apresenta grandes vantagens, entretanto também apresenta desvantagens. Quando mal controlado, o uso de caco pode gerar grandes problemas, como defeitos no produto e desgaste dos equipamentos de produção, conforme já mencionados. Principalmente, os efeitos do uso de caco estranho precisam ser conhecidos pela empresa interessada na reciclagem. Torna-se, portanto, imprescindível a identificação dos contaminantes e a origem dos defeitos, pois aquilo que não é medido não tem como ser controlado.





### **3 Objetivos**

Os objetivos deste trabalho são i) identificar quais defeitos no produto de uma fábrica de embalagens de vidros do estado de São Paulo são provenientes do caco na mistura da composição que vai para o forno; e ii) acompanhar o processo de produção do vidro, com ênfase no efeito da qualidade do caco externo, quantificando e caracterizando os defeitos encontrados no produto, e determinando ações que produzam melhoria na qualidade do caco.

#### **3.1 Objetivos específicos**

- Identificar os contaminantes originados do caco que interferem na qualidade do vidro e estudar o impacto dessas contaminações no processo de fabricação do vidro.
- Pontuar não só os problemas, mas também os benefícios da utilização do caco na produção de embalagens de vidro.



## **4 Materiais e Métodos**

### **4.1 Nesse capítulo serão detalhados os materiais e métodos utilizados para quantificar e identificar os contaminantes provenientes do caco reciclado. Separação de contaminantes (infundidos)**

Para este trabalho, foram consideradas amostras de embalagens de vidro com defeitos coletadas em diferentes linhas de produção de um forno de uma empresa do Estado de São Paulo, doadora das amostras, onde se produzem vidros de cor âmbar, verde e incolor. Para esse estudo foi utilizada apenas a produção de vidro âmbar referente a um dos fornos de produção.

O forno de estudo possui uma área de fusão de 126 m<sup>2</sup> e capacidade de produção de 370 t/dia de vidro. No estudo apresentado abaixo foi considerada uma extração média de 360 t/dia e 60% (em massa) em média de caco externo adicionado à composição química, e produção de vidro na cor âmbar.

Foram realizados dois tipos de amostragens, uma do caco, antes de ir para o tanque de fusão, e outra, do vidro como produto, após passar pelo tanque de fusão e todo processo de fabricação.

Para a primeira amostragem foi analisado apenas o caco sendo inserido no forno. Foram colhidas amostras de 60 kg do caco reciclado por dia, por aproximadamente 50 dias consecutivos. As amostras foram colhidas manualmente na esteira a caminho do forno com auxílio de um balde, e despejadas em cima de uma mesa, onde foram realizadas a separação e pesagem dos contaminantes encontrados. É importante lembrar que esse caco já havia sido beneficiado e considerado adequado para uso.

No segundo tipo de amostragem, foram coletadas amostras de 45 kg de vidro do produto acabado, ou seja, do produto moldado e recozido, a caminho da paletização e antes da inspeção automática (por máquina). Essas amostras foram coletadas em três períodos (turnos) diários por aproximadamente 50 dias consecutivos, e depois por mais dois períodos distintos de aproximadamente 60 dias, totalizando 110 dias de análise. No último período de coleta, não foi possível

determinar a quantidade de contaminantes que entrou no forno, porém foi possível comparar dois cenários diferentes, um com variação no processo causada por contaminação pelo uso de caco externo e outro com o processo estável. A coleta das garrafas foi realizada antes de passar pelas máquinas de inspeção e remoção automática de defeitos. As amostras foram enumeradas em ordem sequencial. As inclusões encontradas foram contabilizadas e o valor registrado, e os defeitos foram mais tarde analisados para a identificação de sua origem.

## 4.2 Caracterização dos contaminantes

As amostras foram coletadas na linha de produção após a arca de recozimento e antes de passar pelas máquinas de inspeção. As amostras foram separadas conforme exemplificado na Figura 15 (a), (b) e (c), e posteriormente cortadas e identificadas em ordem sequencial de coleta conforme Figura 15 (d).

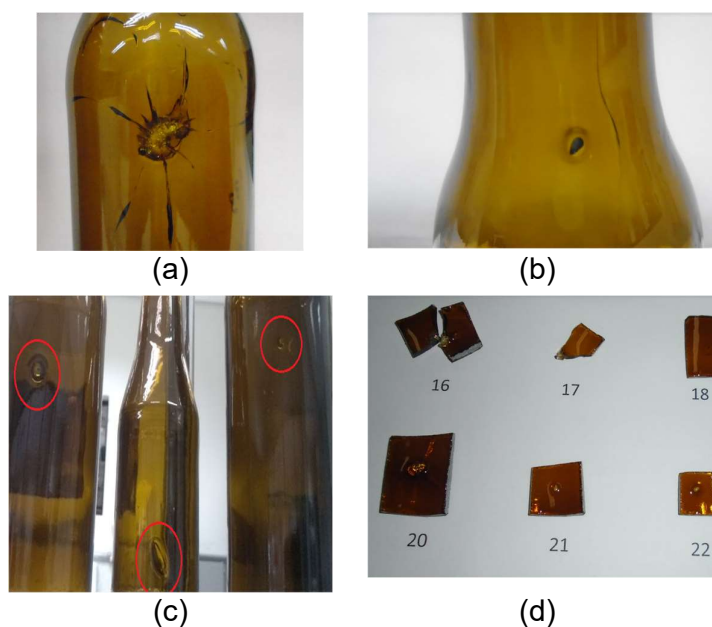


Figura 15. (a), (b) e (c) Amostras de garrafas coletadas para análise. (d) Amostras cortadas para análise em estereoscópio [Própria do autor].

As amostras foram analisadas e quantificadas com o objetivo de comparar a quantidade de contaminantes que entrou na composição do forno com o que saiu no produto acabado.

Os defeitos foram inicialmente analisados por microscopia ótica de baixo aumento em um estereoscópio da marca Leica, modelo/PN: MDG33/10450123 S/Nº 5602071 e sistema de iluminação Leica CLS 150X.

Posteriormente, os defeitos foram seccionados, embutidos em resina e, após a cura da mesma, desbastados em papel lixa de carbeto de silício (SiC) de granulometrias #320, 400, 600, 1200, e polidos com suspensão aquosa de óxido de cério e zirconita em uma politriz Arotec. As amostras foram então aterradas com solução coloidal de carbono e recobertas com platina para análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Inspect F50\*, da fabricante FEI. A microscopia eletrônica de varredura é um tipo de microscopia em que um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, interagindo com a matéria, gerando diferentes tipos de sinais que podem oferecer informações sobre a morfologia e composição química do material<sup>6</sup>. Foram utilizados os detectores SE (elétrons secundários – em inglês, *secondary electrons*) e BSE (elétrons retroespalhados – em inglês, *backscattered electrons*).

Foi utilizada espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) através de um sensor acoplado ao MEV, que permitiu a determinação da composição química dos elementos em pontos de até 2 µm de diâmetro.

Os equipamentos utilizados para esse estudo são da Escola de Engenharia de São Carlos – USP.

A Figura 16 mostra uma imagem de uma das pastilhas contendo amostras embutidas em resina, polidas e preparadas para análise no MEV/EDS.

---

<sup>6</sup> <https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-microscopia-eletronica-mev/>  
<https://lct.poli.usp.br/infraestrutura/mev>



Figura 16. Amostra preparada para análise por MEV/EDS [Próprio do autor].

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Nessa seção são mostrados gráficos e tabelas onde busca-se verificar a correlação entre a quantidade de contaminante inserida no forno através do caco, à quantidade de defeitos (pedras) encontrados, deteriorando a qualidade do vidro, devido à utilização de caco contaminado. Impacto do caco estranho na qualidade do vidro

A utilização do caco externo pode trazer contaminantes à mistura de matérias-primas, gerando defeitos no vidro e afetando o rendimento e a qualidade do produto.

Na usina de beneficiamento de caco automatizada, o caco passa pelos processos de britagem, lavagem (em alguns casos) e separação: magnética, por corrente de Foucault, e de materiais orgânicos, como papel e plástico, e são classificados por cor. As usinas automáticas proporcionam grande rendimento e qualidade no beneficiamento do caco externo. Ainda assim, observa-se que o caco beneficiado retém uma fração sensível de contaminantes, que acaba sendo misturada à composição que vai para o forno. A Figura 17 mostra o tipo e a quantidade de impurezas coletadas em uma das amostras de 60 kg do caco sendo transportado para o forno. O método de coleta foi descrito na seção de “Materiais e Métodos”.



Figura 17. (a) Impurezas na forma de rochas, porcelanas e vidros de diferentes composições. (b) Outros contaminantes metálicos magnéticos e não magnéticos [Própria do autor].

Através da amostragem realizada, foi determinada a quantidade aproximada de contaminantes inseridos no forno a partir do caco. Para o cálculo, a quantidade estimada de contaminantes em 1000 kg (1 t) de caco é multiplicada pela quantidade média de caco externo em toneladas utilizada no período da amostragem, que foi 367 t/dia. O resultado pode ser observado na Figura 18. O eixo x representa o período sequencial de análise, em dias, e o eixo y o total de contaminantes em kg/dia. Nos períodos de 6 a 7 e 12 a 17 dias da Figura 18, observam-se os maiores picos na quantidade de contaminantes inserida no forno através do caco.

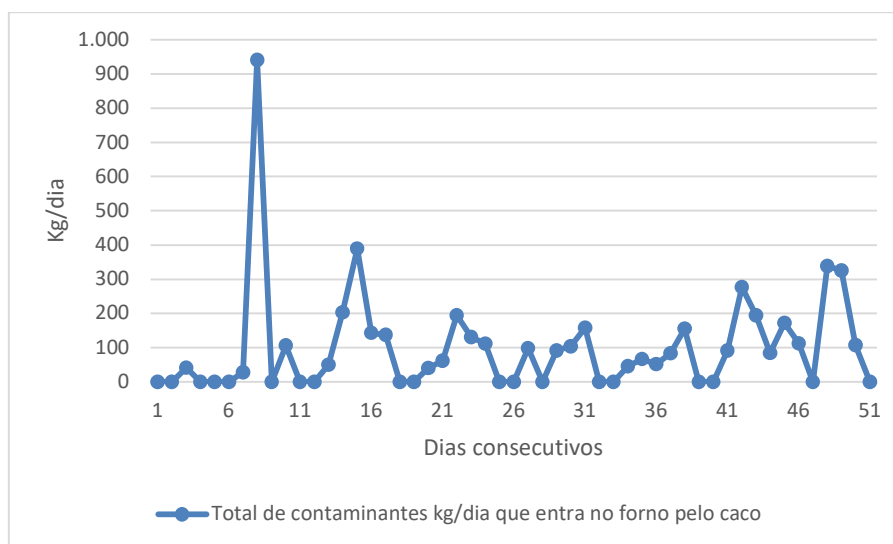


Figura 18. Total de contaminantes (em quilogramas por dia) inserido no forno a partir do caco estranho [Próprio do autor].

Posteriormente, foram coletadas amostras de 45 kg de vidro no produto acabado (frascos), ao longo de três períodos diários, e estimada a quantidade de produtos com defeitos ao longo de 50 dias consecutivos. O objetivo foi verificar a correlação entre o caco inserido no forno e a quantidade de defeitos observada no produto. Essa operação foi realizada antes dos frascos passarem pelas máquinas



de inspeção automática, que retiram com eficiência os itens com defeito e o nível de frascos contendo contaminantes cai para próximo de zero, impedindo que cheguem até o cliente.

Os resultados são mostrados na Figura 19, onde o total diário de produtos com defeitos foi estimado a partir da quantidade de produtos com defeitos encontrada nas amostras de 45 kg convertida para 1000 kg (1 t) e multiplicada pela produção diária de 367 t/dia.

As inclusões encontradas em uma das amostras de 45 kg de vidro foram contabilizadas e registradas, e os defeitos foram mais tarde analisados para a identificação de sua origem.

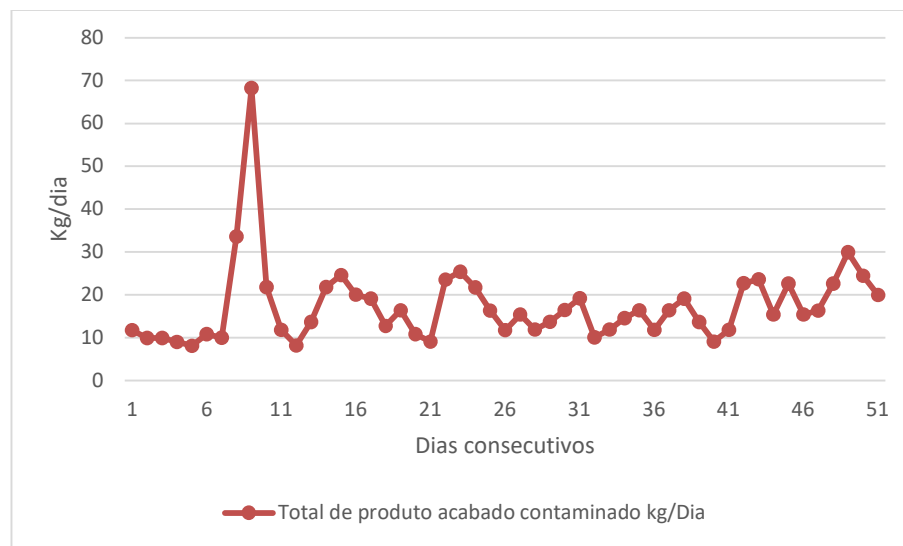


Figura 19. Total de produto contaminado em quilogramas por dia [Próprio do autor].

A Figura 20 mostra a comparação entre a quantidade de contaminantes inserida no forno vs. a quantidade de produtos com inclusões, denominadas pedras, observada no produto.

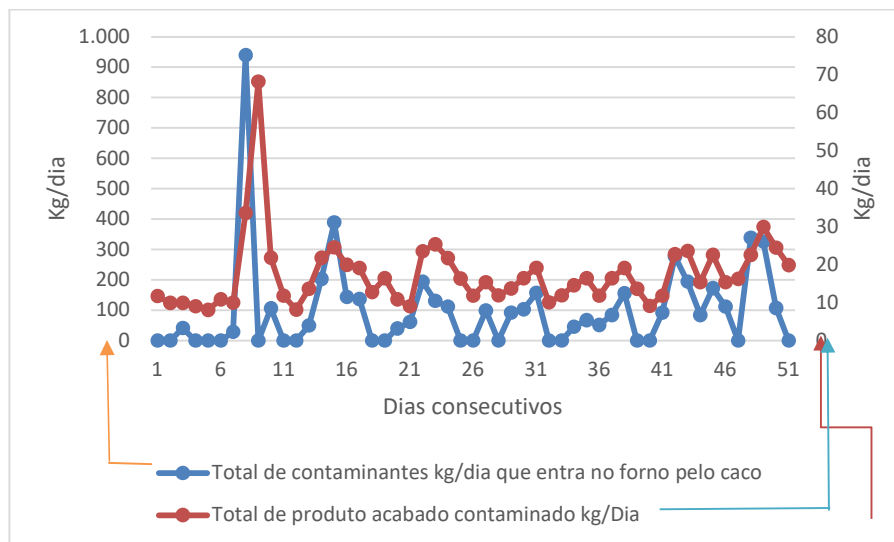


Figura 20. Comparação entre a quantidade de contaminantes inserida no forno de fusão e a quantidade de inclusões (pedras) observada no produto [Próprio do autor].

Através da Figura 20, é possível verificar que uma grande parte da massa de contaminantes inserida no forno através do caco não é observada no produto. Esse fato é comum, pois parte dos contaminantes é dissolvida no fundido ou eliminada por combustão. Um exemplo são os materiais orgânicos, oxidados e eliminados na forma de  $\text{CO}_2$ . Outra parte desce para a soleira do forno devido a sua densidade ser maior que a do vidro, e fica retida nessa condição se não houver turbulência ou mudança de regime durante a extração de vidro. O que não é absorvido pelo forno e nem arrastado pela densidade, sai no produto acabado. Portanto, é comum que a quantidade de contaminantes que entrou no forno seja diferente da que sai.

Por fim, foi realizada uma análise, considerando o mesmo cálculo realizado para as amostras de 45 kg de vidro, ilustrada no gráfico da Figura 21, referente ao percentual de produtos contaminados encontrados em dois períodos (meses) distintos, chamados aqui de período 1 (linha azul do gráfico) e período 2 (linha verde do gráfico). Na Figura 21, o eixo y refere-se ao percentual em massa de frascos contendo “pedras” (contaminantes) em relação ao total produzido no dia, e o eixo x a sequência de coleta de amostras em dias.



superfície contaminantes que até então estavam sedimentados no fundo do tanque de fusão. Com isso, tais contaminantes são arrastados para fora do forno, seguindo o fluxo do vidro, e conseqüentemente aparecem no produto acabado. Outra possibilidade ocorre em temperaturas menores, quando tanto as matérias-primas, quanto os contaminantes inseridos no forno pelo caco apresentam menor taxa de dissolução e, novamente, acabam sendo encontrados no produto acabado. No entanto não é possível afirmar que a diferença de temperatura observada tenha conexão com a diferença no nível de contaminantes encontrado no produto.

Tabela 2. Dados de processo dos períodos 1 e 2 [Próprio do autor].

		Período 1	Período 2
Proporção de caco (% em massa)	Total	69	72
	Externo	59	62
	Interno	10	10
Temperatura média no forno (°C)	Garganta	1131	1127
	Central	1182	1155
	Enforna A	1182	1179
	Enforna B	1178	1174

Definições importantes para facilitar o entendimento da Tabela 2:

1. Garganta do forno: a função da garganta é separar a área de fusão/afinagem da área do condicionamento térmico do vidro, permitindo a produção de vidros para diversas aplicações (diferentes linhas de conformação).
2. Enforna: de maneira simplificada, é o mecanismo utilizado para colocar a composição no interior do forno. É também a região em que a composição é colocada no forno. A enforna deve assegurar a introdução de camadas de composição e sua distribuição uniforme no banho; regular o avanço da composição para a área de refino; e ter capacidade de enforna compatível com a capacidade de extração máxima do forno.

Em resumo, neste item foi observado o impacto dos contaminantes agregados ao caco. Esses contaminantes têm um efeito negativo na qualidade do produto, acarretando descarte de material e, conseqüentemente, perda de rendimento da produção. Importante ressaltar que o vidro é um material 100% reciclável, porém, deve-se ter cuidado quando o mesmo retorna ao processo na

forma de caco interno, após descarte gerado por contaminantes. Além do aumento de custo referente ao reprocesso do material, caco contendo contaminantes insolúveis no tempo de residência no banho pode gerar novos defeitos/inclusões, afetando a qualidade do vidro, transformando-se em um ciclo vicioso desfavorável ao processo. Nesse caso, o correto beneficiamento do caco, com a cominuição do vidro e separação dos contaminantes antes da enforna, deve ser alcançado com mais eficiência.

## 5.2 Identificação dos contaminantes no produto

Esta sessão traz uma análise buscando identificar a fonte dos defeitos coletados e um sumário dos defeitos observados.

O tamanho médio dos defeitos encontrados foi de 1 milímetro.

Os contaminantes mais comuns encontrados no caco são: metais magnéticos e não magnéticos, cerâmicas, vitrocerâmicas, materiais orgânicos, e refratários (que podem vir agregado ao caco interno), o que foi possível confirmar com as amostras coletadas.

Os defeitos encontrados nas amostras de 45 kg de vidro do produto acabado foram analisados com o objetivo de identificar a natureza dos contaminantes. A Tabela 3 mostra a quantidade dos defeitos encontrados.

O percentual de contaminantes foi calculado através de uma regra de três simples.

Tabela 3. Percentual de contaminantes encontrado nas amostras [Próprio do autor].

Origem do contaminante	%
Cerâmicas / pedras ou porcelanas	30
Metais magnéticos e não magnéticos	21
Vitrocerâmicas	19
Refratários	12
Estanho (cassiterita)	2
Inconclusivas	9
Outros	7

A análise dos defeitos foi acompanhada de sua caracterização por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por

dispersão de energia de raios X (EDS), visando a determinação de sua natureza (composição química, morfologia e presença de tensões residuais, bolhas, trincas, cristalização secundária etc.). A seguir são apresentadas imagens de algumas amostras coletadas no produto acabado.

As análises químicas foram realizadas através do MEV/EDS. As imagens de MEV foram determinadas tanto utilizando contraste topográfico por elétrons secundários (SE, sigla do inglês: *secondary electrons*) como contraste de fase por elétrons retroespalhados (BSE, sigla do inglês: *backscattered electrons*), dependendo da amostra e da melhor forma de visualização do defeito.

A seguir são detalhados os principais defeitos encontrados nas amostras, devido a inclusão de contaminantes.

### 5.2.1 Esfera de silício metálico

#### 5.2.1.1 Esfera de silício metálico I

A Figura 22 mostra uma inclusão cujas principais características visuais são: superfície opaca, cor acinzentada, grande quantidade de bolhas e tensões residuais no vidro ao redor da inclusão.

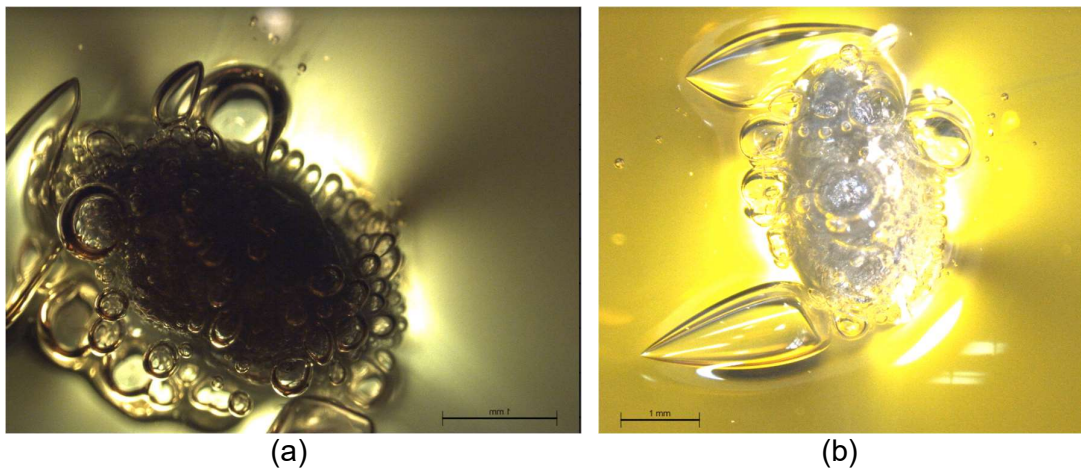


Figura 22. Foto do defeito ampliada (a) microscopia óptica (MO) de luz transmitida e polarizada, mostrando grande quantidade de bolhas e tensões residuais ao redor da inclusão. (b) MO de luz refletida e polarizada: cor acinzentada e opaca.

A Figura 23 mostra uma análise por MEV da inclusão da Figura 22, onde observam-se duas fases distintas, uma microestrutura dendrítica (cinza escuro) em uma matriz contínua (cinza claro); e o vidro em que a inclusão se encontra, que apresenta-se em cinza ainda mais escuro. Quanto mais clara a tonalidade, maior o número atômico dos constituintes do material. Uma análise por EDS (Figura 24) permitiu identificar a fase dendrítica que aparece em cinza escuro na imagem como silício (Si). Já a fase mais clara da inclusão na Figura 23 corresponde a uma liga de Si, Fe e traços de Zr, conforme a análise por EDS mostrada na Figura 25. Nesse caso, não foi possível identificar a origem precisa do defeito.

Tipicamente, contaminação por alumínio metálico, comum, por exemplo, em latas de bebidas, reduz a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) presente no vidro fundido para silício (Si), enquanto o alumínio é oxidado a óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [36, 41]. Além disso, o alumínio pode criar um aglomerado branco de finos cristais de alumina e pequenas esferas de silício [41]. Portanto, é provável que a origem do defeito se deva ao caco contaminado com alumínio metálico, originado de latas de refrigerante, rótulos de alumínio, gargalos ou tampas de garrafas.

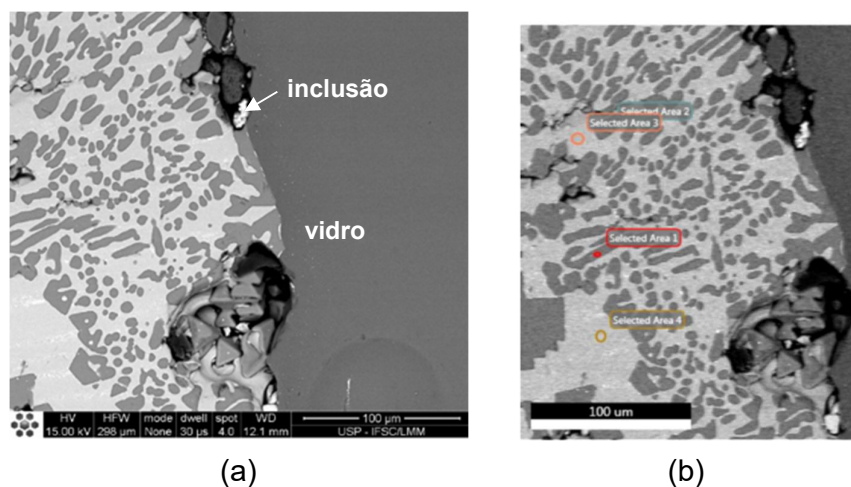


Figura 23. (a) Microestrutura da fase de silício metálico; (b) Áreas da amostra selecionada para análise. Análise por BSE e contraste de fase. [Própria do autor]

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	15.00	28.21	29.63	17.01	0.0155	1.1260	0.0916	1.0000
O K	5.64	7.97	51.35	13.04	0.0159	1.0737	0.2625	1.0000
SiK	79.36	63.83	2520.87	1.91	0.7561	0.9684	0.9837	1.0002

Figura 24. Análise química correspondente à área selecionada - EDS característico da fase de Si. [Próprio do autor]

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	16.91	35.19	51.19	14.26	0.0270	1.1718	0.1363	1.0000
O K	7.71	12.04	86.63	11.67	0.0271	1.1191	0.3142	1.0000
SiK	43.59	38.79	1199.72	3.81	0.3634	1.0127	0.8214	1.0024
ZrL	1.49	0.41	13.39	24.89	0.0091	0.7640	0.7947	1.0002
FeK	30.30	13.56	155.14	5.10	0.2588	0.8430	0.9989	1.0148

Figura 25. Resultado da análise química por EDS [Próprio do autor]

#### 5.2.1.2 Esfera de silício metálico II

Um outro exemplo de contaminação causada por alumínio metálico pode ser observado na Figura 26. As características visuais macroscópicas do defeito mostram trincas na fase vítrea ao redor, revelando um alto nível de tensões geradas pela diferença de expansão térmica do defeito em relação ao vidro. Também são visíveis o formato esférico, característico de inclusões metálicas cuja temperatura de fusão completa seja menor que a temperatura do banho, superfície fosca e opaca, e cor acinzentada.



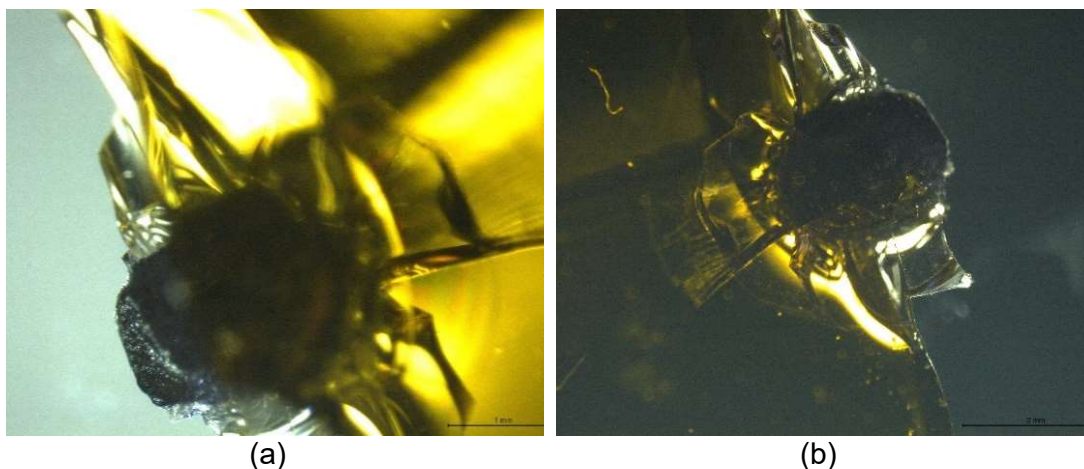


Figura 26. Foto ampliada do defeito em MO mostrando: (a) trincas devido à tensões geradas pela diferença de expansão térmica da inclusão de silício em relação ao vidro; e (b) formato esférico e opacidade do mesmo. [Própria do autor]

A microestrutura do defeito observada por MEV pode ser verificada na Figura 27, similar ao exemplo anterior, mas por contraste topográfico (SE). Também foram observadas mais de uma fase no defeito.

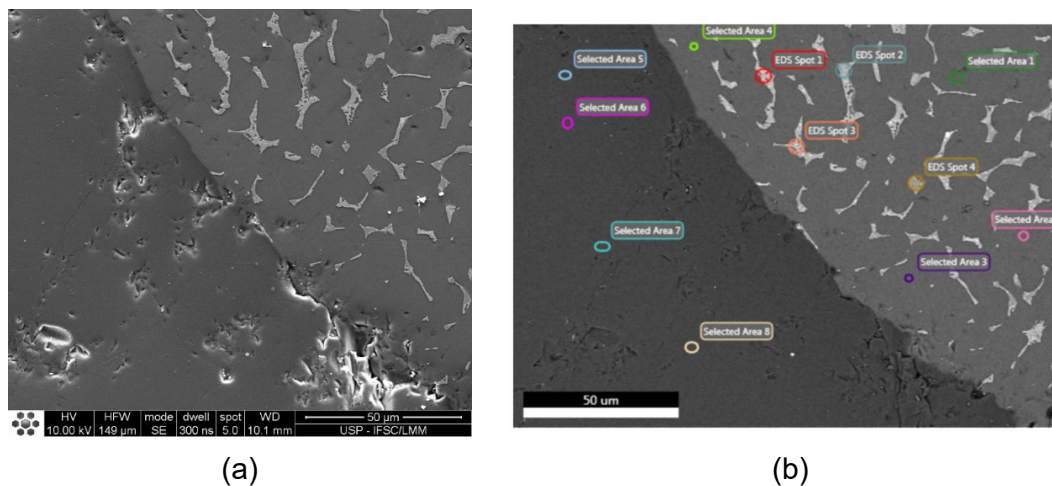


Figura 27. (a) Microestrutura do defeito ampliada em MEV com contraste topográfico (SE) e (b) áreas da amostra selecionadas para análise por EDS.

[Próprio do autor]

Conforme EDS realizado na fase mais clara da inclusão, mostrado na Figura 28, foi observada a presença predominante de silício (Si) e ferro (Fe), e

concentrações menores de titânio (Ti), cromo (Cr), cobre (Cu) e possivelmente sódio (Na). Na fase em cinza mais escuro da inclusão, analisada por EDS conforme mostrado na Figura 29, foi detectada a presença inteiramente de silício. Não foi possível identificar com precisão a origem do defeito, mas o mesmo também pode estar associado à contaminação por metais, principalmente o alumínio.

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	6.03	16.08	94.50	12.97	0.0166	1.2683	0.2172	1.0000
O K	4.34	8.68	183.28	10.13	0.0237	1.2033	0.4540	1.0000
FeL	21.38	12.25	375.47	5.83	0.1353	0.8978	0.7051	1.0000
CuL	9.70	4.89	209.97	7.06	0.0600	0.8647	0.7155	1.0000
NaK	4.26	5.93	154.35	9.35	0.0256	1.0825	0.5552	1.0021
SiK	34.78	39.64	1888.00	4.13	0.3190	1.0757	0.8510	1.0020
TiK	9.76	6.53	116.87	8.02	0.0915	0.9036	0.9883	1.0498
CrK	9.74	6.00	65.52	9.70	0.0908	0.8871	0.9909	1.0601

Figura 28. EDS característico da fase clara da inclusão: Predominância de silício (Si) e ferro (Fe), e concentrações menores de titânio (Ti), cromo (Cr), cobre (Cu) e sódio (Na). [Próprio do autor]

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
SiK	100.00	100.00	7067.26	2.32	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

Figura 29. Análise química predominante do silício elementar (Si) [Próprio do autor].

Assim como o defeito anterior, a origem desse defeito também se deve muito provavelmente à contaminação do caco por alumínio. As ações corretivas para minimizar esse tipo de defeito seria a obtenção de caco mais limpo ou com uma eficiência melhor do processo de beneficiamento. Isso pode ser negociado com o fornecedor ou, se a fábrica possuir usina de beneficiamento interna, deve-se

procurar melhorar a eficiência do beneficiamento de caco. Essa mesma ação aplica-se ao metais magnéticos.

### 5.2.2 Cerâmicas, pedras e porcelanas (CSP)

As inclusões de cerâmicas e porcelanas são “pedras” causadas pela utilização de caco contaminado com fragmentos de louça, tijolos, telhas, xicaras de porcelana ou louça, tampas de garrafa de cerâmica, vasos e artigos de porcelana. Apresentam em sua composição uma baixa mas sensível concentração de aluminossilicatos, em que o percentual de alumina ( $Al_2O_3$ ) é relativamente menor que o de sílica ( $SiO_2$ ) [41].

#### 5.2.2.1 Pedras, cerâmica e porcelana I

A Figura 30 é referente a uma das amostra analisadas com defeito gerado por contaminação por cerâmicas, pedras e porcelanas (CPS). As principais características visuais de defeitos gerados por esses contaminantes são sacos de dissolução bem aparentes, elevada tensão residual, grande quantidade de bolhas pequenas ao redor do defeito, provenientes dos espaços “vazios” dos defeitos, propícios ao acumulo de ar, que ficam aprisionados no fundido com conseqüente geração de bolhas, e na maioria das vezes apresentam coloração branca. Tais características foram comprovadas na inclusão da Figura 30.

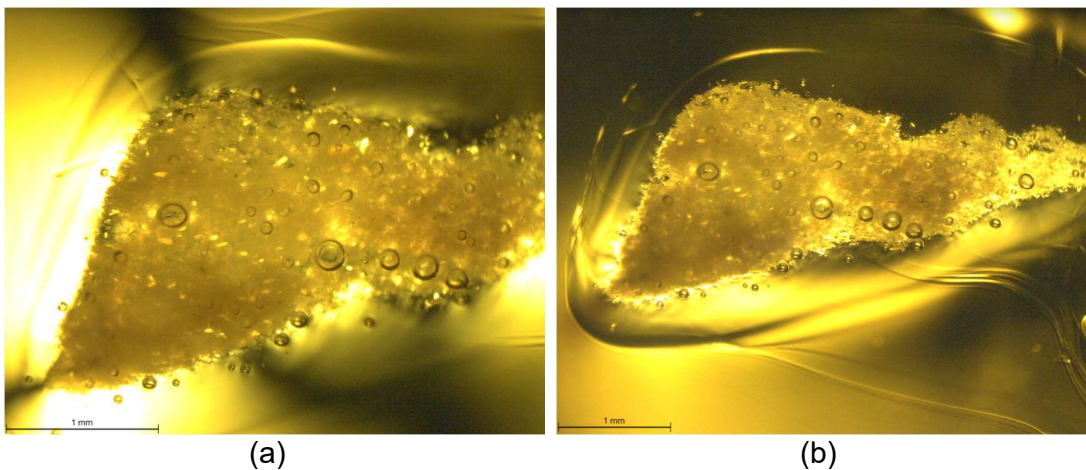


Figura 30. Foto por MO de uma inclusão do tipo “cerâmica, pedra e porcelana (CPS) ampliada em luz transmitida e polarizada, caracterizando: (a) cor branca, aspecto granular e opaco; e (b) saco de dissolução bem aparente e muitas bolhas ao redor do defeito. [Própria do autor]

A microestrutura do defeito analisada por MEV em contraste topográfico (SE) é exemplificada na Figura 31. O contraste topográfico não evidencia variações importantes entre as microestruturas do vidro e do defeito. O contraste de fase (não mostrado) também não é forte o suficiente para destacar as diferenças entre os materiais encontrados no defeito e no vidro, já que ambos são silicatos com alta concentração de sílica.

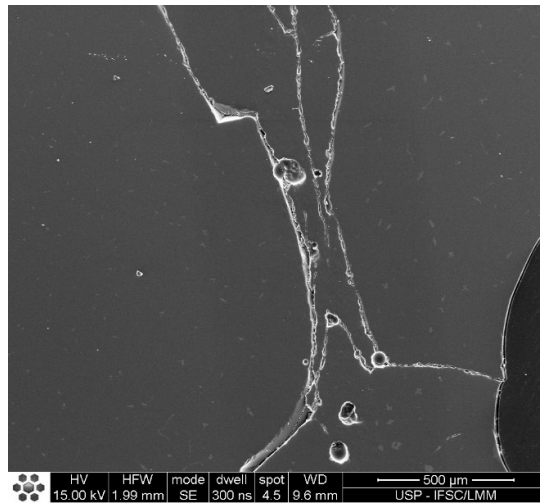


Figura 31. Análise por elétron secundário [própria do autor].

A Figura 32 mostra os resultados de uma análise por EDS de uma das amostras contendo defeito gerado pela contaminação por cerâmicas, pedras ou porcelanas. Na análise, observa-se predominância de sílica e alumina, e menores proporções de sódio e potássio e traços de cálcio e zircônio. Sódio e potássio são presenças comuns em massas de porcelanas, provenientes de argilominerais ou feldspatos. O cálcio é frequente em esmaltes para cerâmicas e porcelanas, assim como zircônia é um componente utilizado em esmaltes de alta resistência à abrasão. Assim todos os componentes observados são encontrados em porcelanatos, principalmente para revestimentos cerâmicos. Por outro lado, a alta concentração de alumina e presença de zircônia, ou mesmo potássio não condizem com a composição do vidro base para embalagem.

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	45.33	58.84	1327.90	7.35	0.2183	1.0625	0.4534	1.0000
NaK	8.07	7.29	247.83	7.62	0.0437	0.9603	0.5599	1.0059
MgK	0.26	0.23	11.37	31.14	0.0017	0.9753	0.6488	1.0116
AlK	12.42	9.56	594.68	4.78	0.0910	0.9379	0.7707	1.0132
SiK	31.50	23.29	1495.60	4.24	0.2340	0.9573	0.7752	1.0012
ZrL	1.62	0.37	27.21	18.15	0.0096	0.7216	0.8206	0.9987
K K	0.68	0.36	17.76	23.57	0.0056	0.8824	0.9244	1.0093
CaK	0.13	0.06	2.80	66.75	0.0011	0.8974	0.9486	1.0128

Figura 32. Análise por EDS de um defeito CPS: mostrando concentrações predominantes de sílica e alumina. Análise química correspondente ao espectro.

As cerâmicas e porcelanas são contaminantes frequentemente observadas quando se utiliza caco externo. Felizmente são relativamente fáceis de identificar visualmente.

#### 5.2.2.2 Pedras, cerâmica e porcelana II

Outra amostra de inclusão identificado como defeito causado por cerâmicas, pedras ou porcelanas é mostrada na Figura 33, na qual se percebem as principais características visuais da amostra: superfície irregular, opaca, cor branca, grande quantidade de bolhas, saco de dissolução bem aparente.

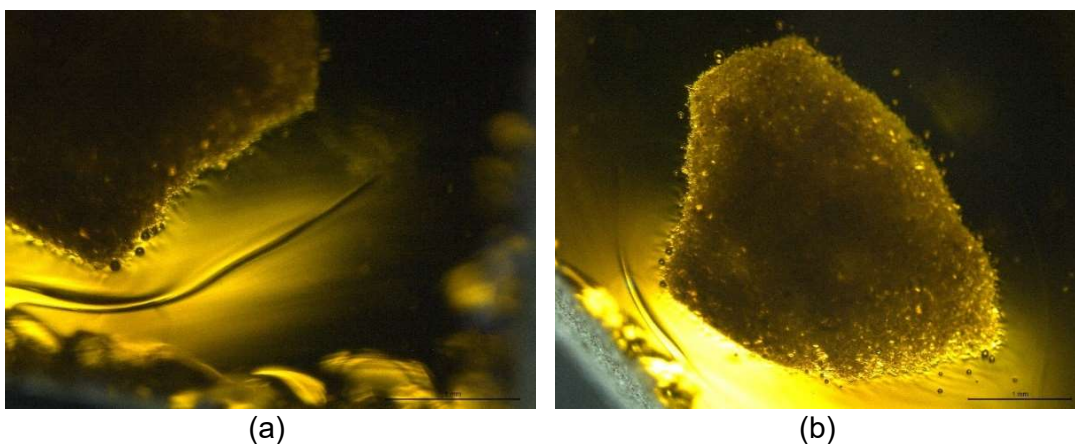


Figura 33. Foto ampliada obtida por MO por luz transmitida do defeito: (a) saco de dissolução aparente; (b) formato irregular e opaco. [Própria do autor]

A Figura 34 (a) mostra o aspecto de uma seção transversal polida do defeito analisada por MEV e contraste de fase (BSE). Conforme a Figura 34, observa-se um baixo contraste de fase entre a amostra e o vidro de embalagem ao redor, característica similar a de outras análises de defeitos de mesma origem de contaminante [41].

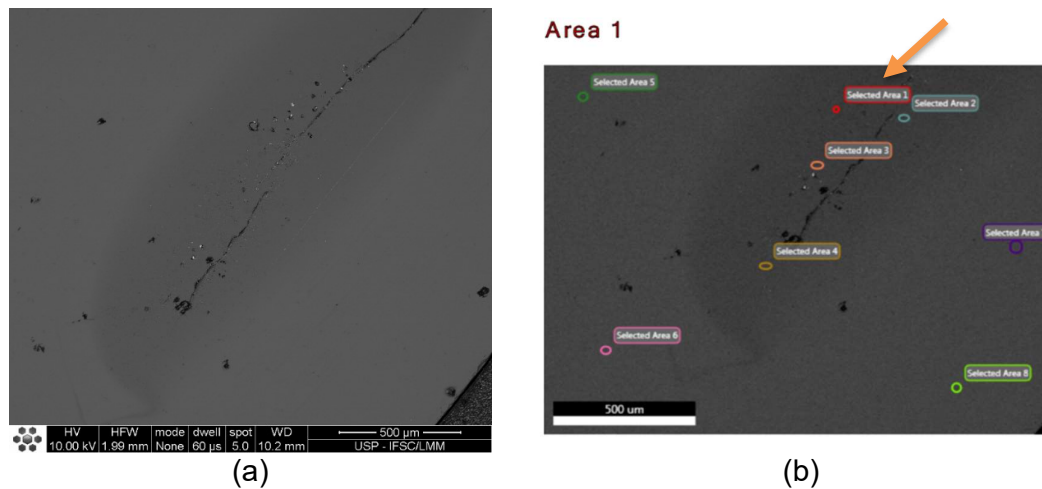


Figura 34. (a) Áreas da amostra selecionada para análise. (b) Baixo contraste da amostra em relação ao vidro na análise por elétron retroespalhado [Própria do autor].

Uma análise de EDS foi realizada na Área 1 indicada na Figura 34 (b). No espectro resultante, mostrado na Figura 35, observa-se uma concentração predominante de silício (Si), que deve estar na forma de  $\text{SiO}_2$ , e alumínio, que também espera-se que esteja na forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e uma menor concentração de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ).

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	51.30	64.28	3740.98	5.51	0.3594	1.0582	0.6620	1.0000
NaK	4.45	3.88	247.73	7.27	0.0306	0.9482	0.7203	1.0061
AlK	8.80	6.54	624.00	4.31	0.0732	0.9220	0.8880	1.0167
SiK	35.45	25.30	2396.12	3.51	0.3009	0.9392	0.9031	1.0007

Figura 35. Análise química referente ao espectro da área 1 selecionada.

### 5.2.2.3 Pedras, cerâmicas e porcelana III

Mais um exemplo de inclusão, semelhante às duas análises anteriores, pode ser observado na Figura 36, onde se observa o saco de dissolução espesso e bem aparente resultante da digestão parcial do contaminante no banho de vidro fundido. Da mesma forma que as anteriores, a inclusão tem aspecto granular, opaca à luz transmitida e contém bolhas associadas.

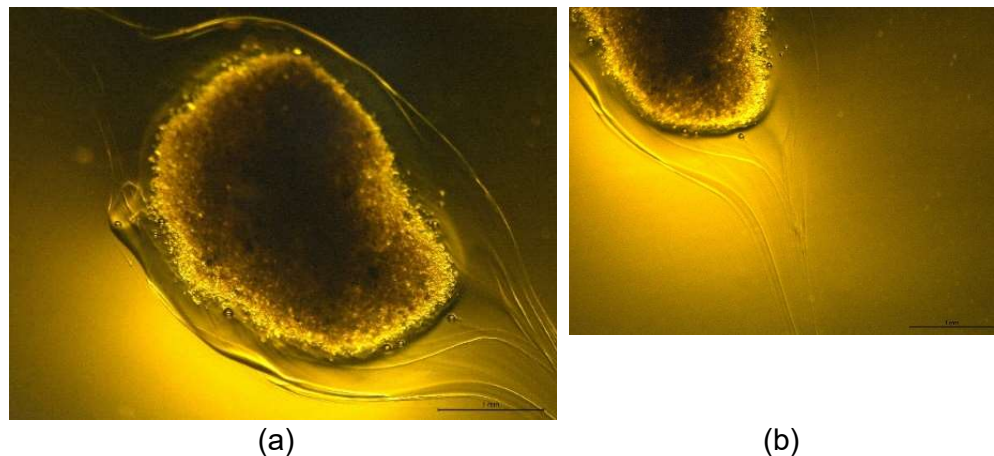
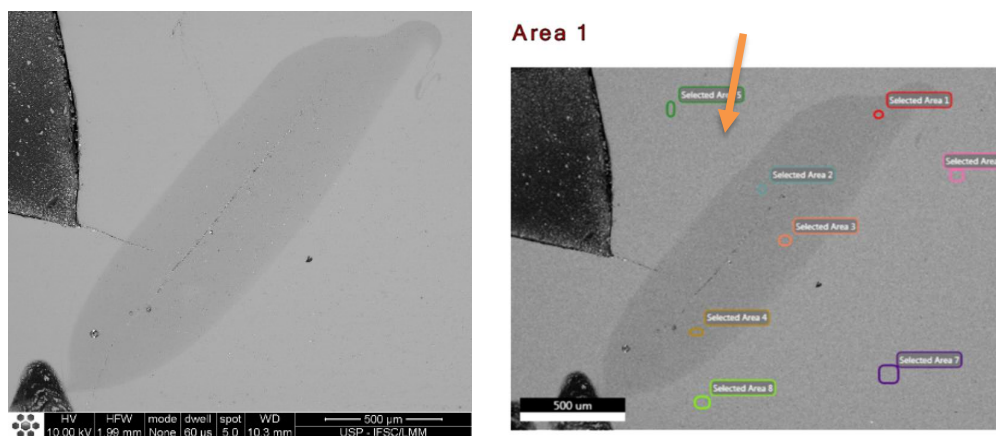


Figura 36. MO de defeito em luz transmitida: (a) e (b) saco de dissolução espesso e bem aparente. [Própria do autor]

A Figura 37 (a), mostra a análise do MEV da seção transversal de uma inclusão em vidro em contraste de fase (BSE), com baixo contraste, e a (b) mostra as áreas selecionadas para análise por EDS, em especial a indicada pela seta, que se refere ao espectro e análise mostrados na Figura 38, característico de cerâmicas e porcelanas.



(a)

(b)

Figura 37. (a) MEV da seção transversal de uma inclusão em vidro em contraste de fase (BSE), com baixo contraste; e (b) áreas selecionadas para análise por EDS, em que a seta indica a posição referente ao espectro e análise mostrados na Figura 38. [Própria do autor]

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	47.34	60.03	3277.28	5.51	0.3343	1.0630	0.6644	1.0000
NaK	10.08	8.90	542.39	5.82	0.0711	0.9526	0.7367	1.0054
AlK	10.56	7.94	694.16	4.31	0.0865	0.9263	0.8731	1.0134
SiK	32.02	23.13	2008.79	3.74	0.2679	0.9435	0.8861	1.0007

Figura 38. Análise química da área selecionada – característica de cerâmicas e porcelanas [Próprio do autor].

Durante as análises realizadas nas amostras coletadas para esse trabalho, observou-se uma alta frequência de aparecimento de contaminantes derivados de cerâmicas e porcelanas, conforme dados da Tabela 3. Os defeitos gerados através desses contaminantes possuem padrões semelhantes, tais como cor branca, presença de bolhas e saco de dissolução bem aparente, aspecto opaco à luz transmitida e formato granular. Em todas as análises realizadas por MEV em modo de elétrons retroespalhado, foi observado baixo contraste entre o defeito e o vidro.

A origem desse tipo de defeito deve-se à contaminação de caco externo com materiais cerâmicos, louças e porcelanas. A ação corretiva seria a obtenção de caco com menor nível de contaminantes. Isso pode ser negociado com o fornecedor, ou, se a fábrica possuir usina de beneficiamento interna, deve-se procurar melhorar a eficiência do beneficiamento.

### 5.2.3 Refratários Aluminossilicatos

Contaminantes originados da família de refratários aluminossilicatos geralmente apresentam a superfície craqueladas e são frequentemente confundidos com cerâmicas, pedras e porcelanas, pois também possuem alumina



em sua composição. A diferença é que as contaminações por refratários dificilmente apresentam bolhas e frequentemente apresentam zircônia, às vezes em altas concentrações. Além disso, apresentam tensões residuais mais pronunciadas que as no entorno vítreo de inclusões cerâmicas, pedras e porcelana. São compostos majoritariamente por alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ), e normalmente a concentração de alumina é maior que a de sílica, e muitas vezes podem conter mulita ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na forma granular ou como agulhas recristalizadas (cristalização secundária, principalmente no entorno da inclusão) [41].

#### 5.2.3.1 Refratário Aluminossilicato I

Na Figura 39 seguem imagens ampliadas de defeitos gerados por refratários aluminossilicatos. Em ambas as amostras, foram observados uma superfície áspera e formato irregular, cor branca, discreto saco de dissolução, ausência de bolhas e tensões residuais em MO de luz transmitida e polarizada. Tais características correspondem a defeitos dessa origem.

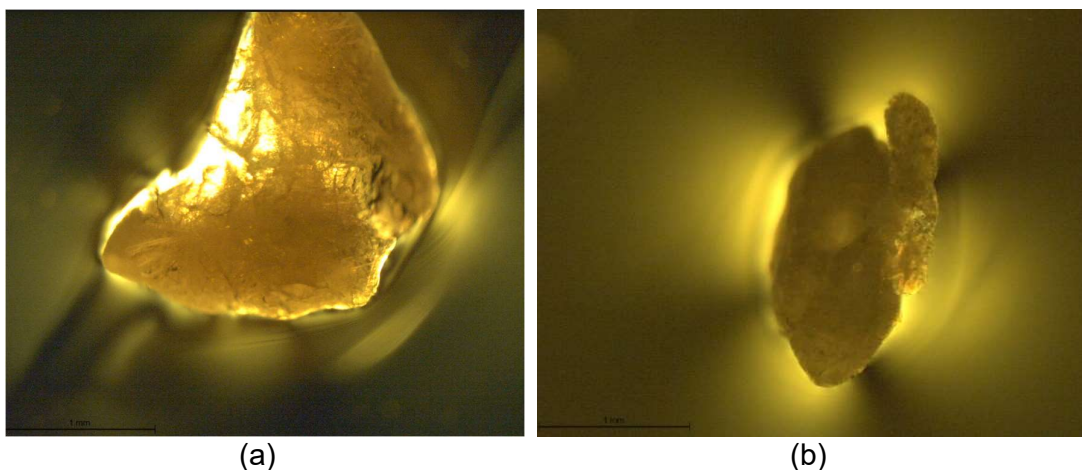


Figura 39. (a) e (b) Fotos obtidas por MO de luz transmitida e polarizada de inclusões geradas por materiais refratários aluminossilicatos. [Própria do autor]

A Figura 40 mostra imagens de seções transversais polidas das inclusões analisadas por MEV, onde observam-se cristais aciculares de mulita em ambos os casos. No item (a), por exemplo, observa-se uma amostra com o início da formação dos cristais no entorno da inclusão, recristalizados a partir da dissolução do defeito no banho de vidro fundido. Já no item (b), a amostra apresenta muitos cristais já

totalmente formados após a recristalização do defeito em todo seu volume. Esses cristais são originados da devitrificação ou recristalização de áreas ricas em alumina, característica dos defeitos de refratários aluminossilicatos [41].

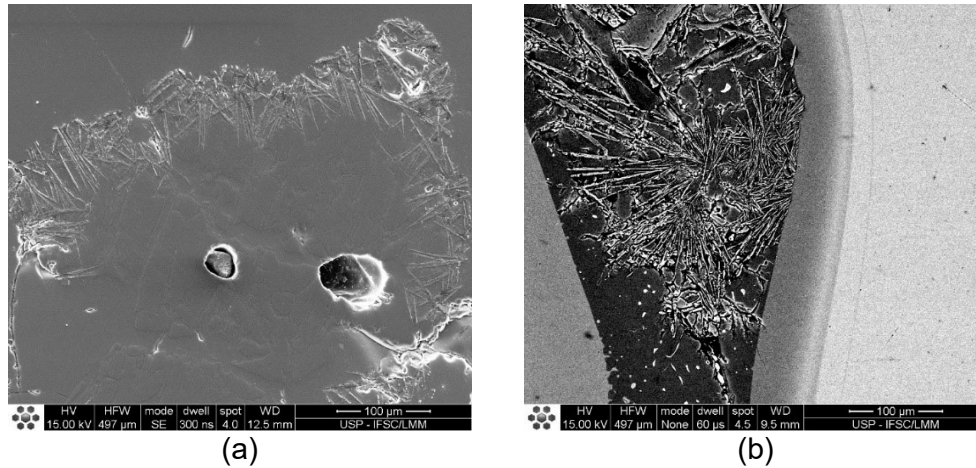


Figura 40. (a) Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários (SE). (b) Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (BSE). Foto ampliada das agulhas características da fase cristalina da mulita. [Própria do autor]

Figura 41 Pode-se verificar na análise química obtida por EDS uma composição típica de defeitos gerados por refratários aluminossilicatos contendo alta concentração de alumina.

#### eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	6.17	10.15	23.10	19.14	0.0109	1.1102	0.1592	1.0000
O K	38.91	48.04	669.33	7.72	0.1836	1.0575	0.4462	1.0000
NaK	18.51	15.91	361.57	6.94	0.1061	0.9553	0.5975	1.0046
MgK	0.00	0.00	0.02	99.99	0.0000	0.9701	0.5970	1.0091
AlK	20.76	15.20	553.55	5.41	0.1411	0.9329	0.7249	1.0051
SiK	14.59	10.26	370.19	6.24	0.0965	0.9521	0.6942	1.0011
ZrL	0.27	0.06	2.77	94.40	0.0016	0.7176	0.8510	0.9988
K K	0.06	0.03	1.01	99.99	0.0005	0.8772	0.9403	1.0130
CaK	0.74	0.36	10.03	28.81	0.0064	0.8921	0.9627	1.0152

Figura 41. Análise química mostrando alta concentração de alumina.

### 5.2.3.2 Refratário Aluminossilicato II

Um pouco diferente da aparência visual observada nos defeitos da Figura 39, na Figura 42 (a) a superfície da inclusão se mostra lisa, de cor branca translúcida, com trincas causadas pelo elevado nível de tensão residual devido à diferença de coeficiente de expansão térmica entre o vidro e a inclusão. O aspecto diferente se dá pela iluminação do microscópio em luz refletida, ao invés da transmitida utilizada na seção anterior, e a opacidade do defeito se deve ao seu tamanho maior e menor alteração pelo banho fundido. O defeito é visualmente muito semelhante ao defeito causado por areia de sílica de mistura<sup>7</sup>. Porém, de acordo com a literatura [41], a inclusão de aluminossilicato difere-se pela presença uma “franja” recristalizada de nefelina, conforme indicado pela seta na Figura 42 (b).

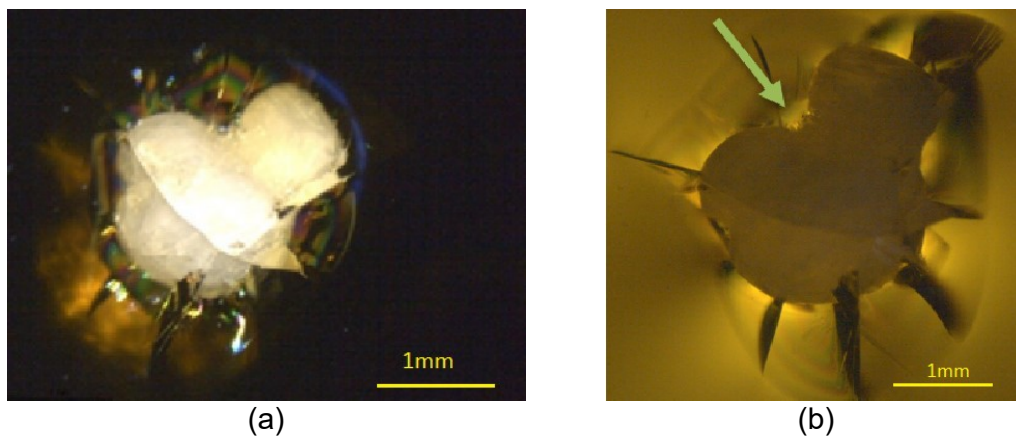


Figura 42. (a) MO de luz refletida mostrando defeito gerado por refratário aluminossilicato, de superfície lisa, cor branca translúcida, com propagação de trincas resultante do elevado nível de tensões devido à diferença de coeficientes de expansão térmica da inclusão e do vidro ao redor. (b) MO de luz transmitida e

---

<sup>7</sup> Sílica de mistura são aglomerados de grãos de areia que não se dissolveram totalmente no forno, aparecendo como defeito no vidro. Pode ser causado por areia grossa, erros de pesagem de lote, temperatura de forno baixa, ou alta extração do forno, não havendo tempo suficiente para que esses grãos sejam dissolvidos [41].

polarizada, indicando tensões residuais no entorno vítreo; a seta indica a presença de franja recristalizada de nefelina. [Própria do autor]

Da mesma maneira, também foi possível observar as agulhas características da fase cristalina da mulita, conforme análise realizada por elétrons secundários representada na Figura 43.

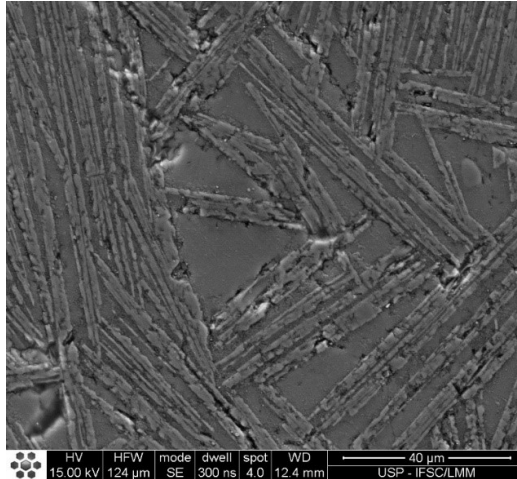


Figura 43. Agulhas característica da fase mulita cristalina. [Própria do autor]

A análise por EDS mostrada na Figura 44, similar às das amostras representadas na Figura 39, mostra uma alta concentração de alumina, típica de refratários aluminossilicatos. O teor mais alto de alumina nesse caso corrobora com a menor dissolução do contaminante no fundido, aparente pela análise de seu aspecto visual em MO de baixo aumento (Figura 42).

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	24.01	34.69	245.12	11.85	0.0530	1.0836	0.2038	1.0000
O K	36.95	40.08	1045.14	8.48	0.1344	1.0315	0.3526	1.0000
NaK	5.83	4.40	232.43	7.60	0.0325	0.9315	0.5938	1.0062
MgK	0.16	0.11	8.77	49.24	0.0010	0.9458	0.6966	1.0123
AlK	25.00	16.08	1520.71	3.86	0.1852	0.9095	0.8120	1.0032
SiK	7.04	4.35	383.45	6.18	0.0478	0.9281	0.7312	1.0015
ZrL	0.62	0.12	14.28	23.93	0.0040	0.6995	0.9176	0.9988
K K	0.05	0.02	1.52	99.87	0.0004	0.8549	0.9618	1.0140
CaK	0.35	0.15	9.86	36.27	0.0030	0.8694	0.9785	1.0177

Figura 44. Análise química resultante de EDS na inclusão indicada na Figura 43, mostrando alta concentração de alumina em defeito causado por contaminação de refratário aluminossilicato.

Os defeitos característicos de refratários aluminossilicatos podem ter sido gerados por desgaste de refratários do forno ou provenientes do caco, e de matérias-primas contaminadas com esse material [41]. Outra situação que pode levar ao aumento de pedras refratárias é o aumento repentino nas temperaturas do forno [41].

Para minimizar ou eliminar esse problema, deve-se primeiramente identificar a sua origem. Se a frequência desse defeito aparecer em uma única seção, provavelmente a causa provém de refratários dos canais de distribuição da gota. Porém, se a frequência ocorrer em várias seções em proporções diferentes, então provavelmente sua origem é o desgaste de refratários do forno. Por fim, se a frequência aparecer em várias seções e mesmas proporções, muito provável é a utilização de matéria-prima ou caco contaminado [41].

Sendo assim, após identificar a origem do defeito, deve-se atuar na causa do problema. O caco descartado devido a inclusões originadas de refratários não deve ser inserido novamente no forno, para evitar reincidência do defeito.

#### 5.2.4 Vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas são cerâmicas policristalinas obtidas a partir da cristalização controlada de artigos de vidro previamente fabricados.

Frequentemente contém uma fração de vidro residual e composições químicas diferentes da dos vidros sodo-cálcicos [42]. São conhecidas nas vidrarias como “Vision”, a partir do termo Visionware, em inglês, marca comercial da empresa Corning para um tipo específico e muito popular de vitrocerâmica à base de aluminossilicato de lítio, utilizada em utensílios de cozimento para fogão e forno com alta resistência ao choque térmico devido ao coeficiente de expansão térmica próximo de zero. Nesse caso, contém maiores quantidades de alumina e sílica que os vidros tradicionais, e pequenas frações de zircônia e titânia, e não são totalmente absorvidas no banho de vidro fundido e por isso acabam gerando inclusões amorfas, que se tornam vítreas no resfriamento, normalmente na superfície interior das embalagens de vidro sodo-cálcicos [36]. O lítio não é detectável por EDS convencional. Essas inclusões são geradas devido à presença de fragmentos de vitrocerâmicas no caco.

Tais vitrocerâmicas possuem composição semelhante à de inclusões geradas por gotejamento de refratário (normalmente AZS) no forno de vidro. O que difere é uma quantidade de zircônia menor na vitrocerâmica que nas inclusões originadas de refratário (que normalmente contém mais zircônia que sílica). Outro diferencial é a presença de magnésio e zinco na composição de inclusões de vitrocerâmicas [41].

As vitrocerâmicas são compostas por uma fase amorfa e outra cristalizada, com diferentes composições químicas. A grande diferença de coeficiente de expansão térmica entre tais inclusões e o vidro tradicional de embalagem gera tensões no material levando à propagação de trincas [41]. A propagação de trincas é minimizada no caso de contaminação de vitrocerâmica em estágio avançado de dissolução no banho de vidro. A Figura 45 mostra uma inclusão de vitrocerâmica vista em MO (a) com luz transmitida e polarizada, na qual se observa o alto nível de tensões residuais e a propagação de trincas radiais; e (b) luz refletida, em que se destacam as trincas e o aspecto opaco da inclusão.

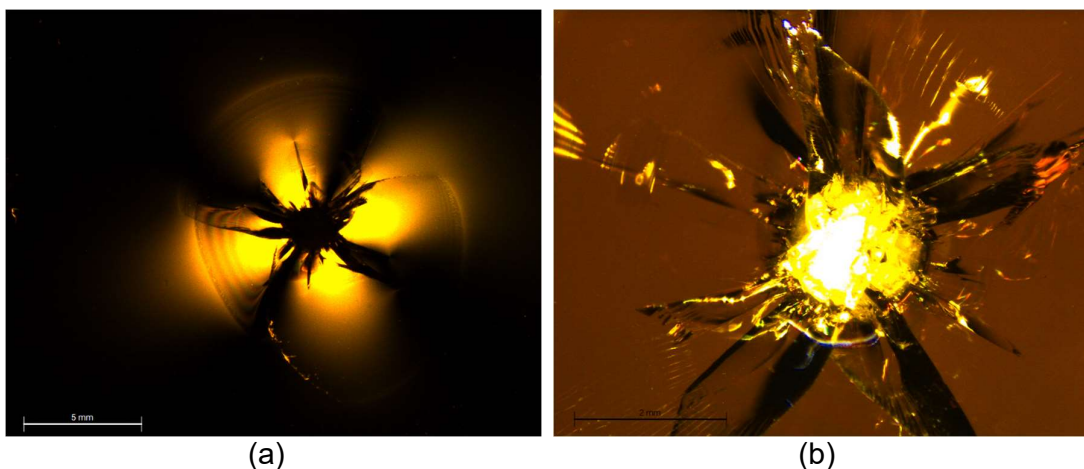


Figura 45. MO: (a) com luz transmitida e polarizada, evidenciando trincas radiais e tensões residuais devido à presença da inclusão com menor coeficiente de expansão térmica, e (b) com luz refletida, mostrando sua coloração branca leitosa (opaca). [Própria do autor]

Na análise por MEV e contraste topográfico por elétrons secundários mostrada na Figura 46, foram observados um baixo contraste entre a inclusão e o vidro, presença de pequenos cristais, provavelmente de zircônia, e trincas devido às tensões na matriz vítrea. Dados semelhantes são encontrados na literatura [41].

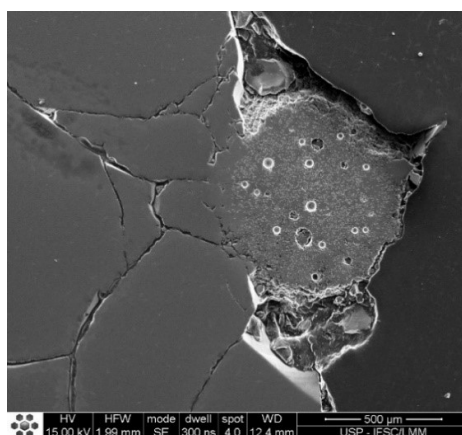


Figura 46. Micrografia por MEV (SE) de inclusão vitrocerâmica. [Próprio do autor]

Na Figura 47, a análise química contém predominância de sílica, zircônia e sódio, com quantidade menores de magnésio e alumínio.

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	16.51	27.16	75.46	14.38	0.0342	1.1211	0.1849	1.0000
O K	37.18	45.91	447.06	9.39	0.1205	1.0693	0.3031	1.0000
NaK	9.34	8.03	168.96	8.15	0.0495	0.9675	0.5449	1.0038
MgK	0.40	0.33	10.04	35.45	0.0025	0.9831	0.6289	1.0074
AlK	0.89	0.65	25.04	16.42	0.0064	0.9457	0.7500	1.0133
SiK	19.22	13.52	597.57	4.17	0.1562	0.9656	0.8370	1.0058
ZrL	13.43	2.91	155.59	5.52	0.0909	0.7282	0.9302	0.9994
K K	0.37	0.19	5.82	58.75	0.0031	0.8913	0.9261	1.0111
CaK	2.65	1.31	35.61	15.13	0.0231	0.9068	0.9500	1.0097

Figura 47. Análise química correspondente com presença predominante de óxidos de silício e zircônio. [Própria do autor]

Essa amostra foi um caso difícil para a caracterização devido à semelhança entre materiais refratários e vitrocerâmicas, conforme já descrito nesse item, porém, levando em consideração a presença de magnésio observada no espectro e a quantidade de zircônia menor que do silício na análise química, além das características visuais mostradas na Figura 45, a amostra foi classificada como vitrocerâmica.

As inclusões formadas por vitrocerâmicas possuem alta tensão residual e geralmente são transparentes [36], mas podem ter coloração opaca ou branca e leitosa, com minúsculos cristais de zircônia, quando elevadas a altas temperaturas, devido a recristalização [41].

As inclusões por vitrocerâmicas são originadas do caco contaminado com esse tipo de material, e uma forma de resolver ou minimizar esse problema é através da utilização de caco mais limpo ou com qualidade melhor de beneficiamento.

### 5.2.5 Inconclusivo

Existem situações em que o material analisado pode conter impurezas de difícil identificação, sendo necessárias outras técnicas de caracterização. Nesse trabalho, esse tipo de contaminante foi nomeado como “análise inconclusiva”.

Por exemplo, a inclusão da Figura 48, em imagem obtida por MO com luz transmitida (a) e refletida (b). Nessa análise, foi possível observar a presença de



dissolução do contaminante, algumas bolhas ao redor da inclusão e arrastadas pelo saco de dissolução, superfície irregular, aspera e cor branca.

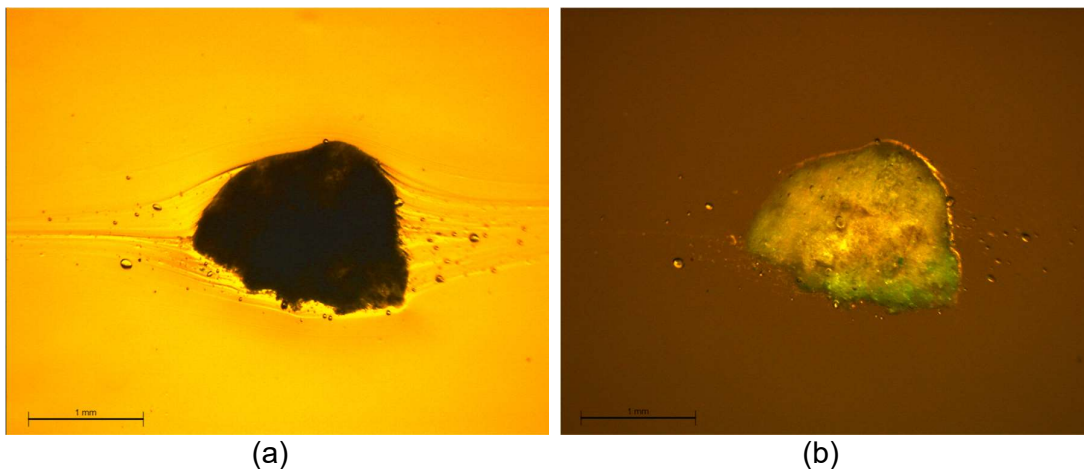


Figura 48. Imagem ampliada do defeito por MO: (a) com luz transmitida mostrando aparente saco de dissolução contendo bolhas; (b) com luz refletida, mostrando o defeito com cor branca e formato irregular.

A Figura 49 mostra uma imagem de MEV mostrando o aspecto pouco poroso do defeito, e as áreas onde foram realizadas análises de EDS.

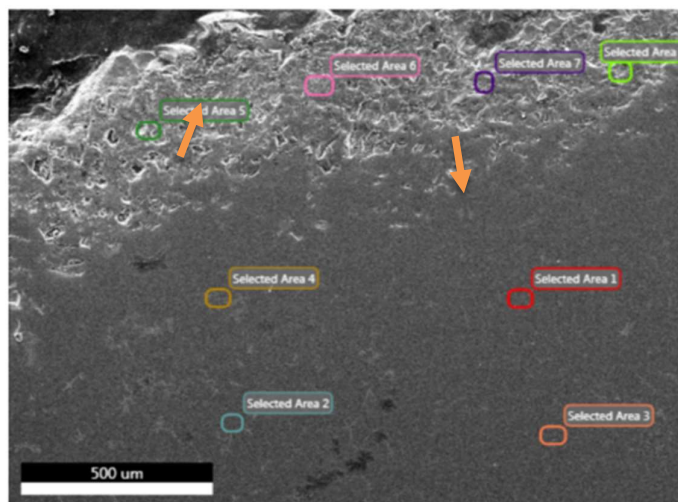


Figura 49. MEV e indicação das áreas da amostra analisadas por EDS. As setas mostram as regiões correspondentes aos espectros das figuras abaixo [Próprio do autor].

Foram selecionados vários pontos para análise química por EDS do material conforme Figura 49. Nas áreas 5 e 6 o resultado obtido foi semelhante ao da Figura 50, com presença predominante de óxido de silício, sódio e cálcio (com elevada concentração), e traços de óxido de alumínio e magnésio. Já na região 1, conforme espectro da Figura 51, a análise obtida foi semelhante a do vidro sodo-cálcico.

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	14.57	24.30	81.30	12.66	0.0391	1.1093	0.2422	1.0000
O K	33.89	42.43	291.51	10.39	0.0833	1.0575	0.2324	1.0000
NaK	10.09	8.79	164.11	8.30	0.0509	0.9561	0.5255	1.0035
MgK	0.12	0.10	2.81	99.99	0.0007	0.9712	0.6110	1.0068
AlK	0.59	0.44	15.34	21.54	0.0041	0.9341	0.7384	1.0125
SiK	17.86	12.74	514.63	4.29	0.1425	0.9535	0.8312	1.0065
ZrL	0.85	0.19	9.33	35.98	0.0058	0.7189	0.9368	1.0033
K K	0.20	0.10	3.20	82.07	0.0018	0.8793	0.9656	1.0724
CaK	21.82	10.90	280.77	3.74	0.1925	0.8944	0.9806	1.0060

Figura 50. Análise química com elevada concentração de cálcio [Própria do autor].

Foi ainda observada uma baixa concentração de zircônia, provável impureza da amostra, ou tal resultado pode estar atrelado a mais de um defeito em uma mesma amostra. A principal diferença encontrada foi a concentração de cálcio que dobrou de quantidade em relação ao vidro matriz. Esse defeito pode ser causado por um aglomerado de cálcio na matéria-prima, gerando uma região mais refratária e difícil de dissolver no banho de vidro fundido.

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	42.66	56.71	562.33	8.44	0.1721	1.0663	0.3784	1.0000
NaK	14.45	13.37	235.15	7.63	0.0781	0.9639	0.5581	1.0046
AlK	1.09	0.86	26.43	16.30	0.0077	0.9417	0.7323	1.0165
SiK	31.94	24.18	853.32	3.95	0.2531	0.9612	0.8225	1.0026
ZrL	1.18	0.28	11.02	30.13	0.0073	0.7246	0.8530	1.0000
CaK	8.67	4.60	103.16	6.31	0.0758	0.9012	0.9602	1.0094

Figura 51. Análise química com elevada concentração de cálcio [Própria do autor].

### 5.2.6 Pedras de cassiterita

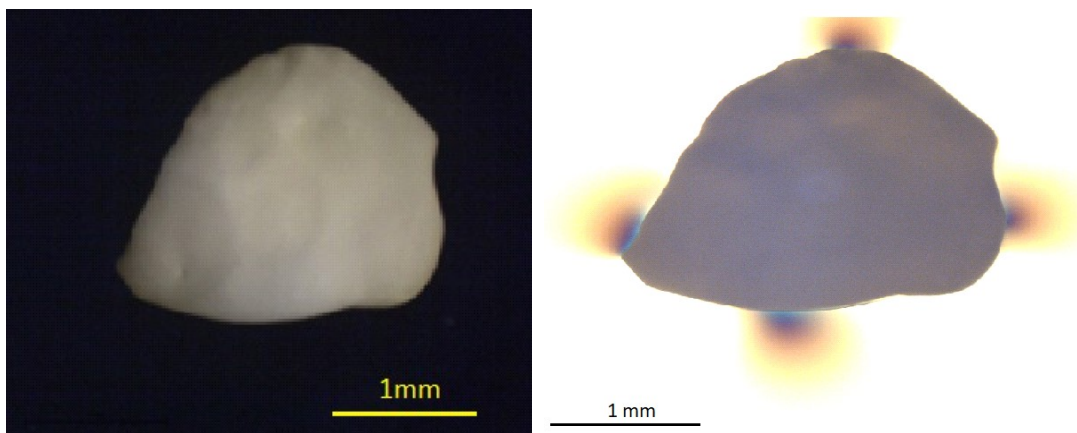
Na análise química representada pela Figura 52, foi observada alta concentração de estanho. Essa inclusão pode ter sido originada através do caco interno contaminado com excesso de óxido de estanho do túnel por onde passam as garrafas para receber o tratamento a quente do caco interno<sup>8</sup>.

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight	Atomic	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
	%	%						
O K	12.66	48.40	176.66	9.97	0.0680	1.4255	0.3770	1.0000
NaK	0.73	1.95	6.01	58.18	0.0025	1.2967	0.2640	1.0019
MgK	0.44	1.11	6.25	68.46	0.0022	1.3201	0.3793	1.0037
AlK	0.10	0.22	1.73	81.74	0.0006	1.2725	0.4984	1.0068
SiK	2.27	4.94	49.06	12.06	0.0183	1.3019	0.6136	1.0109
ZrL	1.34	0.90	13.19	28.18	0.0110	0.9846	0.8286	1.0074
SnL	82.46	42.49	511.53	3.66	0.7669	0.9193	1.0119	0.9999

Figura 52. Análise química mostrando alta concentração de estanho, possivelmente cassiterita, SnO<sub>2</sub>. [Própria do autor]

Pedras de cassiterita são compostas por óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), são brancas e opacas com formato globular e normalmente apresentam muitas saliências arredondadas. O nível de tensões geradas é médio ou alto, mas sem trincas e bolhas, com nenhum ou pouco saco de dissolução ao redor do defeito [41]. Tais características são observadas na Figura 53.



<sup>8</sup> É uma parte do processo de conformação na área de fabricação em que as embalagens passam por um tunel onde é realizado o tratamento a quente para melhorar à resistencia da embalagem.

(a)

(b)

Figura 53. MO mostrando: (a) por luz refletida, inclusão brancas e opacas com formato globular e saliências arredondadas; e (b) e em luz transmitida e polarizada, mostrando tensões residuais médias e ausência de saco de dissolução. [Própria do autor]

Outro caso semelhante é observado na Figura 54, possivelmente originado do caco interno, similar à amostra anterior. A Figura 54 possui características visuais semelhantes à amostra anterior, porém um pouco mais alongada, cor branca e opaca e com saliências arredondadas. Não apresenta trincas e nem bolhas e nem saco de dissolução ao redor do defeito. A Figura 55 mostra o resultado da análise de EDS da inclusão, onde observa-se a presença apenas de óxido de estanho na composição.

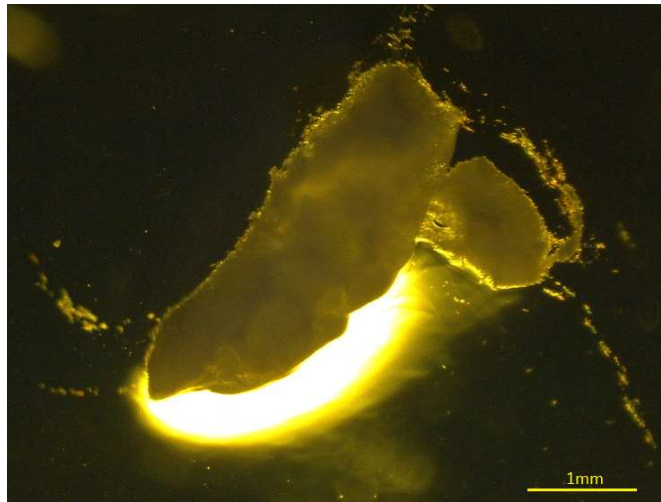


Figura 54. Pedra de cassiterita similar a um aglomerado de massa de modelar branca, levemente comprimida [41] [Própria do autor].

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight		Atomic		Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
	%	%	%	%						
O K	13.13	52.85	640.52	7.76	0.1030	1.5065	0.5210	1.0000		
SnL	86.87	47.15	762.78	4.24	0.8071	0.9201	1.0098	1.0000		

Figura 55. Análise EDS indicando a presença única de óxido de estanho. [Próprio do autor].

Uma forma de resolver o problemas das inclusões de estanho é realizando a limpeza dos túneis de tratamento a quente [41]. Além disso, esses contaminantes não deve ser coletados como caco interno para evitar reincidência do defeito.

### 5.3 Sumário de Resultados e Discussão

É possível definir uma qualidade aceitável para o caco, porém para que seja viável para a fábrica de vidro, devem ser consideradas as condições de obtenção de caco, como região em que a fábrica está situada, se possui facilidade na captação de caco, se a fábrica de vidro possui usina de beneficiamento de caco interno ou não, ou se ela compra o caco já beneficiado de recicladoras. Se a fábrica possui usina de beneficiamento de caco própria, é importante considerar se é automatizada, semiautomatizada ou manual. Além disso, é importante considerar o tipo de caco captado ou comprado (incolor, verde, âmbar ou misto), entre outros.

Com base nos dados teóricos e práticos verificados, não podemos considerar que os valores limites de contaminantes definidos na Diretiva Europeia para resíduos de Embalagens, conforme mostra na Tabela 4, porém servem como uma primeira referência.

Tabela 4. Valores limites de contaminantes

Metais magnéticos	5 ppm
Metais não magnéticos	5 ppm
Não vidros inorgânicos (CSP)	50 ppm
Orgânicos	500 ppm
Plásticos	100 ppm



## 6 Conclusões

Através da identificação e quantificação dos contaminantes foi possível compreender que os defeitos do caco externo impactam a produção de vidro de embalagem.

Com relação à identificação dos contaminantes, pode-se afirmar que os métodos utilizados para análise por MEV/EDS foram eficientes e quase suficientes, porém, às vezes observam-se defeitos com características muito semelhantes, ou com características que dificultam sua caracterização, tornando, em alguns casos, a análise inconclusiva, e para isso outras técnicas de identificação devem ser utilizadas.

Para fins produtivos, é comum que a identificação dos contaminantes seja realizada visualmente com auxílio de microscópios de bancada, pois dificilmente as vidrarias possuem MEVs dentro da fábrica para fazer esse tipo de trabalho, , além do custo do equipamento é necessário ter um operador especializado e treinado para realizar esse tipo de trabalho, sendo, portanto, considerado apenas para situações críticas. A análise visual, após diagnóstico do cenário regional, garante um bom direcionamento para atuação no problema.

Ações que podem contribuir para mitigar os defeitos originados através do caco, são: para vidrarias que realizam o beneficiamento de caco interno, é importante melhorar o controle e qualidade do beneficiamento do caco, o que pode estar atrelado a investimentos em equipamentos para melhorar a eficiência do beneficiamento. Em casos de vidrarias que realizam a compra do caco já beneficiado, deve-se solicitar ao fornecedor que forneça um caco com menores índices de contaminantes, o que também pode estar atrelado à um custo maior de compra de caco. Em ambas as situações deve ser analisado o custo envolvido, e optar pela opção que melhor se enquadra a condição da indústria/ fornecedor/ cliente.





## **7 Trabalhos Futuros**

Analisar de forma mais detalhada o tempo de dissolução dos contaminantes e o quanto a utilização de um caco “mais limpo”, com menos contaminantes, resulta em economia para as indústrias.

E qual a quantidade ideal de caco a ser utilizada, levando em consideração a quantidade de contaminante presente e o custo do caco utilizado.



## 8 Referências Bibliográficas

- [1] VARSHNEYA M. Fundamentals of Inorganic Glasses Varshneya Mauro 2019, Cap.1.
- [2] KOVAČEC, Miroslav; PILIPOVIC, Ana; STEFANIC, Nedeljko. Impact of Glass Cullet on the Consumption of Energy and Environment in the Production of Glass Packaging Material. CROATIA, p. 187-192.
- [3] SABET, Shahriar. Cullet quality index, Verallia - Saint-Gobain Inc., USA, p. 73-76, 30 set. 2010
- [4] BONIFAZI, Giuseppe; SERRANTI, Silvia. Introduction. In: BONIFAZI, Giuseppe; SERRANTI, Silvia. Imaging spectroscopy based strategies for ceramic glass contaminants removal in glass recycling. ELSEVIER, 2006.
- [5] VARSHNEYA, Arun K.; MAURO, John C. Fundamentals of the glassy state, Third Edition, 2019.
- [6] CADDY, Brian. Forensic Examination of Glass and Paint: Analysis and Interpretation, London and New York, 2001.
- [7] NAVARRO, J.MF. – El Vidrio – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid, 2003.
- [8] Barton,J; Guillement, C. - Le Verre Science et Technology - EDP Sciences, França, 2005
- [9] Zachariasen, W.H. The Atomic Arrangement in Glass, J. Chem Soc. 54, p. 3841-3851.
- [10] HAND J.R., Soda-Lime-Silica Glasses, University of Sheffield, Sheffield, United Kingdom, Elsevier Inc. All rights reserved, 2021.
- [11] SCHMITZ, A. KAMINSKI, J., SCALET. B.M., SORIA, A. Energy Consumption and CO<sub>2</sub> emissions of the European glass industry. 2011. P. 142-155  
Disponível em:  
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0301421510007081?token=3395F6F05B021538DE2AA45BED3BC7BE21B8692D8EF3B8298E62AA8310C5D9E9F96146666372DA074AEA0170E82BE3F1&originRegion=us-east-1&originCreation=20210606123245>

- [12] ROSA, S.E.S., CONSENZA, J.P., BARROSO, D.V. Considerações sobre a Indústria do vidro no Brasil. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 26, p. 101-138, set. 2007.
- [13] SIMON-MÜLLER, H. Fining of Glass Melts. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Vol. 73 pp. 337-361, 2011. Copyright © Mineralogical Society of America.
- [14] BINGHAM, P.A., JACKSON, C.M. Roman blue-green bottle glass: chemico-optical analysis and high temperature viscosity modelling, 2008. *Journal of Archaeological Science* 35 (2008) 302 e 309.
- [15] Wright, R.D., Batch Redox and Colour Control, *Glass Technology* 3, v. 29, 1988
- [16] JOHNSTON W.D., Oxidation-Reduction Equilibria in Iron-Containing Glass, *Journal of the American Ceramic Society* (47) 4 198-201 1964
- [17] MANRING, W.H., HPKINS, R.W., Use of Sulfate in Glass, *The Glass Industry* v. 39 n. 3 March 1958.
- [18] BEHRENS H.; WEBSTER J.D. Sulfur in Magmas and Melts: Its Importance for Natural and Technical Processes. volume 73, nº1, 2011. ISSN 15296466
- [19] FALCONE, R., CEOLA, S., DANEO, A., & MAURINA, S. (2011). The Role of Sulfur Compounds in Coloring and Melting Kinetics of Industrial Glass. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 73(1), 113–141. doi:10.2138/rmg.2011.73.5
- [20] VINCI, G., D'ASCENZO, F., ESPOSITO, A., MUSARRA, M. Beverages Packaging: Innovation by Sustainable Production. Department of Management, Sapienza University of Rome, Rome, Italy. Chapter 5 Glass, P. 106 e 107.
- [21] Production and Properties of Glass Cullet. *Sustainable Construction Materials: Glass Cullet*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100984-0.00003-5>. Copyright © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved
- [22] TESTA, M., MALANDRINO, O., SESSA, M.R., SUPINO, S., SICA, D. Long-Term Sustainability from the Perspective of Cullet Recycling in the Container Glass Industry: Evidence from Italy. Italy, 2017.

- [23] GLUSING, A. K.; CONRADT, Reinhard. Melting behavior of recycled cullet: effects of impurity dissolution, pulverization and solution pre-treatment. VERRE-PARIS THEN VERSAILLES, v. 9, n. 1, p. 42-47, 2003.
- [24] P. GRAYHURST, Glass packaging, British Glass, UK. Woodhead Publishing Limited, 2012 – Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978184569665850007X>
- [25] HAUWA, I. The need for waste management in the glass industries: A review. Scientific Research and Essay Vol. 13, July 2008, Nigeria.
- [26] MIHAILOVA, I; DJAMBAZKI, P; KOLEVA, D. Examination of defects in container glass due to crystal inclusions. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, Bulgária, p. 351-358, 5 set. 2009. Disponível em:
- [https://www.researchgate.net/publication/257559168\\_EXAMINATION\\_OF\\_DEFECTS\\_IN\\_CONTAINER\\_GLASS\\_DUE\\_TO\\_CRYSTAL\\_INCLUSIONS](https://www.researchgate.net/publication/257559168_EXAMINATION_OF_DEFECTS_IN_CONTAINER_GLASS_DUE_TO_CRYSTAL_INCLUSIONS). Acesso em: 13 mar. 2019.
- [27] Taylor,R., Minor Ingredients and their Effects on Glass Melting and Properties, Glass Production International 1990, p.29-36.
- [28] (L.L. GAINES, M.M MINTZ, Energy Implications of Glass-Container Recycling. Argonne National Laboratory, Illinois, March 1994)
- [29] TRIER, W. - Glass Furnaces - Society of Glass Technology, 1987
- [30] KOVAČEC, M., PILIPOVIC, A.; STEFANIC, N., Improving the quality of glass containers production with plunger process control, CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology , 2010. P. 304-310.
- [31] LE BOURHIS, E., 2008, Glass: Mechanics and Technology, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31549-9
- [32] CIALLELLA A., CIRILLO E.N.M., VANTAGGI B., Localization of defects via residence time measures, novembro, 2020. Disponível em: <https://arxiv.org/pdf/2011.08624.pdf>
- [33] TRIER, Wolfgang. Glass Furnaces Design Construction and Operation. England: Society of glass technology, p.162 a 164, 1987.
- [34] SOUBEIH S., LUEDTKE U., HALBEDEL B., Improving Residence Time Distribution in Glass Melting Tanks Using Additionally Generated Lorentz Forces. Germany, 2015, p. 203-210. Disponível em:

<https://pdfs.semanticscholar.org/1b41/730a0a068fce8ea8291eac87afcb6c07bdb9.pdf>

- [35] VIEITEZ, Elena Rodriguez Vieitez, Peter Eder, Alejandro Villanueva and Hans Saveyn. End-of-Waste Criteria for Glass Cullet: Technical Proposals. Sevilla, Spain, JRC-IPTS, December 2011.
- [36] VAN SANTEN, Engelbert; BEERKENS, R. Recycling in container glass production: present problems in European glass industry. TNO Glass Group, The Netherlands, online. engineering. illinois. edu (12.03. 2012), 2005.
- [37] Rana. Aditya, Kalla P., Verma H.K., Mohnot J.K. Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review. India, 2016. Journal of Cleaner Production. Disponible em:  
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0959652616308034?token=1E543466386DA37651879CB37B9E2F8077B8820863F259284189866857E84BCD68D71377694DBAEFAF8DA4A697C39CF&originRegion=us-east-1&originCreation=20230220182511>
- [38] DI GENOVA D., VASSEUR J., HESS K-U, NEUVILLE R.D., DINGWELL D.B. Effect of Oxygen fugacity on the glass transition, Viscosity and Structure of silica and iron-rich magmatic melts. 2017. Disponible em:  
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0022309317302624?token=8D34E9E22DA4B4A95F70A17703A9E7ACDA08756B76A19293254ED24FDB925323181078BC95A97D1D82A3FEB67D3EBBCD&originRegion=us-east-1&originCreation=20230220184310>
- [39] FERREIRA, Eduardo; ZANOTTO, Edgar; SCUDELLER, Luis. Nano vitrocerâmica de escória de aciaria. Quim. Nova, Vol. 25, No. 5, 731-735, 2002
- [40] BARBIERI L., CORRADI A., LANCELLOTTI I., Residuos para la producción de vidrios Y Vitrocerámicos. Materiales de construcción, vol. 51, nº 263-264, julio-septiembre/octubre-diciembre 2001.
- [41] ALDINGER, B. S.; COLLINS, B. K. Color Atlas of Stones in Glass. ARG American Glass Research, 2016. Americanglassresearch.com.

- [42] J. Deubener, M. Allix, M.J. Davis, A. Duran, T. Höche, T. Honma, T. Komatsu, S. Krüger, I. Mitra, R. Müller, S. Nakane, M.J. Pascual, J.W.P. Schmelzer, E.D. Zanotto, S. Zhou, Updated definition of glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 501 (2018) 3-10, ISSN 0022-3093, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033>.