

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Propriedades Físico-Químicas de Vidrados Cerâmicos
Preparados com Rejeitos Galvânicos Atuando como Corantes**

Autor: Gislaine Aparecida Barana Delbianco
Orientador: Ervino Carlos Ziemath

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como requisito para a obtenção do título de Mestre na Área de Concentração em Física Aplicada.

Rio Claro, SP 2003

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Propriedades Físico-Químicas de Vidrados Cerâmicos
Preparados com Rejeitos Galvânicos Atuando como Corantes**

Autor: Gislaine Aparecida Barana Delbianco
Orientador: Ervino Carlos Ziemath

Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath
Instituição: IGCE-UNESP, Rio Claro-SP.

Prof. Dr. Gerson Antonio Santarine
Instituição: IGCE-UNESP, Rio Claro-SP.

Prof. Dr^a. Ana Paula Margarido Menegazzo
Instituição: Centro de Inovação Tecnológica
em Cerâmica.

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha família: à minha filha Laís, ao meu esposo Sérgio e a meus pais Antonio e Genny. Vocês são o norte da minha vida.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	2
Capítulo 3 – Material e Método	28
3.1 – Introdução	28
3.2 – Transformação de lodo galvânico em pó como corante de vidro	28
3.3 – Aplicação do resíduo galvânico em pó nas placas cerâmicas	29
3.4 – Técnicas Experimentais de caracterização das matérias-primas	32
3.4.1 – Espectroscopia de fluorescência de raios-X	32
3.4.2 – Espectroscopia dispersiva de raios-X	33
3.5 – Técnicas experimentais de caracterização estrutural do vidro cerâmico	34
3.5.1 – Microscopia ótica	34
3.5.2 – Microdureza Vickers	35
3.5.3 – Difração de raios-X	37
3.5.4 – Espectroscopia de reflexão no infravermelho	38
3.6 – Técnicas experimentais de caracterização das placas cerâmicas para revestimento	41
3.6.1 – Determinação da resistência à abrasão superficial	41
3.6.2 – Determinação da resistência a gretamento	42
3.6.3 – Determinação da resistência ao manchamento e ao ataque químico	43
3.6.4 – Determinação da dureza segundo escala Mohs	47
3.7 – Técnica experimental de classificação da lixiviação vítrea	48
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	49
4.1 – Introdução	49
4.2 – Caracterização das matérias-primas	49
4.2.1 – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X	50
4.2.2 – Fluorescência de raios-X	53
4.3 – Caracterização da microestrutura dos vidrados cerâmicos	55
4.3.1 – Microscopia ótica	55
4.3.2 – Microdureza Vickers	59

4.3.3 – Difração de raios-X	63
4.3.4 – Espectroscopia de reflexão no infravermelho	66
4.4 Resultados da caracterização das placas cerâmicas para revestimento conforme NBR 13818/1997	68
4.4.1 – Abrasão mecânica	69
4.4.2 – Resistência ao gretamento	69
4.4.3 – Resistência ao manchamento	70
4.4.4 – Resistência ao ataque químico	71
4.4.5 – Dureza Mohs	72
4.4.5 – Resumo dos resultados dos ensaios	73
4.5 – Técnica experimental de classificação da lixiviação vítrea	73
Capítulo 5 – Conclusão	75
Capítulo 6 – Revisão Bibliográfica	78

Agradecimentos

Este trabalho só foi possível, devido ao apoio de várias pessoas e instituições.

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus que nos dá a oportunidade de aprender que quanto maior o desafio, maior o aprendizado.

Ao Professor Dr. Ervino Carlos Ziemath amigo de todas as horas, que me mostrou uma nova fronteira e, com paciência ensinou a fazer ciência orientando na elaboração e desenvolvimento deste trabalho.

Em segundo lugar, gostaria de agradecer ao Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza pelo apoio financeiro e incentivo ao trabalho desenvolvido.

Ao Centro Cerâmico do Brasil, na pessoa da Dr^a Ana Paula M. Menegazzo, o qual nos abriu as portas do laboratório, oferecendo as análises e fornecendo informações valiosas no desenvolvimento da pesquisa.

A Associação Limeirense de Jóias na pessoa do Sr. Odair Carlos Zambon, idealista que acredita nos projetos audaciosos.

A empresa Cerâmica Batistella Ltda, na pessoa do Sr. Mauro Batistella, diretor industrial, que nos abriu as portas da empresa fornecendo logística e matéria prima para a produção das peças cerâmicas.

A empresa Grandis Análises Ambientais, na pessoa do Sr. Evenilton, que com modernos equipamentos nos forneceu as análises de controle ambiental.

A diretora ETE Trajano Camargo, Neuza Bertin de Campos, a sua equipe administrativa e aos estagiários do curso de química que nunca deixaram de acreditar nos nossos sonhos.

Ao Instituto de Geociências, principalmente aos Professores Doutores. Antenor Zanardo e Margarita Moreno, que não mediram esforços em nos auxiliarem, colocando a nossa disposição ensaios do laboratório de Petrologia e Metalogenia da UNESP de Rio Claro e nos auxiliando na interpretação dos resultados e aos técnicos Vladimir e Junior sempre dispostos a nos auxiliar.

A Professora Sandra Mara Martins Franchetti do departamento de Bioquímica e Microbiologia da UNESP de Rio Claro, pelo auxílio quanto às medidas de espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho.

Um agradecimento especial, ao departamento de Física da UNESP de Rio Claro, primeiro aos Professores Pimentel e Naves que me ensinou a transformar sonhos em realidades. Segundo aos Professores Dário e Dmas que me ensinaram a esperar a hora certa das coisas, terceiro aos Professores Gerson, Alzira e Gupta que nunca nos deixaram desanimar e finalmente, mais não menos importante, aos demais professores e as secretárias Rosana e Maristela, sempre prestativas e simpáticas.

Não poderia deixar de agradecer a técnica Sueli do laboratório de polimento do Departamento de Geografia, as bibliotecárias e as secretárias do setor de pós-graduação, que nunca mediram esforços para tornar meu trabalho mais fácil e produtivo.

Gostaria também de agradecer aos alunos do laboratório de vidros do prof. Ervino: Bruno, João Fossa, Daniela, Lenzi e Retek que com a alegria e alto astral, tornaram meu trabalho extremamente prazeroso.

Aos amigos Ricardo Turquetti e Cláudio Cuelbas, Mestres em Química, pela troca de conhecimentos técnicos e científicos que facilitaram a minha compreensão frente a dados obtidos.

Não poderia deixar de agradecer também a amiga Patrícia Campos que sempre me ajudou nas horas difíceis.

Finalmente, gostaria de agradecer a minha família e aos amigos que nos ajudaram a segurar todos os problemas. Sem o auxílio de vocês nosso trabalho seria muito mais difícil.

Agradeço em fim, a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

Há 5000 anos o homem trava com o vidro uma batalha da qual nem sempre sai vencedor. Nesta batalha, o artesão busca dominar a fragilidade deste rebelde “líquido gelado”, que se recusa a comportar-se como um sólido. Rebelde, tão rebelde que para manuseá-lo é preciso mais que talento e afino é preciso amor.

Autor desconhecido.

Resumo

O encapsulamento de resíduos sólidos em vidros tem sido uma solução extremamente interessante porque permite a imobilização de resíduos tóxicos na estrutura do material produzido. O objetivo deste trabalho é estudar a aplicabilidade de resíduo galvânico das indústrias de bijuterias, como corante de vidrados cerâmicos.

Este resíduo foi calcinado e micronizado, e adicionado ao esmalte cerâmico em diferentes concentrações. Este esmalte foi aplicado na superfície das peças cerâmicas retiradas da linha de produção de uma indústria e, em seguida, devolvidas à linha para serem submetidas ao processo de mono-queima.

Os ensaios realizados nos vidrados das peças cerâmicas foram: (i) espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS) para determinação semiquantitativa da composição química do resíduo, e fluorescência de raios-X para determinação da composição química da frita, (ii) ensaios de caracterização físico-químicas dos vidrados: microscopia óptica, microdureza Vickers, difração de raios-X, e espectroscopia de infravermelho.

Foram também realizados ensaios de classificação dos vidrados das placas cerâmicas: resistência à abrasão superficial, resistência ao gretamento, manchamento, ataque químico e dureza Mohs. Adicionalmente foi efetuado um ensaio de lixiviação no produto que simula o desgaste da placa cerâmica como um todo, visando verificar o grau de inertização do resíduo. Todos os resultados foram comparados com resultados experimentais apresentadas na literatura, referentes a vitro-cerâmicas preparadas empregando resíduos diversos.

Conclui-se, com base nos resultados obtidos, que a inertização deste resíduo foi altamente eficiente do ponto de vista físico-químico, pois as peças finais apresentaram propriedades iguais ou melhores que aquelas com vidrados equivalentes utilizados atualmente com corantes comerciais.

Palavra-chave

vidrado cerâmico, resíduo galvânico, corante de vidro.

Abstract

The encasing of solid waste in glass has been a solution extremely interesting because it allows the toxic waste immobilization at the produced material structure. this work goal is to study the galvanic waste applicability of the golden plated industries, as ceramic glassy coloring.

This waste was calcined and micronized and added to the ceramic enamel in different concentrations. This enamel was applied on the surface of the ceramic pieces taken from the production line of an industry and, afterwards, given back to the line to be undertaken to the mono-burning process.

The tests performed at the glass of ceramic pieces were: (i) x-ray disperse spectroscopy (EDS) for a semi-quantitative determination of chemical composition of the waste, and x-ray fluorescence for the frying chemical composition determination, (ii) tests of physic-chemical characterization of the glass, optic microscopy, Vickers micro-hardness, diffraction of x-ray and infrared spectroscopy.

Tests of classification of ceramic plates glass also were performed: resistance to superficial abrasion; cracking to the resistance, spotting, and chemical aggression and Mohs hardness. Besides a lixiviation test at the product was performed at the product, in order to simulate a waste of the ceramic plate as a whole, searching to check the inertia degree of the waste. Every result was compared to the experimental results shown in the literature, referring to prepared ceramic-glass applying diverse waste.

One notices, based on the gotten results that the inertia of this waste was highly efficient from the physic-chemical point-of-view. The final pieces showed similar or better proprieties that those ones with the same glassy ones applied nowadays with commercial coloring.

Key-words:

glassy-ceramic, galvanic waste, glass coloring

Listas de Figuras

2.1 – Camadas que constituem uma placa cerâmica esmaltada	5
2.2 – Efeito da temperatura sobre o volume de um líquido formador de vidro.	7
2.3 – Representação da estrutura de um tetraedro de SiO_4 .	13
2.4 - Formação de oxigênios-não-ponteantes na estrutura do tetraedro de SiO_4 .	13
2.5.– Representação da estrutura de um vidro de BO_3 .	13
2.6 – Representação do deslocamento viscoso do vidro fluido em resposta a aplicação de uma força de cisalhamento.	14
2.7 – Gráfico da influência da temperatura em relação à viscosidade do vidro.	15
2.8 – Variação da taxa de crescimento de cristais e de nucleação em função da temperatura.	17
2.9 – Curva dilatométrica de um vidrado em um piso cerâmico.	21
2.10 – Comparação entre as curvas dilatométricas ideais da massa cerâmica e de um vidrado depositado sobre o mesmo. Notar que a curva da massa cerâmica foi deslocada verticalmente de modo a interceptar a curva do vidrado no ponto de acoplamento, T_a	22
2.11 – Vidrado sob tensão de tração.	22
2.12 – Vidrado sob tensão de compressão.	23
2.13 – Classificação dos processos de sinterização empregados para preparação e vidros.	24
2.14. Mecanismo de sinterização: r é o raio externo e X é o raio interno do pescoço, r é o raio da partícula e L é o encolhimento.	25
2.15 – Mudança no formato do poro não acarreta necessariamente em contração (L_o se mantém constante durante a sinterização).	26
2.16 – Estágio inicial de sinterização.	26
3.1 – Resíduo galvânico da indústria de bijuteria “in natura”.	29
3.2 – Curva de queima das peças de revestimentos cerâmicos, conforme valores apresentados na Tabela 3.1. As retas foram traçadas para calcular as taxas de aquecimento e de resfriamento.	31
3.3 – Placas cerâmicas produzidas com vidrados contendo diferentes concentrações de resíduos galvânicos (da esquerda para direita: 2, 5, 10, 15, 20% em massa de resíduo).	31

3.4 – Esquema de funcionamento do microscópio ótico.	35
3.5 – Esquema do difratômetro mostrando a posição relativa entre o tubo de raios-X, a amostra e o detector.	38
3.6 – Esquema da disposição da amostra em medidas de espectroscopia de reflexão no infravermelho por reflexão difusa (DRIFT) e à direita, indicação das intensidades, I_o , e refletida, I_r , na superfície da amostra.	40
3.7 –Tipos de modos vibracionais, detectados pela espectroscopia de infravermelho.	40
3.8 – Aspectos de gretamento do esmalte cerâmico.	43
3.9 – Aspectos de gretamento em placas decoradas.	43
4.1 – Espectro de EDS de vidro de bórax com 1% em massa do resíduo	50
4.2 – Espectro de EDS em vidro de bórax sem resíduo.	50
4.3 – Micrografia de uma amostra de vidro com 2% de massa de resíduo. As manchas claras são atribuídas a cristálicos de quartzo. Imagem obtida com luz transmitida polarizada.	55
4.4 – Mesmo que em 4.3, mas em outra região, e apenas com luz transmitida. Uma das diversas bolhas de gás está indicada.	56
4.5 – Aumento de 800 x. sem líquido de imersão com luz polarizada, de uma amostra de vidro com 2% de massa de resíduo. Mesma que em 4.3, mas com aumento maior (800X).	56
4.6 – Micrografia ótica de um vidro com 2% em massa de resíduo. Luz transmitida, não polarizada.	57
4.7 – Micrografia de uma amostra com 20% de resíduo, com maior aumento (800X). É visível o elevado número de bolhas de gás.	57
4.8 – Mesmo que em 4.7, inclusive a mesma região, mas com luz polarizada, com aumento menor (400X).	58
4.9 – Micrografia ótica das camadas do revestimento cerâmico após a monoqueima (vidrado, engobe e massa cerâmico) com 20% em massa de resíduo.	59
4.10 – Gráficos de d^2 em função da carga aplicada, P, nos vidrados das placas cerâmicas, após polimento dos vidrados. Vidrados sem resíduo (a) e vidro com diferentes concentrações de resíduo: (b)2%, (c)5%, (d)10%, (e)15%, (f)20%, (% em massa. Junto a cada reta é apresentada a sua equação).	60

4.11 – Indentação no vidro cerâmico com 15% de resíduo, com polimento ótico prévio (carga de 120 e 140 gramas).	61
4.12 – Gráfico de H α em função da concentração de resíduo adicionado ao esmalte.	62
4.13 – Difratoograma da frita cristalina.	63
4.14 – Difratoograma do resíduo calcinado e micronizado.	64
4.15 – Difratoograma dos vidrados cerâmicos, contendo as diferentes concentrações do resíduo (de cima para baixo: 5%, 15%, 20%, 10%, 2%, 0%). Os difratogramas foram deslocados verticalmente para melhor visualização.	64
4.16 – Difratoograma do vidro cerâmico do revestimento contendo 10% em massa de resíduo galvânico.	65
4.17 – Espectros de infravermelho (reflexão difusa) dos vidrados com diferentes concentrações de resíduo galvânico dissolvidos em frita cristalina. Espectros normalizados em relação à banda em 773cm $^{-1}$.	68
4.18 – Mesmo que na Figura 4.17, mas com deslocamento dos espectros na ordenada, para melhor visualização.	67
4.19 – Comparação dos infravermelhos, do vidro cerâmico sem resíduo com vidro plano comercial (vpc). Os espectros foram normalizados em relação a bandas em ~1090cm $^{-1}$ e deslocados na ordenada para melhores visualizações.	68

Lista de Tabelas

3.1- Valores de temperatura no forno industrial pelo qual passaram as peças cerâmicas estudadas.	30
3.2- Classificação de revestimento cerâmico – teste de abrasão superficial.	42
3.3- Tempo de contato do produto químico	45
3.4- Classificação de dureza Mohs.	47
4.1- Resultado da composição de amostra do vidro de bórax com resíduo, obtida por EDS (Figura 4.1).	51
4.2- Resultado da composição de amostra do vidro de bórax sem resíduo, obtido por EDS (Figura 4.2.).	51
4.3- Resultado de análise semiquantitativa do resíduo, com base nos resultados das Tabelas 4.1 e 4.2.	52
4.4- Composição da frita cristalina por espectroscopia de raios-X.	53
4.5- Concentração (% de massa) dos óxidos presentes na frita cristalina, obtida a partir dos dados da Tabela 4.1.	53
4.6- Comparação das composições dos vidros soda-cal, borossilicato e frita.	54
4.7- Concentração (% de massa) dos óxidos presentes no resíduo, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de raios-X.	54
4.8- Comparação das composições do resíduo por Fluorescência de raios-X (A) e por espectroscopia dispersiva de raios-X (B).	55
4.9- Resultado da dureza Vickers, H _v do vidrado das placas cerâmicas com diferentes concentrações do resíduo, com base nos gráficos da Figura 4.10.	61
4.10- Determinação da Resistência à Abrasão Superficial (P.E.I.) dos vidrados com diferentes concentrações de resíduos.	69
4.11- Determinação da resistência ao gretamento em autoclave.	70
4.12- Determinação da resistência ao manchamento.	70
4.13- Determinação da resistência ao ataque químico.	71
4.14- Determinação da dureza pela escala de Mohs.	72
4.15- Resumo dos resultados dos ensaios cerâmicos realizados nas peças cerâmicas com esmalte vitrificado (frita cristalina) com resíduos da indústria de folheados.	73

4.16-Resultado do ensaio de lixiviação de amostras das placas cerâmicas com
as diferentes concentrações

Capítulo 1

Introdução

A galvanostegia é uma tecnologia difundida em nível mundial, sendo utilizada em grande escala para revestimento protetivo de peças, equipamentos metálicos e plásticos. A cidade de Limeira se apresenta como um grande pólo deste processo, sendo considerada a capital brasileira de jóias e semijóias (bijuterias finas), com cerca de 600 indústrias no ramo [1]. Ao final do processo de galvanostegia há a sobra de grande quantidade de lodo residual, que chega a ser aproximadamente 40 kg/dia por indústria do ramo. Este tipo de resíduo é classificado como sendo de Classe I (perigoso), de acordo com norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT [2].

As cidades que possuem indústrias deste tipo geralmente não dispõem de local apropriado para depositar tais resíduos, mas o destino final desse é de total responsabilidade dos empresários do setor. Adicionalmente, este material só pode ser retirado da indústria que o produz através de autorização prévia da Companhia CETESB. Atualmente, o volume destes resíduos estocados nas empresas é muito grande, ocupando muito espaço, e o empresário não tem muitas opções para descartá-lo.

O objetivo deste trabalho é estudar a aplicação deste resíduo agregado a vidros e a vidrados cerâmicos sem o comprometimento das propriedades físico-químicos do produto final, possibilitando assim o desenvolvimento de novos vidrados cerâmicos com uma grande variedade de coloração, e com propriedades tecnológicas atrativas para os setores produtivos consumidores.

Considerando que, tal resíduo em seu estado bruto representa ônus para a indústria que o produz, já que as empresas autorizadas no recebimento deste resíduo cobram de R\$ 300,00 a R\$ 500,00 por tonelada (ano base 2002). Por outro lado, temos as empresas cerâmicas que utilizam como corantes de vidrados, matérias-primas cujo preço está atrelado ao valor do dólar americano; o custo do corante verde de cerâmica é de aproximadamente R\$ 20,00 o quilo, segundo dados de 2002.

Tendo em vista os aspectos mencionados acima, este trabalho se propõe a associar dois setores industriais diferentes, ou seja, a transformação do resíduo da indústria de galvanostegia em matéria-prima de corantes vítreos para a indústria vidreira e cerâmica (patente requerida). Esta tecnologia de transformação faz uso de processos físicos extremamente simples e baratos. Estes processos constituem essencialmente na remoção de água (aproximadamente 70% em massa) através de altas temperaturas (calcinação), e a agregação aos vidrados como corantes. Este processo auxiliará grandemente os dois setores industriais mencionados.

No presente trabalho foram estudados os resíduos de uma indústria de folheados e os vidrados cerâmicos aos quais estes resíduos foram agregados como agentes corantes. Os elementos químicos constituintes do resíduo calcinado foram determinados através de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS, energy dispersive spectroscopy) e, por fluorescência de raios-X (XRF, X-ray fluorescence spectroscopy). A determinação da composição química da frita cristalina que serviu de esmalte para formar o vidrado cerâmico foi feita por fluorescência de raios-X (XRF, X-ray fluorescence spectroscopy). O resíduo foi adicionado a este esmalte em diferentes concentrações.

A caracterização do produto final (piso cerâmico) foi dividida em duas etapas. Numa delas estudou-se sua micro-estrutura através de microscopia óptica, microdureza Vickers, difração de raios-X e espectroscopia de reflexão no infravermelho. Na outra etapa realizaram-se os ensaios para classificação comercial das peças cerâmicas: resistência à abrasão, resistência ao gretamento, manchamento, ataque químico e dureza Mohs.

Adicionalmente, realizou-se ensaio de lixiviação nas placas cerâmicas, cujo objetivo foi simular o desgaste destas placas, e verificar o grau de inertização do resíduo no vidrado cerâmico.

Para que se possa compreender o processo de produção das placas cerâmicas de forma mais detalhada enfocou-se, na revisão bibliográfica, as características dos esmaltes cerâmicos, as propriedades dos vidros e vidrados, e os fundamentos da sinterização.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. A Indústria Cerâmica – Importância do Setor e Pesquisas Atuais

A indústria dos revestimentos cerâmicos teve, a partir de 1980, um grande avanço tecnológico assim como um aumento produtivo que levou o Brasil a classificar-se entre os maiores produtores deste setor no mundo. Com tal avanço, as empresas produtoras de esmaltes cerâmicos tiveram que procurar diversificar sua produção ao máximo. O esmalte (vidrado cerâmico) é um componente essencial no revestimento, conferindo dureza e resistência, sendo estas, algumas das características principais almejadas no processo de produção dos revestimentos cerâmicos. O aumento da produção e da demanda deu lugar ao melhoramento dos produtos devido à competitividade do setor [3].

Esta evolução não caracteriza um fato isolado brasileiro, uma vez que o crescimento anual médio da produção mundial de pisos e revestimentos cerâmicos entre 1990 e 1999 (período que apresenta números confiáveis) foi de 8,7%, neste mesmo período só a produção do setor cerâmico espanhol teve um aumento de 11,8% [4]. Estes dados evidenciam a importância do setor cerâmico da Espanha, ocupando junto com a Itália, a primeira posição em nível mundial.

É indiscutível o fantástico aumento das exportações brasileiras de placas cerâmicas para revestimento. Basta verificar o grande salto observado entre 2001 e 2002, passando de 46,5 milhões de m² para 72,8 milhões de m² e um aumento superior a 50% nas exportações. Aliado a isto verifica-se a redução do preço médio do produto: de US\$ 4,95/m² em 1996 para US\$ 2,74/m² em 2002. Isso mostra que o aumento no volume de exportação de cerâmica deu-se às custas da redução do preço [5].

Assim sendo, a contínua necessidade, por parte do mercado, de novos produtos cerâmicos dotados de propriedades funcionais sempre melhores, tem notadamente estimulado a pesquisa e a aplicação de materiais de baixo custo. Nos últimos anos, muitos foram os estudos que analisaram a possibilidade de reciclagem de uma vasta gama de resíduos industriais. A maior parte das pesquisas demonstrou a importância da reciclagem na proteção ambiental e no desenvolvimento tecnológico [6].

Desta forma, realizam-se estudos nos grandes centros tecnológicos do setor cerâmico, visando encontrar soluções práticas para dois dos maiores problemas das grandes cidades. O primeiro trata da disposição e manejo do lixo sólido domiciliar (DSW, domiciliar solid waste) e o segundo estuda a inertização do resíduo industrial, cujo manejo é particularmente difícil, por possuir uma composição complexa e uma alta concentração de metais pesados [4].

Na Europa, uma opção para a disposição da fração não reciclável é a incineração com reutilização da energia produzida no processo. Romero e colaboradores [7] apresentam dados da porcentagem da fração não reciclável incinerada na Europa: Dinamarca 60%, Suécia 50%, Alemanha 45%, França 40%, Itália 20%.

Assim sendo, a vitrificação destes resíduos é uma das opções mais promissora tecnologicamente para a sua inertização. Deste modo, o produto final pode ser utilizado de maneira nobre, ou no mínimo, ser depositado num terreno especialmente preparado para este fim, uma vez que estes resíduos não podem ser descartados aleatoriamente.

Fundindo-se os resíduos industriais e a 1300°C é produzido um vidro relativamente inerte. As altas temperaturas envolvidas no processo conduzem a completa inertização de óxidos de metais pesados, podendo ser incorporados na produção vítrea [8].

Considerando que, em média para cada 1000 kg de lixo doméstico queimado, 300 kg de resíduos e 30 kg de fuligem são gerados, e que a composição química deste resíduo é rica em sílica e, portanto, com a possibilidade de sinterizar produtos cerâmicos de alta

qualidade, um dos exemplos, seriam de reutilização em massa de porcelana fina-granulada de louça [9].

Por outro lado, não podemos esquecer do fato de que os pisos e azulejos cerâmicos são desenvolvidos para o mercado global de revestimentos, competindo com uma grande variedade de outros materiais (tacos, vinil, carpete, pedra natural etc.) [4].

2.2. Vidrados

Antes da queima os revestimentos cerâmicos são formados por três camadas distintas, respectivamente: suporte ou massa cerâmica, engobe e esmalte cerâmico, disposto como esquematizado na Figura 2.1. Atualmente a tecnologia do processo de produção de placas cerâmicas, baseadas essencialmente na monoqueima de ciclos rápidos, impõe um cuidadoso exame de todos os componentes do processo produtivo, começando pela escolha das matérias-primas, da preparação da massa e do vidrado [10]. Este último é objeto do presente trabalho.

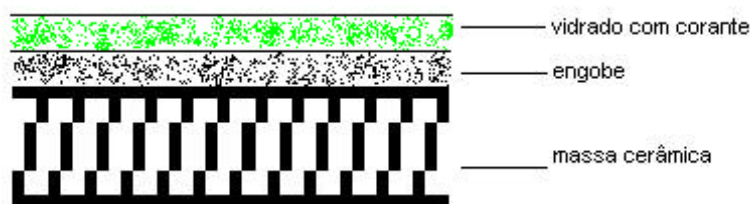


Figura 2.1. Camadas que constituem uma placa cerâmica esmaltada.

A camada vítrea que recobre o suporte cerâmico, ou massa cerâmica (comumente chamado de *biscoito*), tem essencialmente a estrutura de um líquido superesfriado, ou seja, de um vidro que pode conter, em algumas situações especiais, partículas cristalinas em suspensão.

O termo *esmalte* é usado para definir esta camada fina e é resultante da aplicação superficial de uma mistura especial que se funde em altas temperaturas, durante o processo de queima da peça cerâmica. Portanto, esmalte é um revestimento vítreo, em geral um silicato, colocado sobre uma massa cerâmica. A principal diferença entre um esmalte cerâmico e um vidro industrial está no fato de que o primeiro sofre um processo de fusão rápida sobre um substrato cerâmico.

Entre o vidrado e a massa cerâmica tem-se o engobe, um tipo particular de esmalte, com uma composição semelhante do esmalte. O engobe é especialmente preparado para aderir à massa cerâmica e tem como finalidade principal formar uma camada impermeabilizante sobre a massa cerâmica. Sua aplicação é utilizada normalmente para cobrir eventuais desgaseificações de substâncias voláteis (CO_2 , SO_2) da massa e para impedir que contaminantes presente no suporte venha a atingir o esmalte aplicado sobre o mesmo [10], além de auxiliar no acordo dilatométrico entre massa e esmalte.

O esmalte cerâmico, composto essencialmente por fritas, é obtido através do aquecimento (acima de 1000°C) e posterior resfriamento rápido. O uso de fritas, na produção de revestimentos cerâmicos tem muitas vantagens em relação aos vidros para a mesma finalidade, algumas delas são:

- menor toxicidade;
- constituição mais uniforme e produção de um vidro homogêneo;
- maior economia, porque reduzem o número de itens no estoque.

Considerando que, a função do esmalte é formar a cobertura do suporte cerâmico e, portanto deve cumprir uma grande quantidade de funções com respeito ao processo de fabricação e às características exigidas no produto [10]. As duas principais propriedades desejáveis nos corpos cerâmicos que estão relacionadas à camada superficial esmaltadas são:

- propriedades físico-químicas: capacidade de cobrir homoganeamente a superfície a ser vitrificada, ser impermeável, possuir resistência ao desgaste por abrasão quando em uso, apresentar pouca reatividade a água e a reagentes químicos, ser fácil de limpar, boa resistência mecânica e viscosidade do fundido adequada;
- propriedades estéticas ou propriedades decorativas a serem destacadas: brilho, opacidade/transparência, cor e textura.

2.3. Diferença entre Vidro e Vidrado

Define-se genericamente vidro: Estado da matéria o qual mantêm-se a energia, volume, e o arranjo atômico de um líquido, mas as mudanças de energia e volume com a temperatura e pressão similares a de um sólido cristalino [11].

Vidros são considerados líquidos super-resfriados de viscosidade muito elevada. Na temperatura ambiente têm aparência de sólidos devido à sua rigidez mecânica derivada do

extraordinário aumento de viscosidade da massa fundida. Tem uma estrutura amorfa, ou seja, não apresentam ordenamento de longas distâncias o que caracteriza e define o estado vítreo.

Vidrados são, portanto, vidros que podem sofrer cristalização, de forma mais ou menos controlada, dependendo das propriedades e características que se deseja imprimir ao mesmo. No caso de sofrer cristalização, o vidrado é uma vitro-cerâmica.

A cristalização dos vidros e dos vidrados, para torná-los vitro-cerâmicos, é feita por um acompanhamento cuidadoso do tratamento térmico, para promover a nucleação e o crescimento controlados das fases cristalinas durante a produção do material. Em alguns casos, o processo de cristalização pode ocorrer por completo.

Quando um líquido é resfriado, podem ocorrer dois fenômenos distintos na temperatura de fusão (T_m). Um deles é a cristalização, devido à brusca redução do volume específico que diminui de forma rápida e continuamente, em virtude dos rearranjos atômicos. O outro é a não cristalização em T_m , onde o líquido passa a um estado de líquido super-resfriado, este se mantém até chegar a temperatura de transição vítrea (T_g). Abaixo desta temperatura não ocorrem mais rearranjos e eventuais contrações são causadas somente pela redução das vibrações térmicas. Figura 2.2 [12].

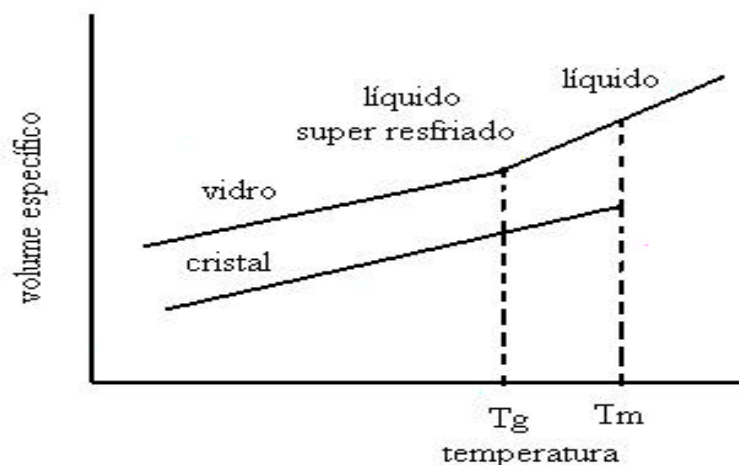


Figura 2.2. Efeito da temperatura sobre o volume de um líquido formador de vidro.

Os vidros além de constituírem um material de uso diário sob várias formas ocorrem também em outras substâncias:

- peças cerâmicas adquirem rigidez, quando queimadas, uma vez que alguns componentes de sua composição podem fundir e formar a fase vítrea que atua como ligante entre as partículas;
- esmaltes aplicados a louças, azulejos e metais são vidros com propriedades especiais, e com menor coeficiente de expansão que as peças cerâmicas ou metálicas [13].

2.4. Matérias-Primas dos Vidros e Vidrados

Um esmalte cerâmico é composto, em geral, por fundentes (fritas ou mescla de fritas), modificadores das propriedades do material e aditivo. É fundamental para etapa de formulação do vidrado conhecer as principais características de cada matéria-prima (composição, impurezas, etc.) e outras propriedades como disponibilidade, custo e toxicidade, que vão limitar seu uso. A composição do vidrado deve ajustar-se de acordo com as propriedades desejadas [14].

Dentre as matérias-primas mais usadas destacam-se a sílica, o anidrido bórico, o carbonato de cálcio e o óxido de alumínio [13,14]:

2.4.1. Sílica – SiO₂

A sílica é o principal componente dos esmaltes e esta apresenta várias morfologias cristalinas: quartzo, quartzito e areia. A areia, matéria-prima mais barata, contém muitas impurezas e, portanto, antes de sua utilização deve-se lavar, secar e peneirar. A utilização do quartzito se faz necessário quando não se encontra areia de boa qualidade, a vantagem de sua utilização é os teores baixos de óxidos de ferro. O quartzo, constituído de sílica praticamente puro, só é usado quando o preço do produto final justifica o custo de seu processamento.

Sua composição contém várias impurezas como magnetita, hematita, etc, sendo a principal impureza o óxido de ferro que produz uma coloração indesejável ao esmalte. Quando se prepara o esmalte deve-se dar a devida atenção à umidade da areia quartzífera que varia de 2% a 10% em massa, necessitando, por isso mesmo, de um controle de sua composição a cada novo lote de areia.

2.4.2. Óxido de Boro Anidro – B_2O_3

Trata-se de um material sólido, altamente higroscópico e não existe em estado natural, obtido por cristalização ou reação de minérios de boro com carbonato de sódio. É um sal eflorescente, perde água lentamente ao ar, é encontrado na forma de tetraborato de sódio ($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot nH_2O$). Funde-se em torno de $325^\circ C$ e é fluído a partir de $500^\circ C$. Ao ser aquecido a partir do $135^\circ C$ experimenta uma perda gradual de água até tornar-se óxido.

Suas principais funções no vidro são: fundente, intensificador de brilho e controlador da cristalização. O esmalte, contendo um alto percentual de Na_2O possui um limitado intervalo de fusão, uma maior solubilidade em ácidos e uma diminuição na dureza.

2.4.3. Carbonato de Sódio – Na_2CO_3

O carbonato de sódio anidrido é o mais utilizado na indústria cerâmica, porque absorve rapidamente umidade do ar, sendo preciso prestar-se atenção a seu teor de água, que deve variar entre 7% a 11% em massa. No grupo dos alcalinos terrosos, os elementos, possuem as mesmas propriedades, são modificadores de rede, atuam como fundentes, aumentam o brilho do vidro, aumentam o coeficiente de dilatação (na ordem: K_2O , Na_2O e Li_2O), diminuem a viscosidade no fundido, diminuem a resistência química e mecânica e aumentam a solubilidade na água.

Os óxidos de metais alcalinos são muito instáveis e não são encontrados como óxidos puros e, para sua introdução em uma composição de vidro, deve-se utilizar matérias-primas que contenham sais ou outras formas de minerais alcalinos.

2.4.4. Carbonato de Cálcio – $CaCO_3$

Encontra-se na natureza em duas formas cristalinas: calcita e aragonita. A calcita é constituinte de vários tipos de rocha como calcário, mármore, etc. Apresenta-se na forma de pó branco, levemente solúvel em água, se decompõe e funde-se a temperaturas superiores a $825^\circ C$. Na presença de CO_2 , a solubilidade de carbonato aumenta a formação

de bicarbonato de cálcio solúvel em água (CaHCO_3)₂. Sua função no vidro é aumentar a viscosidade do fundido, melhorar a aderência ao suporte, promover a devitrificação formando cristais de silicato de cálcio.

2.4.5. Óxido de Alumínio – Al_2O_3

Neste grupo, têm-se a alumina calcinada, o coríndon e o hidróxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_3$]. A alumina pode possuir várias estruturas cristalinas, dentre elas destacam-se as fases (a e ?). Sua função no vidro é ser o estabilizador de rede, diminuir a tendência à devitrificação e a fluidez, aumenta a viscosidade do vidro fundido e a resistência mecânica e química, melhora a opacidade e o desenvolvimento de cores, sobretudo nos corantes à base de MgO e Cr_2O_3 .

2.5. Corantes para Vidros e Vidrados

A cor do vidro deve-se aos raios luminosos, que atravessam um meio e são diferentemente absorvidos e transmitidos. Um vidro tem uma determinada cor porque transmitem com maior intensidade as vibrações que dá a sensação daquela cor. Assim, os mecanismos de coloração podem ser classificados em dois grupos [13-17]:

- No grupo I, a substância corante não se dissolve no silicato fundido dando-lhe opacidade e ficando em suspensão; este tipo de substância denomina-se pigmento e produz cor opaca. Estas substâncias produzem cor por estarem dispersas na massa vítrea, em partículas de tamanho comparável ao das partículas coloidais;
- No grupo II, a substância corante se dissolve no silicato fundido da mesma forma que um sal se dissolve em água. Este tipo de substância denomina-se corante e desenvolve cor transparente ao ser incorporado à estrutura do silicato formador do esmalte. Os óxidos dos metais pesados usados comercialmente para colorir o vidro são muitos e citaremos apenas aqueles relevantes ao presente trabalho: níquel, cobre e ferro.

2.5.1. Níquel – Ni

Para se introduzir níquel, utiliza-se das seguintes matérias-primas: trióxido de níquel III, (Ni_2O_3), óxido de níquel, (NiO) e carbonato de níquel, (NiCO_3). Sua eficiência como

corante é fortemente influenciada pela composição do vidro, pela temperatura e pela concentração do elemento. Nos vidros potássicos o níquel produz cor azul violeta e nos vidros sódicos produz cor castanha.

2.5.2. Cobre – Cu

Dois óxidos são usados para colorir (CuO) e (Cu₂O) respectivamente óxido cúprico e óxido cuproso. Quando o cobre está incorporado à estrutura do vidro, a cor deste depende, em grande parte, de uma série de fatores como sua própria concentração, a atmosfera de queima e o tipo de composição do vidro, em especial na relação alcalinos/ácidos.

Devido às estas variações, a cor produzida pelo cobre pode variar de verde azulada até o vermelho, conhecido como rubi de cobre. É importante salientar que a cor vermelha do cobre obtido e a atmosfera redutora devem-se, na realidade, à precipitação de cristais de tamanho coloidal de Cu₂O (nanopartículas). Volatiliza a partir de 1000° C e quando introduzido no vidro em concentrações superiores a 10% obtém-se metalizados por saturação.

2.5.3. Ferro – Fe

Encontra-se nas seguintes matérias-primas: hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) e hidróxido de ferro III [Fe(OH)₃]. O efeito do ferro nos vidrados depende de uma ampla gama de fatores que vão desde sua própria composição, porcentagem e atmosfera do forno durante a queima. Quando se tem o ferro em dissolução no silicato fundido, sua cor dependerá de seu estado de oxidação, isto é, no caso de predomínio de íons ferrosos (Fe⁺²) a tonalidade variará em nuances de azul esverdeada, enquanto que os íons férricos (Fe⁺³) produzem uma cor verde amarelada podendo também atuar como modificador de outras cores.

A relação Fe⁺²/Fe⁺³ não só é importante para a cor do vidro, o óxido ferroso absorve fortemente as radiações infravermelhas, enquanto o óxido férrico não tem absorção significativa nessa região, de modo que, a transmissão do calor dos queimadores do forno para o vidro em fusão vai depender desta relação. Por causa dessas variações, o ferro não é considerado um corante satisfatório, pois a obtenção de uma determinada cor depende das condições do forno, que necessita ser muito bem controlado.

2.6. Estrutura dos Vidros e dos Vidrados

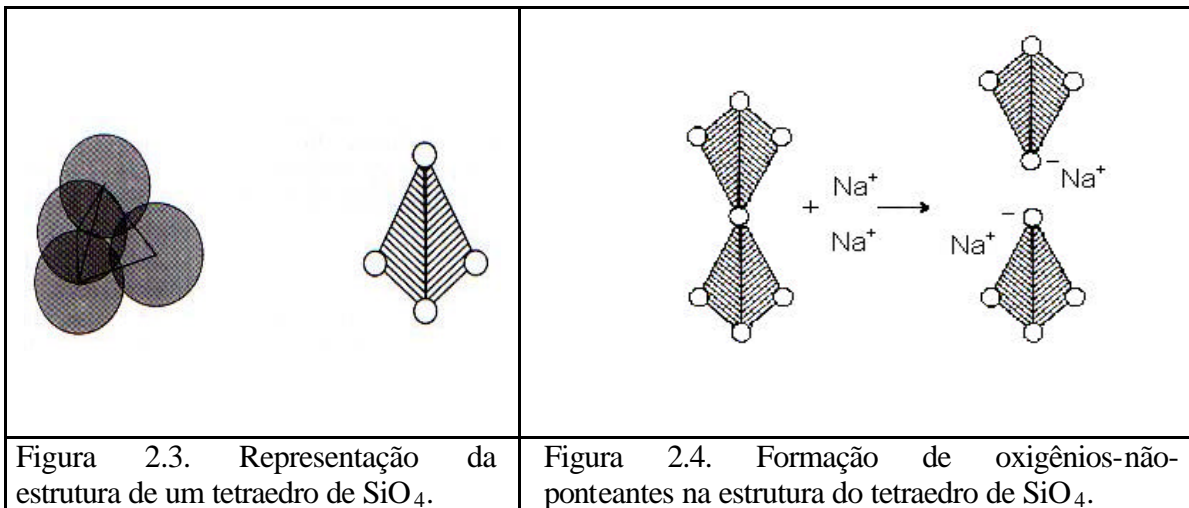
Do ponto de vista de sua constituição química pode-se considerar os vidrados como combinações de diferentes óxidos em fusão, formando a estrutura vítrea. A unidade básica consiste em uma combinação de tetraedros de SiO_4 (Figura 2.3), interligados pelos oxigênios. O conjunto resultante contará também com a presença de íons modificadores e estabilizadores de rede. Baseado nos estudos sobre a estrutura vítrea pode-se classificar os óxidos que compõem o vidro em três classes [13, 18-20]:

1) Óxidos formadores: são os elementos que obedecem a algumas condições geométricas para a formação das estruturas do vidro, tais como: pequeno grau de coordenação dos cátions; a ligação dos íons oxigênio unido a um único cátion e, três vértices ao menos de cada molécula devem permanecer unidos a outras moléculas. Estas condições podem ser satisfeitas por óxidos de fórmula RO_2 , R_2O_3 e R_2O_5 , de forma que os óxidos B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 são reconhecidamente formadores de vidros.

2) Óxidos intermediários: são elementos que não são capazes de formar vidro. Sua função é estabilizar a estrutura amorfa. A adição destes óxidos tende a melhorar as propriedades do vidro. Estes óxidos são de natureza anfótera, sendo seu principal representante o Al_2O_3 .

3) Óxidos modificadores: são compostos que fornecem cátions que ocupam os interstícios da rede do vidro. Ao introduzir um elemento modificador na estrutura do vidro, as propriedades essenciais destes são afetadas. Sozinhos não são capazes de formar vidros. Em geral são óxidos básicos, o que pode interferir na alcalinidade do vidro. Os principais óxidos desta categoria são: Na_2O , K_2O , CaO , MgO , PbO , BaO , ZnO .

Há grande possibilidade de se formar, em elevadas temperaturas, um vidro exclusivo de óxido de silício, chamado de vidro de sílica. Adicionando-se a esta composição (Figura 2.3), o óxido modificador, rompe a estrutura reticular e, portanto, reduz a temperatura de amolecimento. A concentração de oxigênios apresentada por estes óxidos modificadores representa um excesso na rede, uma vez que cada molécula deste óxido adicionado romperá uma ligação Si – O, criando ponto de descontinuidade na rede, e novos cátions modificadores se assentarão no interior dos buracos. A este fenômeno dá-se o nome de oxigênios-não-ponteantes Figura 2.4.



Quanto maior a quantidade de óxido modificador adicionado, tanto maior será o número de pontos de ruptura, e conseqüentemente, maior será a fragilidade da estrutura, resultando nas seguintes características:

- aumento do coeficiente de dilatação térmica;
- maior risco de devitrificação;
- diminuição da resistência mecânica;
- redução da resistência ao choque térmico.

Podemos também formar vidros a base de boro (O–B–O), chamado de vidros de boratos, que se encontram representados na Figura 2.5 em que cada boro está unido a três oxigênios formando uma distribuição triangular.

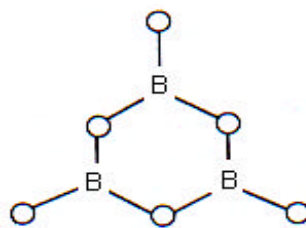


Figura 2.5. Representação da estrutura de um vidro de BO_3 .

Os vidrados de boratos mostram um comportamento anômalo. Inicialmente, a adição de íons alcalinos (óxidos modificadores) dá lugar a um progressivo fortalecimento da rede

até que, numa determinada concentração, ocorre um paulatino enfraquecimento da estrutura do vidro. Essencialmente, a diferença está na estrutura do vidro de borato, a qual é do tipo triangular, enquanto que a do vidro de silicato é tetraédrica.

Em geral os óxidos ácidos são óxidos formadores, os óxidos básicos são óxidos modificadores e os óxidos anfóteros são óxidos intermediários. As propriedades dos vidros dependem das propriedades dos diferentes óxidos na sua composição [13].

2.7. Propriedades Físicas dos Vidros e dos Vidrados

Considerando que os vidrados formam o recobrimento do suporte cerâmico, que suas propriedades físico-químicas dependem da sua composição, do tipo de aplicação e do modo de queima, essas variáveis irão influenciar a qualidade do produto final.

As principais propriedades avaliadas em vidrados de produtos finais são as físico-químicas e as estéticas, relaciona-se abaixo as propriedades físico-químicas estudadas no trabalho [13, 14, 20-22].

2.7.1. Viscosidade

A viscosidade é a medida do atrito interno de um fluido e está relacionada com a facilidade de escoamento deste fluido. Gases escoam com maior facilidade do que os líquidos, de modo que a viscosidade dos gases é menor que a dos líquidos. Entre os líquidos, encontram-se diferenças acentuadas de facilidades de escoamento: água escoam mais facilmente que óleo, portanto, a água tem uma viscosidade menor que o óleo.

O modelo usado para explicar o fenômeno (Figura 2.6), são dois planos paralelos de área A , com uma força tangencial F , aplicada na camada superior, os quais são separados pela distância d .

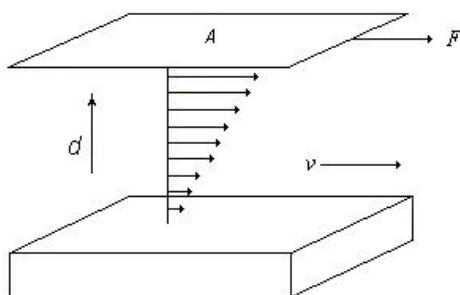


Figura 2.6. Representação do escoamento viscoso em resposta a aplicação de uma força de cisalhamento.

A relação entre a viscosidade, h , e a velocidade relativa dos dois planos, v , é dada pela expressão:

$$h = \frac{Fd}{Av} \quad (2.1)$$

A unidade de medida de viscosidade é poise ($P = \text{dina.s.cm}^{-2}$). O sistema internacional define a viscosidade em N.s.m^{-2} , ou em pascal-segundo (Pa.s), sendo $1 \text{ Pa.s} = 10 \text{ P}$. Fluidez é o inverso da viscosidade. Quanto maior a fluidez menor a viscosidade.

A viscosidade de um determinado fluido é função da temperatura. A viscosidade dos líquidos tende a diminuir acentuadamente à medida que a temperatura aumenta e a fabricação de produtos de vidros é geralmente realizada em três pontos fixos, sendo eles:

- ponto de tensão (“strain point”): temperatura na qual a viscosidade é de $10^{13,5}$ Pa.s. Nesta temperatura a tensão interna é reduzida significativamente por várias horas;
- ponto de recozimento (“annealing point”): temperatura na qual a viscosidade é de 10^{12} Pa.s. Nesta temperatura a tensão interna é reduzida para um nível comercialmente aceitável por alguns minutos;
- ponto de amolecimento (“softening point”): a temperatura na qual a viscosidade é de $10^{6,5}$ Pa.s. Nesta temperatura o vidro será deformado com bastante rapidez, sob seu próprio peso, ainda que dependa de seu formato e dimensão.

Os pontos mencionados acima estão indicados na Figura 2.6.

A viscosidade varia com a temperatura de uma maneira contínua num intervalo muito grande. À medida que aumenta a temperatura do vidro fundido diminui sua viscosidade de forma exponencial, como esquematizado na Figura 2.7.

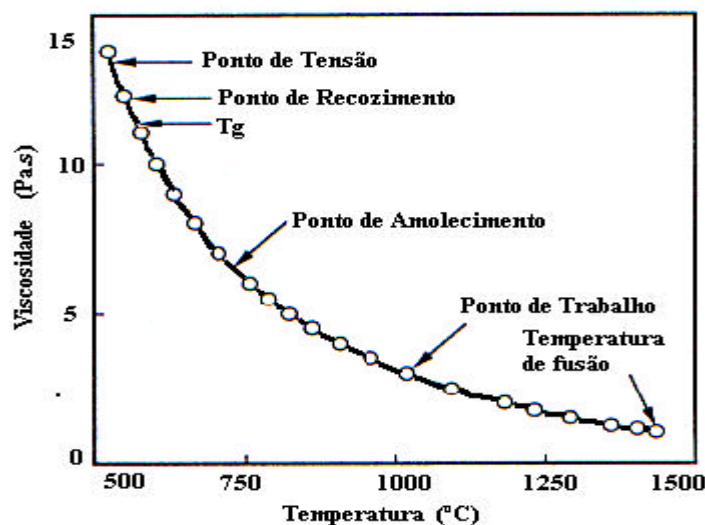


Figura 2.7 – Gráfico da influência da temperatura em relação à viscosidade do vidro.

Esta relação pode ser representada pela equação de Fulcher:

$$h = A \cdot \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (2.2)$$

h é a viscosidade numa temperatura T qualquer, A e B são constantes, e T_0 é uma temperatura constante. As temperaturas são fornecidas em °C. A determinação das constantes A e B é feita naquelas viscosidades que correspondem ao ponto de trabalho, ao ponto de amolecimento e à temperatura de transformação, T_g .

Deve-se considerar a viscosidade dos vidrados como uma propriedade importante que determina algumas características finais do produto. Ela influi na reatividade dos silicatos fundidos com o suporte cerâmico de forma que a reatividade aumenta e a viscosidade diminui. Também influi na eliminação de bolhas produzidas por gases formados na queima tanto no suporte como no vidrado.

Durante a fusão, o vidrado com baixa viscosidade poderá fluir bem entre os poros do suporte aumentando assim a superfície de reação. A viscosidade do vidrado fundido controla a uniformidade na espessura de aplicação e influi também na formação de cristais (devitrificação), de forma que esta é favorecida por uma baixa viscosidade do silicato fundido.

A influência da composição química demonstra que os óxidos alcalinos reduzem a viscosidade do fundido, óxido de bário e de chumbo II (BaO, PbO), respectivamente, também reduzem a viscosidade, já óxido de cálcio (CaO) aumenta a viscosidade em temperatura inferior a 1000°C, em temperaturas maiores diminui, enquanto que óxido de magnésio (MgO) aumenta a viscosidade do vidrado.

2.7.2. Devitrificação ou Cristalização

Devitrificação é uma cristalização indesejada e descontrolada do vidro durante o seu resfriamento. Ele é aquecido a uma temperatura entre T_g e a temperatura de líquidos, onde ocorrerão mudanças, eventualmente a devitrificação com a conversão da fase cristalina ou uma mistura de tais fases.

A devitrificação normalmente ocorre na superfície dos vidros, onde muitos núcleos estão disponíveis. A superfície torna-se coberta com uma camada opaca e o material originado naquele momento pode perder seu valor.

A produção de artigos de vidro de boa qualidade depende da habilidade de se levar o vidro através dos estágios de preparação e da devitrificação controlada. Cristais no vidro podem destruir a uniformidade do escoamento viscoso no intervalo da temperatura de trabalho (η entre 10^3 e 10^8 P). Os cristais podem causar perda de transparência, além de produzir tensões mecânicas muito elevadas enquanto o vidro esfria, pois a composição e os coeficientes de expansão térmica dos cristais e da fase vítrea podem ser diferentes.

Atualmente existem diversos tipos de vidros que adquirem propriedades físico-químicas muito interessantes, após terem passado por um estágio controlado de devitrificação, objeto de nosso estudo, conhecido como vitro-cerâmicas.

Para se produzir a cristalização controlada de vidros é necessário conhecer os intervalos de temperatura nos quais ocorre a nucleação cristalina e o crescimento dos cristais. A nucleação consiste na formação dos primeiros cristais, ainda com dimensões extremamente reduzidas, com diâmetro muito abaixo de $1 \mu\text{m}$, e que são denominados núcleos cristalinos. A manutenção do vidro nucleado na temperatura de nucleação, ou em temperaturas mais elevadas, produz o crescimento destes núcleos, que podem ter diâmetros superiores a $50 \mu\text{m}$.

O entendimento dos fatores que controlam as taxas do crescimento do cristal e do núcleo é fundamental para o entendimento da formação do vidro em si. A Figura 2.8. mostra esquematicamente a forma como a taxa de crescimento do cristal e a taxa de nucleação variam com a temperatura.

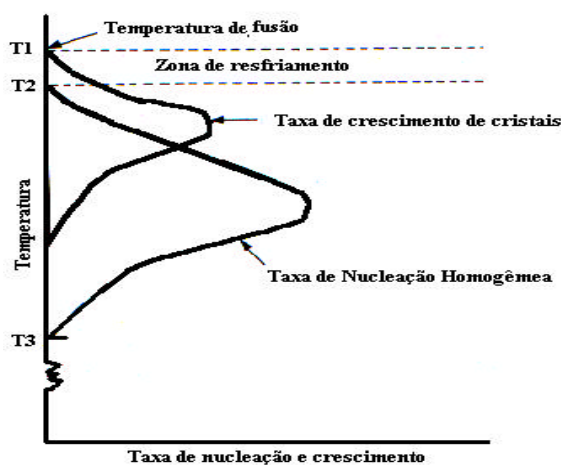
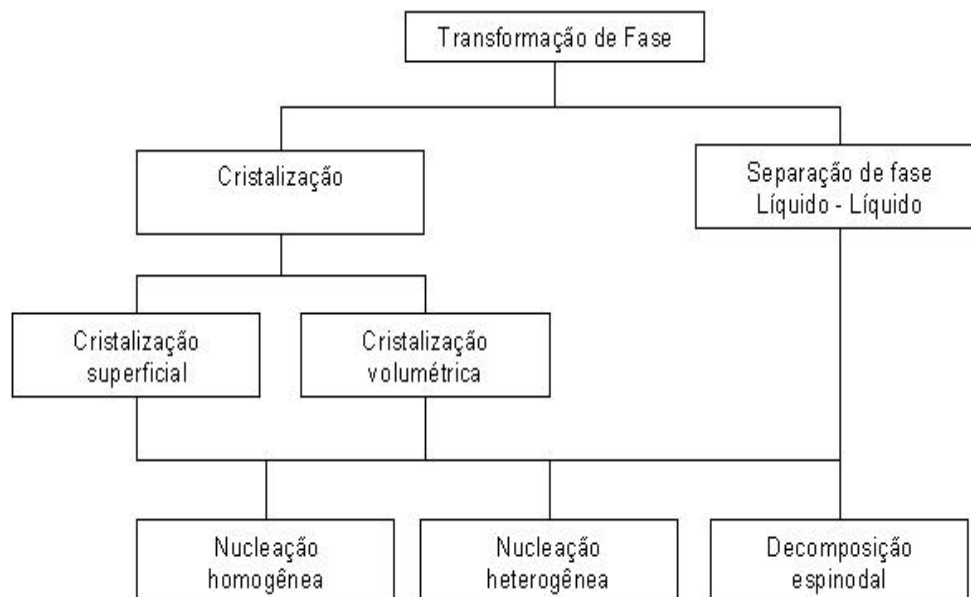


Figura 2.8. Variação da taxa de crescimento de cristais e de nucleação em função da temperatura.

A nucleação ocorre quando unidades estruturais do vidro são trazidas para as proximidades umas das outras, em posições aleatórias dentro do vidro, para formar embriões que, posteriormente, se transformarão em núcleos cristalinos.

Próximo da temperatura de fusão, T_m , a nucleação é praticamente nula. Ela aumenta com a diminuição da temperatura. Mas aí também há mobilidade dos átomos devido ao aumento de viscosidade, de modo que a nucleação é nula em temperaturas próximas ou abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g . Portanto, em alguma temperatura específica entre T_g e T_m deve ocorrer um máximo na curva de nucleação.

As seqüências dos tipos de fases de transformação são usualmente observadas nos vidros.



- Cristalização: o crescimento das fases cristalinas o qual pode ou não ter a mesma composição que o líquido original;
- Superfície da cristalização: o crescimento de cristais começa na interface da atmosfera do vidro e normalmente cresce perpendicular a esta interface;
- Volume de cristalização: aqui o crescimento de cristais começa nos germens do núcleo dentro do corpo do material. O germen inicial da cristalização pode ser uma substância estranha para o corpo do material, quando é chamado de nucleação heterogênea, mas se o núcleo é do mesmo corpo material é chamado de nucleação homogênea;
- Separação da fase líquida-líquida: o crescimento de fases não cristalinas, a qual terá diferente composição da fase original;

– Decomposição espinodal: dentro de uma região, a qual, separações entre duas fases haverá uma região onde há barreira de energia para nucleação e a fase de separação é, portanto, limitada pela difusão.

No estudo, especificamente dos vidrados, verificamos que a composição química influi na sua capacidade de cristalização. Assim, por exemplo, a alumina (Al_2O_3) atua como estabilizadora da rede e inibe, portanto, o aparecimento de estruturas cristalinas.

2.7.3. Densidade

A densidade de um material é definida como a massa de uma substância por unidade de volume (equação 2.3), ou onde ρ é a densidade, M é a massa, e V é o volume da amostra.

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (2.3)$$

A densidade dos vidros é expressa por um número que, para fins de controle, é considerado igual ao peso específico, isto é, peso de um determinado volume do vidro.

Pequenas variações na composição do vidro resultam em alterações da sua densidade e de outras propriedades. A medida da densidade também pode esclarecer alterações estruturais que podem ocorrer quando o vidro passa por tratamentos térmicos no intervalo de recozimento (“annealing”).

A densidade da sílica vítrea determinada experimentalmente na temperatura ambiente está entre 2,20 e 2,22 g/cm^3 . Esta diferença pode ser devido à prévia história térmica das amostras. O vidro de boro (B_2O_3) tem uma densidade experimental entre 1,81 e 1,85 g/cm^3 .

Nestes dois vidros puros, os tetraedros de silício e os triângulos de boro interligados têm espaços vazios que são um aspecto essencial da estrutura do vidro. Se um óxido alcalino é introduzido num vidro de SiO_2 , então o íon O^{2-} adicional irá participar no empacotamento dos oxigênios, enquanto o cátion (íon alcalino) pode se acomodar nos espaços vazios. Assim, o preenchimento total dos espaços torna-se maior, ou seja, pode-se esperar um aumento da densidade, como de fato é observado.

Os cálculos da densidade de um vidro baseados na sua composição química são feitos considerando o volume específico, isto é, o inverso do peso específico como uma propriedade aditiva, e adota-se a seguinte expressão:

$$P_a V_a + P_b V_b + P_c V_c = V \quad (2.4)$$

Em que P_a , P_b , P_c são as porcentagens dos óxidos a, b, c componentes dos vidros, e V_a , V_b , V_c os volumes específicos destes óxidos e V o volume específico do vidro. A densidade do vidro será, evidentemente, igual a $1/V$ [13].

2.7.4. Expansão Térmica

O coeficiente de expansão linear, α , é definido como a variação relativa do comprimento de uma peça de vidro em função da temperatura. A expressão matemática do coeficiente de expansão é:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (2.5)$$

onde ΔL é o aumento de comprimento sofrido pela amostra com comprimento inicial L_0 , quando teve sua temperatura elevada de T_0 para T . Como a expansão térmica não é uniforme para todos os intervalos de temperatura, deve-se indicar em qual intervalo de temperatura este coeficiente foi determinado.

A expansão térmica origina-se de vibrações anarmônicas dos átomos dentro de um sólido. O aumento da temperatura provoca aumento da amplitude destas vibrações internas.

Esta propriedade é muito importante para os vidros, uma vez que influencia o processo de fabricação e as aplicações destes. Assim, podemos citar alguns exemplos:

- as indústrias eletrônicas e de vitro-cerâmicas solicitam uma expansão térmica bem controlada, uma vez que, o vidro é substrato de outro material;
- as tensões mecânicas produzidas por gradientes de temperatura são proporcionais ao coeficiente de expansão térmica e este determina, portanto, o programa de recozimento dos vidros (os vidros com boa resistência ao choque térmico têm baixo coeficiente de expansão);
- algumas aplicações do vidro requerem um grau muito alto de estabilidade dimensional, exemplo: grandes espelhos telescópicos e laser.

A expansão do vidro não é uniforme para todas as temperaturas, ela depende, também, de sua composição química. O coeficiente de expansão linear dos vidros é usado tanto para caracterização dos diferentes tipos de vidros, como para controle de sua composição.

Os vários óxidos componentes do vidro têm efeitos bem definidos sobre o coeficiente de expansão. Assim, por exemplo: a sílica tende a baixar o coeficiente de expansão, o

sódio tende a aumentá-la. Óxidos do tipo RO (CaO, MgO, etc.) têm efeito intermediário. O óxido de boro, em pequenas quantidades, tem o mesmo efeito que a sílica na diminuição do coeficiente de expansão, porém em porcentagens acima de 15% começa a ter um efeito oposto.

A adição de Al_2O_3 a vidros de silicatos provoca uma redução de oxigênios não-ponteantes. A adição deste óxido causa um decréscimo no coeficiente de expansão térmica do vidro.

A história térmica do vidro pode ser considerada como um dos fatores mais importantes na monoqueima, uma vez que é desejável que os coeficientes de dilatação do vidro e da massa cerâmica possuam valores semelhantes. A diferença entre estes coeficientes vai provocar tensões mecânicas no vidro, podendo acarretar problemas no revestimento cerâmico.

A Figura 2.9 representa a curva dilatométrica genérica de um vidro. Nela identificamos os pontos T_g e T_m que denominam temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão respectivamente. Neste mesmo gráfico também está identificada a temperatura de acoplamento efetivo, T_a , de elevada importância para uma aderência firme do vidro à massa cerâmica. Estabeleceu-se definir esta temperatura de acoplamento como sendo a média entre T_g e T_m , de acordo com a equação (2.6):

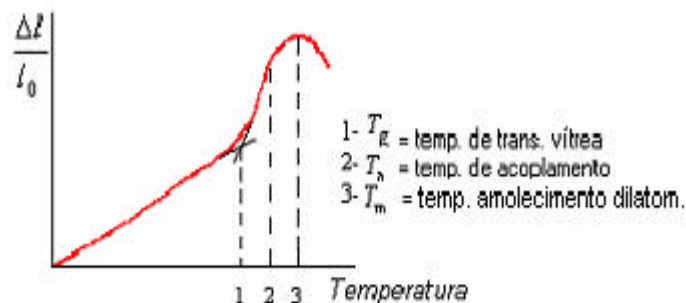


Figura 2.9. Curva dilatométrica de um vidro utilizado para prepara um piso cerâmico.

$$T_a = \frac{T_g + T_m}{2} \quad (2.6)$$

Na temperatura superior à temperatura de acoplamento não existem tensões entre o suporte e o vidro, já que este, por se comportar como material viscoso, segue as variações de dimensões do suporte sem desenvolver nenhuma tensão.

Para determinar a diferença de contração entre esmalte e suporte, é necessário superpor ambas as curvas fazendo-as coincidir na temperatura de acoplamento efetivo, T_a , como mostrado na Figura 2.10. Neste mesmo gráfico também está identificado a diferença de contração entre esses materiais (ΔC) dado pela diferença entre as duas curvas nas mesmas temperaturas.

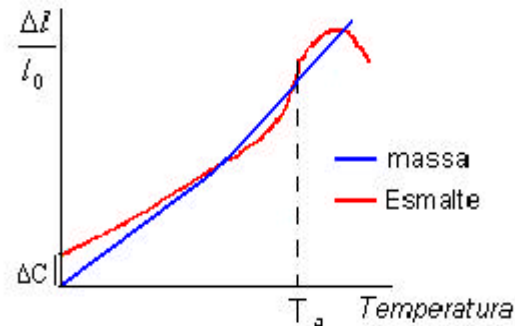


Figura 2.10. Comparação entre as curvas dilatométricas ideais da massa cerâmica e de um vidrado depositado sobre o mesmo. Notar que a curva da massa cerâmica foi deslocada verticalmente de modo a interceptar a curva do vidrado no ponto de acoplamento, T_a .

A diferença de contração é expressa pela diferença entre os coeficientes de dilatação do vidro, a_v , e da massa cerâmica, a_m , podendo ter duas situações [13, 22]:

1- O vidro contrai mais que o suporte: Se não houver um acoplamento rígido entre a interface vidrado-suporte, contraem com taxas diferentes, e na temperatura ambiente essa diferença de contração vai deformar a peça, tornando-a côncava, como mostrado a Figura 2.11. Neste caso, o vidrado se encontra sob tensão de tração. Entretanto, se não ocorre a concavidade, na temperatura ambiente as dimensões da superfície do vidrado serão maiores que a massa cerâmica.

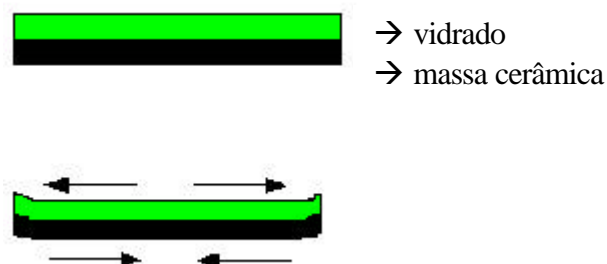


Figura 2.11. Vidrado sob tensão de tração.

2- O vidrado contrai menos que o suporte: se as duas camadas não estiverem rigidamente ligadas pela interface esmalte-suporte, e dessa forma puderem retrair livremente até a temperatura ambiente. Ambos poderão apresentar retrações diferentes provocando deformação da peça, tornando-a convexa, como mostrado a Figura 2.12. Neste caso, o vidrado se encontra sob tensão de compressão e poderá ocorrer a perda da aderência do vidrado e, conseqüentemente, o lascamento.

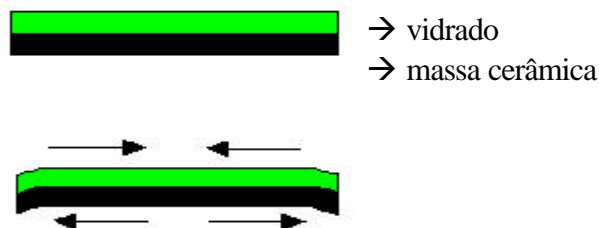


Figura 2.12. Vidrado sob tensão de compressão.

2.7. Sinterização

Sinterização é um processo no qual partículas finas, em contato direto umas com as outras, formam um corpo sólido quando aquecido a uma temperatura adequada com ou sem pressão externa. Este processo ocorre pela reação no estado sólido ou, alternativamente, na presença de uma fase líquida [23]. Uma sinterização muito difundida é o aquecimento de materiais contendo silicatos, e é freqüentemente denominada sinterização vítrea [12].

Este método pode ser aplicado para preparar vidros, sendo um processo e uma tecnologia conhecida desde a fabricação dos primeiros vidros, há mais de 4000 anos. Mais de 2500 anos atrás, ornamentos nas paredes de Palácio do Rei da Babilônia Nabucodonozor II, (século 604 a 562 a.C.) foram cobertos com esmaltes, que são essencialmente vidros sinterizados.

Na Figura 2.13, é apresentada uma tentativa de sistematizar o processo de preparação por sinterização. O esquema inclui duas divisões de fusão e subsequente formação de vidros sinterizados e duas divisões de sinterização antes da fusão ou simultaneamente a ela [24].



Figura 2.13. Classificação dos processos de sinterização empregados para preparação de vidros [24].

O controle rigoroso da taxa de aquecimento do vidro no processo de sinterização é extremamente importante, uma vez que, um teor elevado de material vítreo produz uma fase semifluída no forno, aumentando a possibilidade de distorção da peça cerâmica, e conseqüentemente, a perda do produto final [17].

A preparação de artigos vítreos por sinterização é uma prática comum em laboratórios de pesquisa e na indústria. Modelos que predizem a densificação isotérmica de um corpo poroso, composto de partículas de vidro tendo o mesmo tamanho ou compactados porosos, em função da viscosidade, da energia da superfície e do tamanho da partícula, descrevem de forma bem sucedida parte do processo de sinterização. Alguns modelos têm sido propostos e muitos experimentos têm sido conduzidos sobre sinterização por escoamento viscoso [25].

Os termos “recristalização” e “crescimento de grãos” têm tido grande e ilimitado uso em muitos livros da literatura de vitro-cerâmicas. Em várias situações estes termos têm sido usados para incluir mudanças de fases, sinterização, precipitação, e outros fenômenos que produzem mudanças na sua microestrutura [18].

Durante o processo de sinterização podem ocorrer mudanças cujo objetivo é diminuir a porosidade do material: (i) crescimento no tamanho do grão; (ii) uma alteração no formato dos poros; (iii) variação no número de poros [18].

Quando um agregado é sinterizado, pescoços se formam entre as partículas e o agregado pode aumentar em densidade (Figura 2.14).



Figura 2.14. Mecanismo de sinterização: r é o raio externo e X é o raio interno do pescoço, r é o raio da partícula e L é o encolhimento.

O crescimento do pescoço é devido ao transporte de matéria ou do contra-fluxo dos poros entre as partículas. Nos pós-cristalinos o transporte de matéria ocorre por difusão, enquanto que nos materiais amorfos ocorre pelo fluxo viscoso. O crescimento do pescoço tem sido definido por Kuczynski [26] como na equação (2.7):

$$\frac{X^n}{r^m} = kt \quad (2.7)$$

onde X é o raio interno do pescoço, r é o raio da partícula, t é o tempo, k é uma constante dependente da temperatura, n e m são constantes dependentes dos mecanismos de crescimento, da difusão viscosa ou volumétrica, da difusão de superfície, ou da evaporação e condensação [23].

As transformações que podem ocorrer durante a sinterização de partículas de vidro estão ilustradas na Fig. 2.15. Os poros presentes inicialmente podem mudar de formato, tornando-se canais ou esferas isoladas, sem necessariamente alterar o seu tamanho. Entretanto, na prática, tanto o tamanho como e o formato dos poros são alterados durante o processo de queima. Em geral, os poros tornam-se mais esféricos e menores com aumento do tempo de queima [18].

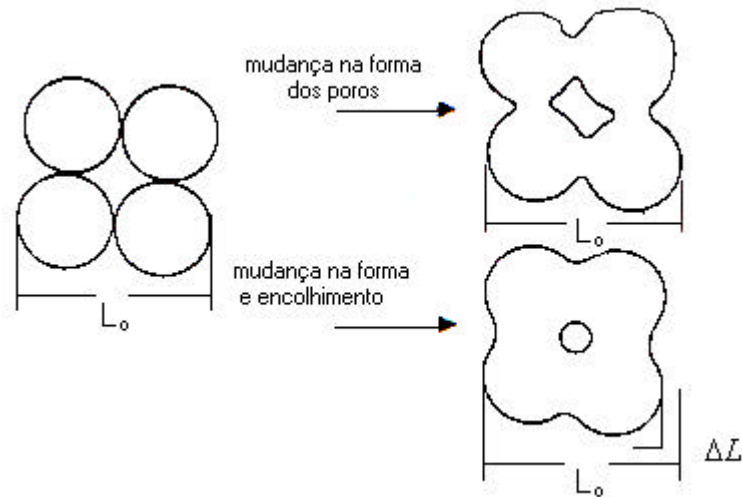


Figura 2.15. Mudança no formato do poro não acarreta necessariamente em contração (L_0 se mantém constante durante a sinterização).

Nas mudanças estruturais que ocorrem durante o processo, verifica-se que a distância entre os centros das partículas esféricas (Fig. 2.16) não são afetadas pela transferência de material da superfície das partículas para o estreitamento interparticular (pescoços). Isto significa que as retrações totais não são afetadas, e só o formato dos poros são afetados, provocando alterações nas propriedades do material, mas não afeta a densidade.

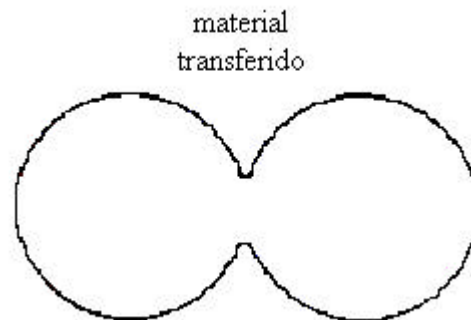


Figura 2.16. Estágio inicial da sinterização.

No processo onde ocorre a retração (Fig. 2.14), podem ser distinguidos três estágios de sinterização [23]:

1- o estágio inicial, no qual os pescoços se formam em pontos de contato das partículas e os centros das partículas geralmente aproximam-se. Neste estágio as partículas individuais ainda são distinguíveis;

2- o estágio intermediário, no qual os pescoços se tornam grandes, resultando na formação de uma estrutura de poros interconectados;

3- o estágio final, no qual os poros se tornam isolados. A eliminação da interconectividade dos poros impede o transporte superficial ou por vapor (evaporação/condensação).

Poros fechados, isolados dos contornos de grãos encolhem muito lentamente, pois a difusão do contorno de grão está muito afastada dos poros. O crescimento dos grãos, portanto, atrapalha a obtenção da densidade teórica, visto que o crescimento dos poros também é intensificado. É essencial, portanto, retardar o crescimento dos grãos para que a densificação do compactado possa continuar até seu limite teórico. Por isto é importante utilizar partículas ultrafinas, pois estas melhoram as propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas.

A sinterização pode ser mais eficiente pela presença de uma fase líquida no processo, que pode ser formada pela presença de compostos com ponto de fusão mais baixo que dos demais componentes.

No caso das vitro-cerâmicas, o resultado da sinterização com a presença desta fase líquida pode ocorrer quando na matriz do vidro, participa como um agente formador de vidro com ponto de fusão mais baixo, contudo, este processo pode não ser capaz de produzir uma densificação completa, além de que, o processo torne-se mais lento e caro [18].

Capítulo 3

Material e Método

3.1. Introdução

Neste capítulo estão descritos os processos adotados para transformar resíduos galvânicos em matéria-prima de corante de vidrados cerâmicos. Também são apresentadas as técnicas experimentais de pesquisa acadêmica e de rotina industrial empregadas para caracterizar estes vidrados do ponto de vista físico-químico.

3.2. Transformação do Lodo Galvânico em Pó como Corante de Vidro

O resíduo “in natura” foi obtido da empresa Z&Z Folheados, com autorização do escritório Regional da CETESB (ver Anexo 3.1), ambas de Limeira-SP. A empresa mencionada produz a eletrodeposição de ouro em peças de latão, ou mais especificamente, bijuterias.

O resíduo deste tipo de indústria tem coloração predominante verde azulado, como mostrado na fotografia da Figura 3.1. Neste estado, o resíduo, também denominado de “lodo”, ainda está úmido, e já passou pelo processo de eliminação do cianeto para ser estocados em tonéis de polietileno.



Figura 3.1. Resíduo galvânico da indústria de bijuteria “in natura”.

A primeira etapa deste processo de transformação deu-se com a calcinação do lodo em forno tipo mufla a 1000°C durante aproximadamente 40 minutos, em cadinho refratário. Deste processo resulta um resíduo granulado com coloração de tons de cinza.

Na seqüência, o material passou por um processo de trituração e de micronização. A trituração foi realizada em almofariz com pistilo e a micronização foi promovida num moinho de bolas de porcelana, em meio aquoso. O resíduo micronizado foi peneirado em malha 325 (tamanho dos orifícios aproximadamente 45 μm), e acondicionada em frasco de vidro com tampa de polipropileno.

3.3. Aplicação do Resíduo Galvânico em Pó nas Placas Cerâmicas

Esta etapa do trabalho foi realizada no laboratório piloto e na linha de produção da Cerâmica Batistella Ltda, de Limeira-SP. O processo consistiu em retirar da linha de produção aproximadamente 2 litros do respectivo esmalte branco cristalino, e prepararam-se as alíquotas pesando cerca de 200 gramas do esmalte e acrescentando 2, 5, 10, 15 e 20% em massa de resíduo. Estas misturas foram homogeneizadas em moinho de bola por 15 minutos e aplicadas sobre as placas cerâmicas (antes da queima), também retiradas da linha de produção da empresa, com engobe já aplicado. A aplicação do esmalte contendo o resíduo foi executada com pistola de ar comprimido em cabine de aplicação.

Após a aplicação as placas foram levadas de volta à linha de produção e submetidas a um processo de monoqueima, num forno a rolo com 108 metros de comprimento. As peças passaram por zonas cujas temperaturas variaram entre 435°C e 1192°C, num intervalo de 28 minutos. As temperaturas nestas zonas do forno estão registradas na Tabela 3.1., e na Figura 3.3 é apresentado um gráfico que representa a história térmica das placas cerâmicas.

Tabela 3.1. Valores de temperatura no forno industrial pelo qual passaram as peças cerâmicas estudadas.

Zona N ^o	Temperatura do programa T_p (°C)	Temperatura real T_r (°C)	Diferença $\Delta T = T_p - T_r $ (°C)
1012	440	435	5
1022	525	502	23
1032	635	609	26
1042	675	640	35
1052	730	657	73
1062	760	731	29
1072	780	793	13
1082	840	840	0
1092	870	870	0
1102	915	915	0
1112	950	950	0
1122	995	995	0
1132	1065	1065	0
1142	1140	1138	2
1152	1168	1163	5
1162	1142	1142	0
1172	1119	1119	0
1182	1050	1050	0
1192	565	564	1
1202	590	557	33
1212	470	512	42
1222	410	498	88

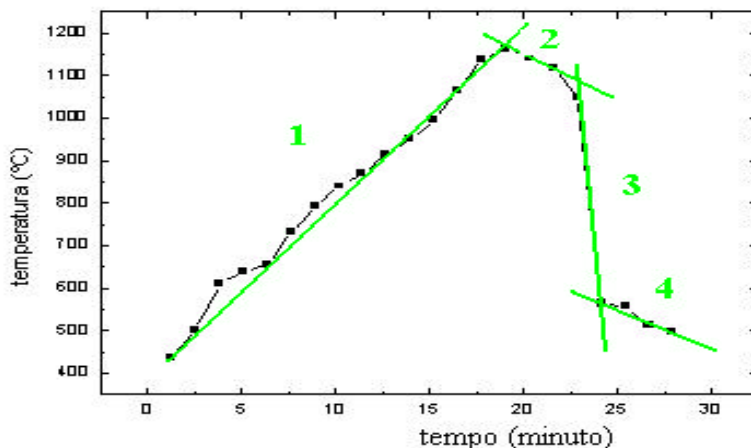


Figura 3.2. Curva de queima das peças de revestimentos cerâmicos, conforme valores apresentados na Tabela 3.1. As retas foram traçadas para calcular as taxas de aquecimento e de resfriamento (ver texto).

Observar-se na Figura 3.2. que a curva de queima das placas cerâmicas foi dividida em quatro etapas, ou seja, uma taxa de aquecimento e três taxas de resfriamento, assim representadas:

- 1-taxa de aquecimento ($q_H \cong 40 \text{ }^\circ\text{C/min}$)
- 2-taxa de resfriamento 1 ($q_{C1} \cong 20 \text{ }^\circ\text{C/min}$)
- 3-taxa de resfriamento 2 ($q_{C2} \cong 400 \text{ }^\circ\text{C/min}$)
- 4-taxa de resfriamento 3 ($q_{C3} \cong 30 \text{ }^\circ\text{C/min}$)

A coloração final do vidrado sobre as peças é verde cuja intensidade varia de acordo com a concentração de resíduo agregado ao esmalte, como pode ser observado na Figura 3.3.

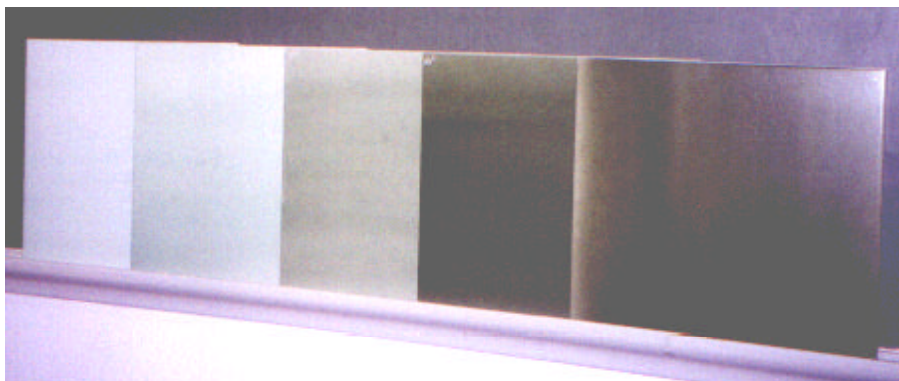


Figura 3.3. Placas cerâmicas produzidas com vidrados contendo diferentes concentrações de resíduos galvânicos (da esquerda para direita: 2, 5, 10, 15, 20% em massa de resíduo).

3.4. Técnicas Experimentais de Caracterização das Matérias-Primas

Considerando que o resíduo e a frita, utilizados como matérias-primas para produção do vidro, foram retirados das empresas citadas (Seção 3.2.), desconhecia-se a sua composição química.

A caracterização da frita e do resíduo antes da aplicação sobre as placas cerâmicas foram realizadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF), respectivamente.

3.4.1. Espectroscopia dispersiva de energia de raios-X (EDS)

Um feixe de elétrons de alta energia, geralmente acima de 10 keV, incide sobre a amostra em estudo. Estes elétrons ejetam elétrons de níveis eletrônicos mais internos dos átomos do material. As lacunas produzidas nestes níveis mais internos dos átomos geram raios-X característicos, conforme o elemento químico presente no material. Desta forma, é possível determinar os elementos químicos constituintes do material em estudo [27].

Este equipamento está, geralmente, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura, para possibilitar a observação da região ou da microestrutura a ser analisada.

As amostras para análise foram recobertas, previamente, com uma película de 10-20 nm de ouro, empregado em uma evaporadora Balzers, modelo SCD 050. Esta camada de ouro não interfere nas medidas de EDS que realizamos, pois as energias dos raios-X emitidos pelo ouro não coincidem com as energias dos elementos constituintes das amostras analisadas.

As amostras foram analisadas em equipamento modelo Link-Oxford EXL, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura Leica/Cambridge, Stereoscan 440, no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais), UFSCAR, em São Carlos - SP.

A primeira análise foi realizada numa pequena quantidade do resíduo micronizado, mas os resultados não apresentaram reprodutibilidade. Disto concluiu-se que as partículas do resíduo apresentam um elevado grau de heterogeneidade. Por esta razão, decidiu-se dissolver este resíduo em vidro de bórax. O resíduo foi fundido em bórax comercial (tetraborato de sódio- $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) na proporção de 1% em massa de resíduo sobre a massa de bórax. Uma amostra de vidro sem resíduo também foi preparada para ser

utilizada como branco. A fusão se deu no forno do Laboratório de Vidros do Departamento de Física da UNESP, Rio Claro-SP; modelo FL-1300/7 Maitec. A partida do forno foi dada à temperatura ambiente e esta atingiu 1000°C, com um rampa de aquecimento de 8 °C/min. O vidro foi vertido em moldes de aço inox. Visualmente, ambas amostras apresentaram uma boa homogeneidade. Peças de aproximadamente 1 cm² foram cortadas com disco diamantado num equipamento da Buehler. Amostras de ambos vidros foram polidas até grau ótico (especular) com óxido de cério (CeO₂, 1 µm) sobre matriz plana de piche. As amostras foram acondicionadas em frascos de polipropileno com sílica gel, uma vez que o vidro de bórax é muito higroscópico.

3.4.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

A emissão de raios-X resulta de transições de elétron entre níveis distintos dentro da estrutura atômica do elemento. Para que estas transições ocorram é necessário provocar a ejeção de outros elétrons, dispostos mais internamente, criando vacâncias que são preenchidas por elétrons de camadas mais externas.

Cada uma destas transições eletrônicas é responsável pela produção de um fóton de raios-X, com energia igual a diferença da energia dos níveis envolvidos na transição:

$$E = E_f - E_i = h \nu \quad (3.1)$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton de raio-X. Como no interior do átomo os elétrons ocupam níveis de energia definidos, a energia do fóton emitido é fixa. Assim, todos os átomos de um mesmo elemento emitem radiação característica, ou seja, com um comprimento de onda que é típico do elemento considerado.

A faixa útil de comprimento de onda fluorescente é entre 5 e 25 nm. O limite superior é imposto pela grande absorção da radiação pelo ar e pela janela do detector, isto limita os elementos detectáveis abaixo do número atômico 11 (Na) [27].

Este ensaio foi realizado para as determinações qualitativa e quantitativa da frita e do resíduo respectivamente.

Foram preparadas duas pastilhas, uma para análise da frita e outra para análise do resíduo, de composição: 1,2 g de amostra problema, 1,2 g de tetraborato de lítio (Li₂O·4B₂O₃) e 4,2 g de metaborato de lítio (Li₂O·B₂O₃). Estas misturas foram homogeneizadas individualmente no próprio cadinho, levadas ao forno à 1000°C por um período de 13 minutos.

As pastilhas prontas e resfriadas foram utilizadas para o ensaio de fluorescência no equipamento modelo PW 2510, Sample Changer, da Philips, instalado no Departamento de Petrologia e Metalogenia, da UNESP de Rio Claro-SP. As análises foram realizadas utilizando os padrões disponíveis naquele laboratório.

3.5. Técnicas Experimentais de Caracterização Estrutural do Vidrado Cerâmico

As técnicas experimentais utilizadas nesta etapa foram:

1. microscopia ótica;
2. microdureza Vickers;
3. difração de raios-X;
4. espectroscopia de reflexão no infravermelho;

3.5.1. Microscopia Ótica

Microscópio ótico é usado para investigação e caracterização de materiais usando o brilho visível. Eles são capazes de produzir imagens amplificadas com um aumento de 10 a 1400X, o que permite a observação de estruturas muito pequenas, impossível de observação visual.

Microscópios óticos são rotineiramente usados para estudos de vários tipos de materiais, como, por exemplo, filmes polímeros, fibras, divisões biológicas ou petrográficas, estruturas celulares, líquidos, dispersões pós e emulsões.

Além de muito natural, o método por transmissão requer espécies delgadas que podem ser preparadas de diversas maneiras. Polarizando elementos ao longo de um caminho ótico permite-se a observação de birefringência, espessuras diferentes ou orientações variadas dentro de uma amostra.

Microscópio de luz refletida é frequentemente usado no exame de amostras metalúrgicas ou cerâmicas. Apenas material sólido pode ser examinado usando técnica de reflexão, principalmente por limitar o campo de profundidade [28].

Em microscopia ótica, as informações são então obtidas pela alta transmissão ou reflexão do material e este é composto de uma fonte de luz, um condensador, sistemas de lentes e outros acessórios, que são demonstrados na Figura 3.4.

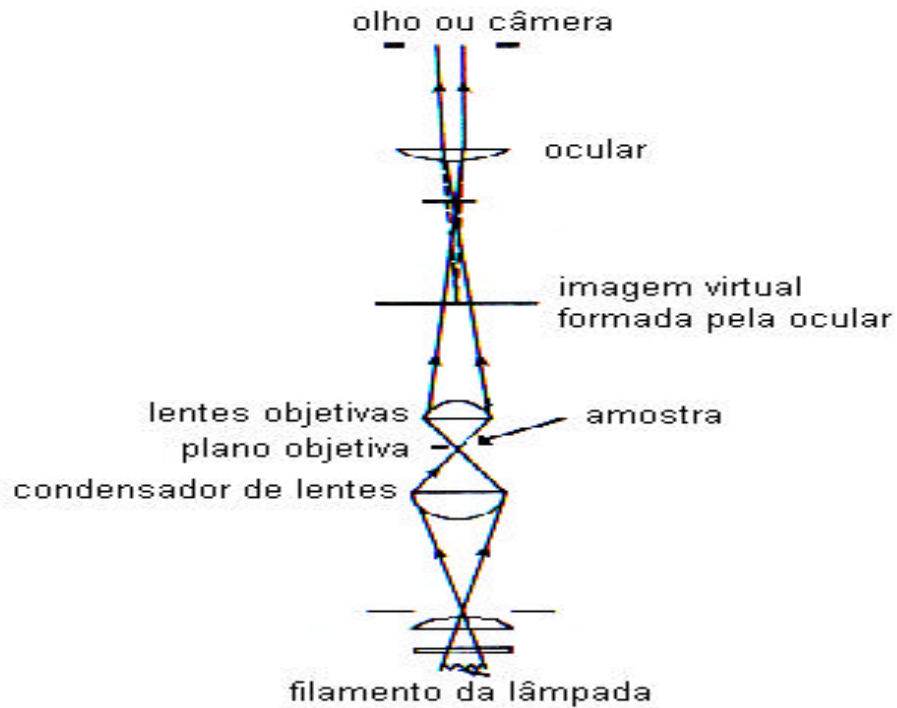


Figura 3.4. Esquema de funcionamento do microscópio óptico [28].

Foram preparadas duas lâminas, do vidrado das placas cerâmicas contendo 2% e 20% em massa de resíduo. A preparação foi realizada no laboratório de Petrologia e Metalogenia, da UNESP de Rio Claro-SP. O preparo foi feito primeiramente com um polimento na superfície vidrada com CeO_2 ($1 \mu\text{m}$) em matriz de piche. Em seguida esta superfície foi colocada sobre uma lâmina de microscópio e foi feita uma lapidação grosseira com lixa d'água com granulometria 100 até que toda massa cerâmica fosse removida, restando apenas o vidrado.

A visualização no microscópio foi realizada aplicando um líquido de imersão. O aparelho utilizado foi um microscópio petrográfico de luz transmitida, modelo Leica DM-RX, instalado nos Laboratórios do Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP de Rio Claro-SP.

3.5.2. Microdureza Vickers

Uma propriedade mecânica que pode ser interessante em materiais cerâmicos é a dureza, definida como uma medida da resistência do material a uma deformação por penetração [15].

Um dos primeiros ensaios empregados para caracterizar amostras minerais quanto à dureza foi idealizado por Mohs. Este se baseou na capacidade de um mineral riscar a superfície de outro. Apesar de ser um teste grosseiro, ainda é amplamente utilizado nos ensaios de revestimentos cerâmicos. Atualmente um dos ensaios utilizados é a microdureza Vickers (H_v). Neste ensaio, um indentador de diamante de geometria piramidal de base quadrada é forçado contra a superfície da amostra. As cargas aplicadas podem chegar até a 10 N, dependendo do equipamento. A impressão produzida na superfície da amostra é observada com um microscópio ótico, ao qual o indentador é acoplado. A dureza Vickers é definida como sendo da razão entre a carga aplicada, P , de a área, A , da impressão plástica deixada pelo indentador na superfície da amostra, segundo a equação:

$$H_v = \frac{P}{A} \quad (3.2)$$

O ângulo entre faces opostas de um indentador Vickers é de 136° . Com o microscópio ótico mede-se o comprimento da diagonal da impressão, d , de modo que:

$$A = \frac{d^2}{1,8544} \quad (3.3)$$

Substituindo a eq. (3.3) na eq. (3.2), e considerando que a carga e a diagonal sejam fornecidas em kg e em mm, respectivamente, temos:

$$H_v = 1854,4 \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (3.4)$$

Valores da dureza são obtidos através do gráfico de d^2 (μm^2) versus P (g). Determina-se o coeficiente angular, m , das retas obtidas, e a dureza Vickers é determinada pela equação abaixo:

$$H_v = 1854,4 \frac{1}{m} \quad (3.5)$$

A unidade de medida H_v , neste caso, é kg/mm^2 . Para transformá-la em GPa, multiplica-se o valor obtido por $9,81 \times 10^{-3}$. Neste caso, considera-se que a dureza seja independente a carga aplicada.

As peças cerâmicas foram cortadas em amostras de 3 cm^2 , houve necessidade de um polimento grosseiro com lixa d'água, na parte oposta ao vidrado com o objetivo de buscar a planicidade das amostras em ambas superfícies (base e vidrado).

Em seguida as peças foram lapidadas, usando carbetto de silício (SiC) # 800, 1000, 1500 e água sobre matriz plana de latão. Em seguida foi realizado o polimento óptico com óxido de cério (CeO_2), $1\mu\text{m}$, sobre matriz plana de piche. Indentações foram produzidas com cargas de até 160 g, utilizando-se um dispositivo microesclerométrico MHP 160, acoplado a um microscópio óptico Jenavert Carl Zeiss/Jena, instalado no Laboratório de Vidros do Departamento de Física, da UNESP de Rio Claro – SP. As medidas dos comprimentos das diagonais das impressões foram feitas utilizando um tambor micrométrico acoplado à ocular o microscópio.

Acima de 40g de carga, notou-se o surgimento de trincas. A análise das trincas permite determinar a resistência à fratura “fracture toughness”, K_{Ic} . Para cada tipo destas trincas, Ponton e Rawlings [29], e Liang et al. [30], apresentam uma relação de equações encontradas na literatura.

3.5.3. Difração de Raios-X

As aplicações da difração de raios-X são muito variadas e, sem pretender dar uma classificação exaustiva de todas elas, serão citadas as mais importantes:

1. identificação de fases cristalinas;
2. fração de cada fase cristalina;
3. estudo das transformações de fases cristalinas (como por ex., durante transformações térmicas).

As propriedades que distinguem uns cristais de outros agregados atômicos são os arranjos atômicos dos cristais, constituindo arranjos de rede tridimensional, chamados de estrutura cristalina.

Os elétrons dos átomos que constituem o material espalham os raios-X emitido pelo equipamento em todas as direções com a mesma energia, mas a estrutura cristalina, devido à sua periodicidade, reforça a radiação espalhada em direções definidas de acordo com a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.6)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação-X incidente na amostra, n é número inteiro correspondente à ordem de difração, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência em relação à superfície da amostra. Uma determinada substância cristalina sempre

apresenta um difratograma característico [31]. A intensidade dos picos de difração é determinada pelo arranjo dos átomos ou da estrutura cristalina.

A análise de difração é útil quando é necessário conhecer o estado de combinação química dos elementos envolvidos ou as fases particulares presentes. O método é usado amplamente para análises de materiais tais como minerais, argilas, rochas, refratários, ligas metálicas, produtos de corrosão e resíduos industriais [27].

As placas cerâmicas estudadas foram cortadas com tamanho de aproximadamente 5x2 cm. Seus difratogramas foram obtidos num Diffraktometer D 500, da Siemens, com tubo de cobalto ($\lambda_{K\alpha} = 1,7893 \text{ \AA}$) e filtro de ferro. Cada leitura foi feita a $0,8^\circ$ por segundo. O equipamento está instalado no Departamento de Petrologia e Metalogenia, da UNESP de Rio Claro – SP. A disposição experimental está esquematizada na Figura 3.5.

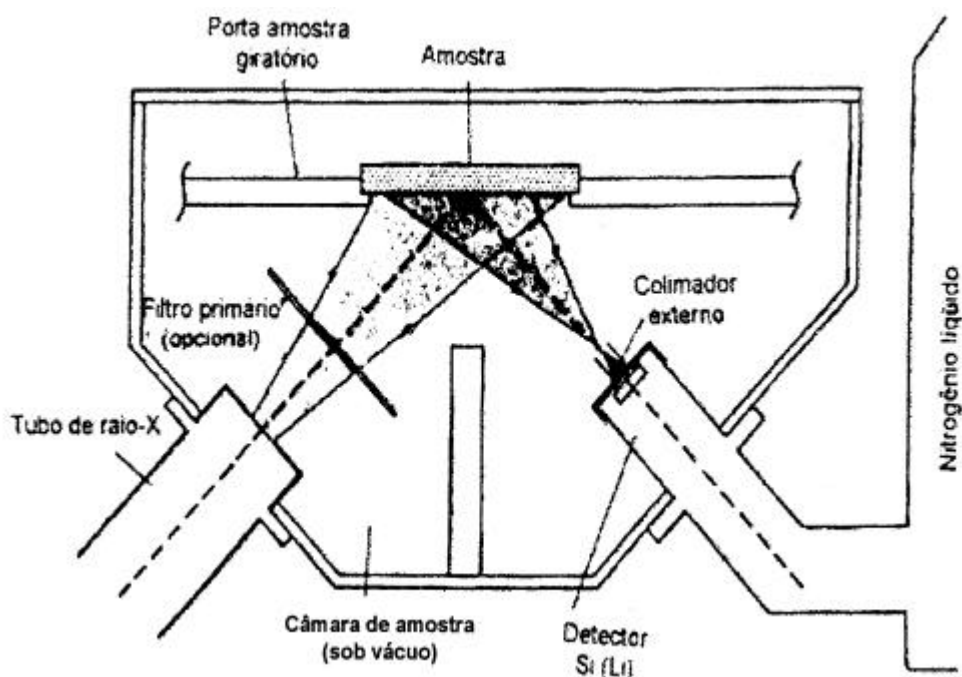


Figura 3.5. Esquema do difratômetro mostrado a posição relativa entre o tubo de raios-X, a amostra e o detector [27].

3.5.4. Espectroscopia de Reflexão no Infravermelho

O objetivo da espectroscopia da absorção no infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de dado material. Mesmo moléculas simples podem produzir espectros extremamente complexos. Desta forma, geralmente se compara o espectro de um composto desconhecido com o de um conhecido.

Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência. É justamente a presença destas bandas características de grupos funcionais que permite a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas, de informações estruturais úteis para a identificação de substâncias.

Para um feixe de radiação infravermelho com intensidade I_0 , incidindo sobre a superfície da amostra, tem-se uma intensidade I_t que chega ao detector. Dependendo do comprimento de onda da radiação incidente e da espessura da amostra, I_t pode sofrer alterações devido à absorção pela amostra. Se I_a é a intensidade de luz absorvida pela amostra, pode-se escrever:

$$I_t = I_0 - I_a \quad (3.7)$$

Espectros podem ser obtidos nos modos de transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida através de uma amostra, I_t , e a energia radiante que nela incide I_0 : $T = I_t / I_0$. A absorbância é o logaritmo decimal do recíproco da transmitância: $A = \log_{10} (1/T)$. No caso da reflexão difusa, que foi a técnica empregada neste trabalho, os espectros são obtidos no modo de transmitância, sendo a linha de base obtida para uma superfície plana metalizada (espelhada) com alumínio (Al).

O software do espectrômetro transforma o espectro de transmissão em espectro de absorbância. Nesses espectros, a intensidade transmitida é igual à intensidade da radiação refletida na superfície da amostra, segundo a fórmula: $I_R = I_t = I_0 - I_a$ [32].

Na Figura 3.6, está representado o esquema do caminho ótico da radiação infravermelha, que incide na superfície de uma amostra. O ângulo de incidência da radiação na amostra varia aproximadamente entre 20° e 70° . Este elevado intervalo de ângulos de incidência permite a detecção de modos vibracionais óticos longitudinais (LO), pois para a incidência próximo da normal são detectados apenas os modos óticos transversais (TO) [33].

A técnica de reflexão difusa é apropriada para análise dos vidrados cerâmicos, constituídos de silicatos, pois nestes materiais a profundidade de penetração da radiação infravermelha é da ordem de $1\mu\text{m}$ [31].

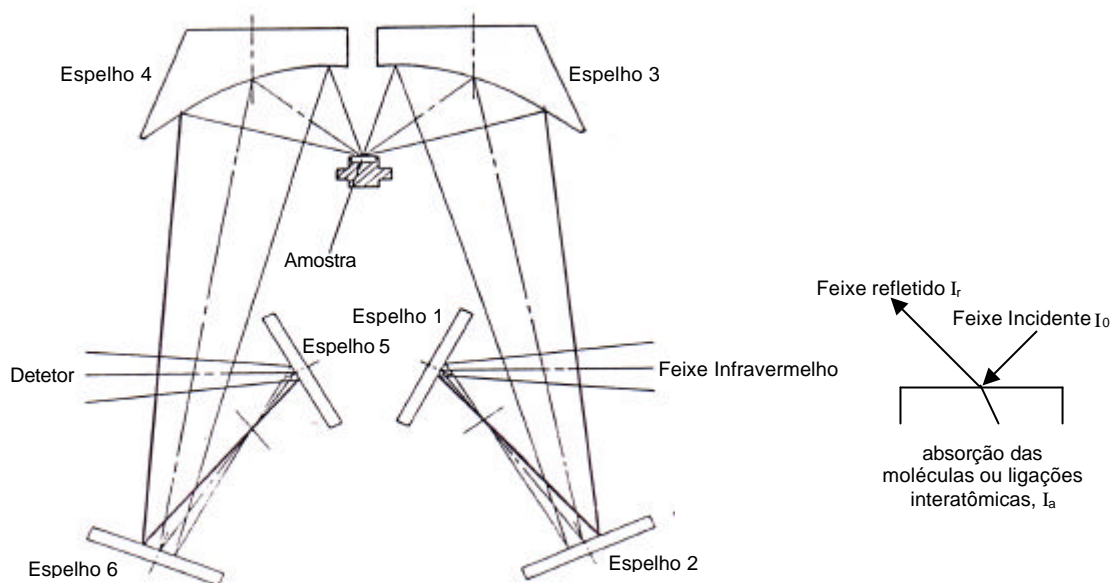


Figura 3.6. Esquema da disposição da amostra em medidas de espectroscopia de reflexão no infravermelho por reflexão difusa (DRIFT) e à direita, indicação das intensidades, I_0 , e refletida, I_r , na superfície da amostra [34].

Os modos vibracionais podem ser de vários tipos, cada um deles com energia própria e, portanto, podendo absorver fótons com número de onda diferente, na Figura 3.7 são apresentados alguns destes modos:

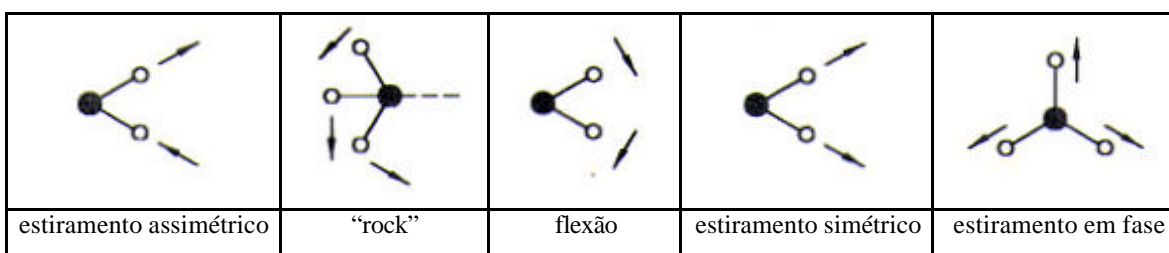


Figura 3.7. Tipos de modos vibracionais, detectados pela espectroscopia de infravermelho [35].

As amostras foram preparadas cortando amostras de 3 cm^2 e submetidas à medida de espectroscopia de reflexão no infravermelho, utilizando-se um equipamento da Shimadzu, mod. FTIR – 8300, ao qual foi acoplado um acessório para reflexão difusa (DRIFT), instalado no Departamento de Biologia, da UNESP de Rio Claro–SP.

3.6. Técnicas Experimentais de Caracterização das Placas Cerâmicas para Revestimento.

Esta etapa apresenta os métodos utilizados para caracterização convencional das placas cerâmicas, dados importantes para o consumidor, pois os resultados apresentados, fornecem as indicações para a correta especificação dos pisos cerâmicos conforme local de uso.

As peças produzidas foram submetidas a ensaios tradicionais para certificação de revestimentos cerâmicos prensados e esmaltados, no Centro Cerâmico do Brasil, CCB, conforme norma da ABNT [36]. Os ensaios realizados foram:

1. resistência à abrasão superficial;
2. resistência ao gretamento;
3. resistência ao manchamento e ao ataque químico;
4. dureza segundo a escala de Mohs;

3.6.1. Determinação da resistência à abrasão superficial

A abrasão é uma mudança que ocorre na superfície da placa cerâmica vitrificada por perda de brilho, de textura ou de massa, ocasionada por algum tipo de ataque mecânico que produz o arraste das partículas de superfície.

A abrasão está associada à dureza, à composição química do material e ao atrito gerado entre dois corpos de durezas iguais ou diferentes. Quanto maior for esta relação de dureza entre os dois materiais de contato maior será o desgaste ocasionado pelo atrito, gerando a abrasão uma perda de massa ou de brilho.

Esta propriedade é atualmente uma das mais importantes para especificação do uso a que se destinam as placas principalmente para pisos. Um dos fatores que pode interferir na resistência ao desgaste é, principalmente, a composição química das fritas.

A abrasão é uma medida visual com base na perda de aspecto por desgaste produzido pela rotação de uma carga por via úmida (método PEI-Porcelain Enamel Institute). Este procedimento de controle divide os resultados em cinco categorias de resistência à abrasão.

O abrasímetro, equipamento utilizado para produzir a rotação, é composto por uma caixa de aço com um acionamento elétrico interno, ligado a uma placa suporte horizontal, com posições para conter, no máximo, nove corpos de prova de dimensões de, no mínimo, 100mm x 100mm. A placa suporte deve girar a (300 ± 5) rpm com uma excentricidade de

22,5mm, a fim de que o corpo de prova descreva um movimento circular de 45mm de diâmetro.

Os corpos de prova são fixados por meio de parafusos com borboleta, sobre eles colocam-se recipientes metálicos, providos de guarnições de borracha, que vão conter os abrasivos, o mecanismo desliga-se automaticamente, após um número prefixado de ciclos.

Após a abrasão, os corpos de prova são lavados em H₂O corrente e secos em estufa a (110 ± 5 °C). Caso os corpos de prova estejam manchados com óxido de ferro, deve ser rapidamente lavado com ácido clorídrico (HCl) 10% massa/volume.

Os corpos de prova são classificados, conforme a Tabela 3.2., em função da falha visual e o número de ciclos.

Tabela 3.2. Classificação de revestimento cerâmico–teste de abrasão superficial.

Estágio de abrasão (ciclos)	Classe de abrasão
100	0
150	1
600	2
700 – 1500	3
2100, 6000, 12000	4
> 12000	5*

*Caso não haja desgaste visual a 12000 ciclos, bem como manchas que não possam ser removidas por qualquer procedimento listado no método de ensaio de resistência ao manchamento, os pisos devem ser classificados como grupo 4. A classe PEI 5 abrange simultaneamente a resistência à abrasão a 12000 ciclos e a resistência ao manchamento após a abrasão.

3.6.2. Determinação da Resistência a Gretamento

É uma característica exigível nas placas cerâmicas esmaltadas, uma vez que o fenômeno de gretamento se produz no esmalte. Uma propriedade essencial do esmalte é conferir ao revestimento cerâmico uma total impermeabilidade superficial.

Assim ambos, corpo e substrato, por sua composição e estrutura, podem ou não ter coeficientes de dilatação térmica linear compatíveis, pois este coeficiente deve ser menor

que o coeficiente de massa, submetendo então o esmalte a uma compressão já durante a fase de resfriamento no forno. Se ocorrer um estado de tração no esmalte, a temperatura ambiente provocará a sua quebra, ou seja, gretagem.

O gretamento pode se apresentar de diferentes formas. A maioria das vezes chega a superfície em forma de pequenas fissuras visíveis reveladas com o azul de metileno, outras vezes permanece oculto dentro da interface suporte-esmalte, sem chegar à superfície.

A análise é executada em autoclave, com capacidade para conter pelo menos cinco corpos de prova, sendo as placas mantidas acima da superfície da água com uma separação adequada entre elas. A pressão do vapor deve ser (500 ± 20) kPa, durante 2 horas, utiliza-se solução aquosa a 1% massa/volume de azul de metileno.

Conforme demonstrado nas Figuras 3.8 e 3.9, observam-se os diferentes tipos de gretamento.

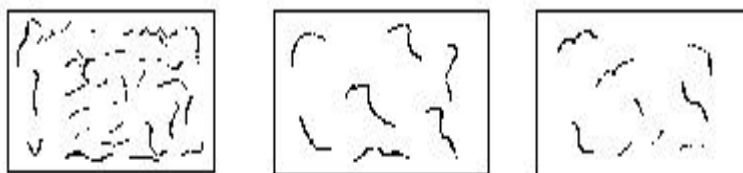


Figura 3.8. Aspectos de gretamento do esmalte cerâmico.

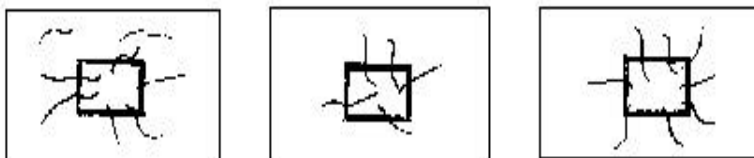


Figura 3.9. Aspectos de gretamento em placas decoradas.

É importante observar que cada placa inteira constitui um corpo de prova, as placas grandes podem ser cortadas, pois todos os pedaços devem ser submetidos ao ensaio.

3.6.3. Determinação da Resistência ao Manchamento e ao Ataque Químico

A resistência química e a resistência à manchas medem o grau de inalterabilidade da superfície do revestimento cerâmico frente à agressão provocada por substâncias químicas,

assim como a facilidade com que podemos limpá-lo. Esta característica indica o grau de atacabilidade da superfície cerâmica pela ação dos produtos comumente utilizados na limpeza doméstica, aditivos empregados para limpeza de piscinas e também o ácido cítrico. Em geral, usa-se a resistência aos ácidos e álcalis como medida direta da resistência química.

Os fenômenos das manchas e do ataque químico sobre materiais cerâmicos alcançam uma grande complexidade, principalmente quando há a interferência de fenômenos físico-químicos, como por exemplo, as reações químicas. Em linhas gerais, o grau de atacabilidade está em função de múltiplos parâmetros, entre os quais se destacam: a porosidade superficial, a composição química do corpo cerâmico esmaltado e a microestrutura de queima, pH e concentração da substância agressora.

O ensaio de resistência ao manchamento consiste em se espalhar 3 ou 4 gotas de cada solução manchante na superfície da placa cerâmica, colocando um vidro relógio convexo de $(30 \pm 0,1)$ mm de diâmetro sobre a área onde foram aplicados os produtos, mantendo-os por 24 horas, na tentativa de remoção das manchas utiliza 3 agentes de limpeza.

1. Agentes manchantes:

Iodo, solução alcoólica (13 g/l) = ação oxidantes;

Óleo de oliva = formação de película;

Oxido vermelho de ferro (Fe_2O_3) = ação penetrante.

2. Agentes de limpeza:

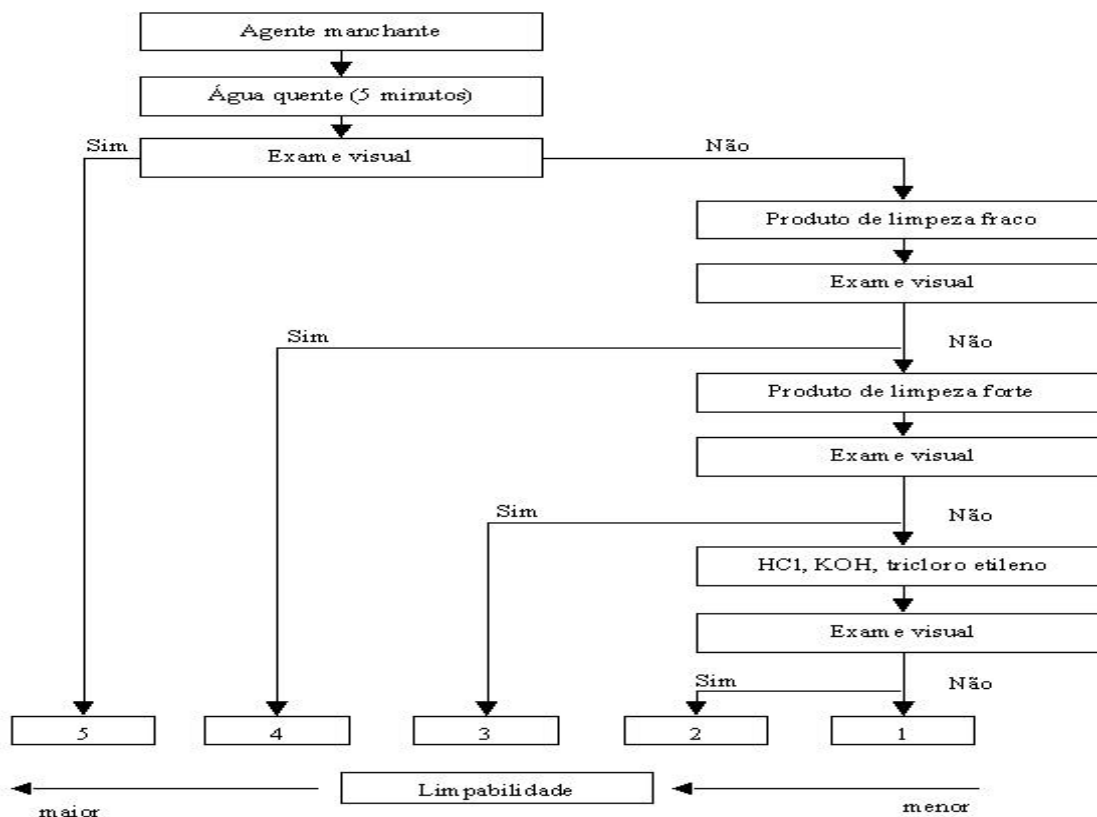
Água quente;

Produto de limpeza fraco, industrializado, não abrasivo, com pH entre 6,5 e 7,5;

Produto de limpeza forte, abrasivo com pH entre 9 e 10,

Solução de ácido clorídrico 3%.

Os agentes de limpeza a serem usados não podem conter ácidos fluorídricos ou seus componentes e devem ser utilizados cinco corpos de prova para cada agente manchante. Esquemáticamente podem ser classificados:



- *Classe 1*: impossibilidade de remover a mancha;
- *Classe 2, 3, 4*: possibilidade de remoção de manchas, conforme o agente aplicado e o produto de limpeza utilizado;
- *Classe 5*: corresponde a maior facilidade de remoção de manchas.

O ensaio de resistência ao ataque químico consiste inicialmente na limpeza dos corpos de prova com álcool etílico, em seguida coloca-se a solução reagente, em contato com a superfície esmaltada durante os espaços de tempo previsto em norma, de acordo com a Tabela 3.3.

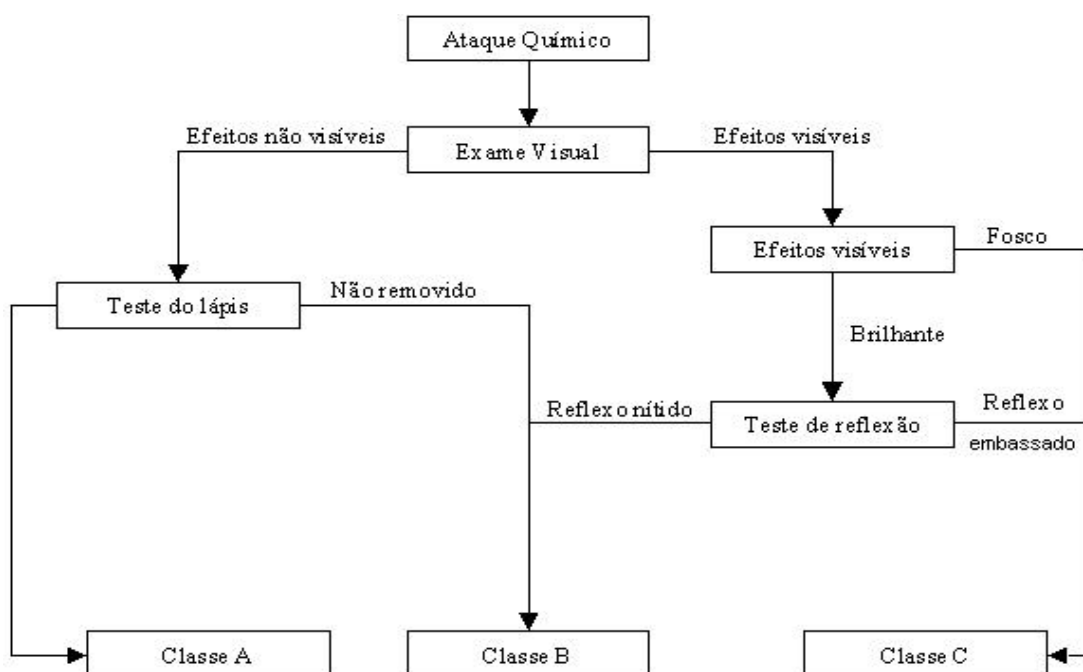
Tabela 3.3. Tempo de contato do produto químico.

Classe de reagentes	Agentes agressivos	Tempo de ataque / h
Produtos químicos domésticos	Cloreto de amônia Produto de limpeza	24
Produtos para tratamento de água de piscina	Hipoclorito de sódio	24
Ácido e álcalis de baixa concentração	Ácido cítrico	24
Ácido e álcalis de alta concentração	Ácido clorídrico e hidróxido de potássio	96

Os reagentes utilizados no ensaio são:

- Produtos químicos domésticos – cloreto de amônia, 100 g/l;
- Produto para tratamento de água de piscina – solução de hipoclorito de sódio, 20mg/l;
- Ácidos: Acido clorídrico 3% (v/v) e acido cítrico 100g/l
- Álcalis: Hidróxido de potássio – 30g/l

A avaliação consiste no exame da superfície submetida ao ensaio sob vários ângulos a uma distância fixa de (250 ± 10) mm, a olho nu. Não havendo alteração na superfície deverá submeter o produto ao ensaio ao teste do lápis, que consiste riscar algumas linhas, com lápis HB, sobre a superfície ensaiada e sobre a superfície não ensaiada e a seguir remover as linhas com pano levemente umedecido, a classificação é feita de acordo com o esquema:



Códigos utilizados:

- G (“Glanzed”): esmaltado;
- L (“low concentration”): baixa concentração;
- A: resistência química mais elevada (removido o traço de lápis);
- B: resistência química média (não removido traço de lápis);
- C: resistência química mais baixa.

3.6.4. Determinação da Dureza Segundo Escala Mohs

A dureza ou resistência ao risco junto com a resistência ao desgaste por abrasão é característica relacionada entre si que indicam a durabilidade e a resistência à perda de aspecto superficial de uma placa cerâmica. Mesmo que a resistência do aspecto superficial não seja uma propriedade quantitativa, o desgaste é definido como a perda do aspecto superficial, o qual depende das condições dos agentes externos causadores da erosão e das características físicas da superfície da placa. Neste sentido, os métodos de ensaios para avaliar a resistência à abrasão e ao risco propiciam, mesmo com diversas restrições, indicativos da durabilidade do material durante o uso.

Nos revestimentos de parede, a dureza da superfície vítrea tem uma importância marginal, este não é o caso dos revestimentos para pisos, cuja probabilidade de perda de aspecto é alta.

Dados experimentais indicam que a utilização de revestimentos esmaltados para pisos com dureza Mohs inferior a 5 está sujeito a um alto risco de deterioração. E, revestimentos com nível de prestação equivalente à categoria 2 (PEI), é recomendado exigir dureza igual ou superior à apatita (5 na escala Mohs).

As peças cerâmicas são colocadas sobre um suporte rígido e são riscadas com as mãos, com um canto vivo obtido pela quebra do mineral requerido, aplicando um esforço uniforme, de modo que no fim do teste, o canto esteja em contato com a superfície do revestimento, o procedimento deve ser repetido quatro vezes. A Tabela 3.4 apresenta a classificação de dureza segundo escala Mohs.

Tabela 3.4. Classificação de dureza Mohs.

Mínerais	Dureza
Talco	1
Gesso	2
Calcita	3
Fluorita	4
Apatita	5

Mínerais	Dureza
Feldspato	6
Quartzo	7
Topázio	8
Coridon	9
Diamante	10

3.7. Técnica Experimental de Classificação da Lixiviação Vítrea

A lixiviação consiste num processo de ataque e arraste de partícula de um determinado material por meio fluido. Após a lixiviação, o fluido é analisado em espectômetro de emissão atômica em plasma. O plasma é um gás parcialmente ionizado que pode ser formado eletromagneticamente por indução radioquímica acoplado ao gás argônio, e é usado como fonte de excitação para análise quantitativa de amostras líquidas e mais recentemente de amostras sólidas. O processo analítico tem início com a amostra sendo aspirada por um nebulizador transformando-a em aerosol.

O mecanismo de excitação é do tipo colisional, no qual a energia cinética das partículas que colidem se transforma em energia de excitação, e haverá passagem de elétrons dos íons/átomos da amostra, do nível fundamental por um nível de maior energia, ficando assim às partículas excitadas.

A tendência dos elétrons é de voltarem ao estado fundamental e ao fazerem, devolverem a energia na forma de radiação eletromagnética, gerando o espectro de emissão, onde os comprimentos de onda são características de cada elemento e a intensidade da linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em determinação [27]. O espectrômetro utilizado para análise do lixiviado foi o Varian modelo 3410 + ICP Sequencial.

O material utilizado no ensaio foi um becker 250 ml, um agitador magnético e um pHmetro de bancada. O processo foi executado de acordo com a norma ABNT [37], onde pedaços das diferentes placas cerâmicas, com as diversas concentrações de resíduos foram misturados e pulverizados.

Capítulo IV

Resultados e Discussão

4.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, empregando-se as técnicas e ensaios descritos no Capítulo 3, e em seguida eles são discutidos, com objetivo de caracterizar este vidro do ponto de vista físico-químico especialmente no que concerne à influência do resíduo adicionado.

4.2. Caracterização das Matérias-Primas

As matérias-primas utilizadas foram a frita e o resíduo. A frita foi caracterizada por espectroscopia de fluorescência de raios-X, e o resíduo por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e por espectroscopia de fluorescência de raios-X. Ambas técnicas experimentais proporcionam essencialmente resultados semiquantitativos das composições das matérias analisadas. Portanto, os resultados apresentados em seguida oferecem uma incerteza quantitativa elevada, mas possibilitam determinar com boa definição os principais elementos (ou óxidos) constituintes da frita e do resíduo.

4.2.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A determinação da composição química semiquantitativa do resíduo calcinado foi realizada primeiramente por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (seção 3.4.1). Na Figura 4.1 e 4.2, são apresentados os espectros de EDS do resíduo fundido em matriz de bórax comercial ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), e apenas do bórax, respectivamente:

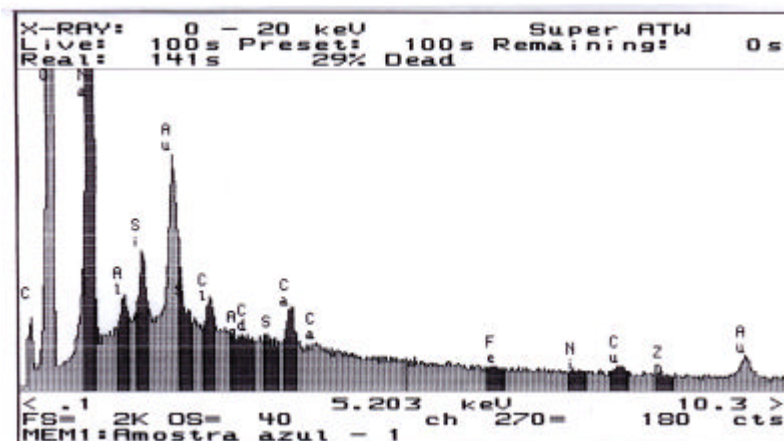


Figura 4.1. Espectro de EDS de vidro de bórax com % em massa do resíduo.

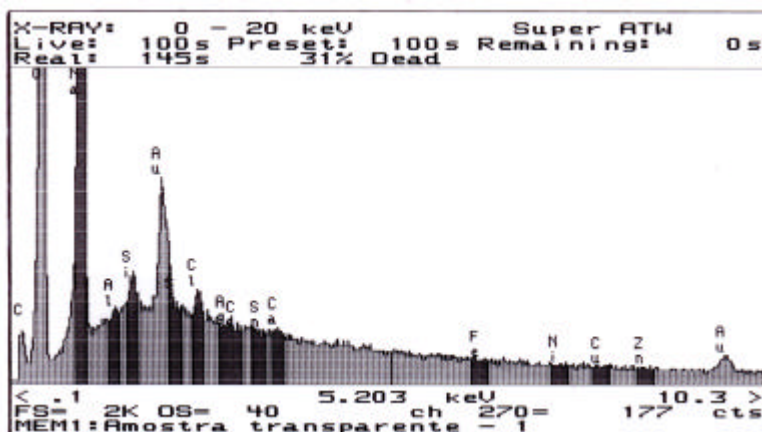


Figura 4.2. Espectro de EDS em vidro de bórax sem resíduo.

Na Tabela 4.1 e 4.2, são apresentados os resultados de EDS do resíduo fundido em matriz de bórax comercial ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e do bórax, respectivamente, referente aos espectros das Figuras 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1. Resultado da composição de amostra do vidro de bórax com resíduo, obtida por EDS (Figura 4.1).

MEM1: vidro azul							
e - 1 WINDOW LABEL	START KeV	END KeV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
NaKa	.98	1.08	6	49349	26399	1.00	94.32
AlKa	1.42	1.52	6	3097	313	1.00	1.12
SiKa	1.68	1.78	6	4428	813	1.00	2.90
S Ka	2.24	2.36	7	3771	-545	1.00	-1.95
ClKa	2.56	2.66	6	3075	315	1.00	1.13
AgLa	2.92	3.04	7	2210	-118	1.00	-.42
CdLa	3.06	3.18	7	2152	-32	1.00	-.11
SnLa	3.36	3.50	8	2316	-8	1.00	-.03
CaKa	3.62	3.74	7	3130	614	1.00	2.19
FeKa	6.30	6.48	10	1162	22	1.00	.08
NiKa	7.38	7.56	10	961	-9	1.00	-.03
CuKa	7.94	8.12	10	1145	170	1.00	.61
ZnKa	8.54	8.72	10	745	55	1.00	.20

Tabela 4.2. Resultado da composição de amostra do vidro de bórax sem resíduo, obtido por EDS (Figura 4.2.).

MEM1: Amostra transparente							
WINDOW LABEL	START KeV	END KeV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
NaKa	.98	1.08	6	58067	31094	1.00	99.78
AlKa	1.42	1.52	6	2609	71	1.00	.23
SiKa	1.68	1.78	6	3837	417	1.00	1.34
S Ka	2.24	2.36	7	3759	-392	1.00	-1.26
ClKa	2.56	2.66	6	3265	280	1.00	.90
AgLa	2.92	3.04	7	2501	-2	1.00	-.00
CdLa	3.06	3.18	7	2413	-142	1.00	-.46
SnLa	3.36	3.50	8	2543	-49	1.00	-.16
CaKa	3.62	3.74	7	2214	90	1.00	.29
FeKa	6.30	6.48	10	1352	-93	1.00	-.30
NiKa	7.38	7.56	10	1007	-93	1.00	-.30
CuKa	7.94	8.12	10	897	-3	1.00	-.01
ZnKa	8.54	8.72	10	765	-15	1.00	-.05

Na Tabela 4.3 é apresentado o resultado aproximado da diferença entre as amostras de vidro de bórax sem e com resíduo, em % de massa.

Tabela 4.3. Resultado de análise semiquantitativa do resíduo, com base nos resultados das Tabelas 4.1 e 4.2.

Óxidos	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	CuO	Cl ₂	ZnO	Fe ₂ O ₃	NiO
% em massa	35,71	28,86	18,03	8,2	4,8	2,74	1,28	0,38

O resultado demonstra que o resíduo apresenta, na forma de óxidos o de silício (Si), como um formador de vidro, de cálcio (Ca) e de zinco (Zn) como agentes modificadores, e de alumínio (Al) como agente intermediário [13]. Os demais elementos detectados neste ensaio, ferro (Fe), níquel (Ni), cobre (Cu) são agentes corantes, e excetuando-se o cloro (Cl).

De acordo com Lee [38], a emissão de cor dos vidrados, está relacionado aos cátions mencionados acima, aos seus subníveis *d* incompleto, sua estrutura atômica e, a facilidade para promover transições eletrônicas entre níveis energéticos dentro do próprio subnível *d*. A quantidade de energia para esta transição está relacionada à absorção da radiação eletromagnética visível com um comprimento de onda particular.

O íon cromóforo mais abundante neste ensaio é o cobre que, provavelmente, está na forma de CuO. De acordo com Bamford [39], vidros dopados com Cu podem apresentar duas cores dependendo da composição do vidro. Em vidros com elevados teores de B₂O₃ a coloração é de um azul intenso, e em vidros de silicatos, a coloração é esverdeada, como no caso dos vidrados cerâmicos estudados.

Considerando que o teor de óxido de cobre, adicionado no esmalte cerâmico, variou de 0,4 a 4g massa/volume aproximadamente de acordo com as diferentes concentrações já citadas, quantidade relativamente pequena, mas suficiente para produzir a coloração verde observada. De acordo com Renau [14], este é um dado positivo, uma vez que, uma grande adição de óxido de cobre (concentrações superiores a 10 %), provoca o depósito de cobre metálico por saturação.

A classificação do CuO na estrutura do vidro, de acordo com os estudos de Constantinescu et al. [40], é a de um óxido intermediário. Com essa classificação, podemos afirmar que o resíduo melhora as propriedades do vidro, além de fornecer cor ao vidro.

Finalmente, os resultados apresentados na Tabela 4.3, apresentaram dados duvidosos, como o caso do cloro, uma vez que, a literatura afirma que na temperatura que ocorreu a calcinação é impossível a presença deste elemento. A análise de espectroscopia de fluorescência de raios-X foi realizada para confrontar os resultados.

4.2.1. Espectroscopia de Fluorescência de raios-X para frita e para o resíduo

A determinação da composição química qualitativa e quantitativa da frita comercial e do resíduo foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X (seção 3.4.2). Os resultados do ensaio da frita comercial são apresentados na Tabela 4.4, em termos de ppm de elementos e de porcentagem em massa de óxidos para a frita. Com relação ao resíduo, os resultados são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.4. Composição da frita cristalina por espectroscopia de raios-X.

Elementos	Ba	Ce	Cr	La	Nb	Ni	Rb	Sr	Y	Zr
ppm	3089	0	6	1	2	31	18	403	0	5940

Óxidos	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	total
% em massa	61,22	0,06	5,55	0,11	0,01	1,78	13,26	3,14	3,48	0,01	88,62

Os elementos com maior concentração (tabela 4.4) foram transformados em % de massa de seus óxidos correspondentes. Os resultados, juntamente com os dos óxidos já identificados são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Concentração (% de massa) dos óxidos presentes na frita cristalina, obtida a partir dos dados da Tabela 4.4.

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	ZrO	BaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SrO	MnO	P ₂ O ₅	total
61,22	13,26	5,55	3,48	3,14	1,78	0,70	0,35	0,11	0,06	0,05	0,01	0,01	89,72

Analisando os resultados da Tabela 4.5 verificamos que há um déficit de 10,28% em massa para a frita comercial utilizada. Há uma grande possibilidade deste percentual estar relacionado ao B₂O₃. Está conclusão se baseia em dois aspectos relevantes. O primeiro é o de que o equipamento não possibilita detectar elemento com número atômico menor que Z=11 (Na). O segundo se baseia numa informação técnica obtida da empresa produtora da frita informando existir B₂O₃ na composição química da frita.

Na Tabela 4.6 são apresentadas as comparações das composições de dois vidros comerciais (soda-cal e borosilicato) com a da frita. Pode-se verificar, portanto, que há uma diferença apreciável entre a composição da frita e dos dois vidros comerciais.

Tabela 4.6 Comparação das composições (% de massa) dos vidros soda-cal, borosilicato e frita [41].

Tipo de vidro	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZrO	Fe ₂ O ₃	SO ₂
Vidro soda-cal	72,7	---	0,5	13,0	---	13,2	---	---	---	---	0,5
Vidro de borosilicato	81,0	12,0	2,0	---	---	4,5	---	---	---	---	---
Vidro de frita	61,2	10,3	5,5	13,3	1,8	3,1	3,48	0,3	0,7	0,1	---

Analisando os dados Tabela 4.6, verifica-se que, para produção de um vidro comercial são necessários menos que cinco óxidos diferentes, enquanto que a frita utilizada tem uma quantidade bem maior de óxidos na sua composição química. A justificativa para isto de acordo com Renau [14] é atender a uma série de requisitos da produção.

De acordo com El-Egili [42], a adição de Al₂O₃ ao sistema vítreo Na₂O-B₂O₃-SiO₂ provoca a redução da concentração de oxigênios não-ponteantes o que melhora as propriedades mecânicas do vidro.

Na Tabela 4.7 são apresentadas as concentrações dos óxidos presentes no resíduo, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de raios-X.

Tabela 4.7. Concentração (% de massa) dos óxidos presentes no resíduo, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de raios-X.

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CuO	NiO	ZnO	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	TiO ₂	LOI	total
30,30	17,66	12,05	15,31	6,39	4,60	2,16	1,43	1,27	0,78	0,68	0,15	0,10	7,12	100

Na Tabela 4.8 são apresentadas as comparações das composições do resíduo obtidas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e por espectroscopia de fluorescência de raios-X. Pode-se verificar, portanto, que há uma diferença entre os ensaios, mas são válidos, uma vez que confirma os dados obtidos e as diferenças apresentadas são derivadas das técnicas utilizadas.

Tabela 4.8 Comparação das composições (% de massa) do resíduo por fluorescência de raios-X (A) e por espectroscopia dispersiva de raios-X (B).

ensaio	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CuO	NiO	ZnO	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	TiO ₂
A	30,30	17,66	12,05	15,31	6,39	4,60	2,16	1,43	1,27	0,78	0,68	0,15	0,10
B	28,86	18,03	35,71	8,2	0,38	2,74	–	–	1,28	–	–	–	–

4.3. Caracterização da Microestrutura dos Vidrados Cerâmicos

Para caracterizar a microestrutura dos vidrados cerâmicos com diferentes concentrações de resíduos foram utilizadas as seguintes técnicas experimentais:

1. microscopia ótica;
2. microdureza Vickers;
3. difração de raios-X (XRD);
4. espectroscopia de reflexão no infravermelho (DRIFT);

4.3.1. Microscopia Ótica

A microscopia ótica possibilitou identificar algumas morfologias cristalinas e a observação da microestrutura do vidro. Nas Figuras 4.3 a 4.8 são apresentados as micrografias com microscópio ótico.



Figura 4.3. Micrografia de uma amostra de vidro com 2% de massa de resíduo. As manchas claras são atribuídas a cristais de quartzo. Imagem obtida com luz transmitida polarizada.

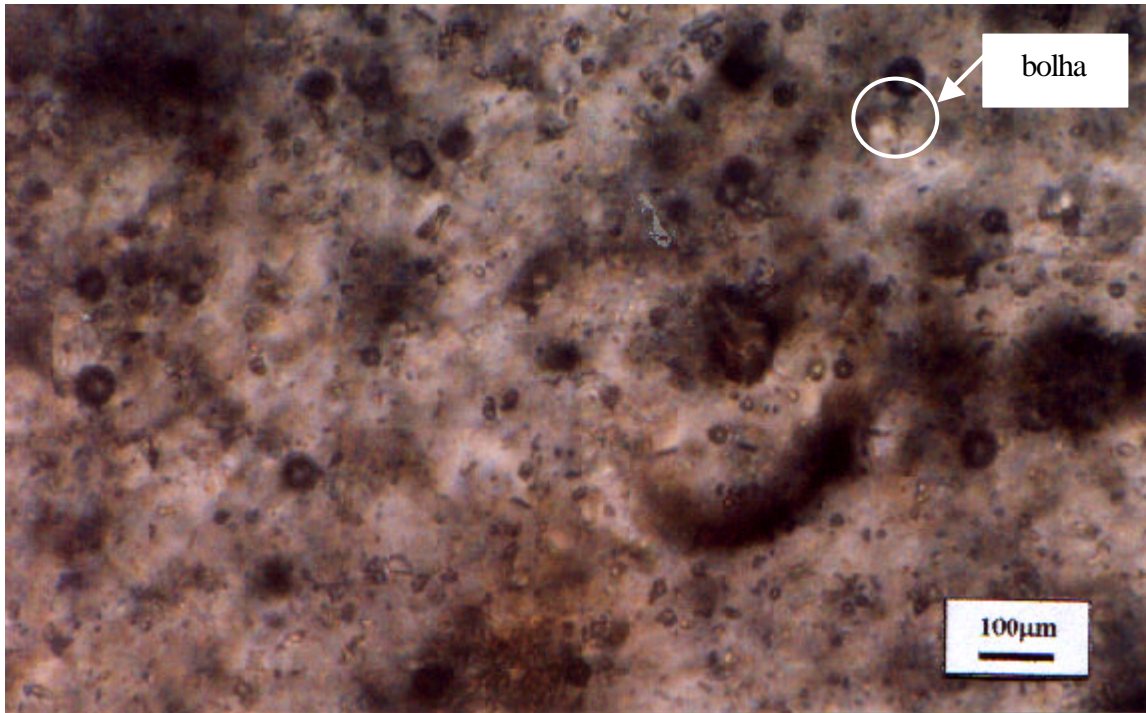


Figura 4.4. Mesmo que em 4.3, mas em outra região, e apenas com luz transmitida. Uma das diversas bolhas de gás está indicada.

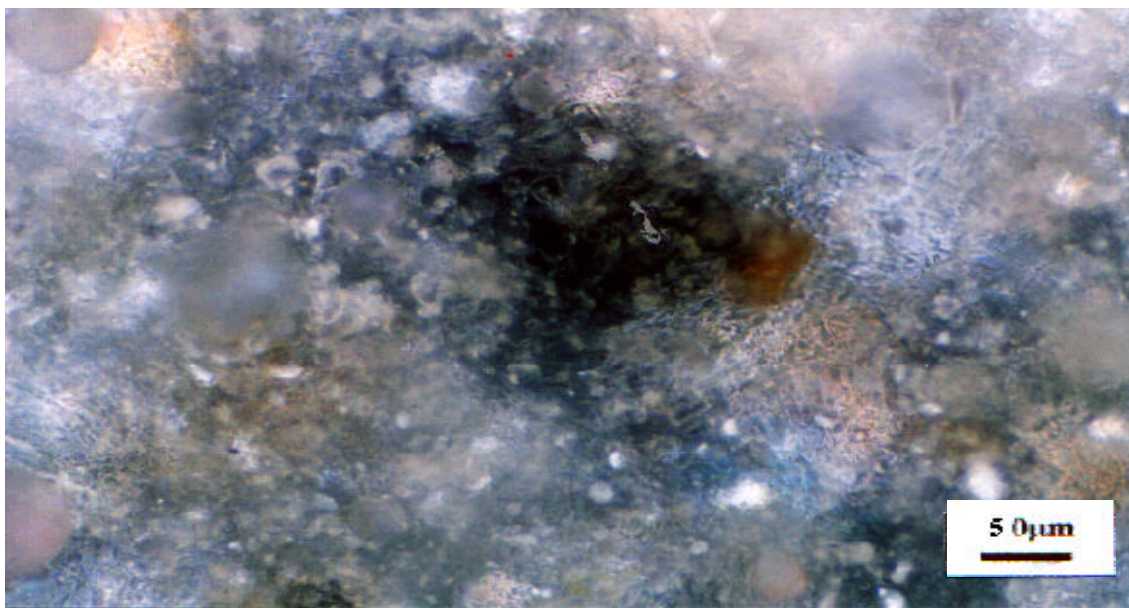


Figura 4.5. Aumento 800 x. sem líquido de imersão com luz polarizada, de uma amostra de vidro com 2% de massa de resíduo. Mesma que em 4.3, mas com aumento maior (800X).

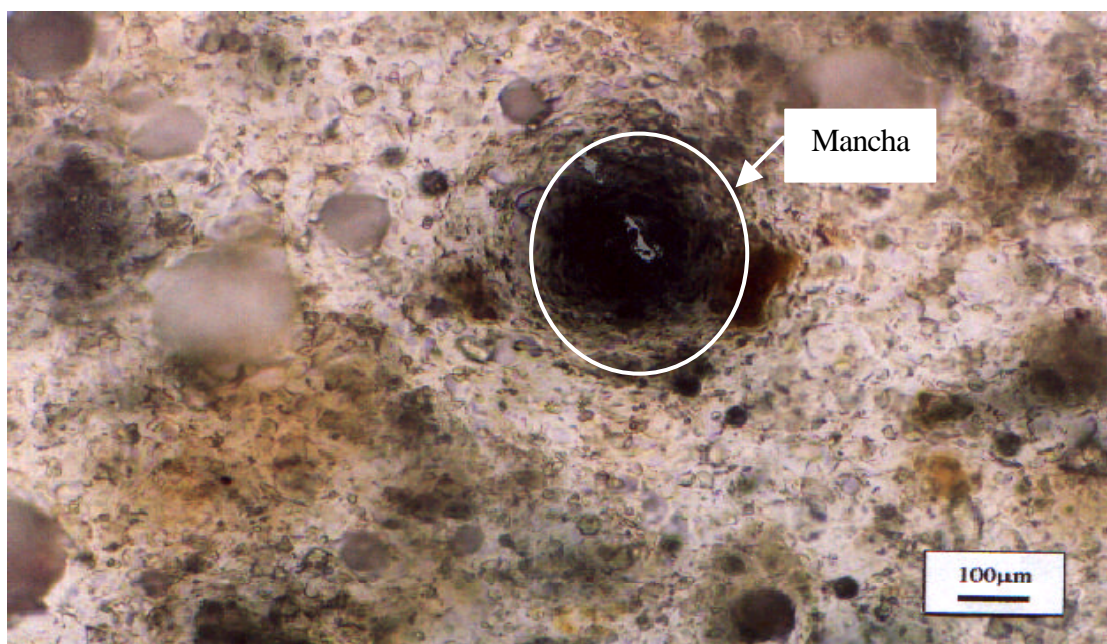


Figura 4.6. Micrografia ótica de um vidro com 2% em massa de resíduo. Luz transmitida, não polarizada.

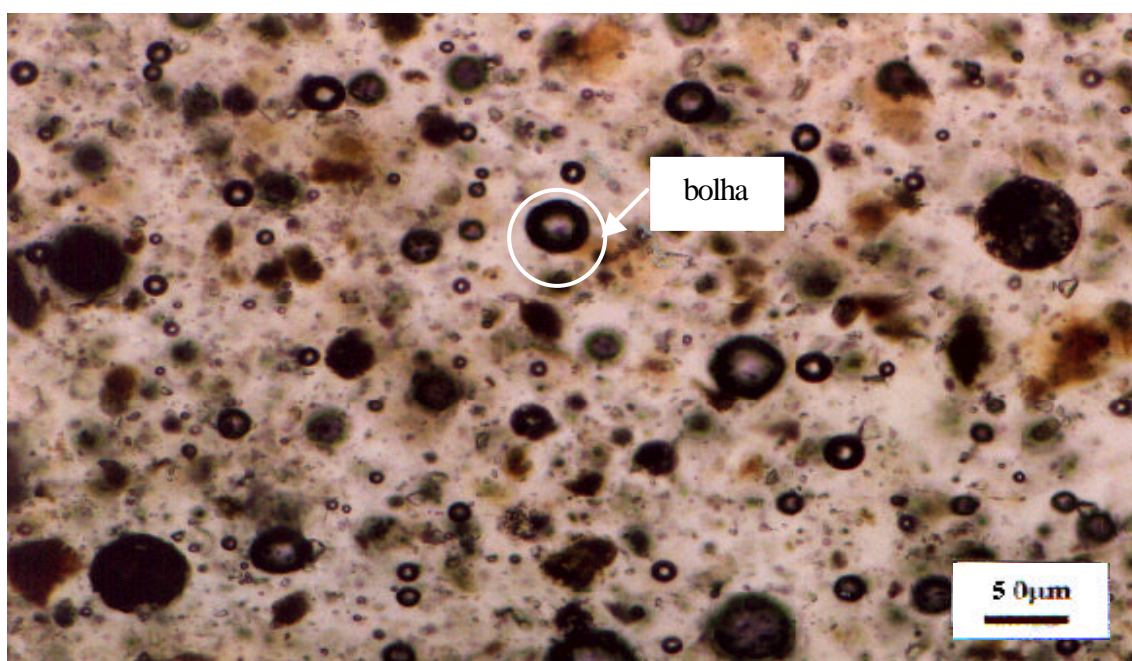


Figura 4.7. Micrografia de uma amostra com 20% de resíduo, com maior aumento (800X). É visível o elevado número de bolhas de gás.

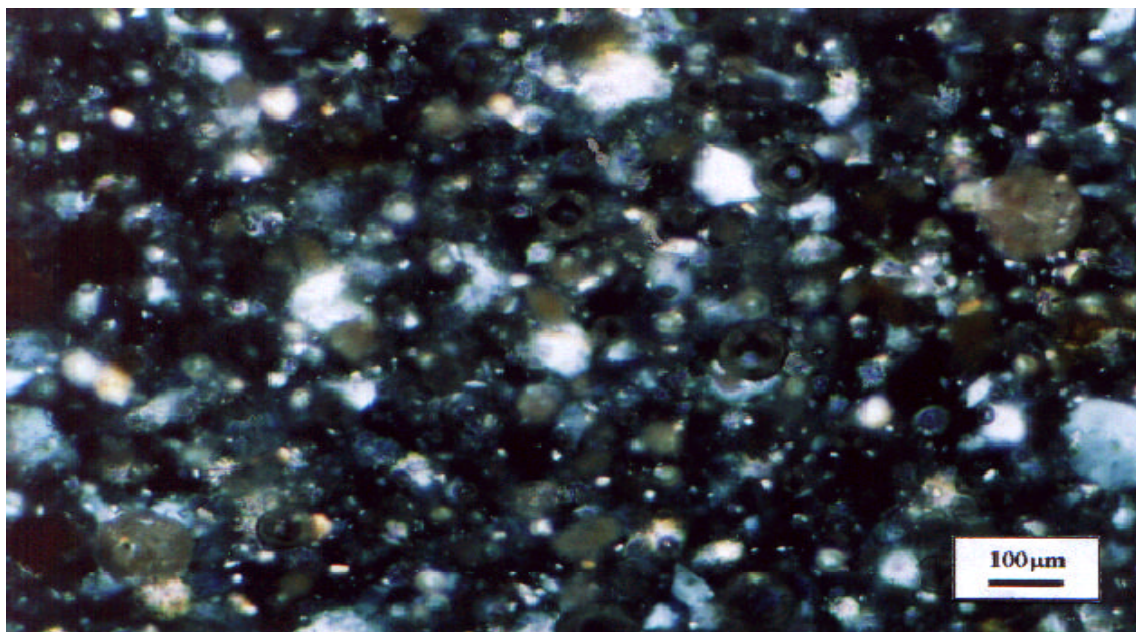


Figura 4.8. Mesmo que em 4.7, inclusive a mesma região, mas com luz polarizada, com aumento menor (400X).

Segundo Zanardo [43], podemos identificar nas imagens:

- i) Figuras 4.3 e 4.4: cristais de quartzo (manchas brancas);
- ii) Figuras 4.5 e 4.6: a mancha escura indicada na foto é atribuída impurezas de ferro;
- iii) Figuras 4.7 e 4.8: bolhas, manchas marrons devido a impureza da matéria-prima, e manchas brancas atribuídas a cristálitos de quartzo.

Pesquisas realizadas por Barbieri et al. [44], no seu trabalho que produz pastilhas de vidro com resíduo de incinerador municipal afirma que a diopsita, um cristal de piroxênio de composição geral CaO.MgO.2SiO_2 , e a augita de composição geral: $[\text{CaO.TiO}_2]_x.(\text{MgO.FeO.ZnO})_{1-x}.[\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3]_y.2\text{SiO}_2$, são produzidas durante vitrificação, cristalinidade semelhante foi identificada em nosso vidrado.

Os resultados obtidos nos ensaios de EDS do corante e de fluorescência da frita, são confirmados nas micrografias estudadas.

A bolha visualizada nas fotos (Figura 4.4 e 4.7) pode ser proveniente da sinterização ao fecharem os poros durante a queima do vidrado. As manchas marrons são possivelmente óxido ferro, uma impureza comum em muitos processos industriais que envolvem matérias-primas minerais.

Ao microscópio ótico não foram detectadas quaisquer morfologias cristalinas às quais pudessem estar associados ao cobre contido ao resíduo empregado.

4.3.2. Microdureza Vickers (H_V)

Cálculos da dureza Vickers dos vidrados foram realizados com o objetivo de analisar esta propriedade mecânica.

As amostras foram preparadas conforme descrito na Seção 3.5.2. Figura 4.9 apresenta uma das amostras vista de perfil para se ter uma idéia da espessura relativamente elevada do vidrado (~300 μ m), onde o engobe não interfere nas medidas das indentações realizadas.

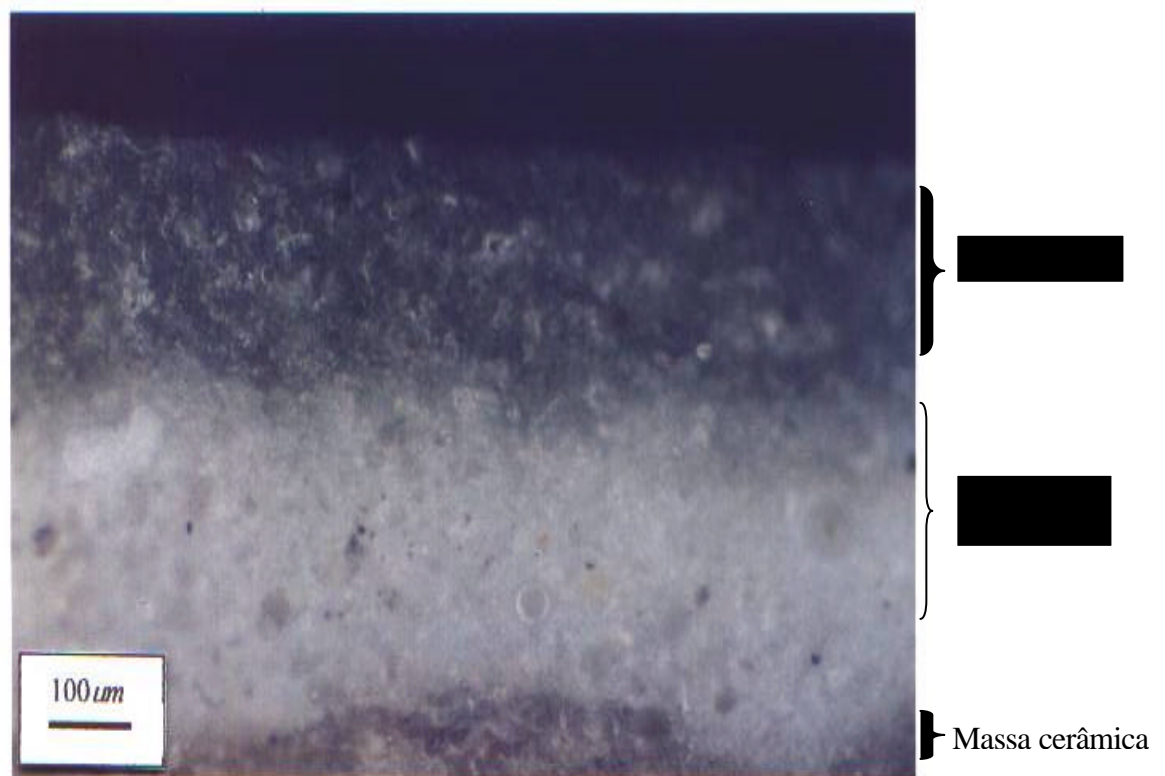
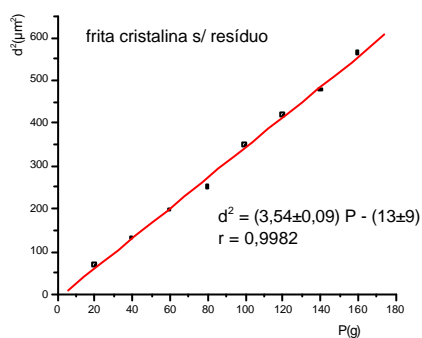


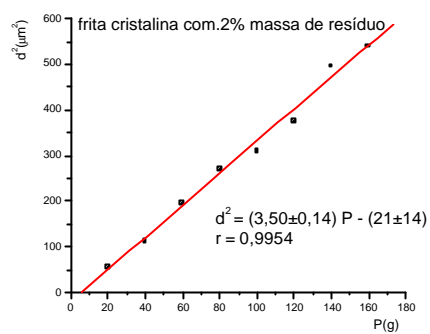
Figura 4.9. Micrografia ótica das camadas do revestimento cerâmico após a monoqueima (vidrado, engobe e massa cerâmica) com 20% em massa de resíduo.

Os resultados dos quadrados das diagonais, d^2 , e as respectivas cargas aplicadas, P , estão apresentadas nos gráficos da Figura 4.10. Os vidrados das amostras foram previamente polidos até grau ótico, como descrito na seção 3.5.2, para garantir a planicidade da superfície que foram indetadas. Figura 4.11.

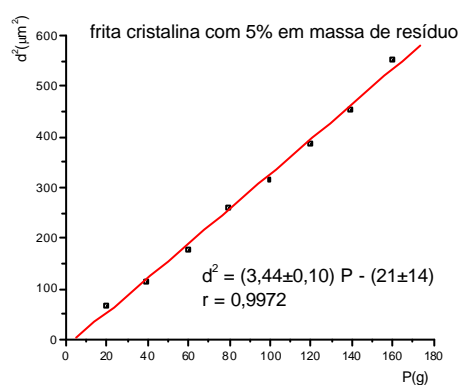
(a)



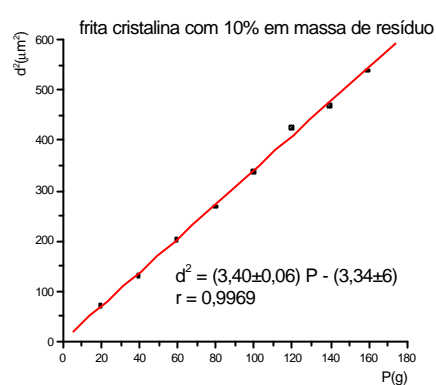
(b)



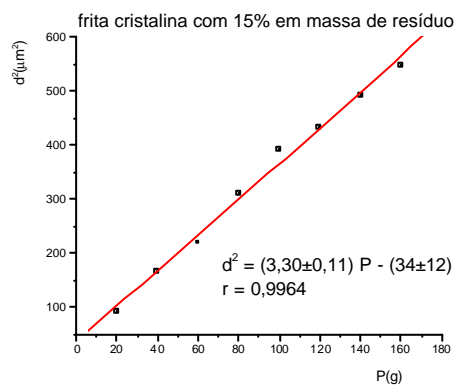
(c)



(d)



(e)



(f)

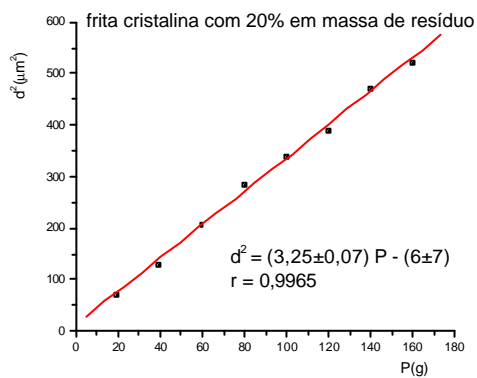


Figura 4.10. Gráficos de d^2 em função da carga aplicada, P, nos vidrados das placas cerâmicas, após polimento dos vidrados. Vidrados sem resíduo (a) e vidrado com diferentes concentrações de resíduo: (b)2%, (c)5%, (d)10%, (e)15%, (f)20%, (% em massa. Junto a cada reta é apresentada a sua equação).

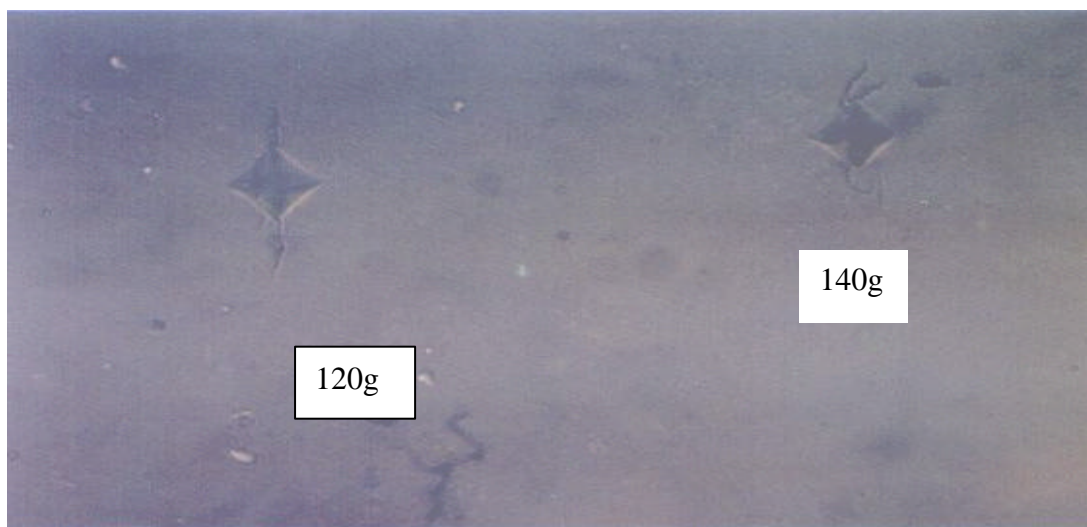


Figura 4.11 Indentação no vidro cerâmico com 15% de resíduo, com polimento ótico prévio (carga de 120 e 140 gramas).

A micro estrutura heterogênea do vidro estudado e a dificuldade na medida do comprimento das trincas (Figura 4.11) inviabilizou o cálculo do fator de intensidade crítica de tensão (K_{Ic}).

Os coeficientes angulares das retas da Figura 4.10 foram substituídos na equação 3.5 para calcular a dureza Vickers. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.7. A Figura 4.12 apresenta um gráfico de dureza Vickers, em função da concentração do resíduo no vidro, seguindo os dados da Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Resultado da dureza Vickers, H_v do vidro das placas cerâmicas com diferentes concentrações do resíduo, com base nos gráficos da Figura 4.10.

Concentração (% massa) de resíduo	$m(\mu\text{m}^2/\text{g})$	H_v (kg/mm ²)	H_v (GPa)
0	3,54±0,09	524 ± 13	5,1 ± 0,1
2	3,50±0,14	530 ± 21	5,2 ± 0,2
5	3,44±0,10	539 ± 16	5,3 ± 0,2
10	3,40±0,06	545 ± 10	5,4 ± 0,1
15	3,30±0,11	561 ± 20	5,5 ± 0,2
20	3,25±0,07	571 ± 13	5,6 ± 0,1

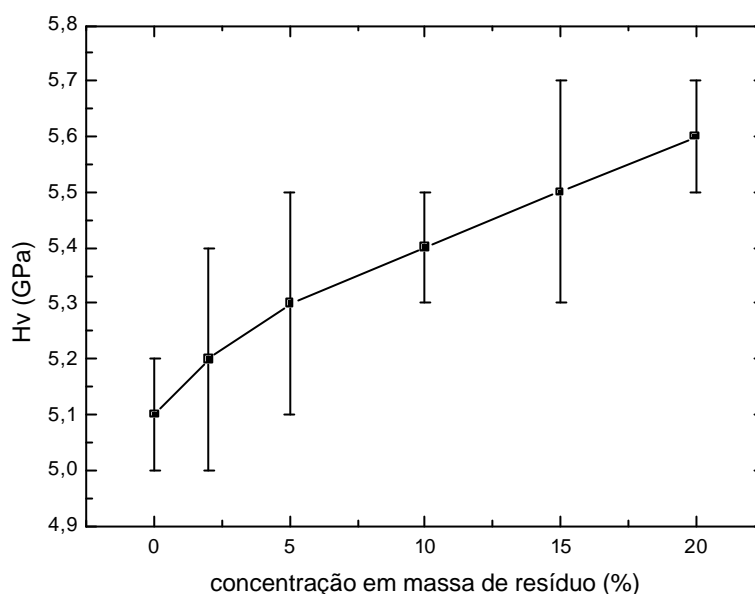


Figura 4.12. Gráfico de H_v em função da concentração de resíduo adicionado ao esmalte.

Analisando-se os resultados obtidos verifica-se um aumento na microdureza com o aumento na concentração do resíduo, conforme o gráfico da Figura 4.12 esse crescimento é linear acima de 5%. Este comportamento é indicativo de que o resíduo aplicado no vidrado melhorou a resistência do material, possivelmente devido aos elevados teores de SiO_2 , CaO e Al_2O_3 do resíduo como demonstrado na Tabela 4.8.

Boccaccini et al [45], mediram a dureza Vickers de vidros e vitro-cerâmicas sintetizados a partir de resíduos de incineradores municipais, e obtiveram valores de $(5,5 \pm 0,2)$ e $(7,9 \pm 0,3)$ GPa, respectivamente. Comparando de forma direta, os valores obtidos para as amostras em estudo e os materiais pesquisados por Boccaccini, nota-se valores mais baixos nas amostras estudadas e provavelmente isto tenha ocorrido, devido ao tempo de queima ser muito rápido (28 minutos entre 435° e 1168°C), impedindo o crescimento excessivo de cristais, o que difere do trabalho realizado por Boccaccini e seus colaboradores.

Estudos apresentados por Constantinescu et al [40] demonstram que a adição de CuO na composição do vidro (concentração máxima de 3%) diminui os valores da microdureza. Mas afirmam que a composição do vidro como um todo é que determina suas propriedades.

Finalmente, dados da literatura [46], apontam que a microdureza de um vidro comercial do tipo $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ é em torno de 5,3 GPa, próximo dos valores experimentais obtidos neste estudo, dado que indica que a dureza do material (Figura 4.12) tenha melhorado com a adição do resíduo.

4.3.3. Difração de Raios-X (XRD)

O estudo de fases cristalinas e principalmente as transformações ocorridas no vidrado são os aspectos físicos que se buscou estudar na análise dos resultados dos ensaios de difração de raios-X. Os difratogramas do resíduo, e dos vidrados estão apresentados nas Figuras 4.12 a 4.15.

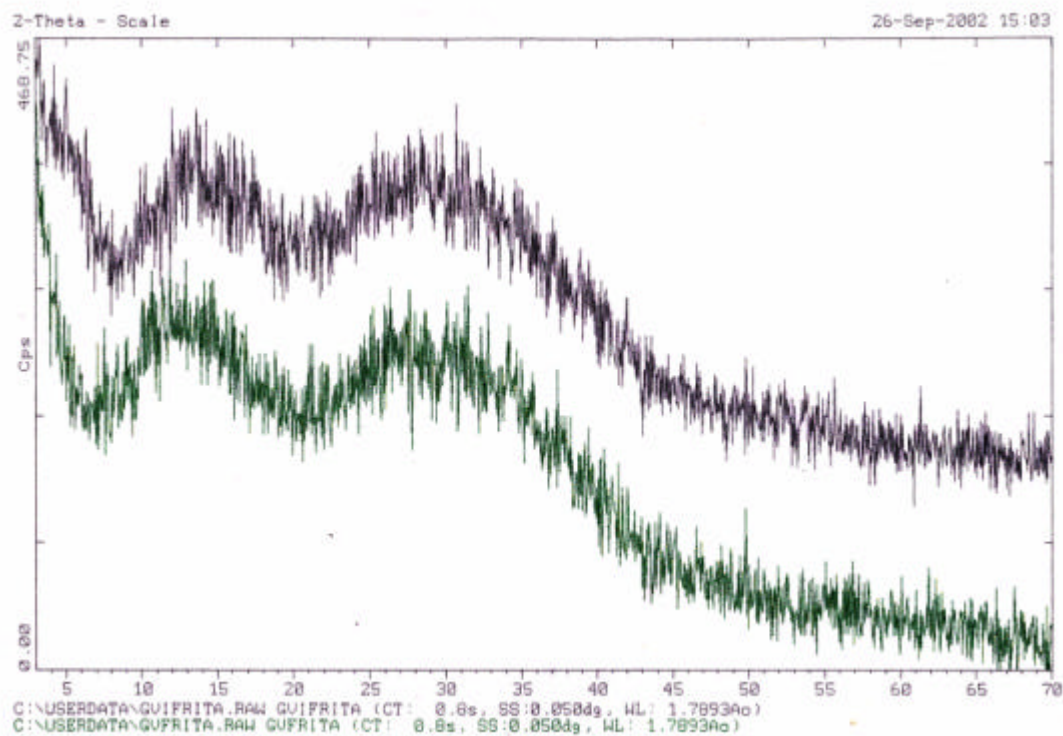


Figura 4.13. Difratograma da frita cristalina.

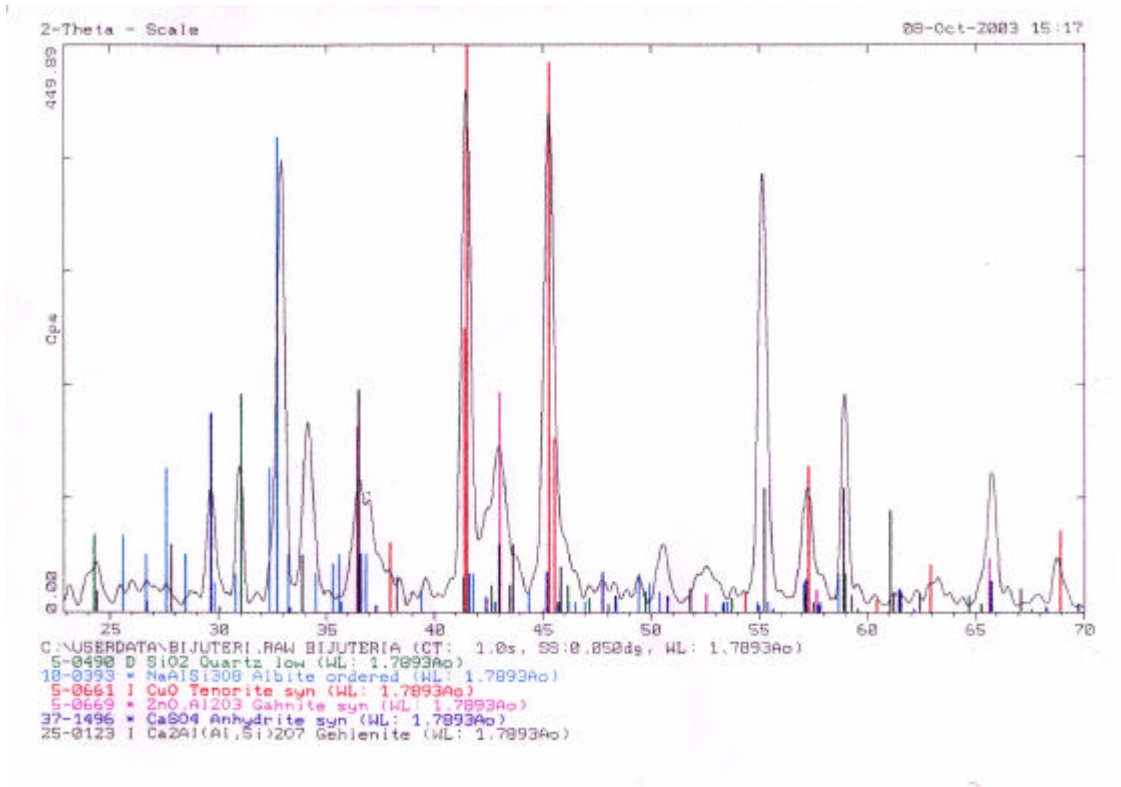


Figura 4.14. Difratoograma do resíduo calcinado e micronizado.

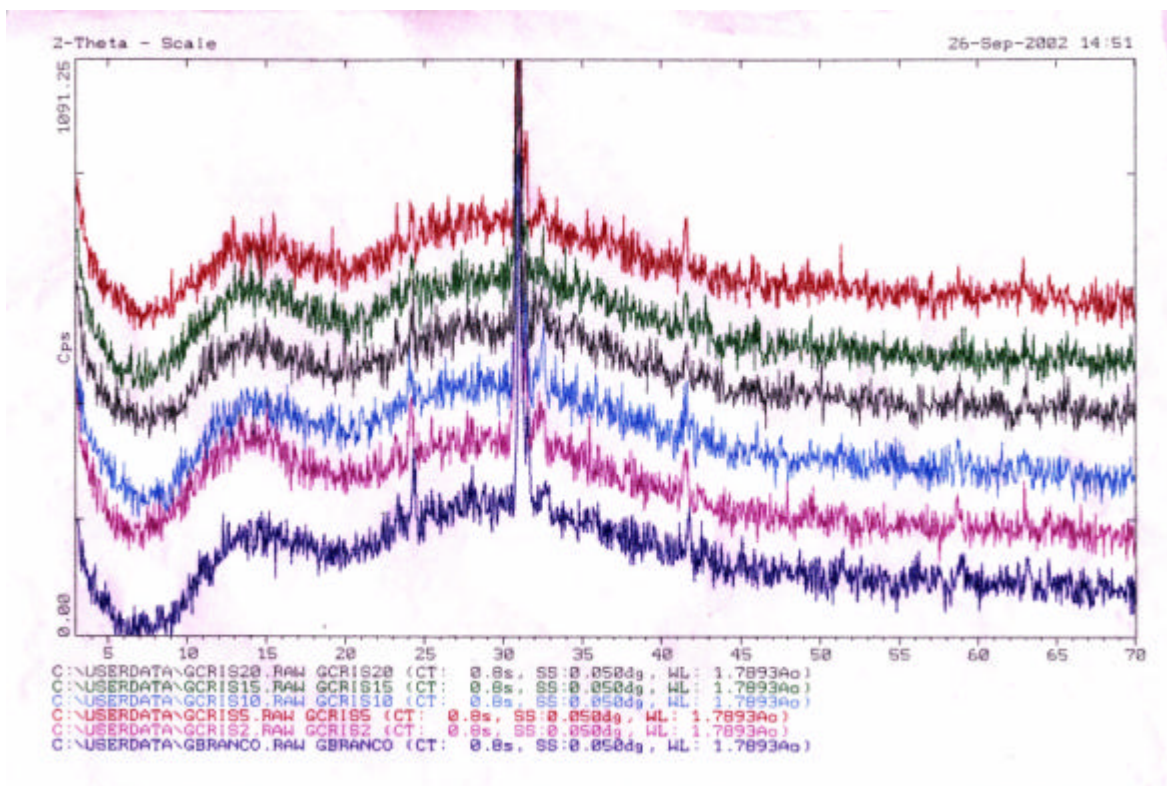


Figura 4.15. Difratoograma dos vidrados cerâmicos, contendo as diferentes concentrações do resíduo (de cima para baixo: 5%, 15%, 20%, 10%, 2%, 0%). Os difratogramas foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

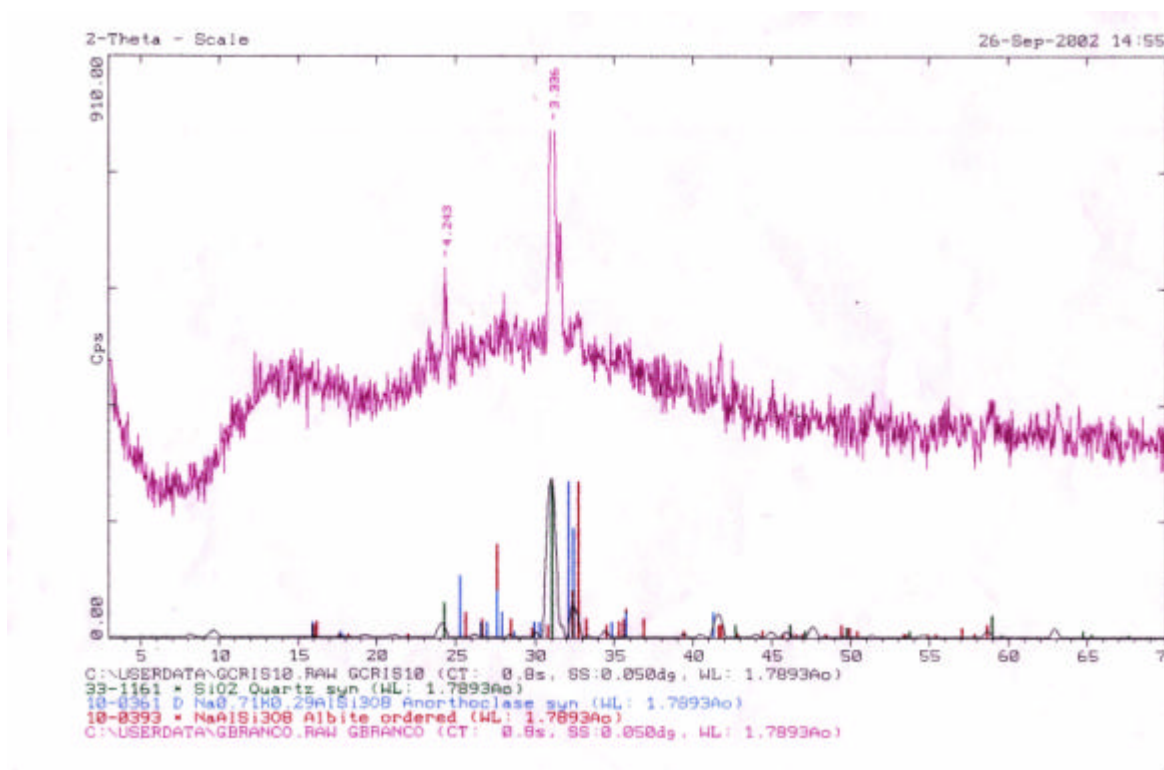


Figura 4.16. Difratoograma do vidrado cerâmico do revestimento contendo 10% em massa de resíduo galvânico.

Analisando-se estes resultados, pode-se dizer que:

- i) O difratograma da Figura 4.13 apresenta comportamento totalmente amorfo, mostrando que a frita comercial antes da queima não possui cristalinidade (ou a cristalinidade é tão pequena que não pode ser detectada pelo equipamento);
- ii) O difratograma do resíduo da Figura 4.14, indica o elevado grau de cristalinidade;
- iii) Na Figura 4.15 apresenta a sobreposição dos difratogramas dos vidrados com 0 a 20% em massa de resíduo. Não se observa diferenças acentuadas na cristalinidade destas amostras.
- iv) No difratograma da Figura 4.16 da frita após monoqueima foram detectadas cristais de quartzo, anortoclase e albita.

Considerando que atualmente existem diversos tipos de vidros com propriedades físico-químicas atrativas e com aplicações práticas importantes, uma delas são as vitro-cerâmicas que passam por um estágio controlado de devitrificação [18]. Deduz-se que a cristalinidade apresentada é inerente e faz parte das propriedades do vidrado após a monoqueima.

A análise do difratograma da Figura 4.13 indica que a estrutura típica da frita é amorfa. Entretanto, se ela tiver algum grau de cristalinidade, este deve ser menor que 2%, que é o limite de detecção do equipamento.

4.3.4. Espectroscopia de Reflexão no Infravermelho (DRIFT)

A interpretação do espectro no infravermelho e a atribuição das bandas destes é feita geralmente com base no conhecimento prévio do tipo de material em estudo. Espectros de reflexão no infravermelho obtidos dos vidrados com diferentes concentrações de resíduos são apresentadas nas Figuras 4.17 e 4.18. Ocorreram bandas de elevadas intensidades em torno de 472 e 1094 cm^{-1} , uma banda menos intensa por volta de 773 cm^{-1} , e ombros em aproximadamente 950 e 1210 cm^{-1} .

Os vidrados cerâmicos, como visto na seção 4.2.1, onde se analisou a composição da frita utilizada, são silicatos. Na Figura 4.19 espectros são comparados de reflexão de um vidrado com um vidro plano comercial, que é outro silicato, com composição diferente daquela do vidrado. Entretanto, as estruturas responsáveis pelas bandas os espectros são devido aos modos vibracionais de tetraedros de SiO_4 , as unidades estruturais destes vidros [19]. A interpretação dos espectros de silicato são baseados nos espectros da sílica vítrea [48]. Portanto, a atribuição das bandas é a seguinte:

- A banda em 1094 cm^{-1} e o ombro em 1212 cm^{-1} são atribuídos aos modos óticos transversal (TO) e longitudinal (LO), respectivamente, das vibrações de estiramento assimétrico (Figura 3.7.a) de oxigênios ponteantes (Si-O-Si) deslocando-se paralelamente ao eixo que interliga os átomos de Si adjacentes [49];
- A banda em 470 cm^{-1} é devido ao modo de balanço, “rocking” (Figura 3.7.b) de oxigênios ponteantes em torno de um eixo interligando os átomos adjacentes de Si;
- A banda de 770 cm^{-1} é atribuída a estiramento simétrico (Figura 3.7.c) de oxigênios ponteantes;
- O ombro em torno de 950 cm^{-1} (Figura 3.7.d) está associado ao estiramento de oxigênios não ponteantes, Si-O - [50].

Na Figura 4.17 verifica-se que praticamente não há alteração na estrutura vibracional do vidro com o aumento da concentração do resíduo. Alterações mais acentuadas ocorrem no ombro em torno de 1210 cm^{-1} que tem sua intensidade reduzida com o aumento da concentração de resíduo. Este comportamento é característico da redução do teor de SiO_2 , e o aumento de óxidos modificadores. E o resíduo, segundo a tabela 4.6, tem uma concentração elevada de Ca e Cu, o que justificaria em parte o comportamento dos espectros.

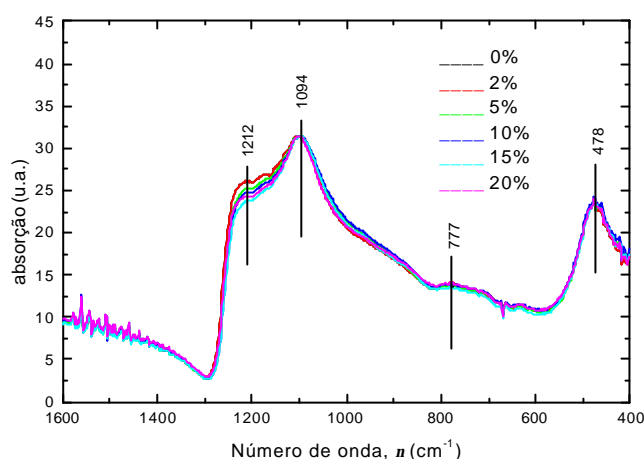


Figura 4.17. Espectros de infravermelho (reflexão difusa) dos vidrados com diferentes concentrações de resíduo galvânico dissolvidos em frita cristalina. Espectros normalizados em relação à banda em 1094 cm^{-1} .

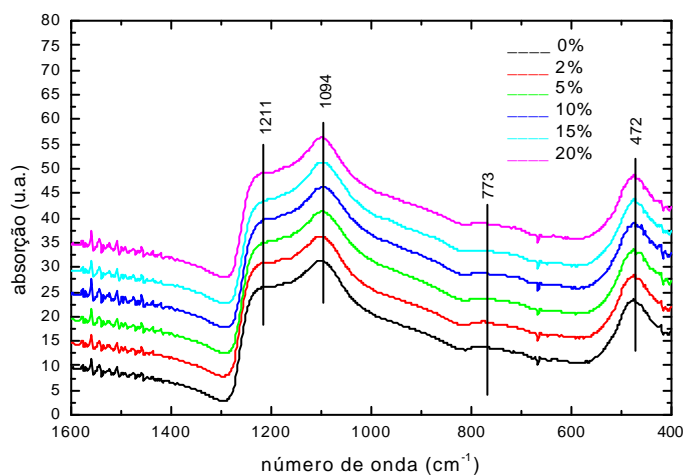


Figura 4.18. Mesmo que na Figura 4.17, mas com deslocamento dos espectros na ordenada, para melhor visualização.

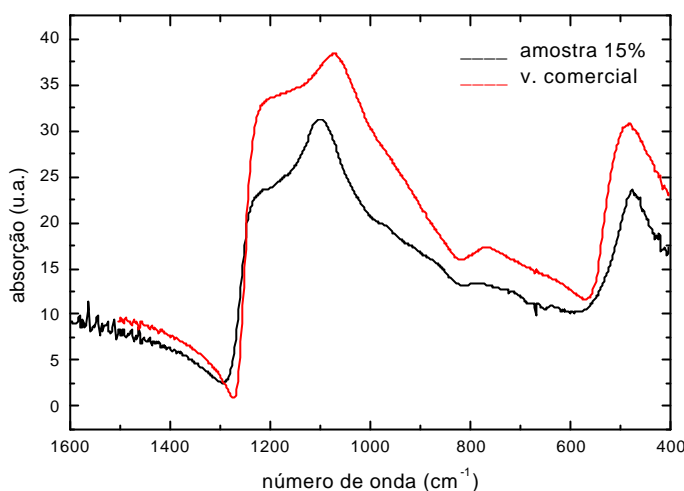


Figura 4.19. Comparação dos infravermelhos, do vidro cerâmico sem resíduo com vidro plano comercial (vpc). Os espectros foram normalizados em relação a bandas em $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ e deslocados na ordenada para melhores visualizações.

Na Figura 4.19 a banda em 1094 cm^{-1} está deslocada para frequências mais elevadas, se comparada com a posição da correspondente banda do vidro plano comercial. Este deslocamento pode ser atribuído ao aumento da concentração de SiO_2 e de Al_2O_3 no vidro em relação ao vidro comercial. Na sílica vítrea, a banda correspondente está centrada em 1265 cm^{-1} [33].

Além disso, o fato do ombro em torno 950 cm^{-1} ser menos pronunciado que no caso do vidro plano comercial, indica a menor concentração de oxigênios não-ponteantes. Estas considerações reforçam os resultados da dureza Vickers, que são maiores que para o vidro plano comercial: influência dos BO nas propriedades do vidro.

4.4. Resultados da Caracterização das Placas Cerâmicas para Revestimento Conforme NBR 13818/1997

Os resultados dos ensaios realizados e descritos na seção 3.6, indicam a viabilidade comercial do produto desenvolvido.

4.4.1. Abrasão Mecânica (P.E.I.)

O método foi discutido na seção 3.6.1. Este classifica o produto (vidrado) segundo o método P.E.I., ou seja, fornece informações sobre a durabilidade e a resistência mecânica superficial do vidrado. Os resultados destes ensaios estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Determinação da Resistência à Abrasão Superficial (P.E.I.) dos vidrados com diferentes concentrações de resíduos.

Amostra	Descrição	Classe de abrasão visível
2%	verde claro	3
5%	verde	3
10%	verde	2
15%	verde	2
20%	verde escuro	1

Neste ensaio os pisos com 2 e 5% de resíduo, com P.E.I. 3, podem ser aplicados em tráfego de média intensidade, como por exemplo, pisos residenciais, cozinhas, pisos de banheiros e quartos. Um produto com P.E.I. 2, que é o caso das amostras com 10% e 15% de resíduo, pode ser destinado a locais com baixa intensidade de tráfego como, por exemplo, pisos de banheiros. Já produtos com P.E.I. 1, como é o caso do vidrado com 20% de resíduo, não são recomendados para uso em pisos e sim como revestimentos de paredes.

De acordo com Prisciella et al. [47], o reforço de vitro-cerâmicas ocorre com a adição de minerais com cristalinidade que melhora a microdureza e ou resistência química, conclui-se que os resultado do ensaio esta relacionado às características da frita e esta é composta de uma mistura de óxidos ácidos (SiO_2 , B_2O_3), óxidos básicos (Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO) e óxidos anfóteros (ZnO , Al_2O_3), cuidadosamente desenvolvidos ou misturados para satisfazer as propriedades já estudadas no Capítulo 2, portanto, a adição do resíduo não afetou o vidrado, a queda do P.E.I. está relacionado à cor escura do produto.

4.4.2. Resistência ao Gretamento

A ocorrência do gretamento está associada ao desacordo dilatométrico entre a massa cerâmica e o vidrado que o reveste. Devido a esta diferença, ocorrem microfissuras no vidrado. O coeficiente de dilatação térmica do esmalte deve ser menor do que o coeficiente

da massa submetendo então o esmalte a uma tensão de compressão durante a fase de resfriamento no forno. Se ocorrer tensão de tração no esmalte durante resfriamento da peça após a monoqueima, há uma grande possibilidade de ocorrer gretagem.

O procedimento experimental deste ensaio foi descrito na seção 3.6.2. Os resultados do ensaio de gretamento são apresentados na Tabela 4.11, ou seja, nenhuma das peças gretou. Pode-se então afirmar que o resíduo não interferiu no coeficiente de dilatação térmica do vidro e que o acordo dilatométrico vidro-massa cerâmica são compatíveis.

Tabela 4.11. Determinação da resistência ao gretamento em autoclave.

Corpo de Prova	Aplicação de azul de metileno antes do teste	Após o teste de 500 kPa (5 atm) aplicação de azul de metileno depois do teste
2%	não gretou	não gretou
5%	não gretou	não gretou
10%	não gretou	não gretou
15%	não gretou	não gretou
20%	não gretou	não gretou

4.4.3. Resistência ao Manchamento

A resistência ao manchamento somada à resistência química, determina o grau de inalterabilidade da superfície do revestimento cerâmico, frente à agressão provocada por substâncias químicas, assim como a facilidade com que podemos limpá-los, através de produtos utilizados na limpeza doméstica.

O grau de resistência está relacionado a diversos fatores como a porosidade superficial, a composição química do corpo cerâmico esmaltado e a microestrutura de queima. Após a exposição aos agentes manchantes e a limpeza promovida os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.12.

Tabela 4.12. Determinação da resistência ao manchamento.

Amostra	Agentes Manchantes		
	Ação penetrante (vermelho de ferro)	Ação oxidante (iodo, solução alcoólica)	Formação de película (óleo de oliva)
2%	Classe 5	Classe 5	Classe 5
5%	Classe 5	Classe 5	Classe 5
10%	Classe 5	Classe 5	Classe 5
15%	Classe 5	Classe 5	Classe 5
20%	Classe 5	Classe 5	Classe 5

A análise destes dados revela que em todos os testes de manchamento tiveram classificação 5 (maior facilidade de remoção de manchas). A limpabilidade está relacionada principalmente com a rugosidade superficial da peça e presença ou não de porosidade superficial, assim podemos concluir que, o resíduo não interferiu no vidro.

4.4.4. Resistência ao Ataque Químico

A resistência química é outra característica que pode afetar o aspecto do revestimento cerâmico. Em geral, usa-se a resistência aos ácidos e aos álcalis como medida direta da resistência química. Os fenômenos das manchas e do ataque químico sobre materiais cerâmicos alcançam uma grande complexidade, principalmente quando há uma certa interferência de fenômenos físico-químicos.

Os esmaltes alcalinos têm baixa resistência aos produtos ácidos, portanto o teor de álcalis do esmalte deve ser baixo. O Na_2O é o elemento que mais contribui para baixa resistência química e a substituição por K_2O ou Li_2O aumenta esta resistência.

O aumento no teor de Al_2O_3 contribui para o aumento da resistência química, no entanto não deve ultrapassar 18% em massa. Os óxidos de titânio, cério, estanho e zircônio têm influência crescente pela ordem, no aumento de resistência contra os ataques químicos.

A adição de pequenas porcentagens de cálcio e magnésio contribui para pequena melhora na resistência ao ataque químico. Finalmente a adição de B_2O_3 mantém o ponto de fusão na ausência de álcalis elevando a resistência química [33]. Os resultados referentes ao ataque químico são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Determinação da resistência ao ataque químico. As siglas estão definidas na Seção 3.6.3.

Amostras					
Agente agressivo em solução	2%	5%	10%	15%	20%
Cloreto de amônio 100g/L	GA	GA	GA	GA	GA
Hipoclorito de sódio 20g/L	GA	GA	GA	GA	GA
Ac. cítrico 100g/L	GLA	GLA	GLA	GLA	GLA
Ac. clorídrico 3% V.V.	GLA	GLA	GLA	GLA	GLA
Hid. potássio 30g/L	GLA	GLA	GLA	GLA	GLA

Segundo os resultados da Tabela 4.13, os vidrados demonstram que não ocorreu ataque químico detectável visualmente. Em virtude destes dados apresentados a classificação é a melhor possível para os revestimentos cerâmicos. Uma possível explicação para isto é que o resíduo contém elevados teores de SiO_2 , de Al_2O_3 e de CaO .

4.4.5. Dureza Mohs

A utilização de revestimentos esmaltados para pisos com dureza Mohs inferior a 5, estão sujeitos a um alto risco de deterioração. Geralmente o risco é relacionado com o brilho superficial. Quanto mais brilhante é o produto, maior a percepção do risco. As placas cerâmicas analisadas apresentaram os seguintes resultados, apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Determinação da dureza escala Mohs.

Amostra	Dureza	Mineral
2%	3	Calcita
5%	4	Fluorita
10%	5	Apatita
15%	5	Apatita
20%	4	fluorita

De acordo com as informações citadas acima, pode-se afirmar que as placas cerâmicas estão dentro das especificações, levando-se em conta que a frita utilizada é brilhante e a aplicação do vidrado foi manual provocando heterogeneidade na espessura do vidrado.

É importante destacar que, as medidas de microdureza aumentaram, a resistência à abrasão diminuiu e a dureza Mohs sofreu uma variação inconstante. Conclui-se que, o resíduo não alterou as características do vidrado e que a influência da coloração é que afetou os resultados de resistência à abrasão e dureza Mohs.

4.4.6. Resumo dos Resultados dos Ensaio

Na Tabela 4.15 estão agrupados os resultados dos ensaios apresentados anteriormente (seção 4.4.1 a 4.4.5).

Tabela 4.15. Resumo dos resultados dos ensaios cerâmicos realizados nas peças cerâmicas com esmalte vitrificado (frita cristalina) contendo resíduos da indústria de folheados.

Concentração de resíduo	Abrasão mecânica PEI	Gretamento	Manchante			Ataque químico					Dureza Mohs
			1)	2)	3)	1)	2)	3)	4)	5)	
2%	Classe 3	NG	classe 5	classe 5	classe 5	GA	GA	GLA	GLA	GLA	3
5%	Classe 3	NG	classe 5	classe 5	classe 5	GA	GA	GLA	GLA	GLA	4
10%	Classe 2	NG	classe 5	classe 5	classe 5	GA	GA	GLA	GLA	GLA	5
15%	Classe 2	NG	classe 5	classe 5	classe 5	GA	GA	GLA	GLA	GLA	5
20%	Classe 1	NG	classe 5	classe 5	classe 5	GA	GA	GLA	GLA	GLA	4

4.5. Técnica Experimental de Classificação da Lixiviação Vítrea

O ensaio de lixiviação é utilizado para determinar o comportamento de uma substância face aos fenômenos físico-químicos que ocorrem durante a percolação, e para caracterizar a periculosidade de um resíduo, quando descartados no meio ambiente. Este ensaio reproduz em laboratório os fenômenos de arraste, diluição e dessorção que ocorrem pela passagem da água através dos resíduos. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.16.

Tabela 4.16. Resultado do ensaio de lixiviação de amostras das placas cerâmicas com diferentes concentrações de resíduo. Seção 3.7.

Parâmetros	Resultados	Limites
pH final	4,230	*****
Massa (g)	80,000	*****
Arsênio (mg/L)	0,007	5,000
Cádmio (mg/L)	0,003	0,500
Chumbo (mg/L)	n.d.	5,000
Cromo total (mg/L)	0,010	5,000
Fluoretos (mg/L)	n.d.	150,000
Mercúrio (mg/L)	0,001	0,1000
Prata (mg/L)	n.d.	5,000
Selênio (mg/L)	n.d.	1,000

n.d. parâmetro não detectados;

***** : parâmetro sem valor limite

No material (extrato) obtido através do ensaio de lixiviação, todos os parâmetros encontram-se dentro dos limites da ABNT [2], sendo classificado como Classe II-não inerte.

Neste ensaio os elementos arsênio, cádmio, cromo e mercúrio foram detectados e são provenientes da massa cerâmica, pois o extrato foi obtido do piso todo, uma vez que, nos ensaios de fluorescência de raios-X da frita e de espectroscopia dispersiva de raios-X do resíduo estes elementos não foram determinados.

Capítulo 5

Conclusão

O resíduo da indústria de folheados contendo metais pesados foi transformado em corante de vidro e aplicado em vidro sobre o suporte das placas cerâmicas, sendo as características físico-químicas determinadas experimentalmente, e as conclusões obtidas estão apresentadas na seqüência.

Os resultados de espectroscopia dispersiva de raios-X e de fluorescência de raios-X demonstraram que o resíduo possuía na sua composição concentrações consideráveis de SiO_2 , CaO , Al_2O_3 e Na_2O além de CuO e NiO , que, somado ao resultado de fluorescência de raios-X da frita mostraram compatibilidade com a composição de um vidro de borossilicato.

Ensaio de difração de raios-X demonstraram que a frita não apresenta cristalinidade, enquanto que a cristalinidade do resíduo calcinado é consideravelmente elevada. Análise dos vidrados com a mesma técnica experimental, após sinterizados entre 1000 e 1100°C durante aproximadamente 20 minutos demonstraram que a sua cristalinidade é maior que a da frita.

Observações efetuadas no microscópio ótico confirmaram a cristalinidade do vidro sendo possível observar cristalitos de quartzo.

A dureza Vickers dos vidrados apresentou valor crescente com o aumento da concentração de resíduo, variando entre 524 a 571 kg/mm^2 . Um item importante para o aumento da dureza é o teor relativamente elevado de SiO_2 , CaO , Al_2O_3 e Na_2O na

composição do resíduo. Estudos comprovam que o aumento do teor destes óxidos na composição do vidro contribuem para o aumento da dureza e da cristalização possibilitando inclusive a melhora da sinterização.

Os ensaios de espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT) são típicos de vidro de silicato. Este é um dado extremamente positivo e um indicativo que o resíduo não provocou alterações estruturais nos vidrados produzidos. Quando comparado o espectro do vidrado com um vidro plano comercial verifica-se que a posição da correspondente a banda para frequências maiores provoca um deslocamento, que pode ser atribuído ao aumento da concentração de SiO_2 e de Al_2O_3 no vidrado em relação ao vidro comercial.

Todos os resultados da caracterização das placas cerâmicas para revestimento indicam a viabilidade comercial do produto desenvolvido, uma vez que não houve gretamento, ataque químico, manchamento. A diminuição verificada do P.E.I. das placas está diretamente relacionada à cor do piso, e não as suas características estruturais, uma vez que, o ensaio de dureza Vickers aumentou.

Os ensaios de lixiviação apresentaram resultados que classificam as placas cerâmicas como pertencentes à Classe II (não inerte), enquanto que o resíduo “in natura” havia sido classificado como sendo de Classe I (perigoso).

Do ponto de vista científico, os resultados são bastante interessantes, demonstrando que o resíduo agregado manteve e até melhorou as qualidades do vidrado. O poder colorífico deste tipo de resíduo também é bastante atrativo.

O processo utilizado é uma solução apropriada do ponto de vista ambiental, pois a toxicidade do resíduo é reduzida a níveis aceitáveis pela legislação vigente.

Do ponto de vista econômico destaca-se que os corantes usados atualmente nas indústrias cerâmicas são à base de Cr (Johnson Matthey Colours & Coatings Division), sendo o cromo altamente tóxico. e o resíduo produz o mesmo resultado com cobre com toxicidade muito menor, além de que, com a aplicação do resíduo evita a exploração dos produtos naturais.

Todos os resultados apresentados demonstraram que os vidrados produzidos têm características semelhantes aos vidrados de placas cerâmicas comerciais análogas. Os resultados positivos apresentados no presente trabalho justificaram o pedido de patente nº PI0106998-5, que está disponível para ser explorada.

Sugestão para Trabalhos Futuros

- 1) Caracterizar o comportamento de outros tipos de lodos residuais provenientes de processos galvânicos de zincagem, niquelação, cromação, anodização, agregado ao vidro.
- 2) Estudar a utilização do resíduo para a produção de pastilhas de vidros.
- 3) Aplicar o corante residual para produzir o efeito metálico.
- 4) Acompanhar a reprodutividade deste lodo.
- 5) Verificar a possibilidade do resíduo de folheados transforma-se em vidro.
- 6) Viabilização de uma técnica de baixo custo, para recuperação dos metais contidos no resíduo de forma isolada.
- 7) Agregar outros tipos de resíduos galvânicos à vidros para estudar a coloração e inertização do resíduo

Capítulo 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Especial Jóias, Jornal de Limeira. Sexta-feira, Brasil, 29 de agosto de 2003.
- [2] Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT; NBR 10004-Resíduos Sólidos, Brasil, 1987.
- [3] COSIN, S., *Introdução de materiais alternativos na produção de fritas especiais de alta resistência em substituição às composições normalmente utilizadas*, Tese (Doutorado em Geologia Regional) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2000.
- [4] HERAS, F. M., A evolução das fábricas de Fritas, Esmaltes e Corantes Cerâmicos e sua contribuição para o setor cerâmico, *Revista Cerâmica Industrial*, Brasil, v. 7, n.4, p.7, 2002.
- [5] PASCHOAL, J.O.A; Editorial ,*Revista Cerâmica e Informação*, Brasil, n. 30, p.9, 2003.
- [6] GOMES, V., HOTZA, D., PICCOLI, R., OLIVEIRA, A. P. N., LABRINCHA, J. A., SEGADAES, A. M., Resíduos de Anodização de alumínio com matérias-primas para indústria cerâmica, *Revista Cerâmica Informação*, Brasil, n. 23, p. 48, 2002.
- [7] ROMERO, M., RAWLINGS, R. D.; RINCÓN, J. M. Crystal Nucleation and Growth in Glasses from Inorganic Wastes from Urban Incineration, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271, (106-118), 2000.

- [8] BOCCACCINI, A. R., SCHAWOHL, J., KERN, H., SCHUMK, B., RINCON, ROMERO, J. M., Sintered Glass Ceramics from Municipal Incinerator Fly ash, *Glass Technology*, v.41 3, p.99-105, 2002.
- [9] BARBIERI, L., CONVADI, A., LANCELLOTTI, I., Bulk and Sintered Glass–Ceramics by Recycling Municipal–Incinerator Botton Ash, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p.1637–1643, 2000.
- [10] AMARANTE, Jr.A., FERNANDES, A.C., *Matérias Primas, Engobe, Vidrados e Compostos*, Apostila-Curso do Centro Cerâmista do Brasil, Brasil, 1996.
- [11] PAUL, A., Chemistry of Glasses, *Chapman and Hall Ltda*, Estados Unidos da América,1976.
- [12] VAN VLACK,L.H., *Princípios de Ciências dos Materiais*,Brasil, Ed. Edgard Blücher, Brasil, 1970.
- [13] SHELBY, J. E., Introduction to Glass Science and Technology, *Ed. The Royal Society of Chemistry, England*, 1997.
- [14] RENAU, R. G., Pastas y Vidriados en la Fabricacion de Pavimentos y Revestimientos Cerâmicos, *Ed. Faenza Editrice Ibérica*, Sl, Espanha, 1994.
- [15] LOPEZ, P. E., CASTELLO, J. B. C., CORDOCILLO, E. C., Esmaltes y Pigmentos Cerâmicos. *Ed. Faenza Editrice*, Itália, 2001.
- [16] STEFANOV, S., BATSCWAROV, S., Smalti Ceramics, *Ed. Faenza Editrice*, Itália, 1991.
- [17] TOZZI, N., *Smalti Ceramic*, *Ed. Faenza Editrice Ibérica*, Itália, 1992
- [18]KINGERY,W.D.; BOWEN,H.K.; UHLMANN,D.R., *Introduction to Ceramics*. United States, John Wiley & Sons, 1975.
- [19] RAWSON, H., *Glasses and Their Applications*,The Institute of Metals, United States, 1991.
- [20] SCHOLZE, H., Glass nature, Structure and Properties, ,*Ed. Springe–Verlag*, United States, 1991.
- [21] DOREMUS, H. R., Glass Science. Second Edition, *Ed. Wiley–Interscience Publication*, New York, 1994.
- [22] AMORÓS, J.L., NEGRE, F., BELDA, A., SÁNCHEZ, E., Acordo Esmalte-Suporte (I): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento, *Cerâmica Industrial*, Brasil, v. 01, p. 04-05, 1996.
- [23] JASTREZEBSKI, Z.D., The Nature and Properties of Enginneering Materials, *Ed. John Wiley S. Sons*, United States, 1976.

- [24] RABIINOVICH, E. M., Review – Preparation of glass by sintering, *Journal of Materials Science*, v. 20, p.4259-4297, 1985.
- [25] PRADO, M. O., ZANOTTO, E. D., MULLER, R., Model for Sintering Polydispersed Glass Particles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 279, p.160-478, 2001.
- [26] KUCZYNSKI, G.C., Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, *Journal of Applied Physics*, n.21, p.632, 1950.
- [27] GOMES, C. B., Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia, Ed. Edgard Blücher, Brasil, 1984.
- [28] SIBILIA, J.P., A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, VCH Publishers Inc. United States, 1988.
- [29] PONTON, C. B., ROWLINGS, R. D., Vickers Indentation Fracture Toughness Test. Part 1, Review of Literature and for Mulation of Standardized Indentation Toughness Equations, *Materials Science Technology*, v.5, p. 865-872, 1989.
- [30] LIANG, K. M., ORANGE, G., FANTOZZI, G., Evaluation by Inidentation of Fracture Toughness of Ceramic Materials, *Journal. Materials Science*, v.25, p.207-241. 1990.
- [31] MORENO, M. M. T., IAMAGRETI, A. P. S., *Identificação dos Minerais Difração de Raios-X*, (Apostila de Pós-Graduação de Geologia Regional) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1999.
- [32] FUXI, G., Optical and Spectroscopic Properties of Glass, Shanghai, *Scientific and Technical Publeshers*, 1992.
- [33] ALMEIDA, R.M., GUITON, T.A., PÂNTANO, C.G., Detection of LO mode em ν -SiO₂ by Infrared Diffuse Reflectance spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.119, p.238-241, 1990.
- [34] INSTRUCTION MANUAL, DRS-8000. Diffuse Reflectance Measuring Instrument for FTIR-8000 Series, *Shimadzu*. 1998.
- [35] CIENFUEGOS, F., VAITSMAN, D., Análise Instrumental, Brasil, Ed. Interciência, 2000.
- [36] MENEGAZZO, A.P.M., SOARES, C. S., VARGAS, D. D. T., *Ensaio para Certificação de placas Cerâmicos conforme normas ABNT 13818/ I 10 545*, Apostila do Centro Cerâmico do Brasil, Brasil, 2001.
- [37] Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT; NBR 10005, “*Lixiviação de Resíduos*”, Brasil, 1987.

- [38] LEE, J. D., Fundamentos da Química Inorgânica, Ed. Edgard Blücher Ltda, Brasil, 1971.
- [39] BAMFORD, C.R., Colour Generation and Control in Glass, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1984
- [40] CONSTANTINESCU, M., JITIANE, G., BRITCHI, M., VUAP, C. S., OLTEANU, M., Influence of Composition on Physicochemical Properties of Some Oxide Glasses that Reproduce Industrial Wastes, Ed. *Glass Technology*, v.40, 1999.
- [41] VARSHREYA, A.K., Fundamentals of Inorganic Glasses, Ed. Academic Press, New York, 1994.
- [42] EL-EGILI, K., Infrared Studies of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ Glasses, *Physica. B*, v. 325, p.340-348, 2003.
- [43] ZANARDO, A., *Comunicação Pessoal*, 2003
- [44] BARBIERI, L., CORRADI, A., LANCELLOTTI, I., MANFREDINI, T., Use of Municipal Incinerator Bottom Ash as Sintering Promoter in Industrial Ceramics, *Waste Management*, v. 22, p.859-863, 2002.
- [45] BOCCACCINI, A. R., KÖPF, M. S., STUMPFE, W., Glass – Ceramics from Filter Dusts from Waste Incinerators, *Ceramics International*, v. 22, p.231-235, 1995.
- [46] LE HOUÉROU, V., SANGLEBOEUF, J.C., DÉRIANO, S., ROUXEL, T., DUISIT, G., Surface Damage of Soda-Lime-Silica Glasses: Indentation Scratch Behavior, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.316, p.54-63, 2003.
- [47] PRISCIELLA, P., CRISUCCI, S., KARAMANOV, A., PELINO, M., Chemical Durability of Glasses Obtained by Vitrification of Industrial Wastes, *Waste Management*. V. 21, p.1-9, 2001.
- [48] DAVANZO, C.V., TRANSFERETTI, B.C., S- and p-Polarized Infrared Specular Reflectance of Vitreous Silica at Oblique Incidences: Detection of LO Modes. *Applied Spectroscopy*, v.54, p.502-507, 2000.
- [49] TOMOZAWA, M., PENG, Y. L., LEE, Y. K., *IR Reflection Spectroscopy of a Soda – Lime Glass Surface During –ex Change*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.222, p.125-130, 1997.
- [50] Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT; NBR10007- Amostragem de resíduos, Brasil, 1987.

Anexo 3.1



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"CAMPUS DE RIO CLARO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Rio Claro, 03 de maio de 2002.

Ilmo.Sr.
ADILSON JOSÉ ROSSINI
DD. Gerente da CETESB – Agência Ambiental de Limeira
Limeira – SP.

Prezado Senhor:

Solicitamos autorização da CETESB para retirar 20 kg de lodo residual do tratamento da água de indústria de galvanostegia (folhação), visando utilizar o mesmo para pesquisa científica junto ao nosso Departamento. Tal pesquisa visa o estudo da viabilidade de imobilizar o resíduo em vidros e vidrados cerâmicos, dentro de trabalho em nível de Mestrado em Física Aplicada dos nossos alunos Gislaíne Aparecida Barana e Sérgio Delbianco Filho.

Desde já agradecemos Vossa valiosa cooperação.

Atenciosamente.

Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath
orientador

