

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE VIDRO EM CERÂMICA VERMELHA

Karine de Oliveira Godinho

Universidade Estadual do Norte Fluminense

Campos dos Goytacazes-RJ

Setembro- 2004

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE VIDRO EM CERÂMICA VERMELHA

KARINE DE OLIVEIRA GODINHO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE COMO PARTE DAS EXIGÊNCIAS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientador: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva

**CAMPOS DOS GOYTACAZES-RJ
SETEMBRO- 2004**

***Aos meus pais e avós (in memoriam) Eucário José Godinho e Angela José
Oliveira Godinho; João Chagas de Oliveira e Maria Ducarmo de Oliveira
Chagas pelo amor incondicional dedicado à mim.***

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador deste trabalho Dr. Angelus Giuseppe Pereira da Silva pela seriedade, paciência, amizade, compreensão, apoio e incentivo durante a realização deste trabalho. Jamais irei esquecer de todos os momentos de aprendizagem e convívio.

Ao Professor José Nilson França de Holanda pelo apoio nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e incentivo.

Ao Técnico metalográfico Ronaldo Quintanilha, pela ajuda no preparo das amostras para MEV.

Ao Técnico Milton Pereira Soares Júnior LECIV-UENF pela realização dos ensaios de granulometria e plasticidade.

À Doutora Rosane Manhães pelo apoio nos ensaios de difração de raios-X.

Aos demais professores do LAMAV pela grande contribuição em minha formação.

Ao Professor Romeu Abraão FAFISM pela força, incentivo e amizade de anos.

À FAPERJ pelo apoio financeiro.

Às amigas Amanda Camerini, Selma Venâncio e Sarah Rabelo pela amizade de tantos anos e palavras de incentivo nas horas difíceis.

Aos amigos Sidnei Souza, pelas dicas de informática, Luciano e Josemar pelo apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao Bruno Carlos Alves Pinheiro, pela confiança, auto-estima, incentivo, enfim, sem seu apoio no dia-a-dia, seria quase impossível a realização deste trabalho.

Aos demais colegas de Pós-Graduação da UENF pela amizade.

Aos irmãos Eucário (Juninho), Paula Godinho e Thaís Godinho pelo carinho a mim dedicado e incentivos constantes.

À todos familiares.

À todos aqueles que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

À Deus, pela fé e força maior.

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais.

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE VIDRO EM CERÂMICA VERMELHA.

Karine de Oliveira Godinho

02 de setembro de 2004

Orientador: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva.

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sistemático sobre a incorporação de diferentes teores de resíduos de vidros (6%, 13% e 20% em peso), sendo estes de diferentes composições (vidro de vasilhame, vidro plano e vidro de tubo de imagem de TV a cores) em massas argilosas de formulação industrial para a fabricação de telhas.

Vários experimentos foram feitos e investigados, por uma série de ensaios de caracterização, tais como: análise química, difração de raios-X, análise microestrutural (MEV), granulometria (peneiramento/sedimentação) e propriedades plásticas.

Os resultados então obtidos ditam que a incorporação de tais resíduos no campo da cerâmica vermelha possui resultados promissores, tendo as propriedades dos corpos após queima, ex: absorção de água atingindo as especificações então exigidas, retração linear de queima e tensão de ruptura, com valores satisfatórios. Os diferentes vidros contribuíram para a densificação da estrutura da massa argilosa, sendo que o vidro de vasilhame e de tubo de Tv, foram o que mais se destacaram.

Thesis abstract presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Master degree in Materials Science and Engineering.

ADDITION OF GLASS POWDER WASTE TO RED CLAY FIRED BODIES

Karine de Oliveira Godinho

September 2, 2004.

Advisor: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva

This work shows the results of an investigation on the addition of different amounts (6%, 13%, and 20% weight %) of glass powder waste of different compositions (container glass, flat glass and glass of the cathodic tube of tv set) to a clay formulation used to the production of roof tiles.

Different techniques (atomic absorption, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, sedimentation, water absorption, bend strength) were utilized to characterize both raw-materials and fired bodies.

The results show that the addition of glass powder improves the quality of fired samples, so that the specifications of roof tiles are attained at a temperature below that one used in glass-free clay products of similar properties.

The use of glass as additive in this clay product, in particular, was positive under the view point of technical properties and the results can be extrapolated to other clay formulations.

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE VIDRO EM CERÂMICA VERMELHA

Karine de Oliveira Godinho

"Tese apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências necessárias para a obtenção do título de Mestre (MSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovada em 02 de setembro de 2004

Comissão Examinadora:

Prof. Ângelus Giuseppe Pereira da Silva (Ph.D, Ciências Técnicas)
Orientador-UENF/LAMAV

Prof. José Nilson F. de Holanda (D.Sc, Engenharia de Materiais)
LAMAV/ UENF

Prof. Marcelo Silva Sthel (D.Sc,Física)
LCFIS/UENF

Prof. Sebastião Ribeiro (D.Sc, Engenharia de Materiais)
FAENQUIL/DEMAE

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

18/2004

Godinho, Karine de Oliveira

Incorporação de resíduos de vidro em cerâmica vermelha / Karine de Oliveira Godinho. – Campos dos Goytacazes, 2004.

107 f. : il.

Orientador: Ângelus Giuseppe Pereira da Silva

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2004.

Área de concentração: Materiais e Meio Ambiente

Bibliografia: f. 103-107

1. Resíduo 2. Cerâmica Vermelha 3. Incorporação 4. Reciclagem I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 620.142

ÍNDICE GERAL

Índice de Tabelas	III
Índice de Figuras	IV
CAPÍTULO 1- Introdução	1
CAPÍTULO 2- Fundamentação Teórica	2
2.1- Cerâmica Vermelha	3
2.2- Matérias-Primas de Produto de Cerâmica Vermelha	3
2.2.1- Argila	3
2.2.2- Propriedades das Argilas	7
2.2.3- Argilas para a Fabricação de Telhas	9
2.3- Processo de Fabricação de Telhas	11
2.4- Formulação de Massa para Cerâmica Vermelha	14
2.5- Vidro	16
2.5.1- Tipos de Vidros	18
2.5.1.1- Sílica Vítreo	18
2.5.1.2- Silicatos Alcalinos	19
2.5.1.3- Vidros Sodo-Cálcicos	19
2.5.1.4- Vidros ao Chumbo	20
2.5.1.5- Vidros Borossilicatos	20
2.5.1.6- Vidros Alumina- Borossilicato	21
2.6- Resíduos Industriais	21
2.7- Reaproveitamento de Resíduos Industriais no Campo da Cerâmica Vermelha	25
2.8- Incorporação de Resíduo de Vidro em Cerâmica	28
2.9- Considerações Ambientais, Sociais e Econômicas	31
2.10- Sinterização	34
CAPÍTULO 3- Materiais e Métodos	38
3.1- Matérias-primas	39
3.1.1- Argila	39
3.1.2- Resíduos de vidros	39
3.2- Caracterização das Matérias-primas	39
3.2.1- Caracterização mineralógica	39
3.2.2- Caracterização química	40

3.2.3- Caracterização física	40
3.3- Preparação das massas Cerâmicas	40
3.3.1- Formulação das massas cerâmicas	41
3.3.2- Caracterização das massas cerâmicas	41
3.4- Conformação dos Corpos Cerâmicos	42
3.5- Queima dos Corpos Cerâmicos	42
3.6- Caracterização dos Corpos Queimados	43
3.6.1- Absorção de água	43
3.6.2- Tensão de ruptura à flexão	44
3.6.3- Retração linear de queima	44
3.7- Análise por Difração de raios-X	44
3.8- Análise Microestrutural	45
CAPÍTULO 4- Resultados e Discussão	47
4.1- Caracterização das matérias-primas	47
4.1.1- Caracterização química	47
4.1.2- Caracterização mineralógica	48
4.1.3- Caracterização física	49
4.2- Formulação das Massas Cerâmicas	55
4.3- Mudanças de Fase após queima	58
4.4- Propriedades Cerâmicas após Queima	61
4.5- Comportamento de Amolecimento dos Vidros	76
4.6- O Papel do Vidro na Sinterização	81
4.7- Revestimento de Peças Queimadas com Vidro	98
CAPÍTULO 5- Conclusões	101
Referências Bibliográficas	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Propriedades cerâmicas de alguns argilominerais	05
Tabela 2.2- Desempenho global do setor de vidros em 2002	16
Tabela 2.3 - Estimativa de decomposição dos materiais	23
Tabela 2.4 - Dados sobre disponibilidade, formas e percentuais de materiais recicláveis	23
Tabela 2.5 – Algumas reações comuns em materiais cerâmicos	37
Tabela 3.1 - Composição das massas cerâmicas utilizadas	41
Tabela 3.2 - Amostras analisadas por difração de raios-X	45
Tabela 3.3 – Amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura	46
Tabela 4.1- Composição química das matérias-primas utilizadas (% em peso)	47
Tabela 4.2- Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas	50
Tabela 4.3- Limites de consistência de Atterberg das massas cerâmicas	55
Tabela 4.4- % em peso e % em volume das massas formuladas	56
Tabela 4.5- Composição química das massas formuladas	57
Tabela 4.6- Propriedades cerâmicas dos corpos de prova após queima	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Estrutura da Caulinita	6
Figura 2.2- Limite de Plasticidade segundo Atterberg	8
Figura 3.3- Fluxograma do processo produtivo da indústria cerâmica vermelha	11
Figura 2.4- Diagrama de Winkler	15
Figura 2.5- Propriedades do vidro em relação aos seus óxidos constituintes	18
Figura 2.6- Forma esquemática para tratamento dos resíduos	24
Figura 2.7- Representação esquemática do ciclo total de materiais	34
Figura 3.1- Fluxograma da metodologia empregada	38
Figura 3.2- Esquema do ciclo de queima lento empregado	43
Figura 4.1- Difratoograma de raios-X da argila utilizada	49
Figura 4.2- Morfologia do pó de argila pura (2000x)	50
Figura 4.3- Morfologia do pó de vidro plano (2000x)	50
Figura 4.4- Morfologia do pó de vidro tubo de TV (2000x)	51
Figura 4.5- Morfologia do pó de vidro de vasilhame (1000x)	51
Figura 4.6- Distribuição de tamanho de partículas da argila pura	53
Figura 4.7- Distribuição de tamanho de partículas do vidro de vasilhame	53
Figura 4.8- Distribuição de tamanho de partículas do vidro plano	54
Figura 4.9- Distribuição de tamanho de partículas do vidro de tubo de TV	54
Figura 4.10- Difratoogramas de raios-X da argila pura utilizada, queimada nas três temperaturas de queima	59
Figura 4.11- Difratoogramas de raios-X das massas cerâmicas com 20% de vidro de vasilhame	60
Figura 4.12- Difratoogramas de raios-X das massas cerâmicas com 20% de vidro plano	60
Figura 4.13- Difratoogramas de raios-X das massas cerâmicas com 20% de vidro plano	61
Figura 4.14- Absorção de água das massas com 6% de resíduo	64
Figura 4.15- Absorção de água das massas com 13% de resíduo	64
Figura 4.16- Absorção de água das massas com 20% de resíduo	65
Figura 4.17- Retração linear das massas com 6% de resíduo	65

Figura 4.18- Retração linear das massas com 13% de resíduo	66
Figura 4.19- Retração linear das massas com 20% de resíduo	66
Figura 4.20-Tensão de ruptura das massas com 6% de resíduo	68
Figura 4.21-Tensão de ruptura das massas com 13% de resíduo	69
Figura 4.22-Tensão de ruptura das massas com 20% de resíduo	69
Figura 4.23- Absorção de água das massas com 13% de resíduo (efeito da granulometria)	72
Figura 4.24- Retração linear de queima das massas com 13% de resíduo (efeito da granulometria)	73
Figura 4.25- Tensão de ruptura das massas com 13% de resíduo (efeito da granulometria)	73
Figura 4.26- Absorção de água das massas com 20% de resíduo (influência da dispersão)	74
Figura 4.27- Retração linear das massas com 20% de resíduo (influência da dispersão)	75
Figura 4.28- Tensão de ruptura das massas com 20% de resíduo (influência da dispersão)	75
Figura 4.29- Vidro de vasilhame e plano sinterizados a 900° C	78
Figura 4.30- Vidro de tubo de TV sinterizados a 900°C	78
Figura 4.31- Vidro de tubo de TV sinterizados a 700°C	79
Figura 4.32- Vidro de tubo de TV sinterizados a 800°C	79
Figura 4.33- Vidro de vasilhame e plano sinterizados a 975°C	80
Figura 4.34- Vidro de vasilhame e plano sinterizados a 1050°C	80
Figura 4.35- Microestrutura da argila pura sinterizada a 900°C (200x)	81
Figura 4.36- Microestrutura da argila pura sinterizada a 900°C (500x e 1000x)	82
Figura 4.37- Microestrutura da argila pura sinterizada a 975°C (200x e 500x)	82
Figura 4.38- Microestrutura da argila pura sinterizada a 975°C (1000x)	83
Figura 4.39- Microestrutura da argila pura sinterizada a 1050°C (200x e 500x)	83
	84
Figura 4.40- Microestrutura da argila pura sinterizada a 1050°C (1000x)	
Figura 4.41- Microestrutura da argila com 6% de resíduo de vasilhame, sinterizada a 900°C (200x e 500x)	86

Figura 4.42- Microestrutura da argila com 6% de resíduo de vasilhame, sinterizada a 900°C (1000x) e a 1050°C (200x)	86
Figura 4.43- Microestrutura da argila com 6% de resíduo de vasilhame, sinterizada a 1050°C (500x e 1000x)	87
Figura 4.44- Microestrutura da argila com 6% de resíduo de vidro de tubo de TV, sinterizada a 900°C (200x e 500x)	87
Figura 4.45- Microestrutura da argila com 6% de resíduo de vidro de tubo de TV, sinterizada a 900°C (1000x)	88
Figura 4.46- Microestrutura da argila com 6% de resíduo de vidro de tubo de TV, sinterizada a 1050°C (500x e 200x)	88
Figura 4.47- Microestrutura da argila com 6% de resíduo de vidro de tubo de TV, sinterizada a 1050°C (1000x)	89
Figura 4.48- Microestrutura da argila com 20% de resíduo de vidro de vasilhame, sinterizada a 900°C (200x e 500x)	91
Figura 4.49- Microestrutura da argila com 20% de resíduo de vidro de vasilhame e plano, sinterizada a 900°C (1000x e 200x)	91
Figura 4.50- Microestrutura da argila com 20% de resíduo de vidro de plano, sinterizada a 900°C (500x e 1000x)	92
Figura 4.51- Microestrutura da argila com 20% de resíduo de vidro de tubo de TV, sinterizada a 900°C (200x e 500x)	92
Figura 4.52- Microestrutura da argila com 20% de resíduo de vidro de tubo de TV, sinterizada a 900°C (1000x) e com 20% vasilhame a 1050°C (200x)	93
Figura 4.53- Microestrutura da argila com 20% de resíduo de vidro vasilhame, sinterizada a 1050°C (500x e 1000x)	93
Figura 4.54- Microestrutura da argila com 20% de resíduo de vidro de tubo TV, sinterizada a 1050°C (200x e 500x)	94
Figura 4.55- Microestrutura da argila com vidro de tubo de TV salpicado a 900°C (1000x)	95
Figura 4.56- Microestrutura da argila com vidro de tubo de TV salpicado a 975°C (20x e 1000x)	96

Figura 4.57- Microestrutura da argila com vidro de tubo de TV salpicado a 1050°C (20x e 200x)	97
Figura 4.58- Microestrutura do vidro de tubo TV, sinterizado a 900°C (50x)	98
Figura 4.59- Microestrutura da argila esmaltada com vidro tubo de TV, sinterizada a 900°C, vista de cima (3000x e 500x)	99
Figura 4.60- Microestrutura da argila esmaltada com vidro tubo de TV, sinterizada a 900°C, vista de perfil (200x)	99
Figura 4.61- Microestrutura da argila esmaltada com vidro tubo de TV, sinterizada a 900°C, vista de perfil (500x e 1000x)	100

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

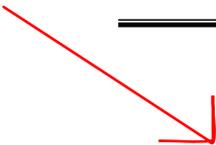
O acúmulo de resíduos industriais é uma das maiores preocupações da sociedade moderna, tendo em vista o enorme volume de resíduos atualmente produzido. Uma das estratégias para o enfrentamento deste problema é a incorporação dos resíduos em massas cerâmicas para a fabricação de certos produtos para a construção civil.

Do ponto de vista do papel que o resíduo incorporado desempenha no processamento do produto e da influência em suas propriedades, pode-se classificar os resíduos como inertes ou ativos. Os resíduos inertes não desempenham papel relevante no processamento nem influenciam significativamente as características finais do produto. Podem ser considerados enchimento ou carga, atuando na substituição de matérias-primas. Os resíduos ativos influenciam significativamente tanto o processamento quanto as características.

Este trabalho insere-se na linha da incorporação de resíduos industriais em massa cerâmica para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Especificamente, este trabalho investiga a incorporação de resíduo de vidro em uma massa cerâmica industrial utilizada para a fabricação de telhas.

Há diversas componentes envolvidas na incorporação: a componente ambiental, pois trata-se de inserir em produtos materiais que seria descartado em aterros, e a componente acadêmica, pois conhecer a interação entre a massa cerâmica e o resíduo de vidro durante a queima é importante para entender os processos envolvidos na evolução da estrutura que incorpora o resíduo.

Este trabalho optou por explorar principalmente a componente acadêmica da incorporação do vidro, embora investigue diversos aspectos de interesse claramente tecnológico. Os principais objetivos deste trabalho foram: investigar o efeito da adição de vidros de diversas composições sobre a sinterização da massa cerâmica; investigar o efeito da adição destes vidros sobre as propriedades dos produtos queimados, e entender como ocorreu a interação entre o vidro e a massa cerâmica e como ele contribuiu para a densificação da estrutura.



CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1- Cerâmica Vermelha

De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica- ABC (Zanotto e Pandolfelli, 1988) materiais cerâmicos, ou simplesmente cerâmica, compreendem todos os materiais de emprego em engenharia ou produtos químicos inorgânicos, excetuados os metais e suas ligas, que tornam-se utilizáveis geralmente pelo tratamento em temperaturas elevadas. As cerâmicas são normalmente classificadas em dois grupos principais, tanto pela área acadêmica quanto pela indústria, como: cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. As cerâmicas tradicionais geralmente são fabricadas a partir de matérias-primas naturais e processadas por métodos convencionais. Já as cerâmicas avançadas são fabricadas a partir de matérias-primas puras, normalmente sintéticas, conformadas, sinterizadas e tratadas em condições rigidamente controladas a fim de fornecer propriedades superiores necessárias a sua aplicação.

No presente trabalho, estamos interessados nas cerâmicas tradicionais, nas quais estão incluídos os produtos de Cerâmica Vermelha (tijolos, telhas, lajotas, etc.). Na seqüência serão apresentadas as matérias-primas utilizadas na confecção de produtos de cerâmica vermelha. Em seguida, o reaproveitamento de resíduos industriais no campo da cerâmica é apresentado.

Segundo estudos do SENAI (1997), na região Sudeste do Brasil, localizam-se cerca de 3600 empresas- 1600 cerâmicas e 2000 olarias, sendo que as cerâmicas produzem uma média de 500000 peças por mês, com 40 funcionários cada, e as unidades oleiras 75000 peças por mês, com 8 funcionários cada. Ao todo, são estimadas cerca de 11000 empresas no Brasil, com faturamento da ordem de R\$ 2,8 bilhões. Apesar da expressiva produção apontada, a tecnologia das cerâmicas ainda é antiga, desenvolvida há mais de 50 anos, conforme referido por Zandonadi (1996).

A necessidade de investimento na melhoria de qualidade e produtividade é uma preocupação crescente do setor. A materialização desta tendência vem sendo realizada ainda lentamente, através de novas técnicas de gestão e, principalmente, pela introdução de plantas mais atualizadas e eficientes, observadas em algumas fábricas de blocos cerâmicos estruturais e de telhas. Esses e outros produtos da

cerâmica vermelha apresentam demanda reprimida no Brasil, devido ao *déficit* habitacional, e está sempre prestes a um crescimento significativo.

Do ponto de vista da matéria-prima, o setor de cerâmica vermelha utiliza basicamente a argila comum, em que a massa é do tipo monocomponente- só argila, e pode ser denominada de simples ou natural.

No município de Campos dos Goytacazes, localizado na região norte do Estado do Rio de Janeiro há uma grande produção de cerâmica vermelha estimada em 135 milhões peças/mês (Soares, 2003). No caso das telhas, cerca de 5 cerâmicas produzem as do tipo romana e portuguesa com cor de queima avermelhada. Estas telhas são obtidas através de processamento tradicional que consiste em destorroamento, mistura, laminação, conformação por extrusão e prensagem, secagem e queima. Esta última etapa, primordial para consolidação do produto, é realizada em fornos Hoffmann e paulistinha utilizando-se como combustíveis a lenha e/ou gás natural e temperaturas variando de 800° a 980°C. Há ainda olarias rudimentares, algumas sem energia elétrica e com preparação da massa movida a animal, produzindo telhas francesas em fornos do tipo caieira. Entretanto, tanto as telhas francesas produzidas pelas olarias quanto as telhas romanas e portuguesas, produzidas por cerâmicas de maior porte, apresentam valores de absorção de água que não atendem as especificações técnicas exigidas. De acordo com a norma técnica NBR 8947 (1985) em vigor, as telhas cerâmicas do tipo romana devem apresentar absorção de água menor que 18%.

2.2- Matérias-Primas de Produto de Cerâmica Vermelha

A matéria-prima principal utilizada pela indústria cerâmica para fabricação de produtos de cerâmica vermelha é a argila (Santos, 1989). Argilas são usadas na fabricação de materiais de construção de engenharia civil, tais como tijolos de alvenaria e furados, telhas, ladrilhos de pisos, e outros.

2.2.1- Argila

As argilas são provenientes de decomposição de rochas ígneas primárias, tais como granito, feldspatos e pegmatitos. Esta decomposição se dá pela ação química da água, dióxido de carbono, ácidos húmicos e algumas vezes por gases de enxofre e flúor, auxiliando por elevadas temperaturas (Pracidelli, 1988).

Dependendo da forma de deposição, as argilas são consideradas como sendo residuais ou transportadas.

Argilas residuais ou primárias são aquelas que permanecem no local em que se formaram devido às condições adequadas de intemperismo, topografia e natureza da rocha matriz. Estas argilas são resultado da ação do intemperismo normal em que tomam parte a água, oxigênio, anidrido carbônico e ácidos orgânicos. As jazidas de argilas residuais têm sua forma parecida com a da rocha matriz.

Argilas transportadas, secundárias ou sedimentares são aquelas que foram removidas do local original de formação. O transporte pode ser feito por águas, geleiras ou pelo ar. A deposição final pode ser em rios de baixa velocidade de correnteza, lagos, pântanos, mares. A granulometria naturalmente fina dos argilominerais permite que permaneçam um longo tempo em suspensão e ao se depositarem dão origem a extensos depósitos de argila de valor industrial. Este tipo de argila pode ser dividido em argilas marinhas, de estuário, lacustre, de pântanos e fluviais.

Descobertas arqueológicas mostram que a utilização de argilas para obtenção de artefatos (utensílios domésticos) data de antes do século 10 a.C. (Santos, 1989). Desta época até os dias atuais, tem sido marcante a participação das argilas como matérias-primas para confecção de diversos artefatos úteis à sociedade. Estudos mais aprofundados para maior conhecimento deste material foram feitos basicamente neste século, devido principalmente a novas técnicas de análises como a difração de raios-X, microscopia eletrônica, análises térmicas, etc.

As principais razões para o emprego de argilas em cerâmica vermelha estrutural são: a) disponibilidade deste material em grandes quantidades; b) permite a aplicação de técnicas de processamento relativamente simples; c) apresenta resistência mecânica após queima adequada a este tipo de aplicação; e d) baixo custo.

As argilas, por serem materiais muito complexos, não encontram para si definições simples e nem únicas. As diversas definições encontradas para designar o termo argila normalmente derivam do ponto de vista de quem as utiliza. Para o presente trabalho a definição mais adequada é a do ponto de vista da tecnologia cerâmica (Verduch, 1995). A argila é definida como uma rocha finamente dividida, com alto teor de partícula com diâmetro equivalente inferior a $2\mu\text{m}$ constituída em

grande parte por argilominerais, podendo conter impurezas não consideradas argilominerais. Além do mais, quando umedecida torna-se plástica, após secagem perde plasticidade e após queima à temperatura superior a 1000°C adquire alta resistência mecânica (resistência à compressão e resistência à flexão.)

Os argilominerais são os minerais constituintes das argilas e geralmente são cristalinos. Do ponto de vista químico, são silicatos hidratados de alumínio, sendo que em alguns casos contêm outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio, etc. Dentre os argilominerais mais representativos das argilas destacam-se os do grupo da caulinita (caulinita e haloisita), grupo da illita (illita), grupos das esmectitas (montmorilonita e saponita), grupo da clorita, grupo da vermiculita e o grupo dos interstratificados, que compreendem modelos estruturais variados os quais são intermediários ou mistos dos grupos citados anteriormente (Holanda e Souza, 1999).

Os argilominerais formam um reticulado ou rede cristalina em camadas (lamelar) ou de estrutura fibrosa, constituído por folhas, planos ou camadas contínuas de tetraedros de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal com folhas ou camadas octaédricas. A Tabela 2.1, mostra algumas propriedades cerâmicas de alguns argilominerais.

Tabela 2.1 - Propriedades cerâmicas de alguns argilominerais (Santos 1989).

Argilomineral	Água de Plasticidade (%)	Retração Linear de Secagem (%)	Tensão de Rup. À Flexão (Kgf/cm²) após Secagem a 110°C	Retração Linear após Queima (%)
Caulinita	9-56	3-10	0,7-50	2-17
Haloisita	33-50	7-15	20	11
Montmorilonita	83-250	12-23	18-58	20
Illita	17-39	4-11	15-76	9-15
Paligorsquita	93	15	45	23

A composição química é geralmente determinada por análise química, método muito usado industrial e cientificamente porque fornece dados úteis. Porém, não permite uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades tecnológicas e físico-químicas, por exemplo, para uma argila.

A composição química de uma argila é dada pelos percentuais em massa de seus óxidos constituintes (SiO_2 , K_2O , CaO , Al_2O_3 , etc). Através de análise química são determinados também a umidade, perda ao fogo, teor de material orgânico e capacidade de troca de cátions.

As estruturas cristalinas para os minerais à base de argila são relativamente complexas; entretanto, uma característica que prevalece é uma estrutura em camadas. O argilomineral caulinita $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ possui a estrutura mostrada na Figura 2.1. Quando água é adicionada, as moléculas de água se posicionam entre essas lâminas em camadas e formam uma película fina ao redor das partículas de argila, sendo assim, a água entra entre os cristais. As partículas ficam, dessa forma, livres para se moverem umas sobre as outras, o que é responsável pela plasticidade resultante da mistura água-argila.

Quando água é adicionada, à argila, esta se torna plástica, uma condição conhecida por hidroplasticidade. A consistência (razão água-argila) da massa hidroplástica deve dar um limite de escoamento suficiente para permitir que uma peça conformada mantenha a sua forma durante o manuseio e a secagem.

A técnica de conformação hidroplástica mais comum é a extrusão, onde uma massa cerâmica plástica rígida é forçada através de um orifício de uma matriz que possui a geometria de seção reta desejada. Tijolos, tubos, blocos cerâmicos e revestimento poroso são todos geralmente fabricados utilizando uma técnica de conformação hidroplástica.

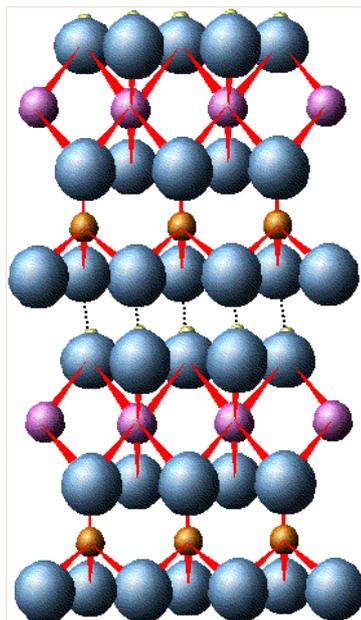


Figura 2.1- Estrutura da Caulinita.

2.2.2 - Propriedades das argilas

As argilas são matérias-primas essenciais para a indústria de cerâmica vermelha. São também matérias-primas específicas, acessório e alternativas para as indústrias químicas de processo. Estas aplicações tão importantes e ao mesmo tempo tão variadas das argilas são justificadas por suas propriedades únicas e peculiares que nenhum outro material natural (mineral ou rocha) possui simultaneamente. Algumas características típicas das argilas são citadas a seguir (Santos, 1989):

- São constituídas por argilominerais, os quais apresentam composições químicas e estruturas cristalinas bastante características;
- Suas espécies mineralógicas possuem baixa granulometria (passam totalmente em peneiras ASTM nº 325 de $44\mu\text{m}$).
- São constituídas de partículas com forma anisométrica (lamelar ou tubular-fibrilar);
- São rochas naturalmente subdivididas ($< 44\mu\text{m}$) e não precisam ser moídas para individualização das partículas;
- Suas partículas têm alta área superficial, o que resulta em uma alta atividade superficial; e
- Geralmente possuem plasticidade quando úmidas e podem ser facilmente dispersáveis em água, formando suspensões com variadas propriedades reológicas.

A determinação das características e propriedades tecnológicas das argilas normalmente se baseia em um conjunto de ensaios (Gomes, 1986; Souza, 1989), os quais são:

- a) caracterização mineralógica (difração de raios-X, microscopia eletrônica e análises térmicas: diferencial, gravimétrica e dilatométrica);
- b) caracterização química (composição química, capacidade de troca de cátions, teor de matéria orgânica, etc.);
- c) caracterização física (distribuição de tamanho de partículas, massa específica, morfologia, etc.);
- d) características do sistema argila-água (propriedades coloidais e reológicas);
- e) propriedades do corpo cerâmico verde (retração linear e módulo de ruptura à flexão); e

- f) propriedades físico-mecânicas em função da temperatura de queima (retração linear, resistência à compressão, tensão de ruptura à flexão, massa específica aparente, absorção de água e porosidade aparente).

A plasticidade pode ser definida como sendo uma propriedade do material, que o torna capaz de deformar-se por ação de uma força, e manter essa deformação quando a aplicação dessa força é interrompida.

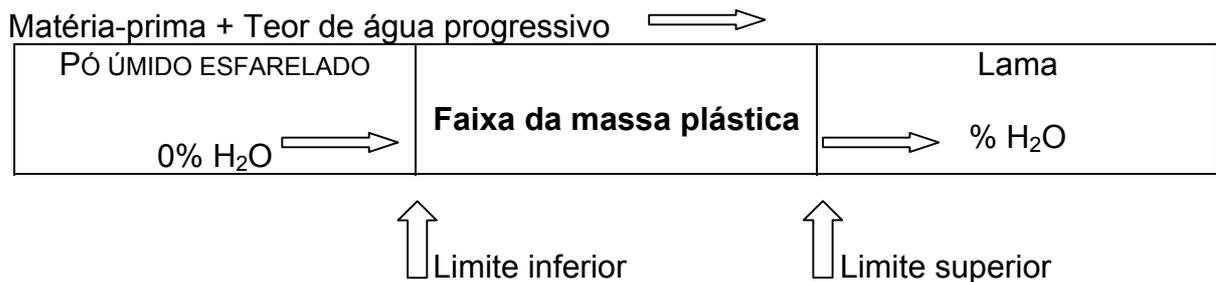


Figura 2.2 - Limite de Plasticidade segundo Atterberg (Más, 2002)

Um dos métodos mais usados na determinação da plasticidade é através dos Limites de Liquidez (LL) e Limites de Plasticidade (LP). Estes valores são convertidos no Índice de Plasticidade (IP), que revela a faixa de teor de umidade em percentual, na qual a massa apresenta-se plástica. Os limites de liquidez e o limite de plasticidade e o índice de plasticidade são conhecidos como limites de Atterberg (ABNT, 1945), sendo o limite de liquidez chamado de limite de plasticidade superior, e o limite de plasticidade chamado de limite de plasticidade inferior, Figura 2.2

O limite de plasticidade é o teor de água, expresso em porcentagem da argila seca a 110°C, de uma massa plástica de argila acima da qual a massa pode ser enrolada em cilindros de cerca de 3 mm a 4 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento; as argilas que não podem formar esses cilindros com nenhum teor de água são consideradas não-plásticas. O limite de liquidez é o teor de água, expresso em porcentagem de argila seca a 110°C, acima do qual a massa flui como um líquido, quando agitada ligeiramente. O índice de plasticidade é a diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade.

A água de plasticidade é a quantidade de água necessária para tornar uma argila suficientemente plástica para ser moldada por um determinado método,

geralmente por extrusão (neste caso é também chamada de água de extrusão). A água de plasticidade para moldagem por extrusão é igual ou superior ao limite de plasticidade da mesma argila, porém é inferior ao limite de liquidez.

A plasticidade é uma propriedade característica das argilas. Através do índice de plasticidade, as argilas podem ser enquadradas como sendo de plasticidade elevada (IP >15%), média (IP entre 7 e 15%) e baixa (IP <7%) (Santos, 1989).

A plasticidade torna possível a moldagem por extrusão, mas também é responsável pelas trincas de secagem. Justifica-se então, a necessidade de utilizar matérias-primas não plásticas na preparação de massas cerâmicas. Esses materiais atuam na redução da plasticidade das argilas, o que resulta na redução das retrações de secagem e queima. No entanto, existem alguns inconvenientes em relação à presença de não-plásticos na massa cerâmica, tais como, a redução da resistência mecânica a seco e após queima, maior desgaste por abrasão dos equipamentos, maior custo adicional na etapa de mistura e homogeneização, etc. As matérias-primas não plásticas mais utilizadas em cerâmica vermelha são: areia (entre 50 e 500 μ m) e chamote (entre 80 e 800 μ m).

O Brasil dispõe de extensas reservas de argilas, bem como de um amplo parque industrial para produção de produtos de cerâmica vermelha, distribuído pelas diversas regiões do país. As características e propriedades das argilas brasileiras já vêm sendo estudadas há várias décadas.

2.2.3 - Argilas para a fabricação de telhas

As argilas, para serem usadas na fabricação de telhas, devem possuir plasticidade adequada para a moldagem, tensão de ruptura à flexão elevado quando secas, para permitir o manuseio durante a fabricação e após a secagem, porosidade aparente e absorção de água baixas para não permitir a permeação de água e não devem apresentar trincas e empenamentos após secagem e queima. Costumam apresentar cor vermelha após queima a cerca de 950°C, uma tensão de ruptura elevada e uma larga faixa de vitrificação, e retração uniforme para proporcionar um bom controle das dimensões finais do produto acabado.

Cerca de cinco cerâmicas da região de Campos dos Goytacazes, produzem por mês aproximadamente 1,0 a 1,5x10⁶ telhas avermelhadas prensadas dos tipos romana e portuguesa.

O uso de telhas cerâmicas no país ocorre desde o descobrimento do Brasil e o componente cerâmico que deu origem aos demais tipos de peças tem sua forma semelhante ao canal pelo qual escoam a água. As telhas são constituídas por argilas, geralmente com matéria-prima melhor selecionada e preparada, face às características que deverão ser compatíveis com a geometria e utilização do produto. A massa argilosa conformada por extrusão apresenta umidade em torno de 20% e 25% aproximadamente, na forma de um bastão com seção quadrada ou cilíndrica e cortadas em segmentos compatíveis com o volume da telha.

Atualmente há uma grande tendência do uso de telhas esmaltadas que se adaptam ao estilo e se harmonizam com os aspectos externos da obra, em cores variadas. Estas telhas podem ser obtidas pelos processos de biqueima (processo utilizado nos azulejos e louças sanitárias) e monoqueima. As telhas além de serem esmaltadas externamente, podem também apresentar esmaltação interna. As peças esmaltadas não têm utilização em habitações de interesse social, devido ao custo elevado e as exigências com relação a sua fixação individual sobre a estrutura do telhado.

Verificamos no país uma grande diversificação de telhas que variam de região para região, causando uma desordenação no mercado, pois existem telhas de mesma forma mas com dimensões bastante diferenciadas. Desta forma, a ABNT e o Inmetro, visando disciplinar o mercado, decidiram normalizar apenas os seguintes tipos de telhas: capa e canal (colonial, paulista e plan), francesa ou marsehesa e romana.

Existem algumas vantagens no uso de telhas cerâmicas: são pouco submetidas às variações dimensionais provenientes das ações térmicas, devido à radiação solar e a absorção de umidade; dispensam elementos adicionais ou acessórios específicos para obtenção da impermeabilidade da cobertura, através do perfeito posicionamento e encaixe dos componentes; apresentam satisfatório desempenho térmico por terem juntas não estanques que possibilitam uma certa ventilação do ático, atenuando sensivelmente o aquecimento dos tetos, sobretudo nas regiões mais quentes.

As telhas cerâmicas devem apresentar os seguintes índices de qualidade: cozimento uniforme, indicado pelo som metálico, quando suspensas pela extremidade e percutidas; superfícies lisas, para facilitar o escoamento das águas; inexistência de fissuras, microfissuras (também indicado pelo som metálico),

esfoliações, quebras, rebarbas ou deformações que prejudiquem o perfeito encaixe entre os componentes.

Além das características citadas acima, as telhas devem estar em conformidade com as normas vigentes no que diz respeito a massa máxima (peso), caracterização geométrica (forma e dimensão), impermeabilidade, absorção de água e carga de ruptura à flexão mínima.

2.3 - Processo de Fabricação de Telhas

O processo produtivo mais comumente empregado pela indústria de cerâmica vermelha pode ser representado de forma simplificada, pelo seguinte fluxograma da Figura 2.3.

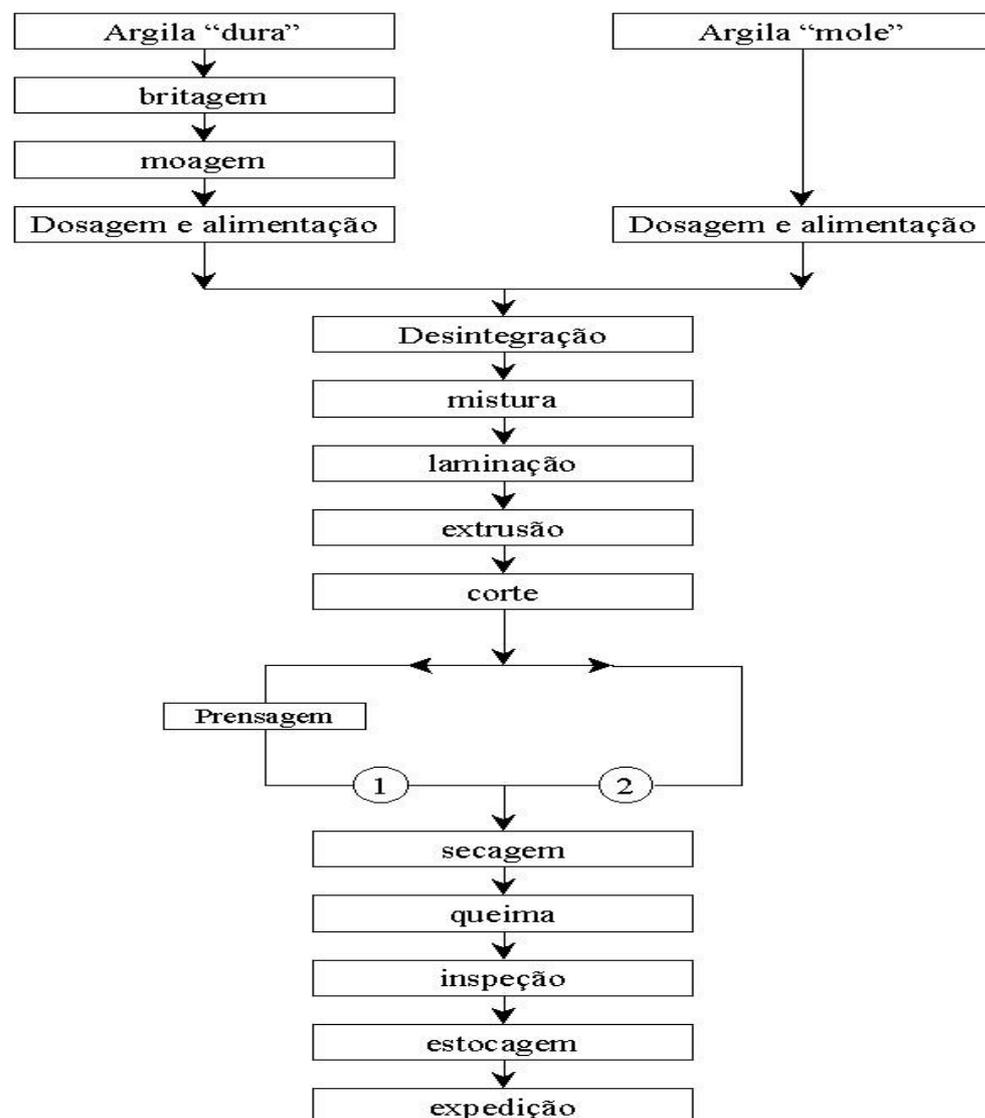


Figura 2.3 – Fluxograma do processo produtivo da indústria cerâmica vermelha para fabricação de telhas (Anuário Brasileiro de Cerâmica 2003).

As matérias-primas são levadas à etapa de dosagem e alimentação, na qual é preparada a massa cerâmica nas proporções desejadas, dependendo das características cerâmicas individuais das argilas, sendo denominada de argila “dura”, uma argila de baixa plasticidade e argila “mole” com elevada plasticidade. Após a etapa de dosagem, a massa cerâmica é levada por meio de uma correia transportadora, ao desintegrador, que tem como função triturar os torrões grandes de argila. A trituração dos torrões facilita a etapa subsequente de laminação.

Na etapa de laminação, os torrões da argila são transformados em lâminas (pequenas tiras). Nesta etapa, por exemplo, pedras podem ser expulsas durante a prensagem da argila nos cilindros.

A massa laminada é umidificada acima do limite de plasticidade (20-35%) para tornar a massa com consistência plástica imprescindível para a moldagem por extrusão. A massa cerâmica é então, processada em misturador com o objetivo de homogeneizar.

O misturador alimenta diretamente a extrusora (a vácuo ou não), onde a massa é impulsionada, por meio de um parafuso sem fim, para dentro da câmara de vácuo (utiliza-se vácuo primário de 10^{-1} a 10^{-2} atm). Da câmara de vácuo, a massa é forçada a passar por uma boquilha, quando adquire suas formas finais (blocos, lajes, lajotas, tubos-2) ou seguem para a prensagem (telhas-1) ou tornearia (vasos).

O bloco extrudado é contínuo, e cortado nos tamanhos padronizados por meio de cortadeira manual ou automática, acoplada à extrusora.

Após a conformação, as peças são submetidas à secagem. As peças úmidas podem ser secas de duas formas distintas, ou combinação das mesmas: secagem natural e artificial. A secagem natural (peças empilhadas em galpões ou ao ar livre) é função das condições atmosféricas (temperatura, umidade relativa) e da ventilação local. Já a secagem artificial é realizada em câmaras de secagem por um período que depende das características das matérias-primas, do formato das peças e da disponibilidade de calor de recuperação dos fornos. A temperatura de secagem é da ordem de 80° a 110°C.

As peças secas são então transportadas para o forno, onde são submetidas a tratamento térmico (queima) em temperatura por volta de 955°C (Santos, 1989).

Após a queima as peças danificadas são descartadas. O produto final é então distribuído aos revendedores.

Na indústria cerâmica é comum o uso de normas técnicas. A normalização é a atividade que estabelece, em relação a problemas potenciais ou já existentes, prescrições destinadas à utilização comum e repetitiva com o objetivo de se obter um grau ótimo de ordem num dado contexto. Ela está presente na fabricação de produtos, transferência de tecnologia e melhoria da qualidade de vida. É usada como um meio para se alcançar a redução de custo da produção e do produto final, mantendo ou melhorando sua qualidade.

As telhas de cerâmica vermelha têm suas propriedades dependentes da matéria-prima e do processo de fabricação. Normalmente essas telhas apresentam porosidade aberta o que lhes confere a afinidade com a água. Elas são normalmente fabricadas com argilas comuns, constituídas de minerais plásticos e não plásticos, moldadas por prensagem e queimadas em fornos a temperatura da ordem de 950°C. Os minerais sofrem, na queima, importantes transformações de caráter físico e químico com efeitos na microestrutura, nas fases formadas e conseqüentemente sobre a porosidade.

Os materiais de cerâmica vermelha, tais como os blocos e as telhas apresentam porosidade interna e afinidade com a água, o que lhes confere absorção elevada quando comparados com as rochas naturais que dão origem aos agregados britados, por exemplo.

Estudando duas argilas, uma plástica e outra siltosa, da região de Campos dos Goytacazes-RJ, utilizadas para a fabricação de blocos e telhas de cerâmica vermelha, Vieira e Monteiro (2003) confirmaram, através de ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a textura porosa de massas cerâmicas queimadas à temperatura de 950°C.

Mota et al. (2001) concluíram que a maioria dos produtos cerâmicos apresenta alta porosidade aberta, apesar da resistência mecânica ser suficiente para os usos a que são propostos, com exceção do agregado leve.

Cultrone et al. (2003), demonstraram a alta receptividade à água, de tijolos de argilas queimadas em temperatura variando de 700° até 1100°C, concluindo que, aqueles que têm alta porosidade e alta porcentagem de poros com raio menor do que 2,5-1µm são mais suscetíveis à umidade. Estes autores constataram que, quando a diferença entre a absorção livre (não forçada) e a absorção forçada aumenta, a interconectividade entre os poros diminui, sugerindo dificuldade de acesso.

Souza Santos (1975), cita valores de $1,81\text{g/cm}^3$ para a massa específica e 20% para a absorção como característicos de cerâmica vermelha moldada por extrusão; $1,82\text{g/cm}^3$ e 14,5%, respectivamente, para moldagem por prensagem.

Bueno et al. (1996), relatam dados de seus experimentos com telhas cerâmicas tipo plan, da região de Florianópolis, SC, onde foram submetidas à exposição ao tempo com medidas de ganho (ou perda) de massa de água. Para um conteúdo inicial de umidade igual a zero, após receberem 5 minutos de chuva adquiriram 6% de umidade. Após 20 horas de exposição, e chuva persistente por cerca de 4 horas, houve a saturação (teor de umidade perto de 16 a 17%).

As normas brasileiras vigentes especificam que a absorção das telhas não deve ser superior a 18% (NBR 8947).

2.4- Formulação de Massa para Cerâmica Vermelha

A preparação da massa cerâmica usada na fabricação de produtos de cerâmica vermelha é feita geralmente de forma empírica, buscando encontrar um compromisso ótimo entre plasticidade e fusibilidade. A primeira propriedade relaciona-se à trabalhabilidade da massa cerâmica. A segunda está ligada à densificação do corpo queimado, aumentando sua resistência mecânica. Na prática, a formulação da massa é feita através da mistura de argilas fracas e fortes. Estas denominações estão relacionadas à plasticidade baixa e alta da argila, respectivamente.

Um procedimento menos dependente da experiência pessoal na preparação de massas cerâmicas baseia-se no diagrama de Winkler, mostrado na Figura 2.4. Este diagrama classifica a argila em frações de partículas de três faixas diferentes de tamanho $<2\mu\text{m}$, entre 2 e $20\mu\text{m}$ e $>20\mu\text{m}$. Massas que possuam as frações de granulometria nas regiões denotadas no diagrama de Winkler prestam-se à fabricação de certos produtos. Este método está fundamentado na relação entre o tamanho de partícula e sua composição.

A argila é uma mistura de fases. As fases plásticas, os argilominerais, são a fração de partículas mais finas, abaixo de $2\mu\text{m}$. A fração mais grossa das partículas é rica em quartzo, uma fase não plástica. Argilas fortes têm maior fração de argilominerais e são mais finas. Argilas fracas têm maior fração de quartzo e são mais grossas.

O conhecimento da granulometria das partículas de argila permite a previsão do comportamento das matérias-primas durante o processamento, além de tornar possível a classificação dessas matérias-primas de acordo com as perspectivas de aplicação e propriedades desejadas. Desta forma, a afinidade com a água, retração de secagem, trabalhabilidade, resistência mecânica, capacidade de compactação e porosidade de uma argila podem ser prognosticadas pela granulometria.

A análise granulométrica caracteriza a distribuição de tamanho de partículas de um material. Em argilas, costuma-se usar a técnica de análise granulométrica de solos, que é feita por peneiramento ou por combinação de sedimentação e peneiramento. Conhecendo a distribuição granulométrica de uma matéria-prima natural, pode-se classificá-la em porcentagem de argila, areia, silte, etc., de acordo com alguma norma.

O diagrama de Winkler, apresentado na Figura 2.4 é uma ferramenta baseada na granulometria das partículas, com aplicação em cerâmica vermelha. Neste diagrama estão delimitadas regiões mais favoráveis para a fabricação de determinados produtos. A região **A** é indicada para a fabricação de produtos de difícil conformação e que necessitam de uma massa com alta plasticidade, a região **B** é apropriada para fabricação de telhas, a região **C** é própria para fabricação de tijolos furados (blocos de vedação e estruturais) e a região **D** é apropriada para a fabricação de tijolos maciços. Estas quatro regiões mencionadas compreendem as faixas granulométricas adequadas para compor cada massa, a localização de cada região no diagrama está relacionada aos seus vértices. O vértice superior corresponde a “fração argila” ou de minerais argilosos ($<2\ \mu\text{m}$). Os vértices da base do diagrama representam as frações silte (2 a $20\ \mu\text{m}$) e areia ($>20\ \mu\text{m}$), respectivamente, conforme é indicado na Figura 2.4.

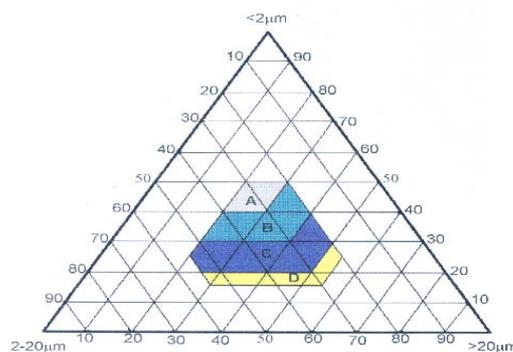


Figura 2.4- Diagrama de Winkler (Pracidelli, 1997).

2.5 - Vidro

O vidro possui diversas definições, a ASTM define o vidro como sendo “um produto inorgânico de fusão que foi resfriado até atingir condições de rigidez, sem sofrer cristalização”. Entretanto, muitos autores apenas associam ao vidro a idéia de uma estrutura não cristalina, rígida, sendo originada do resfriamento de um líquido viscoso. Sob este aspecto, alguns compostos orgânicos e semiorgânicos se encaixam também na definição de vidro.

As estruturas vítreas não possuem completa desordem atômica. Elas se caracterizam por a) ordem de pequena distância e desordem de longa distância; e b) uma estrutura contínua de ligações primárias fortes.

Basicamente, o vidro é considerado uma cadeia polimérica tridimensional, ou seja, os íons que constituem a estrutura estão interligados, mas não tão organizados quanto em uma rede cristalina.

O vidro é um material que se encontra numa condição de metaestabilidade, isto é, o estado mais estável de uma substância que é passível de formar vidro, é o estado cristalino.

O setor produtivo de vidros é usualmente dividido em quatro grandes áreas: vidro de embalagens (ou vidro oco), doméstico, planos e vidros especiais. Segundo a ABIVIDRO- Associação Técnica das Indústrias Automáticas de Vidro- de uma maneira geral, o setor obteve desempenho favorável em 2002 (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Desempenho global do setor de vidros em 2002
(fonte: ABIVIDRO).

Segmento	Faturamento (milhões R\$)	Participação (%)	Capacidade de produção (mil ton)	Produção (mil ton)	Empregos (mil)
Domésticos	358	11,5	236	180	2,6
Embalagens	967	31,2	1358	887	5,6
Técnicos	853	27,5	264	186	3,1
Planos	924	29,8	1050	877	1,4
Total	3.102	100	2908	2.130	12,7

As propriedades dos vidros, assim como de todos os outros materiais, dependem de suas características estruturais. A estrutura por sua vez, esta

condicionada principalmente pela composição química, e em menor escala também pela história térmica.

A variação das propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração dos componentes, mediante expressões lineares nas quais intervêm fatores de proporcionalidade obtidos experimentalmente para cada óxido e para cada propriedade. Entretanto, deve-se advertir que as faixas de aplicação destas fórmulas aditivas são mais ou menos restritas, já que perdem sua validade quando as mudanças de composição provocam mudanças estruturais no vidro, ou dêem lugar a interação entre seus componentes.

Com relação à história térmica, a velocidade com a qual é efetuado o resfriamento do vidro dentro do intervalo de transformação, ou dito de outra forma, o tempo que o vidro teve para dissipação do calor, determina o seu grau de relaxação estrutural que influi sobre suas características finais. O esquema da Figura 2.5 mostra, de maneira qualitativa, como variam as propriedades dos vidros em relação ao aumento de um de seus óxidos constituintes.

Por exemplo:

Aumentando-se o Na_2O (óxido de sódio) do vidro aumenta-se a sua fluidez, expansão e solubilidade mas por outro lado diminui a sua durabilidade.

O Al_2O_3 (alumina), ao contrário do Na_2O , aumentam a durabilidade e faz aumentar a viscosidade.

O BaO (óxido de bário) e o PbO (óxido de chumbo) aumentam a densidade e reduzem a viscosidade, além de aumentarem a expansão térmica.

O CaO (óxido de cálcio) favorece a devitrificação.

A soma de todos os óxidos presentes na composição do vidro deve fechar em 100% e, quando se diminui ou aumenta determinado óxido, outro deve aumentar ou diminuir sua participação pois, o total sempre deve ser 100%, e na estimativa dos efeitos sobre as propriedades, todos devem ser considerados.

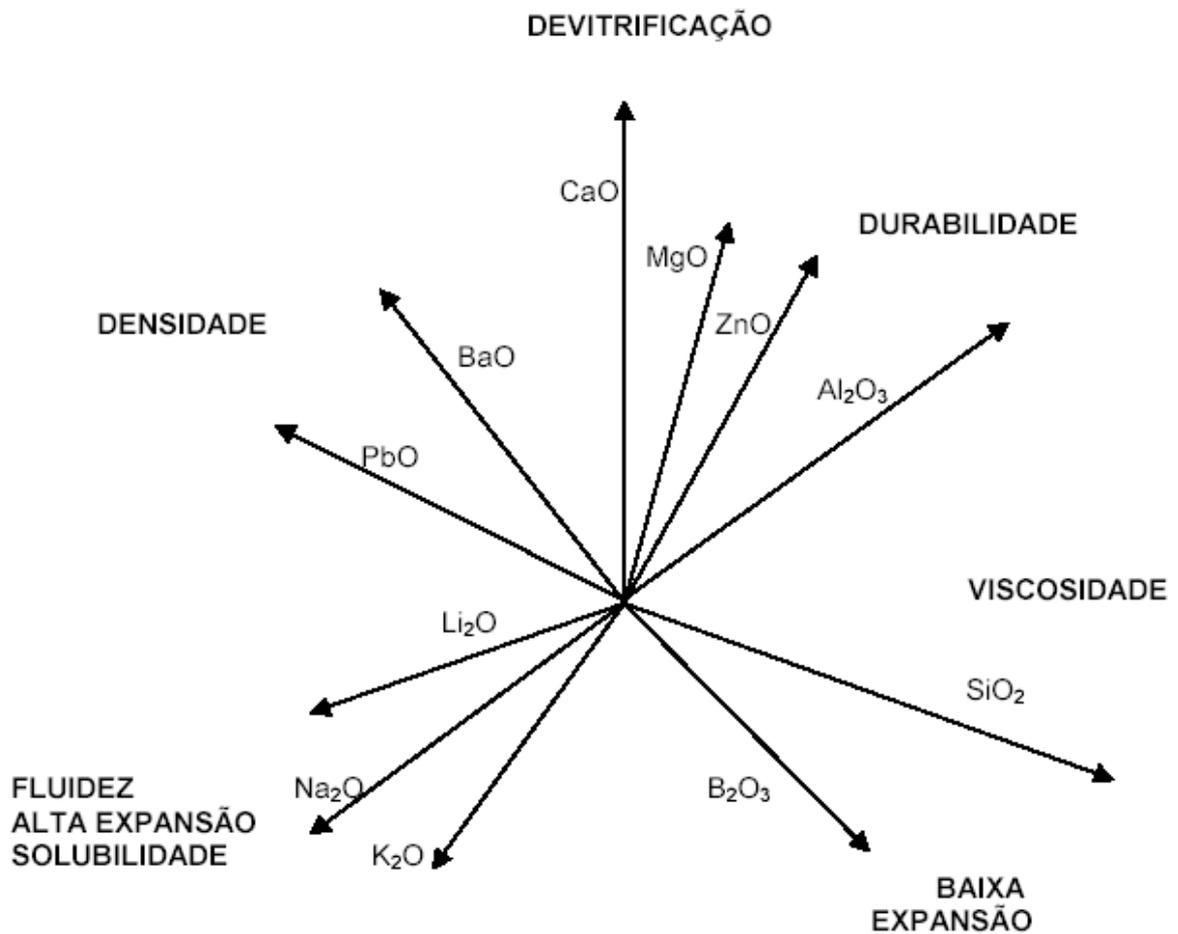


Figura 2.5 - Propriedades do vidro em relação aos seus óxidos constituintes (Akerman, Mauro, 2000)

2.5.1- Tipos de Vidros

Existem infinitas formulações de vidros em função da aplicação, processo de produção e disponibilidade de matérias-primas. Porém, podemos dividir os vidros em famílias principais, descritas a seguir:

2.5.1.1 - Sílica Vítreo

Este vidro pode ser preparado, aquecendo-se areia de sílica ou cristais de quartzo até uma temperatura acima do ponto de fusão da sílica, 1725°C. Por causa da sua natureza de rede tridimensional, tanto para a sílica cristalina como para a vítrea, o processo de fusão é muito lento. O vidro resultante é tão viscoso que qualquer bolha de gás formada durante o processo de fusão não se liberta, por si só, do banho.

Uma segunda técnica para se produzir sílica vítrea é um processo de deposição de vapor. Neste processo, tetracloreto de silício reage com oxigênio a temperatura acima de 1500°C. Partículas de sílica finamente divididas são formadas, as quais podem ser consolidadas coletando-as em um substrato mantido em temperaturas superiores a 1800°C.

Sílica vítrea tem um coeficiente de expansão térmico muito baixo, sendo ideal para janelas de veículos espaciais, espelhos astronômicos, e outras aplicações aonde são exigidas baixa expansão térmica a fim de se ter resistência a choques térmicos ou estabilidade dimensional.

Devido à extrema pureza obtida pelo processo de deposição de vapor, sílica vítrea é utilizada para produção de fibras óticas.

2.5.1.2 - Silicatos Alcalinos

A fim de produzir a viscosidade do vidro fundido de sílica, é necessário adicionar um fluxo ou modificador de rede. Os óxidos alcalinos são excelentes fluxos. Como eles são modificadores de rede, eles “amolecem” a estrutura do vidro pela geração de oxigênios não-pontantes.

Os óxidos alcalinos são normalmente incorporados nas composições dos vidros como carbonatos. Acima de 550°C os carbonatos reagem com a sílica formando um líquido silicoso e, se a proporção de carbonato alcalino e sílica for adequada, formará um vidro com o resfriamento. Ainda que estas reações aconteçam abaixo do ponto de fusão da sílica, tecnólogos vidreiros referem-se a este processo como fusão.

A adição de alcalinos diminuem a resistência química do vidro. Com altas concentrações de álcalis, o vidro será solúvel em água, formando a base da indústria de silicatos solúveis utilizados em adesivos, produtos de limpeza e películas protetoras.

2.5.1.3 - Vidros sodo-cálcicos

Para reduzir a solubilidade dos vidros de silicatos alcalinos mantendo-se a facilidade de fusão, são incluídos na composição, fluxos estabilizantes no lugar de fluxos alcalinos. O óxido estabilizante mais utilizado é o de cálcio, muitas vezes junto com óxido de magnésio. Estes vidros são comumente chamados de sodo-cálcico. Eles compreendem, de longe, a família de vidros mais antiga e largamente

utilizada. Vidros sodo-cálcicos foram usados pelos antigos egípcios, enquanto hoje em dia constituem a maior parte das garrafas, frascos, potes, janelas, bulbos e tubos de lâmpadas.

As composições da maioria dos vidros sodo-cálcicos estão dentro de uma faixa estreita de composição. Eles contêm, normalmente, entre 8 e 12% em peso de óxido de cálcio e de 12 a 17% de óxido alcalino (principalmente óxido de sódio). Muito cálcio faz com que o vidro tenha tendência a devitrificar durante o processo de produção. Muito pouco cálcio ou alto teor em alcalinos resulta um vidro com baixa durabilidade química.

Usualmente, uma pequena quantidade de alumina (0,6 a 2,5%) é incluída na formulação para incrementar a durabilidade química.

Outros óxidos alcalinos-terrosos podem substituir o cálcio ou magnésio em composições usadas para produtos especializados. Por exemplo, bulbos de televisão a cores contêm quantidades consideráveis de óxidos de bário e estrôncio para absorver raios-X produzidos durante a operação do aparelho de TV.

2.5.1.4 - Vidros ao chumbo

O óxido de chumbo é normalmente, um modificador de rede, mas em algumas composições pode aparentemente, atuar como um formador de rede. Vidros alcalinos ao chumbo têm uma longa faixa de trabalho (pequena alteração de viscosidade com diminuição de temperatura), e, desta maneira têm sido usados por séculos para produção de artigos finos de mesa e peças de arte.

O chumbo também confere ao vidro um maior índice de refração, incrementando seu brilho.

Vidro ao chumbo é o vidro nobre aplicado em copos e taças finas conhecido como “cristal”, termo ambíguo pois, já sabemos que o vidro não é um material cristalino.

Devido ao fato do óxido de chumbo ser um bom fluxo e não abaixar a resistividade elétrica, como fazem os óxidos alcalinos, vidros ao chumbo são usados largamente na indústria eletro-eletrônica. Funil de tubo de televisão a cores é um exemplo de aplicação comercial devido essas características elétricas, assim como da propriedade de absorção dos raios-X destes vidros.

Vidros ao chumbo são também utilizados em vidro ótico, devido aos seus altos índices de refração.

2.5.1.5 - Vidros Borossilicatos

O óxido de boro, por si só, forma um vidro com resfriamento a partir de temperaturas acima do seu ponto de fusão a 460°C. Entretanto, ao invés da rede tridimensional da sílica vítrea, o óxido de boro vítreo é composto de uma rede de triângulos boro-oxigênio. Em vidros silicatos com baixo teor de alcalinos a altas temperaturas, o boro mantém sua coordenação trigonal plana, que diminui a coesão tridimensional da estrutura de vidros ao silicato. Devido a isso, este é freqüentemente usado como fluxante em substituição aos óxidos alcalinos. Já que íons formadores de rede, aumentam muito menos o coeficiente de expansão térmica do que íons modificadores de rede, o óxido de boro é freqüentemente utilizado como agente fluxante em vidros comerciais, nos quais se deseja resistência ao choque térmico.

Os vidros borossilicatos apresentam alta resistência ao choque térmico e por isso são empregados em produtos de mesa que podem ser levados ao forno. É o caso do Pyrex e do Marinex.

Devido à menor quantidade de óxido modificadores, além da resistência ao choque térmico vidros borossilicatos são também muito resistentes ao ataque químico e por isso são utilizados em vários equipamentos de laboratório.

2.5.1.6 - Vidros Alumina-Borossilicato

Quando se adiciona alumina (óxido de alumínio) em uma formulação de vidro silicato alcalino, o vidro se torna mais viscoso em temperaturas elevadas. Em vidros ao silicato, a alumina é um formador de rede (embora sozinha não forme vidro em condições normais) e assume uma coordenação tetraédrica similar à sílica. Sendo o alumínio trivalente, em contraste com o silício que é tetra-valente, a coordenação tetraédrica da alumina diminui o número de oxigênios não-pontantes, o que aumenta a coesão da estrutura do vidro. Como consequência, vidros alumino-silicatos comerciais podem ser aquecidos a temperaturas superiores sem deformação, comparativamente a vidros sodo-cálcicos ou à maioria dos borossilicatos.

Vidros alumino-silicatos são utilizados em tubos de combustão, fibras de reforço, vidros com alta resistência química e vitro-cerâmicos.

2.6- Resíduos Industriais

Como revisado por Santos (2001), resíduo industrial é um material resultante de processos industriais ou manufaturas, e desprovido de utilidade por parte de seu possuidor. Este tipo de resíduo pode apresentar-se nos estados sólido ou líquido, bem como ser inerte ou perigoso em relação à saúde humana e ao meio ambiente. Quanto ao grau de periculosidade, os resíduos industriais podem enquadrar-se em três classes: classe I – perigosos, classe II – não-inertes e classe III – inertes. Os resíduos perigosos (classe I) apresentam periculosidade ou características de inflamabilidade, toxicidade e patogenicidade. Os resíduos inertes (classe III) não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água (exceto cor, turbidez e sabor), quando submetidos a testes de solubilização adequados. Já os resíduos não-inertes (classe II) não se enquadram nas classes I ou III, mas podem apresentar combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade.

Um dos maiores problemas nos países desenvolvidos é o tratamento de resíduos sólidos urbanos (RSU) que, pelo seu crescente aumento, criam um sério problema ambiental e econômico. O método mais comum para tratamento de RSU não recicláveis é o aterro, mas este causa muitos problemas tais como a emissão de odores e a contaminação das águas e dos solos. Além disso, os elementos tóxicos presentes nos resíduos originais continuam ainda presentes no aterro, de forma não controlada e desconhecida.

Existe uma tendência crescente, por parte dos países desenvolvidos, em reduzir as quantidades de resíduos com destino a aterros e proceder à sua reutilização e reciclagem. Assim, como resultado do aumento das normas atuais, que reforçam as medidas de proteção ambiental, existe cada vez mais um maior interesse na procura de tecnologias alternativas para a recuperação e reciclagem dos resíduos de forma a convertê-los em novos materiais comerciais.

O gerenciamento de resíduos industriais tendo como finalidade a manutenção do meio ambiente e da saúde humana é prática bem conhecida e empregada, tendo-se em vista o crescimento da população mundial e a perspectiva de carência de recursos naturais.

As disposições inadequadas de materiais industrializados geram grandes impactos ambientais, pois tais materiais podem perturbar significativamente os processos e as relações de dependência entre os seres vivos e inanimados dos

ecossistemas, por permanecer no meio ambiente sem sofrer biodegração por longos períodos, conforme demonstrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Estimativa de decomposição dos materiais (Recicloteca).

Tempo estimado de decomposição dos materiais:	
Papel e papelão	3 a 5 meses
Tecidos de fibras naturais	6 meses a 1 ano
Madeira pintada	13 anos
Plásticos em geral	Até 500 anos, ou não se decompõem
Vidro	1 milhão de anos
Chiclete	5 anos

Apresentamos na Tabela 2.4, dados sobre disponibilidade, formas e percentuais de materiais recicláveis, usando dados da Companhia Municipal de Limpeza Urbana do Rio de Janeiro, para dar uma idéia da distribuição das categorias de lixo em uma zona urbana de grandes dimensões do Brasil:

Tabela 2.4 - Dados sobre disponibilidade, formas e percentuais de materiais recicláveis (fonte: Comlurb).

Composição do lixo na cidade do Rio de Janeiro em 1998	
Matéria orgânica	40,92%
Papelão	5,39%
Papel	16,82%
Plásticos	16,78%
Vidro	3,67%
Metais	2,75%
Pó e outros	13,67%

Considerando-se que a alternativa mais adequada, porém nem sempre atingida é que não haja nenhum resíduo no processo produtivo, com a verdadeira acepção da chamada tecnologia limpa, a Figura 2.6, (adaptação de curso na FEEMA em 1988) apresenta de forma resumida as alternativas para os tratamentos de resíduos:

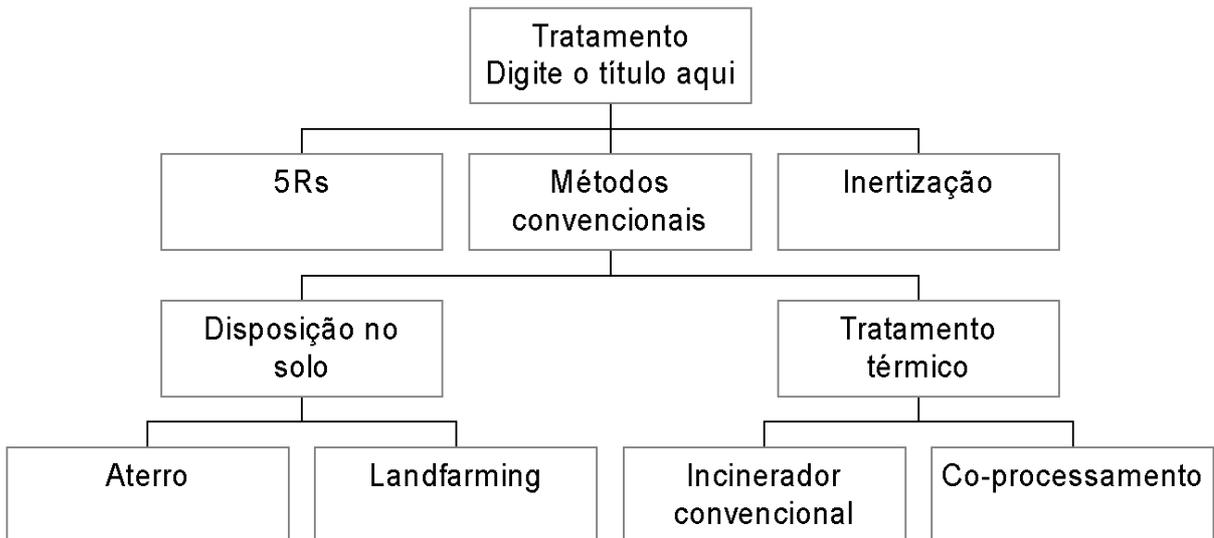


Figura 2.6 - Forma esquemática para tratamento dos resíduos (adaptação do curso na FEEMA 1998).

Basicamente, os resíduos sólidos podem ser aterrados em aterro industrial, serem tratados em aterros tipo *landfarming*, onde os resíduos são biodegradados através da ação microbiana e de bactérias como forma de disposição no solo. Nas abordagens envolvendo tratamento térmico, podem ser incinerados e usar também as técnicas de co-processamento. Destacaremos as duas últimas por apresentarem alguns pontos em comum com a utilização e aproveitamento de resíduos em material cerâmico.

A incineração é um método de disposição de resíduos que se utiliza à decomposição térmica via oxidação, com o objetivo de tornar o resíduo menos volumoso e reduzir as suas características de periculosidade ou mesmo eliminá-lo.

No denominado de co-processamento tem-se uma mistura de produção industrial de determinado produto, envolvendo comumente altas temperaturas com a adição do resíduo que se pretende tratar. Como é procedimento híbrido, para a execução deste processo teremos que obedecer, na ausência de normas ambientais específicas para este fim, as exigências preconizadas para controle ambiental destinados a fornos de incineração de resíduos industriais e não os da produção industrial sem adição de resíduos. Dentre os exemplos mais comuns pode-se citar o da produção de cimento e produtos de cerâmica vermelha.

2.7- Reaproveitamento de Resíduos Industriais no Campo da Cerâmica Vermelha

O resíduo sólido é mais comumente descartado em ambientes preparados segundo sua categoria. Entretanto, outros destinos são desejáveis por serem ambientalmente mais vantajosos. O descarte em aterros possui inúmeras desvantagens. Em primeiro lugar, com o volume cada vez maior de resíduos gerados, maiores são os aterros necessários e mais rápido seu enchimento. Os aterros envolvem custos para aquisição do terreno, sua preparação adequada e sua permanente manutenção, mesmo após seu enchimento. Deve-se ainda contabilizar a desvalorização das propriedades ao seu entorno e o desagrado da comunidade que convive em sua proximidade.

Alternativas para a destinação dos resíduos que retardem o enchimento dos aterros são desejadas. Os resíduos podem ser reutilizados, reciclados ou incorporados. A reutilização consiste em encontrar outro uso para o resíduo sem grande intervenção sobre ele, como usar um recipiente de vidro para guardar algo em casa. A reciclagem consiste em usar o resíduo como matéria-prima para a fabricação do mesmo produto ou de um outro produto. Exemplo disso é a utilização de latas de alumínio descartadas para a fabricação de novas latas. A incorporação consiste em usar o resíduo em substituição a uma matéria-prima atual. A diferença principal entre reciclagem e incorporação é que na reciclagem o resíduo é a matéria-prima natural do produto e na incorporação tenta-se dar ao resíduo o papel de matéria-prima. A incorporação presta-se à inertização de resíduos, pois alguns resíduos incorporados podem ser completamente isolados do meio ambiente, sob dadas condições de processamento.

Enquanto a disposição em aterros concentra os resíduos em um local específico, a incorporação dispersa estes resíduos por uma grande área. Uma pequena quantidade de resíduos é incorporada a cada produto e estes produtos são distribuídos em seguida. Assim, o resíduo é disperso.

O ramo da cerâmica vermelha possui um grande potencial como incorporador de resíduos. As razões para isto são:

- a) artigos de cerâmica vermelha, como tijolos, telhas etc, são produzidos em grande escala. Assim, mesmo pequenas quantidades incorporadas em cada artigo representam um grande volume de resíduo incorporado no total.

- b) As massas argilosas utilizadas para a fabricação de artigos de cerâmica vermelha são bastante tolerantes à adição de materiais estranhos tais como resíduos incorporados. Assim, a adição de resíduos em certas quantidades não afeta as propriedades dos corpos queimados, significativamente, daqueles produtos.

Estas razões justificam o grande número de trabalhos sobre incorporação de resíduos à cerâmica vermelha.

O reaproveitamento de resíduos provenientes de processos industriais, por parte do Setor Cerâmico, tem crescido gradativamente nos últimos anos, tanto no Brasil como em outros países. Atenção especial vem sendo dada pela área acadêmica (Institutos de pesquisa, Universidades, etc.) ao estudo de reaproveitamento de resíduos industriais. A seguir são apresentados alguns destes estudos, os quais são voltados especificamente para o Campo da Cerâmica Vermelha Estrutural.

Barreto (1995) desenvolveu um importante trabalho sobre a utilização de resíduos industriais para produção de blocos cerâmicos vazados. Neste trabalho, foram estudados oito tipos de resíduos industriais oriundos do processo de tratamento de efluentes, os quais são identificados como: 1) catalisador desativado; 2) lama do catalisador; 3) torta de hidróxido de alumínio; 4) borra do catalisador; 5) borra da bacia de equalização; 6) borra oleosa do separador de água e óleo (borras oleosas de características semelhantes); 7) borra oleosa do separador AP1; e 8) borra do *landfarming*. Este trabalho foi desenvolvido com o propósito de se obter vantagens de ordem técnica, econômica e ambiental com o reaproveitamento dos resíduos. Para detectar a influência de cada um dos oito resíduos sobre as características de massa cerâmica, foi escolhida uma argila utilizada normalmente para produção de blocos cerâmicos, com a qual foram dosados vários tipos de mistura de argila e resíduo. Entre os parâmetros analisados no trabalho são: o consumo de energia, a qualidade dos produtos cerâmicos obtidos e as emissões gasosas geradas na queima dos blocos cerâmicos.

Os pesquisadores Costa e Ferreira (1989), da FEEMA, estudaram a introdução de lodos industriais contendo metais pesados em tijolos cerâmicos. Após dois anos de trabalho, concluíram ser tecnicamente viável a adoção do

método de introdução de lodo contendo metais pesados em tijolos de cerâmica vermelha como alternativa de destinação para este tipo de resíduo industrial.

Outro trabalho digno de menção foi realizado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), por Zucchini et alli (1993). Os autores estudaram a viabilidade de utilização de um resíduo argiloso industrial proveniente de processo de descoramento de óleos hidráulicos como aditivo para fabricação de cerâmica vermelha. Concluíram que em proporção de até 20% de resíduo, sua adição na cerâmica vermelha trouxe as seguintes vantagens ao produto: acentuou sua coloração vermelha, aumentou sua resistência mecânica e seu isolamento térmico e diminuiu sua massa específica.

Silva, Zwonok e Chies (1997) investigaram a incorporação em cerâmica de resíduos sólidos inorgânicos (cinza de carvão mineral), usado como combustível em termoelétrica. Verificaram, através de ensaios químicos, granulométricos e dos corpos de prova, que as resistências mecânicas de amostras até 40% de cinza atenderam ao uso em tijolos, blocos e telhas.

Grego et alli (1998) observaram aumento na resistência à compressão de blocos de cerâmica vermelha incorporada com um piche constituído de resíduo da lixívia do glicerol.

Teixeira et alli (1998) estudaram o aproveitamento de um resíduo orgânico, proveniente de uma indústria de fibra de vidro, incorporado em tijolos de cerâmica vermelha com a finalidade de aumentar a plasticidade e resistência mecânica a cru da massa argilosa.

O efeito da incorporação de resíduos nas propriedades e características estruturais de cerâmica vermelha está sendo investigado há alguns anos no Laboratório de Materiais Avançados, LAMAV da UENF (Monteiro e Pinatti, 1996; Monteiro et. al, 1996; Monteiro et. al., 1997). De um modo geral estes trabalhos mostraram que a incorporação de resíduos como borra de tinta e outros materiais poliméricos podem resultar em alterações significativas nas propriedades físicas e mecânicas. Em princípio, a porosidade é o principal fator responsável pelo decréscimo registrado na densidade, condutividade térmica e resistência à compressão.

Vale aqui comentar que a incorporação do resíduo com argila para produzir cerâmica vermelha terá que passar, necessariamente, pelo processo de queima

(Santos,1989), o que geralmente altera também as características físicas e químicas dos resíduos.

2.8 - Incorporação de Resíduo de Vidro em Cerâmica

O vidro é considerado um material cem por cento reciclável. Razões técnicas, de mercado e de coleta de resíduos fazem, entretanto, que grande volume de resíduo de vidro seja depositado em aterros ao invés de ser reciclado, como seria desejado. Em vista disso, a incorporação do resíduo de vidro torna-se uma opção a ser considerada como método de gerenciamento deste tipo de resíduo.

O resíduo de vidro é um exemplo de resíduo que é reutilizado, reciclado e pode ser incorporado. O vidro é reutilizado quando garrafas de bebidas são coletadas pelos fabricantes para reenvasamento ou quando recipientes de embalagens são aproveitados como copos. O vidro é reciclado quando cacos são usados pelos fabricantes de vidro como matéria-prima. Todavia, a reciclagem deste vidro depende de alguns fatores tais como a disponibilidade do resíduo, seu custo, em comparação com as matérias-primas primárias, e razões técnicas. A disponibilidade de resíduo de vidro está relacionada à existência de uma rede de coleta. Isto envolve a ação de programas de coleta seletiva, a ação de catadores anônimos e a existência de agentes intermediários que concentram os resíduos dos catadores e redes de coleta que os revendem aos fabricantes.

Os resíduos coletados possuem certo custo, que incluem o transporte do resíduo. Porém, o volume de resíduo e a regularidade de fornecimento são outros fatores a serem considerados pelo fabricante que adota a reciclagem como fonte de matéria-prima. Estes fatores devem ser confrontados com o custo da matéria-prima primária bem como sua regularidade de fornecimento e o seu volume fornecido. Fatores como este podem fazer o fabricante preferir o uso de resíduo em seu processo de fabricação.

Algumas razões de ordem técnica tornam o uso de resíduo de vidro desvantajoso para os fabricantes. Por exemplo, o resíduo de vidro em pó não deve ser usado em fornos a gás, pois os queimadores sopram o pó que flutua na atmosfera do forno e mesmo no ambiente da fábrica. Mesmo se o pó de vidro for aglomerado por pré-aquecimento antes de ser levado ao forno, há a inclusão de bolhas de ar nos aglomerados que dificultam a operação no forno.

Apesar desse pó de vidro ser classificado como resíduo inerte, de classe III, quando levado aos rios pode ocasionar aumento do pH, devido à lixiviação dos óxidos metálicos presentes e aumentar a turbidez das águas, o que dificulta a refração de luz solar para seu interior.

O resíduo de vidro obtido a partir de vidro pintado representa outro tipo de problema para sua reciclagem. A tinta deve ser removida, do contrário formará gases e impurezas no forno. Isto requer custos adicionais. Outro problema refere-se aos vidros coloridos. O resíduo de vidro deve ser separado por cores. Lotes constituídos por mistura de cacos de cores diferentes são rejeitados pelos fabricantes. Para diminuir custos, cacos de vidro de certa cor são usados para fabricar vidros da mesma cor.

O lodo que é produzido pelo tratamento das águas do processo de produção industrial do vidro vem sendo doado para a indústria cerâmica vermelha para vitrificar manilhas. Esse resíduo contém, além de água e pó de vidro, grande quantidade de defloculante, a base de taninos, óleos usados na lapidação, que são parcialmente biodegradáveis. A indústria de vidro tem doado ou vendido a baixo custo esses resíduos, a fim de que não se acumulem.

A cada ano o Brasil produz aproximadamente 800 mil ton. de embalagens de vidro, mas apenas 27,6% (220,8 mil ton.) são recicladas. Deste montante, 5% é gerado por engarrafadores de bebidas, 10% por sucateiros e 0,6% oriundo de coletas promovidas pelas vidrarias. O restante, 12% provém de refugos de vidro gerados nas fábricas. Dos outros 72,4%, parte é descartada, parte é reutilizada domesticamente e parte é retornável. Os EUA reciclam cerca de 37% da produção e o Reino Unido 27,5% da produção (cerca de 10% do lixo doméstico desses países é composto por vidro).

A incorporação de resíduo de vidro em cerâmica é, em princípio, vantajoso para o setor cerâmico, pois o vidro tem uma composição “próxima” à composição de produtos cerâmicos e pode atuar fornecendo fundentes à massa cerâmica; sendo uma alternativa à reciclagem tradicional.

Diferentes tipos de vidros (rejeitos), têm sido utilizados juntamente na fabricação de materiais cerâmicos, em toda parte do mundo, com o objetivo de melhorar as propriedades químicas, físicas e mineralógicas dos materiais fabricados.

Depois do vidro adicionado, na forma de pó, é estudado seu efeito nas propriedades da amostra após queima. Estas são melhoradas graças à presença de fundentes, que reduzem a temperatura e tempo de queima dos corpos cerâmicos, facilitando a fusão e a formação de fase vítrea. Esta flui mais facilmente para os poros das peças que atingem boa qualidade com pequena porosidade.

A fundência de um material depende principalmente das fases e da proporção entre elas, além dos teores de álcalis presentes.

A importância de um material fundente na massa cerâmica está relacionada com sua capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima.

No trabalho de fim de curso, realizado em 2003, pelo aluno Luis Paulo Ribeiro, de graduação da UENF, de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, o qual este presente trabalho de dissertação deu continuação, foi incorporado somente vidro de vasilhame à massa argilosa proveniente da região de Campos dos Goytacazes, alguns resultados nas propriedades dos corpos cerâmicos foram notados, quando diferentes teores de resíduo de vidro (3% e 6%) foram adicionados na temperatura de queima de 900°, 950° e 1000°C. As propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos sofreram influência tanto da temperatura de queima quanto do teor de resíduo adicionado. Foi verificado que acima da temperatura de patamar 950°C, os valores de resistência mecânica tiveram uma leve queda, com o aumento do teor de resíduo. Com os resultados então obtidos, algumas conclusões foram então tiradas: - o pó de vidro pode ser utilizado como constituinte de massa argilosa para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha por volta de 950°C, - a cor obtida após queima é apropriada para produtos de cerâmica vermelha, - a sinterização da argila é um processo complexo, no qual a densificação ocorreu simultaneamente com a formação de novas fases cristalinas e vítreas.

Matteucci e Dondi (2002), estudaram a incorporação do resíduo de vidro de carbonato de cálcio, à massa cerâmica, para a fabricação de azulejos, onde o vidro era atraente para o uso, por possuir: compatibilidade química com a massa cerâmica, pois ambos apresentavam a presença de óxidos fundentes de cálcio e sódio; e no ciclo de fabricação, não apresentavam modificações significativas quando o vidro era então incorporado, pois tal processo de incorporação possuía certa flexibilidade.

Segundo Morelli e Baldo (2003), a introdução de pó de vidro em massas cerâmicas do sistema triaxial expandido, mostrou ser uma alternativa importante para reduzir a temperatura de queima e melhorar propriedades cerâmicas como: resistência mecânica e absorção de água.

De acordo com o trabalho de Snayan e Xu (2003) o pó de vidro de garrafas pode ser adicionado ao cimento, em sua forma de pó (menor que 100 mesh). Foi observado também, que o pó de vidro pode substituir o cimento em certa proporção devido a sua atividade pozolânica.

Já no trabalho de Su e Chen (2002), onde também o resíduo de vidro é incorporado como agregado no concreto asfáltico (sendo este, um material não cerâmico, mas sim compósito), foi observado que o vidro não comprometeu o desempenho do material, nem em testes de laboratório, nem em testes feito em campo. A adição de vidro diminuiu a estabilidade do concreto (deformação devido à carga sobre ele), e aumentou a reflexão de luz à noite e o atrito, dificultando assim derrapagens.

Outro trabalho, Bragança e Bergmann (2001), citam a substituição do feldspato que atua como fundente, reduzindo a temperatura de sinterização das peças e colaborando com o aspecto e propriedades finais delas, pelo vidro sodocálcico, proveniente de embalagens transparentes (material reciclado). O uso do pó de vidro como fundente, além da menor temperatura de queima, garante uma menor retração, o que dificilmente ocorre com fundentes enérgicos. Este trabalho foi feito com o objetivo de comparar as propriedades de uma porcelana que utiliza vidro como fundente com uma tradicional.

Os parâmetros técnicos encontrados garantem o uso desta formulação em quase todas aplicações de porcelanas, sendo possivelmente mais restrito na aplicação em porcelanas elétricas de alta resistência. Por outro lado, a menor energia gasta na sinterização das peças é um atrativo considerável no emprego desta formulação.

A utilização de um material reciclado como pó de vidro, além de ser economicamente atraente traz um benefício inquestionável ao meio ambiente, com a redução de área de degradação na extração de feldspatos, que por si só, já justificaria a sua demanda.

2.9 - Considerações Ambientais Sociais e Econômicas

Novas tecnologias e a fabricação dos produtos que estão associados a elas causam impactos sobre as nossas sociedades de diversas formas, algumas positivas, outras adversas. Além do mais, esses impactos são de natureza econômica e ambiental, e possuem abrangência internacional, uma vez que os recursos exigidos para uma nova tecnologia vêm, com frequência, de muitos países diferentes. A prosperidade econômica que resulta de desenvolvimentos tecnológicos é de âmbito global e os impactos ambientais podem se estender além das fronteiras de um único país.

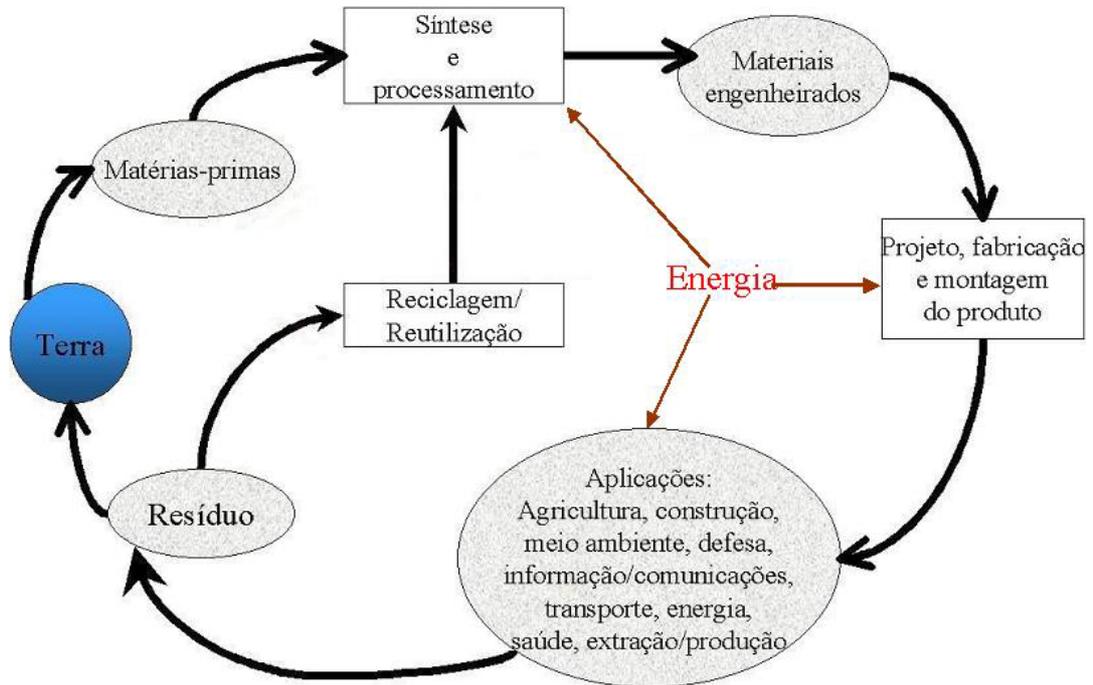
Os materiais desempenham um papel crucial nesse esquema tecnologia – economia – meio-ambiente. Um material que seja utilizado em algum produto final e que então seja descartado passa, ao longo de sua vida, por diversos estágios ou fases. Esses estágios estão representados na Figura 2.7, que algumas vezes é chamada de “ciclo total dos materiais”, e representa o circuito de vida de um material, “desde o berço até o túmulo”. Começando a partir do extremo esquerdo da Figura 2.7, as matérias-primas são extraídas dos seus habitats naturais no planeta através de operações de mineração, perfuração, cultivo, etc. Essas matérias-primas são então purificadas, refinadas e convertidas em formas brutas, tais como metais, cimento, petróleo, borracha, fibras, etc. A síntese e o processamento adicionais resultam em produtos que são o que pode ser chamado de materiais “engenheirados”, dos quais são exemplo as ligas metálicas, os pós cerâmicos, os vidros, os plásticos, os compósitos, os semicondutores e os elastômeros. Em seguida, esses materiais engenheirados são, tratados e montados na forma de produtos, dispositivos e utensílios que estão prontos para uso pelo consumidor. Isso se constitui no estágio de “projeto, fabricação e montagem do produto”, mostrado na Figura 2.7. O consumidor adquire esses produtos e os utiliza (o estágio de “aplicações”), até que eles sejam consumidos ou se tornem obsoletos, sendo então descartados. Nessa hora, os constituintes do produto podem ser ou reciclados/reutilizados (situação em que eles reentram no ciclo dos materiais) ou eliminados como rejeito (situação em que eles são normalmente incinerados ou descartados na forma de um resíduo sólido, em aterros municipais). Como tal, eles retornam para a terra e completam o ciclo dos materiais.

Existem interações e impactos sobre o meio ambiente natural durante todos os estágios do ciclo dos materiais. As condições da atmosfera terrestre, da água e do solo dependem em grande parte do cuidado com o qual percorremos o ciclo dos materiais. Alguns danos ecológicos, além de uma destruição da paisagem, resultam, indubitavelmente, da fase de extração das matérias-primas. Podem ser gerados poluentes que são expelidos para o ar e para a água durante o estágio de síntese e processamento, além disso, quaisquer produtos químicos tóxicos que sejam produzidos precisam ser eliminados ou descartados. O produto, dispositivo ou utensílio final deve ser projetado de modo tal que durante a sua vida útil qualquer impacto que este tenha sobre o meio ambiente seja mínimo, e ainda, ao final da sua vida útil, preferivelmente, deve ser feita uma previsão para o reciclo dos materiais que compõem o produto, ou, na pior das hipóteses, deve ser feita uma previsão para o descarte desses materiais com um mínimo de degradação ecológica (isto é, ele deve ser biodegradável).

A reciclagem de produtos usados em vez do seu descarte como resíduo é um procedimento desejável por várias razões. Em primeiro lugar, o uso de materiais reciclados reduz a necessidade de se extrair matérias-primas da Terra e, dessa forma, conserva os recursos naturais e elimina quaisquer impactos ecológicos que estejam associados com a fase de extração. Em segundo lugar, as exigências de energia para o refino e o processamento de materiais reciclados são, normalmente menores do que os seus equivalentes naturais.

A incorporação de um resíduo qualquer a determinado produto deve satisfazer a três fatores, os quais podem, em princípio, ser analisados separadamente. São eles os fatores técnico, econômico e ambiental. Como fator técnico, entenda-se a influência que o resíduo incorporado exerce sobre o processo de fabricação do produto e suas propriedades. A incorporação não deve comprometer a rotina de processamento nem as características do produto além daquelas estabelecidas pelas normas específicas. O fator econômico refere-se aos custos envolvidos na incorporação do resíduo, desde o custo do resíduo em si, passando pela eventual preparação do resíduo para incorporação e considerando ainda os custos das mudanças na rotina de processamento que a introdução do resíduo pode requerer. Finalmente, o fator ambiental relaciona-se ao impacto ambiental causado pela incorporação do resíduo. A incorporação pode gerar resíduos que afetam tanto ou mais o meio ambiente de que o resíduo original. Em

tal caso, a incorporação perde sentido. Somente quando estes fatores são satisfeitos, a incorporação será viável.



**Figura 2.7 - Representação esquemática do ciclo total de materiais
(Callister, 2002- adaptação)**

2.10 - SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo natural em que um conjunto de partículas em contato mútuo, sob ação da temperatura, transforma-se em um corpo íntegro e de maior resistência mecânica, podendo tornar-se totalmente denso.

São inúmeros os sistemas que sofrem sinterização e diversos os mecanismos que levam à sinterização. Por esta razão, somente a sinterização de argilas e de vidro será tratada a seguir.

Seja qual for o sistema e qual for o mecanismo responsável pela sinterização, sua força motora é a diminuição da energia superficial livre do conjunto de partículas. O vidro puro sinteriza pelo mecanismo de fluxo viscoso. Supondo que duas partículas de vidro estão em contato e que r_1 e r_2 são os raios de curvatura principais da região do contato, haverá uma diferença de pressão entre a fase

vítrea e a fase vapor devido à capilaridade que é dada pela equação de Laplace (Equação 1).

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Equação 1}$$

onde γ é a energia superficial do vidro e supõe-se que o raio de curvatura r_2 seja negativo. Esta diferença de pressão origina as tensões de cisalhamento responsáveis pelo fluxo viscoso, o qual é governado pela viscosidade η do vidro. A viscosidade, por sua vez, depende da temperatura de sinterização, da composição do vidro e da sua história térmica. Para uma determinada composição, a viscosidade decresce com o aumento da temperatura. Para cada composição de vidro, há uma temperatura a partir da qual a viscosidade cai abaixo de certo valor e o fluxo viscoso torna-se importante sob ação de tensões de cisalhamento. Empresas fabricantes de vidro usam esta relação entre temperatura e viscosidade para definir a temperatura em que o vidro é trabalhado. Reed (1995) examinou a sinterização de partículas de vidro. A sinterização alcança taxas elevadas quando o vidro é aquecido até seu ponto de amolecimento, caracterizado por uma viscosidade de $10^{6,6}$ Pa.s. Gás aprisionado na porosidade e coalescência de poros podem causar expansão da estrutura e alargamento dos poros.

A argila sinteriza de forma muito mais complexa de que o vidro. A argila sofre sinterização por fase sólida e por fase líquida. Várias reações ocorrem. Isto é consequência da composição química e de fases das argilas. A Tabela 2.5 devido a Schneider (1991), lista uma série de reações e transformações, e suas respectivas temperaturas, ocorridas em massa cerâmicas durante o processo de queima. Some-se a estas reações a formação de fases tais como a metacaulinita, as aluminas de transição, as diferentes mulitas e, mais importante para a densificação da estrutura, a formação de uma fase vítrea de viscosidade relativamente baixa, que é responsável pela sinterização. Esta fase vítrea ocorre em decorrência de uma reação entre as diversas fases presentes em altas temperaturas. A temperatura de formação da fase vítrea é determinada pela composição da massa cerâmica. Neste caso, o teor dos óxidos alcalinos Na_2O e K_2O , desempenha um papel especial. Estes óxidos são fundentes. Quanto maior seu teor menor será a temperatura de formação da fase vítrea, mais abundante será ela e menor será sua viscosidade.

Antes da formação desta fase vítrea, as partículas da massa argilosa sinterizam por fase sólida, com formação de pescoços entre as partículas. O acompanhamento desta etapa de sinterização através de medidas da retração linear e da mudança de densidade, envolve fatores que influenciam estes parâmetros, pois ocorrem evoluções de gás e mudanças de fase com alterações de densidade que se sobrepõem aos efeitos da sinterização. Deve-se levar em conta ainda que a desidroxilação dos argilominerais deve causar aumento da superfície específica das partículas com conseqüente aumento da força motora de sinterização.

Em dada temperatura, a fase vítrea se forma em decorrência de uma reação entre as diversas fases presentes e se espalha pela estrutura, infiltrando os poros e unindo as partículas através da força de capilaridade. Nesta etapa, a estrutura sofre considerável retração e fechamento de poros. Os principais parâmetros que determinam a extensão da densificação que a estrutura sofrerá são os teores de fundentes presentes na massa argilosa (porém as fases que contêm tais fundentes são co-determinantes) e a temperatura de queima. Além destes, considera-se também a densidade verde da peça, a quantidade de fases que dificultam de diferentes modos a densificação, como o quartzo, e o tamanho médio das partículas.

A mistura de vidro e massa argilosa leva à maior complexidade do processo de sinterização. Em geral, o vidro possui maior teor de fundente que as massas argilosas usadas para a fabricação de telhas e tijolos. Isto significa que a adição de pó de vidro à massa deveria, em princípio, diminuir a temperatura de formação da fase líquida e aumentar o seu volume. Em ambos os casos, a adição de vidro seria benéfica à densificação da massa. No entanto, duas possibilidades devem ser consideradas quanto ao papel que o vidro desempenha durante a queima. No primeiro caso, o vidro pode reagir com a massa argilosa e a partir desta reação a fase vítrea é formada. No segundo caso, antes que tal reação ocorra, o vidro pode sofrer amolecimento e ele mesmo desempenha o papel da fase líquida que produz a densificação. Estas duas possibilidades foram investigadas.

Tabela 2.5 - Algumas reações comuns e específicas que ocorrem durante a queima de argilas (Schneider, 1991).

TIPO	REAÇÃO/ MECANISMO	TEMPERATURA (°C)
Comum	Perda de água mecânica	250-350
	Oxidação de matéria orgânica	250-450
	Desidroxilação	450-670
	Inversão de Quartzo α - β	700-850
	Decomposição de carbonatos	790-870
	Cristalização, formação de líquido, densificação	880-960
Específica	Dissociação da gibsita	25-200
	Desidroxilação da illita	170-700
	Desidroxilação da caulinita	250-900
	Desidroxilação da montmorilonita	575
	Dissociação da dolomita	800-950
	Dissociação da calcita	820-1020

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais usados e os métodos de investigação utilizados no presente trabalho de dissertação de mestrado. O fluxograma, mostrado na Figura 3.1, resume o procedimento seguido.

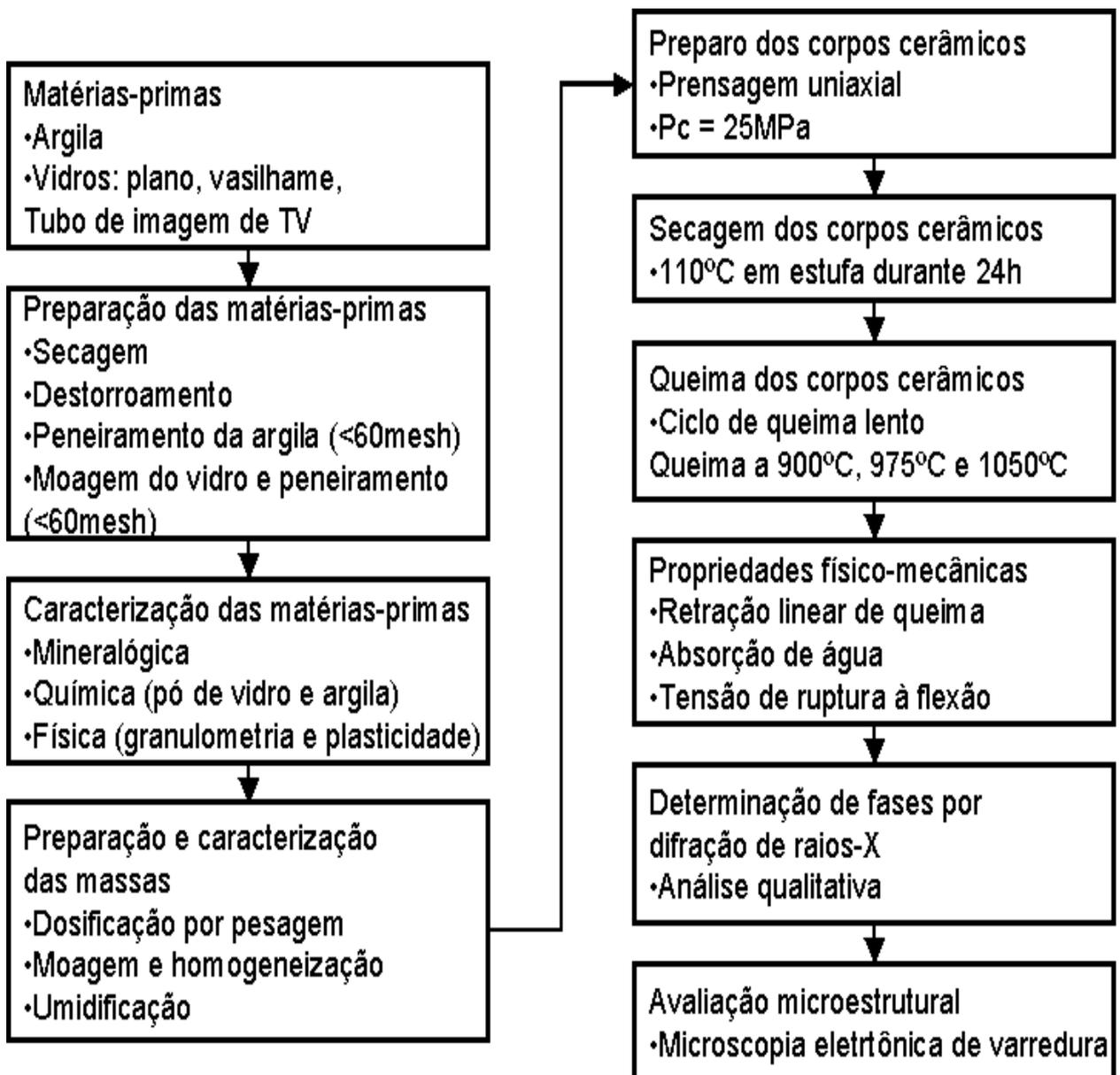


Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia empregada.

3.1- Matérias-primas

A argila utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa Cerâmica São José, sendo esta uma argila de formulação industrial. Três tipos de vidros foram utilizados: vidro plano, vidro de embalagem e vidro de tubo de raios catódicos de televisão a cores. Estes vidros possuem composições diferentes.

3.1.1- Argila

Neste trabalho foi utilizada uma argila proveniente de uma empresa cerâmica localizada na região de Campos dos Goytacazes. Sendo esta uma formulação argilosa industrial, utilizada para a fabricação de telhas.

A argila coletada em forma de torrões foi submetida a um processo de secagem ao ar livre, seguido de desagregação mecânica em um britador de mandíbulas, modelo BM 0804, e peneiramento até a fração passante na peneira de 60 mesh.

3.1.2- Resíduos de Vidros

Três tipos de resíduos de vidros foram utilizados no presente trabalho: vidro plano, de vasilhame e um vidro de tubo de raios catódicos de televisão a cores, os quais possuem composições diferentes.

Todos três tipos de vidros foram quebrados manualmente em cacos e moídos em moinho de bolas de marca Gardelin, modelo 1 A.

O resíduo foi então peneirado até a mesma granulometria da argila utilizada.

3.2- Caracterização das Matérias- Primas

A argila e os resíduos de vidros empregados neste trabalho foram submetidos à caracterização mineralógica, química e física; segundo detalhamento apresentado a seguir.

3.2.1- Caracterização Mineralógica

A análise qualitativa por difração de raios-X teve como objetivo a identificação dos principais minerais argilosos e não-argilosos presentes nas matérias-primas. Os experimentos de difração de raios-X foram realizados em um difratômetro marca Seifert, modelo URD 65, utilizando-se radiação Cu-K α . A análise das fases presentes foi efetuada através da comparação do ângulo de Bragg, e da intensidade relativa dos principais picos experimentais, com fichas padrão JCPDS.

3.2.2- Caracterização Química

A composição química da massa argilosa e dos vidros foi determinada por espectroscopia de absorção atômica. Os resultados são apresentados na forma de percentuais de óxidos.

A perda de massa durante a queima (PF) até 1000°C foi determinada de acordo com a seguinte expressão (Gomes,1986):

$$PF = \frac{M_s - M_c}{M_s} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Onde M_s é a massa (g) da amostra seca à 110°C e M_c é a massa (g) da amostra calcinada à 1000°C.

3.2.3- Caracterização Física

Foram determinadas as seguintes características físicas das matérias-primas: granulometria, limite de liquidez, limite de plasticidade, índice de plasticidade e a massa específica dos grãos.

A análise granulométrica foi feita segundo a norma NBR 7181-84 (ABNT), combinando técnicas de peneiramento e sedimentação. Os limites de Atterberg foram determinados segundo as normas NRB 6459-84 (limite de liquidez) e NBR 7180-84 (limite de plasticidade), determinando assim o índice de plasticidade. A massa específica dos grãos foi determinada por picnometria baseada na norma NBR 6508-84 (ABNT).

3.3- Preparação das Massas Cerâmicas

A massa argilosa, assim como coletada na Indústria cerâmica, foi primeiramente secada ao ar livre, destorroada em um britador de mandíbulas, e em seguida, manualmente. Depois foi peneirada. A fração passante na peneira de 60 mesh foi usada. Os pós de vidro foram obtidos a partir de recipientes de embalagem transparente, cacos de vidro de janela e cacos de um tubo de televisão a cores. Os cacos foram colocados em um moinho de marca Gardelin, modelo 1 A, juntamente com bolas de porcelana e moídos. O tempo de moagem variou de acordo com a espessura e o tamanho de cada tipo de caco de vidro usado, o vidro de vasilhame com três horas de moagem já se encontrava na forma de pó; já o tubo de TV

necessitou de um tempo maior, aproximadamente nove horas de moagem. Somente a fração de pó passante pela peneira de 60 mesh foi usada.

3.3.1- Formulação das Massas Cerâmicas

Massas foram formuladas com diferentes teores dos três diferentes tipos de vidro (6%,13% e 20%). Uma massa sem adição de vidro foi também usada para servir de referência, conforme mostrado na Tabela 3.1. A massa argilosa, a partir de agora denominada de massa argilosa primária, foi misturada ao pó de vidro em determinada proporção em peso e colocada em um moinho (o mesmo moinho usado na moagem dos vidros) para moer por 20 minutos juntamente com algumas bolas de porcelana que tiveram a função de quebrar aglomerados de argila e de vidro, aumentando a taxa de mistura. Foi preparada uma massa, contendo 13% de vidro de vasilhame, porém com uma granulometria mais grossa, retida na peneira de 40 mesh. Após esta mistura, o pó foi separado das bolas e umidificado (7% em peso de água). Uma outra massa com 20% de resíduo de tubo de TV, foi formulada sendo que esta mistura não foi feita em moinho, mas sim agitada manualmente, em um recipiente de plástico por cinco minutos; três amostras também com resíduo de vidro de tubo de TV, foram preparadas, sendo o aditivo (com granulometria retida na peneira de 20 mesh) salpicado na argila pura. Corpos de prova de argila pura, já queimados à 900°C, foram submetidos à esmaltação, uma mistura de esmalte base com pó de vidro de tubo de TV, possuindo uma boa consistência para pintar (com pincel) as peças.

Tabela 3.1 - Composição das Massas Cerâmicas Utilizadas.

	Argila Primária	Vidro vasilhame	Vidro Plano	Vidro TV
M0	100	0	0	0
MV6	94	6	0	0
MV13	87	13	0	0
MV20	80	20	0	0
MP6	94	0	6	0
MP13	87	0	13	0
MP20	80	0	20	0
MTV6	94	0	0	6
MTV13	87	0	0	13
MTV20	80	0	0	20

3.3.2- Caracterização das Massas Cerâmicas

O índice de plasticidade das massas cerâmicas M0, MV20 e MTV20 foi determinado.

3.4- Conformação dos Corpos Cerâmicos

As massas foram submetidas à compactação uniaxial em matriz de aço inoxidável de seção retangular. Uma prensa hidráulica foi usada de marca SCHWING SIWA, modelo PHMA, com capacidade máxima de 30 ton. A pressão usada foi de 25 MPa, sugerida por (Santos, 1989) para ensaios de materiais cerâmicos com uso potencial pelo setor cerâmico. Os corpos cerâmicos tiveram seção transversal de 11,5 x 2,54 x 0,75 cm³. Corpos de cada um dos três tipos de vidro também foram prensados, na forma cilíndrica, na mesma prensa descrita anteriormente, para ensaios de amolecimento dos vidros.

3.5- Queima dos Corpos Cerâmicos

A etapa de queima dos corpos foi realizada em um forno câmara tipo mufla Brasimet, modelo FSQC-1300/3, em ciclo de queima lento, em atmosfera oxidante. Os corpos foram queimados em patamares distintos (900°, 975° e 1050°C); para se analisar o efeito da temperatura de patamar sobre as propriedades e a estrutura dos corpos queimados. Os pós de vidros puros então prensados, foram queimados, com o objetivo de estudar o comportamento de amolecimento de tais vidros. Os vidros de vasilhame e janela foram submetidos às três temperaturas (900°, 975° e 1050°C), já o vidro tubo de TV a 700°, 800° e 900°C. As peças esmaltadas, foram queimadas à 900°C, para verificar a influência do esmalte, tendo a função de impermeabilizar as peças.

A Figura 3.2 exibe o programa de queima para o patamar de 1050°C, detalhando tempos de permanência em isoterma e taxas de aquecimento e resfriamento. Para os outros patamares, a única diferença é a temperatura máxima de patamar de 900° e 975°C.

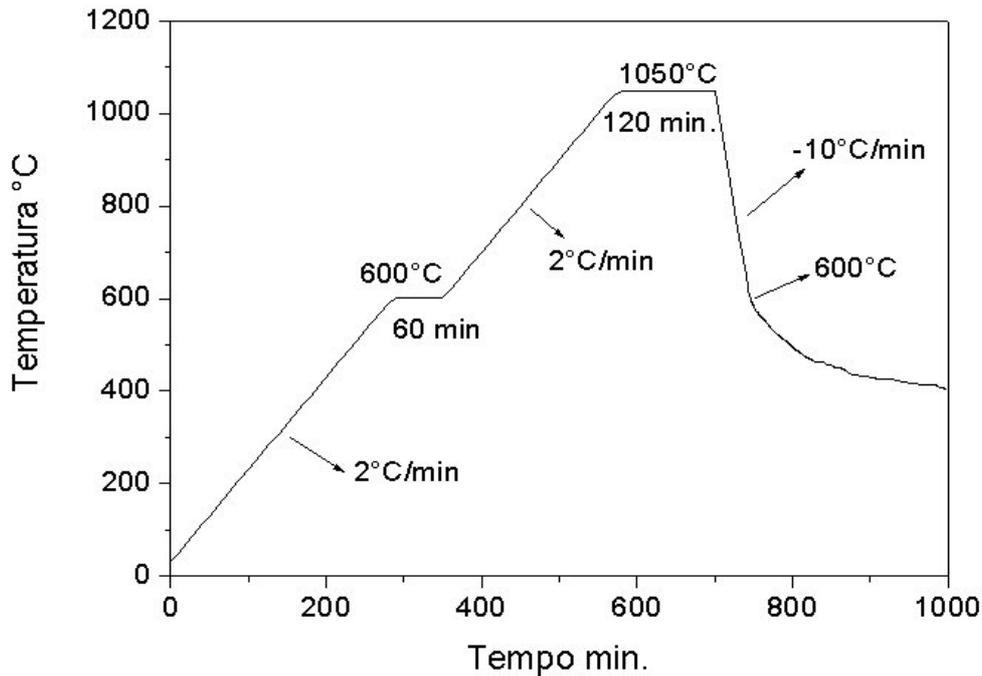


Figura 3.2 - Esquema do ciclo de queima lento empregado.

A taxa de resfriamento depende da inércia térmica do forno. Estimativas colocam a taxa de resfriamento mais lenta do que 1°C/min.

3.6- Caracterização dos Corpos Queimados

Após a queima as seguintes propriedades dos corpos foram medidas: absorção de água, retração linear após queima e tensão de ruptura.

A estrutura de algumas amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura e foram submetidas a difração de raios-X.

3.6.1- Absorção de Água

A absorção de água dos corpos de prova foi medida de acordo com a norma NBR 6480 (ABNT). O procedimento consistiu em: secagem dos corpos cerâmicos em estufa a 110°C por um período suficiente para a obtenção de peso constante, resfriamento em dessecador, pesagem dos corpos cerâmicos secos e imersão num recipiente contendo água destilada. A água foi aquecida e mantida em ebulição pelo período de duas horas. Após eliminação do excesso de água superficial com um pano umedecido, os corpos cerâmicos foram pesados, e a absorção de água (AA) foi determinada utilizando a expressão 3.5.

$$AA = \frac{M_U - M_s}{M_s} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Onde M_u é a massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água e M_s é a massa (g) dos corpos cerâmicos secos.

3.6.2- Tensão de Ruptura à Flexão

A tensão de ruptura à flexão (ensaio de carregamento em três pontos) dos corpos cerâmicos queimados foi determinada de acordo com a norma C674-77 (ASTM), utilizando-se uma máquina de ensaios universal, marca INSTRON, modelo 5582, numa taxa de carregamento de 0,5 mm/min. A tensão de ruptura à flexão foi calculada pela expressão:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.6)$$

Onde σ é a tensão de ruptura à flexão (em MPa); P é a carga aplicada (em N); L é a largura entre os cutelos de apoio (em mm); b é a largura do corpo cerâmico (em mm) e d é a espessura do corpo cerâmico (em mm).

3.6.3- Retração Linear de Queima

A retração linear de queima (RL_q) foi determinada segundo a norma MB-305 (ABNT), de acordo com a seguinte expressão:

$$RL_q = \frac{L_s - L_q}{L_q} \cdot 100 \quad (3.7)$$

onde L_s é a altura do corpo de prova seco e L_q é a altura do corpo de prova queimado.

3.7- Análise por Difração de Raios-X

Os experimentos de difração de raios-X das amostras queimadas de massa de diferente tipos de vidros, em diferentes quantidades e em diferentes temperaturas, seguiram o procedimento descrito no item 3.2.1, com o objetivo de se analisar as fases presentes remanescentes e as novas fases formadas durante o processo de queima conforme é mostrado de acordo com a Tabela 3.2 ; o ângulo de 2θ foi variado entre 10-60°.

Além disso, foi feita análise das amostras em forma de pó da argila pura (60 mesh) e dos três tipos de resíduos de vidro (60 mesh).

Tabela 3.2- Amostras analisadas por difração de raios-X.

AMOSTRAS	TEMPERATURA DE QUEIMA
Argila crua	—
Argila pura	900°C
Argila pura	975°C
Argila pura	1050°C
Argila +20% de vidro tubo TV	900°C
Argila +20% de vidro tubo TV	975°C
Argila +20% de vidro tubo TV	1050°C
Argila +20% de vidro plano	900°C
Argila +20% de vidro plano	975°C
Argila +20% de vidro plano	1050°C
Argila +20% de vidro vasilhame	900°C
Argila +20% de vidro vasilhame	975°C
Argila +20% de vidro vasilhame	1050°C

3.8- Análise Microestrutural

A morfologia dos corpos de prova queimados, e dos pós de argila e dos vidros, foi examinada com um microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss modelo DSM 962, utilizando-se voltagem de aceleração de elétrons de 15 KV. O objetivo desta análise consistiu no acompanhamento das mudanças microtexturais e morfológicas dos corpos de prova queimados em diferentes temperaturas e tempos de queima, bem como composições distintas conforme é mostrado na Tabela 3.3. Para isto, as amostras obtidas foram colocadas em suportes (porta-amostras), aderidas por uma fita de carbono de dupla face. Tinta condutora à base de prata foi utilizada para auxiliar na condução eletrônica entre a superfície da amostra e a base do porta-amostra. O conjunto foi submetido à secagem em estufa (60°C por 2h) e posteriormente metalizado com uma fina camada condutora de ouro.

Tabela 3.3- Amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

AMOSTRAS	TEMPERATURA DE QUEIMA (°C)
Pó de vidro de vasilhame	–
Pó de vidro plano	–
Pó de vidro de tubo de TV	–
Argila crua	–
Argila pura	900°C
Argila pura	975°C
Argila pura	1050°C
Argila +20% de vidro tubo TV	900°C
Argila +20% de vidro tubo TV	1050°C
Argila +20% de vidro plano	900°C
Argila +20% de vidro plano	1050°C
Argila +20% de vidro vasilhame	900°C
Argila +20% de vidro vasilhame	1050°C
Argila +6% de vidro vasilhame	900°C
Argila +6% de vidro vasilhame	1050°C
Argila +6% de vidro tubo TV	900°C
Argila +6% de vidro tubo TV	1050°C
Argila +20% de vidro tubo TV salpicado	900°C
Argila +20% de vidro tubo TV salpicado	975°C
Argila +20% de vidro tubo TV salpicado	1050°C
Argila queimada esmaltada	900°C
Argila queimada esmaltada (perfil)	900°C

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização das Matérias-Primas

4.1.1- Caracterização química

Na Tabela 4.1 são mostrados os resultados de composição química para as matérias-primas utilizadas, determinada por absorção atômica.

Tabela 4.1- Composição química das matérias-primas utilizadas (% em peso).

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	PbO	P.F.
Argila	46,26	26,14	12,09	0,65	0,16	0,95	1,75	0,65	<0,01	11,3
Vidro vasilha.	67,49	0,90	0,09	0,05	12,6	0,10	0,79	16,65	<0,01	0,51
Vidro Plano	65,75	0,66	0,12	<0,01	12,5	3,05	0,74	16,71	<0,01	0,48
Vidro tubo TV	48,60	1,68	0,11	0,01	2,80	1,80	7,68	7,31	24,96	0,67

P.F.= Perda ao Fogo

Da Tabela 4.1; verifica-se que a argila é constituída essencialmente por SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Geralmente se utiliza a razão sílica/alumina para prever o conteúdo de argilomineral que está presente em uma argila. A argila utilizada neste trabalho apresentou uma razão sílica/alumina de aproximadamente 1,77. De acordo com estudos já realizados (Souza et al., 2002), quanto menor for esta razão, menor será o teor de sílica livre, maior então será o teor de argilominerais que estará presente na argila e, conseqüentemente, maior será sua plasticidade.

A argila apresenta um elevado teor de óxido de ferro como Fe³⁺ (Santos, 1989), sendo este o principal contribuinte pela coloração vermelha adquirida após queima. O ferro pode estar presente na argila de diversas formas; na forma de hidróxidos goetita (α -Fe₂O₃.H₂O) ou substituindo parcialmente o alumínio na rede cristalina dos argilominerais. Os teores de óxidos alcalinos (K₂O e Na₂O) são relativamente baixos, eles podem estar presentes fazendo parte de compostos como feldspato ou mica, ou então na própria estrutura cristalina de argilominerais como a

ilita. Os teores de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO), também são baixos, estes óxidos geralmente estão associados à presença de CaCO_3 (calcita e $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita). Assim, esta argila apresenta uma natureza não-carbonática. A elevada perda ao fogo P.F. que a argila apresenta está diretamente relacionada com a grande presença de argilominerais (água de constituição) que esta argila possui, existindo também relação com a perda de hidróxidos (gibbsite, goetita), com a decomposição de compostos como sulfatos, sulfetos e carbonatos, e ainda da oxidação de matéria orgânica (Santos, 1989).

O vidro de vasilhame utilizado neste trabalho é constituído principalmente por SiO_2 , CaO e Na_2O . Os óxidos Na_2O e CaO estão presentes em grandes quantidades, caracterizando-o como um vidro sodo-cálcico. Os óxidos de sódio e cálcio são os principais modificadores de rede. O Na_2O é responsável pela fluidez e solubilidade que o vidro apresenta, já o CaO se tiver presente em grande quantidade irá favorecer a devitrificação do vidro. De acordo com a literatura (Mauro, 2002), estes óxidos estão presentes na proporção de 8 a 12% de CaO e 12 a 17% de Na_2O .

O vidro plano possui quase as mesmas composições do vidro de vasilhame (SiO_2 , CaO e Na_2O). Este vidro apresenta o óxido alcalino terroso MgO em maior quantidade aumentando a durabilidade do vidro.

Já o vidro de tubo de TV, um vidro ao chumbo, apresenta como óxidos majoritários: SiO_2 , K_2O e PbO. O óxido alcalino K_2O funciona como bom fluxo, aumentando assim a fluidez e expansão do vidro. O PbO age como modificador de rede e aumenta o intervalo de temperatura de trabalho. Estes vidros com alto teor de PbO, são usados no funil de tubo de televisão a cores, devido as suas características elétricas e à grande absorção de raios-X. Outros óxidos como BaO e óxido de estrôncio também são encontrados em menores quantidades com esta finalidade.

4.1.2- Caracterização mineralógica

A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios-X da argila utilizada neste trabalho. Os resultados mostram que a argila é constituída principalmente das seguintes fases cristalinas: caulinita ($2.\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$), quartzo (SiO_2) e gibbsite ($\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$). Foi também detectada a presença de muscovita, de goetita ($\alpha\text{-Fe}_2)_3.\text{H}_2\text{O}$). O argilomineral predominante como se pode notar é a caulinita, com

picos evidenciados bastante intensos e definidos. Isto é confirmado pela literatura (Vieira, 2001; Souza et al., 2002), onde relatam que as argilas provenientes das jazidas da região de Campos dos Goytacazes são predominantemente cauliníticas. Já os picos de muscovita aparecem bem menos intensos. A presença da fase gibsita, significa que parte de Al_2O_3 (Tabela 4.1) não está totalmente ligado aos silicatos. O grande teor de ferro na argila está relacionado à presença de goetita e de ferro ligado à caulinita.

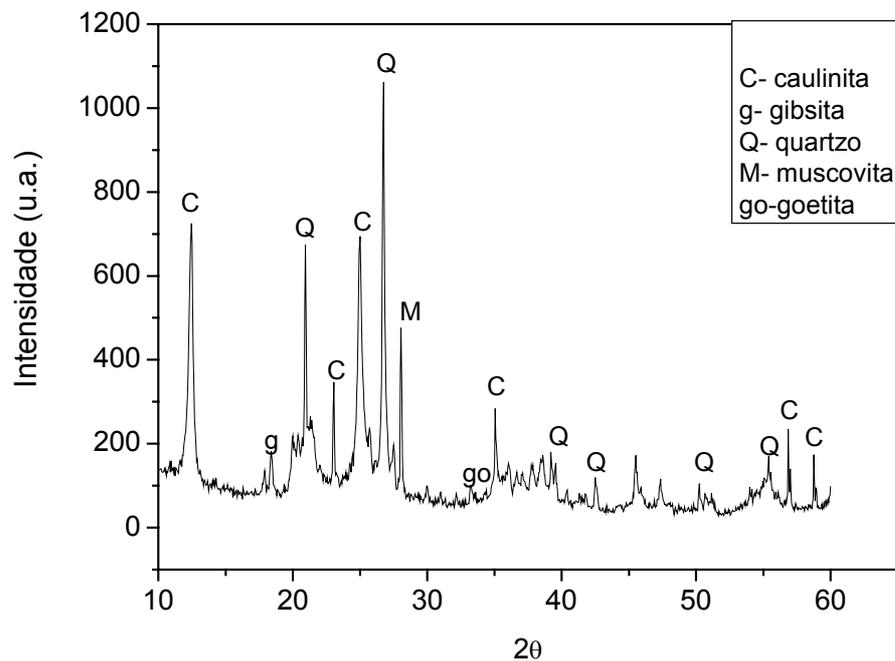


Figura 4.1- Difratograma de raios-X da argila utilizada.

As Figuras 4.2- 4.5, mostram a morfologia da argila utilizada no trabalho e os três diferentes tipos de vidros.

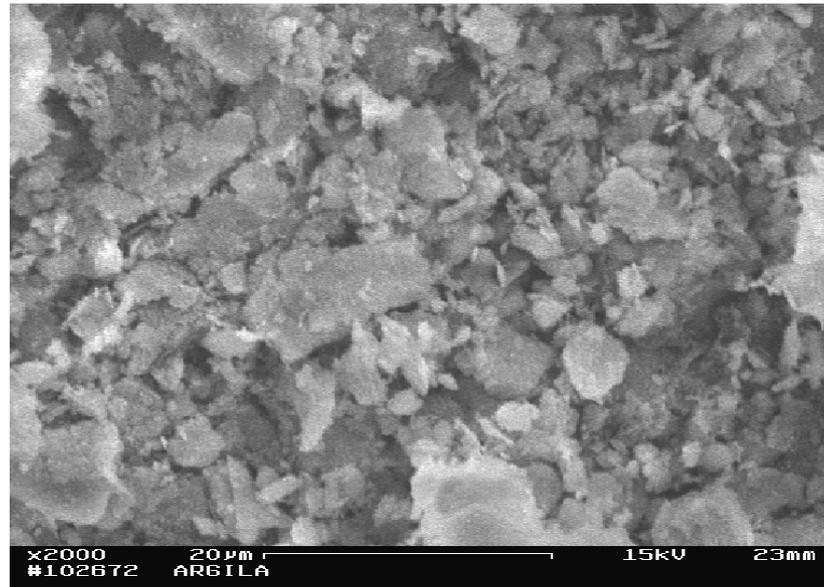


Figura 4.2- Morfologia do pó de argila pura (2000x).

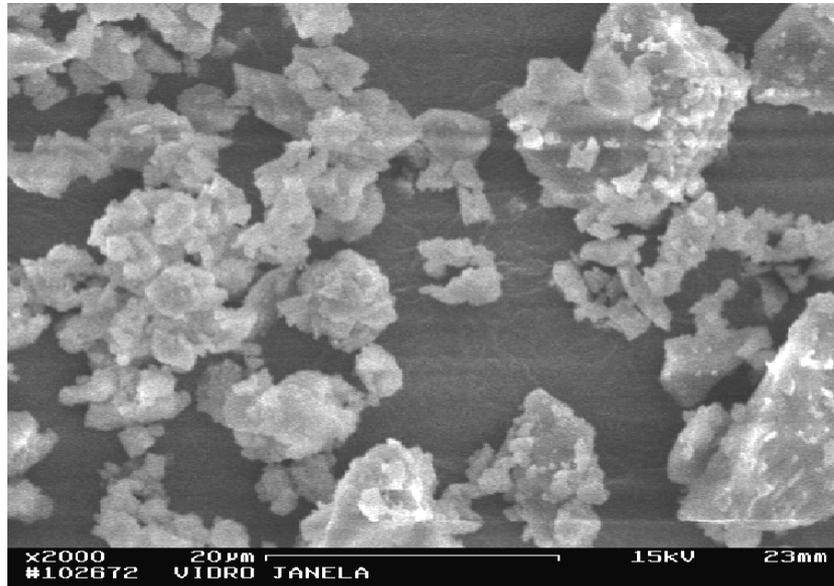


Figura 4.3- Morfologia do pó de vidro plano (2000x).

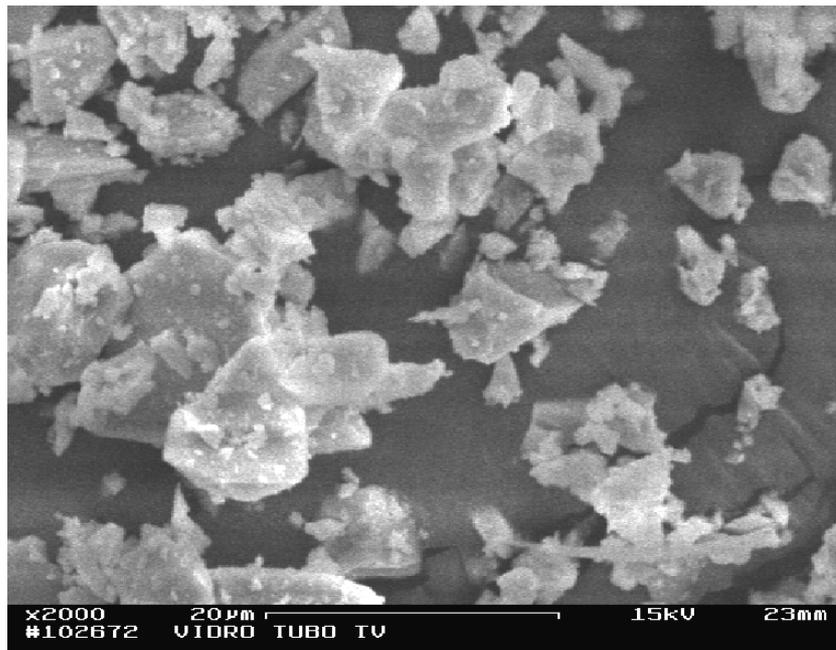


Figura 4.4- Morfologia do pó de vidro de tubo de TV (2000x).

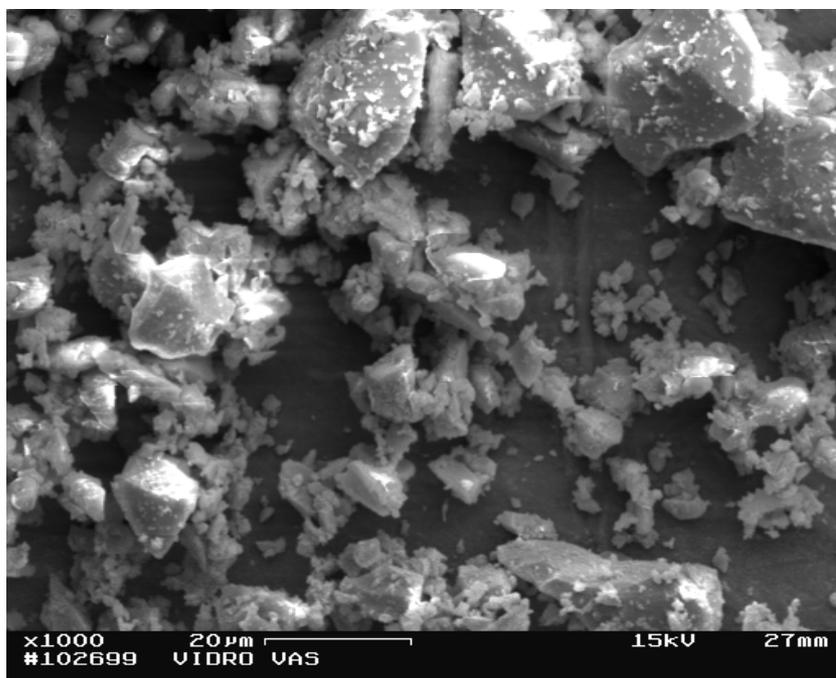


Figura 4.5- Morfologia do pó de vidro de vasilhame (1000x).

4.1.3- Caracterização física

A Tabela 4.2 apresenta os dados de distribuição de tamanho de partícula das matérias-primas utilizadas, determinado através de técnicas de peneiramento e sedimentação.

Tabela 4.2- Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas (% em peso).

Tamanho de partícula	Argila pura	Vidro vasilhame	Vidro plano	Vidro tubo de TV
<2 μ m	45	13	11	11
2< ϕ <60 μ m	46	76	68	68
60< ϕ <200 μ m	9	11	21	18
Massa específica real (g.cm ⁻³)	2,69	2,52	2,54	3,01

A argila utilizada apresentou um elevado conteúdo de partículas inferiores a 2 μ m (fração argila). Na argila, quanto maior for sua “fração argila”, maior é o conteúdo de argilominerais presente e mais plástica é a argila (Santos, 1989).

A Tabela 4.2 mostra que os pós dos vidros são todos mais grossos de que a argila. Quanto mais fino for o pó de vidro maior será sua reatividade e quanto mais próxima sua granulometria for da granulometria da argila menor será sua tendência à segregação durante a moagem e mistura (Figuras 4.2-4.5).

As curvas de distribuição granulométrica da argila pura e dos três vidros (Figuras 4.6-4.9) mostram que a argila pura é mais fina, seguida pelo vidro de vasilhame, pelo vidro plano e pelo vidro de tubo de TV, nesta ordem. Porém o vidro plano e de tubo de TV possuem granulometrias muito próximas. A Tabela 4.2 exibe ainda a massa específica real dos grãos de cada matéria-prima. No caso da argila pura, trata-se de uma massa específica média. As massas específicas dos vidros de vasilhame e plano são praticamente iguais, refletindo a proximidade de suas composições, e inferiores à densidade da argila. A massa específica do pó de vidro de tubo de TV é a maior de todas devido ao alto teor de chumbo.

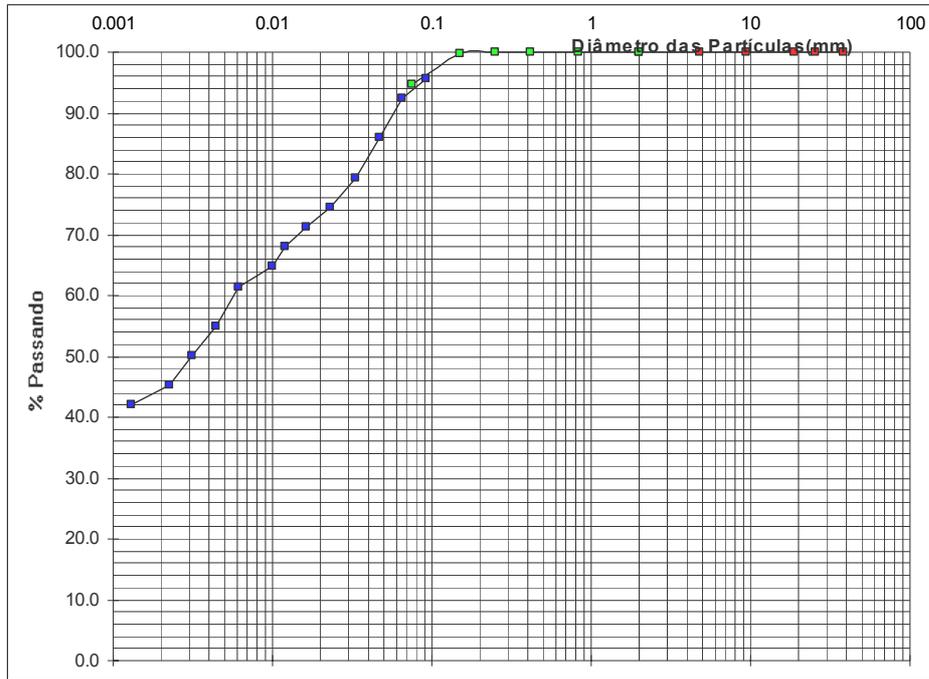


Figura 4.6- Distribuição de tamanho de partículas da argila pura utilizada.

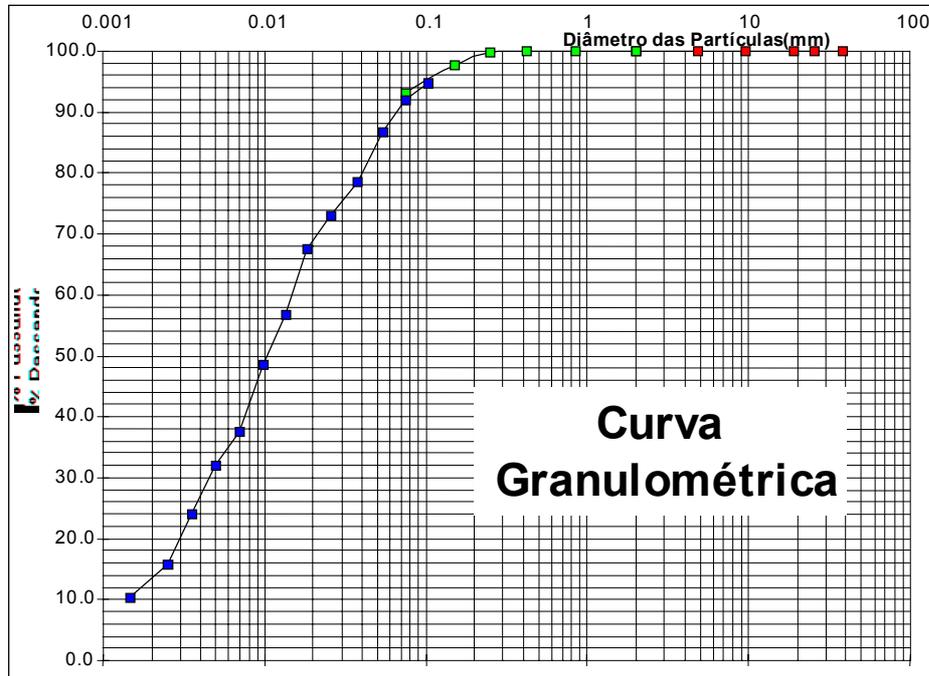


Figura 4.7– Distribuição de tamanho de partículas do vidro de vasilhame.

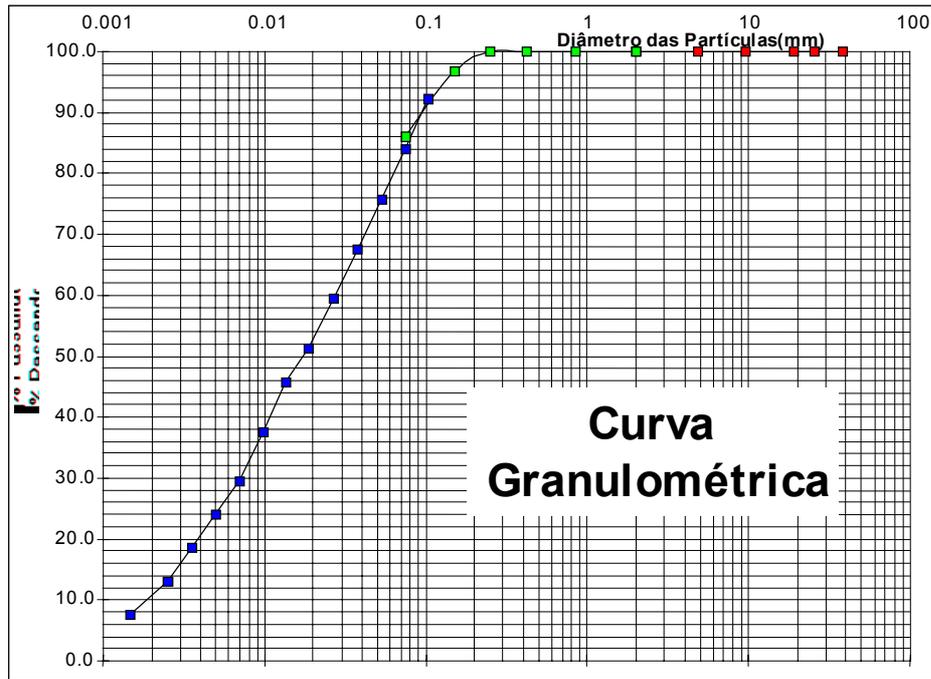


Figura 4.8– Distribuição de tamanho de partículas do vidro plano.

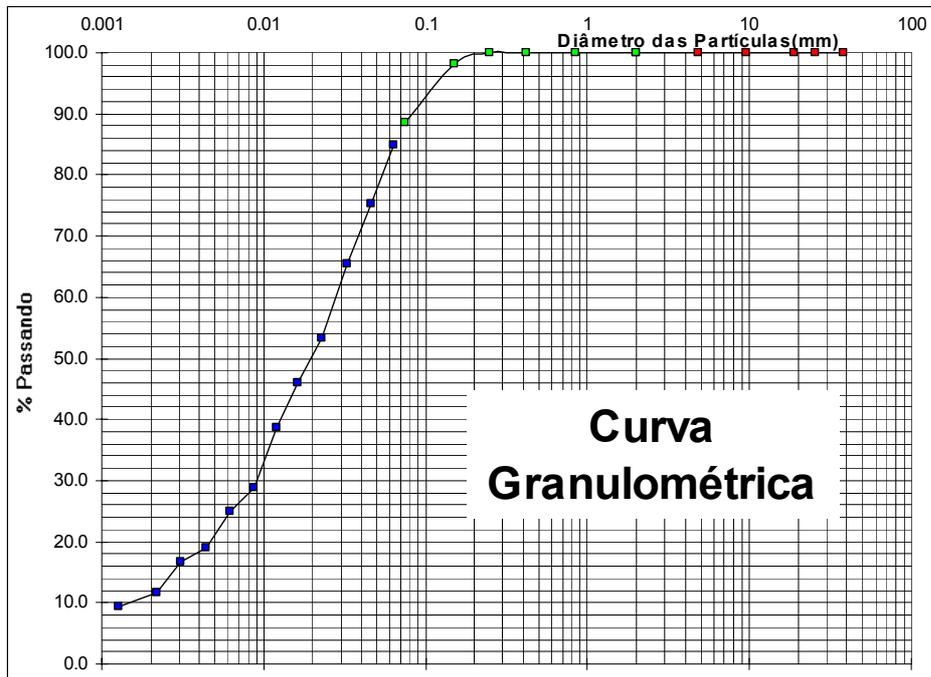


Figura 4.9– Distribuição de tamanho de partículas do vidro de tubo de TV.

A Tabela 4.3, apresenta os limites de consistência de Atterberg obtidos para argila pura e para as massas com 20% em peso dos vidros de vasilhame e tubo de TV. A argila pura apresentou um elevado índice de plasticidade 29%, o que de acordo com a literatura (Santos,1989), pode-se classificar esta argila pura como sendo uma argila de alta plasticidade. Mesmo as misturas, contendo alto teores de vidros (20%), apresentaram uma boa faixa de trabalhabilidade para a extrusão, com plasticidade também elevada (IP= 21% e 22%), para as amostras contendo vidros de vasilhame e vidro de tubo de TV.

Tabela 4.3- Limites de consistência de Atterberg das massas cerâmicas (% em peso).

Massas	Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
Argila Pura	55	26	29
Argila + 20% vasilhame	44	23	21
Argila +20% tubo TV	44	22	22

4.2- Formulação das Massas Cerâmicas

As argilas constituem a base plástica de uma massa cerâmica. A argila então utilizada no presente trabalho, de acordo com ensaios e testes realizados, caracteriza-se como uma argila predominantemente caulinítica, com alto teor de argilomineral (fração < 2 μm), o que a torna muito plástica, possuindo elevado teor de perda ao fogo.

A formulação de massa visa a obtenção de uma composição ideal de plasticidade e fusibilidade que proporciona trabalhabilidade e resistência mecânica na queima. A prática ceramista local formula a massa misturando duas argilas de plasticidade distintas, visando o ajuste da plasticidade da massa para o processo de conformação e da retração de secagem. A fusibilidade é, de qualquer modo, baixa devido ao baixo teor de óxidos fundentes.

No presente trabalho, foram formuladas treze massas cerâmicas denominadas: M0, MV6, MV13, MV20, MP6, MP13, MP20, MTV6, MTV13, MTV20 MV13 (retido na peneira de 40 mesh), uma massa contendo 20% em peso de vidro tubo de TV misturada ao invés de moída e uma massa com vidro de tubo de TV

salpicado. Os três diferentes tipos de vidros (vasilhame, plano e tubo de TV), foram adicionados na proporção 6%, 13% e 20%.

A Tabela 4.4, apresenta a percentagem em peso e volume das massas formuladas.

Tabela 4.4-% em peso e % em volume das massas formuladas.

MASSA		ARGILA	VASILHAME	PLANO	TV
M0	% peso	100	0	0	0
	% vol	100	0	0	0
MV6	% peso	94	6	0	0
	% vol	93,62	6,38	0	0
MV13	% peso	87	13	0	0
	% vol	86,24	13,76	0	0
MV20	% peso	80	20	0	0
	% vol	78,94	21,06	0	0
MP6	% peso	94	0	6	0
	% vol	93,69	0	6,31	0
MP13	% peso	87	0	13	0
	% vol	83,38	0	13,62	0
MP20	% peso	80	0	20	0
	% vol	79,13	0	20,87	0
MTV6	% peso	94	0	0	6
	% vol	94,60	0	0	5,40
MTV13	% peso	87	0	0	13
	% vol	88,22	0	0	11,78
MTV20	% peso	80	0	0	20
	% vol	81,74	0	0	18,26

Para efeito de comparar a influência da adição dos vidros sobre a sinterização, as percentagens em volume dos vidros serão consideradas. Para isto, a densidade desempenha papel importante. Para um certo teor de massa de vidro adicionado, os teores em volume de vidro plano e de vasilhame são aproximadamente iguais e o teor de vidro de tubo de TV é bem inferior.

A composição química das massas cerâmicas formuladas (% peso, % em mol) em termos dos óxidos presentes é dada através da Tabela 4.5.

Tabela 4.5- Composição química das massas formuladas (% em peso e % em mol).

MASSA		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	PbO
M0	% peso	52,15	29,47	0,18	0,73	13,63	1,07	1,97	0,73	0,00
	% mol	66,05	22,00	0,24	0,90	6,50	2,02	1,59	0,70	0,00
MV6	% peso	53,09	27,76	0,93	1,69	12,82	1,01	1,90	0,69	0,00
	% mol	66,24	20,41	1,24	2,05	6,02	1,88	1,51	0,65	0,00
MV13	% peso	54,19	25,76	1,80	2,81	11,87	0,94	1,82	0,64	0,00
	% mol	66,45	18,61	2,37	3,34	5,48	1,73	1,42	0,59	0,00
MV20	% peso	55,29	23,76	2,68	3,93	10,92	0,88	1,74	0,60	0,00
	% mol	66,66	16,88	3,46	4,60	4,95	1,58	1,34	0,54	0,00
MP6	% peso	52,99	27,74	0,92	1,70	12,82	1,19	1,90	0,69	0,00
	% mol	65,99	20,36	1,23	2,05	6,01	2,21	1,51	0,65	0,00
MP13	% peso	53,96	25,73	1,79	2,82	11,87	1,33	1,81	0,64	0,00
	% mol	65,92	18,52	2,34	3,34	5,46	2,42	1,41	0,59	0,00
MP20	% peso	54,94	23,71	2,66	3,94	10,93	1,47	1,73	0,59	0,00
	% mol	65,85	16,75	3,41	4,58	4,93	2,63	1,32	0,53	0,00
MTV6	% peso	51,96	27,80	0,34	1,13	12,82	1,12	2,32	0,64	1,51
	% mol	66,03	20,82	0,46	1,39	6,13	2,11	1,88	0,66	0,52
MTV13	% peso	51,73	25,86	0,52	1,59	11,87	1,17	2,72	0,64	3,27
	% mol	66,00	19,44	0,72	1,97	5,70	2,22	2,21	0,61	1,12
MTV20	% peso	51,51	23,91	0,71	2,06	10,93	1,22	3,12	0,59	5,03
	% mol	65,97	18,05	0,97	2,56	5,27	2,33	2,55	0,57	1,73

Os vidros contêm óxidos fundentes (modificadores de rede). Ao serem adicionados à argila, aumentam o teor de fundentes das massas. Quanto maior a adição, maior é a quantidade de fundentes adicionada.

Os óxidos fundentes são Na₂O e K₂O para os vidros de vasilhame e plano e, além destes o PbO funciona como fundente para o vidro de tubo de TV. O MgO desempenha o papel de aumentar a resistência química do vidro plano, não desempenhando papel importante na determinação da temperatura de amolecimento nesta quantidade.

4.3- Mudanças de Fase Após a Queima

A formação de novas fases cristalinas durante a sinterização exerce uma grande influência sobre as propriedades tecnológicas do produto final. Por isso,

foram avaliadas as transformações de fases dos corpos cerâmicos em algumas temperaturas de sinterização, conforme mostrado nas Figuras 4.10-4.13.

Durante a queima, algumas fases sofrem decomposição, enquanto outras são formadas. Foram identificados picos característicos de fases remanescentes e de novas fases formadas durante a etapa de sinterização.

A sinterização das massas cerâmicas envolve uma série de reações físico-químicas que dependem da temperatura de sinterização, da natureza química e mineralógica das matérias-primas.

A fase remanescente para todas as massas cerâmicas em todas as temperaturas avaliadas é o quartzo. A caulinita, mineral mais abundante na massa argilosa em uso, sofre desidroxilação por volta de 550°C, transformando-se em metacaulinita, que seria a rede cristalina da caulinita distorcida, especialmente em sua folha octaédrica. Em torno de 980°C, a metacaulinita se decompõe em sílica amorfa e um espinélio Si-Al, de estrutura comparável ao espinélio de magnésio. Por volta de 1100°C, o espinélio dá origem à mulita e à cristobalita (Sousa, 2003). Há desacordos na literatura sobre as temperaturas de transformações mencionadas.

A Figura 4.10 exibe difratogramas da argila pura crua, seca à 110°C e queimada em diferentes temperaturas. O pico do espinélio não pôde ser detectado, mas em 1050°C, foram detectados picos da mulita e cristobalita.

A partir de 975°C, mudanças nas propriedades dos corpos de argila pura queimados, sugerem uma intensificação do processo de densificação da estrutura. Isto pode estar relacionado ao surgimento de uma fase líquida, resultante de reações envolvendo as fases que contêm os óxidos fundentes.

As Figuras 4.11-4.13 exibem os difratogramas das massas aditivadas com 20% dos três tipos de vidro, queimadas em 900°C, 975° e 1050°C, respectivamente. Algumas diferenças entre estes difratogramas e os da argila pura são notadas. Para as massas aditivadas verifica-se os picos da cristobalita em 975°C, enquanto que os mesmos são visíveis para argila pura somente em 1050°C. Apenas para as amostras com adição de vidro foram detectados picos de uma fase, denominada β , coincidentes com a ficha JCPDS 46-0744 ($\text{Al}_3\text{CaO} \cdot 5\text{Si}_3\text{O}_{11}$). O pico principal desta fase, em torno de 27.6°, coincide com o de mica/muscovita, constituinte da argila pura. Porém, amostras de argila pura queimadas em 975°C e 1050°C não exibem mais picos de mica/muscovita.

A fase denominada β , pode ser resultado da vitrificação do vidro, uma vez que o cálcio é um reconhecido elemento relacionado à devitrificação. Uma difração de raios-X, foi feita em uma amostra de vidro de vasilhame aquecida em 1050°C e não foi detectado a devitrificação. Isto sugere que a devitrificação ocorre apenas com o vidro em contato com as partículas de argila, como ocorre durante a sinterização das massas aditivadas.

Deste modo, este seria o único efeito da adição de vidro (sendo ele de qualquer composição estudado), com respeito à formação de fases durante a queima.

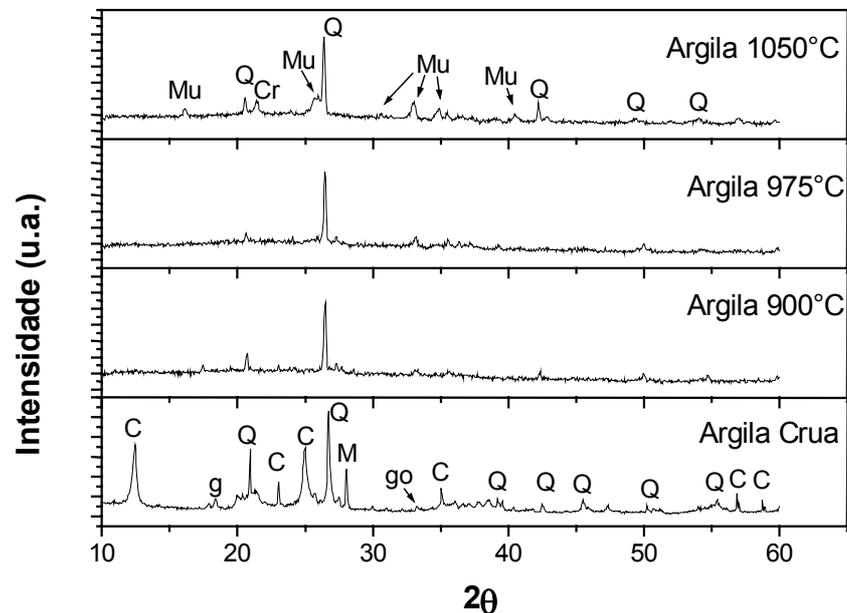


Figura 4.10 – Difratoogramas de raios-X da argila pura utilizada, queimada nas três temperaturas de queima.

(C = Caulinita; Cr = Cristobalita; g = Gibsitita; go = goetita; M= Muscovita; Mu = Mulita; Q = Quartzo)

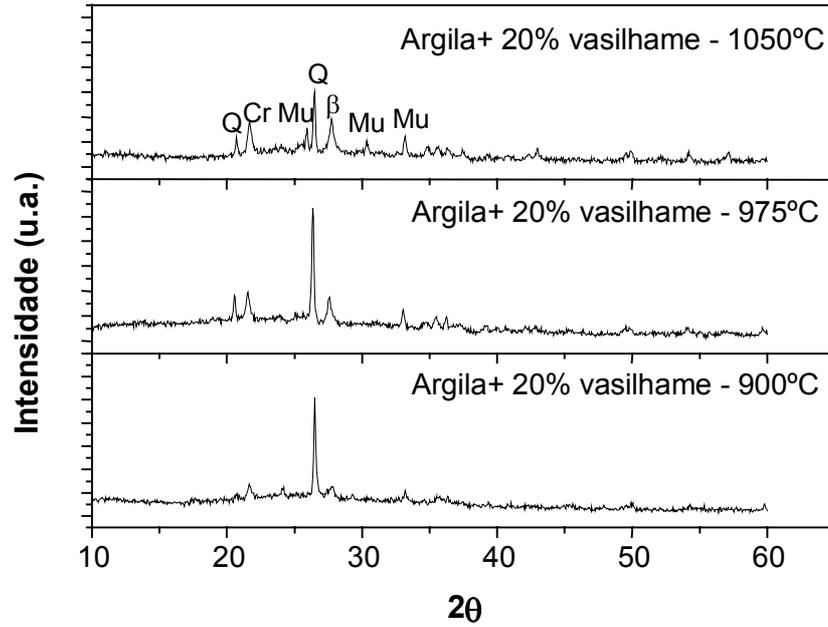


Figura 4.11– Difratomogramas de raios-X das massas cerâmicas com 20% de vidro de vasilhame queimadas nas três temperaturas.

(Cr = Cristobalita; Mu = Mulita; Q = Quartzo; β = Fase não identificada)

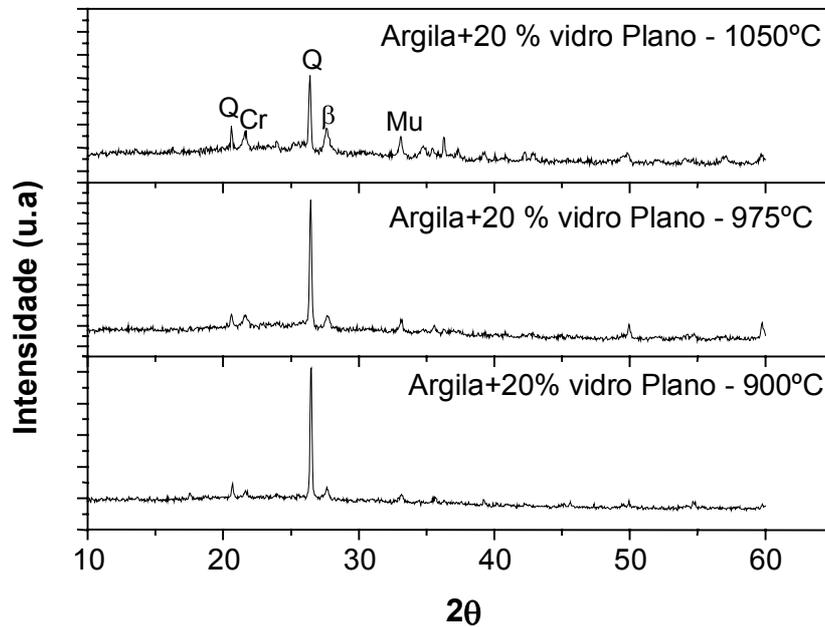


Figura 4.12- Difratomogramas de raios-X das massas com 20% de vidro plano queimadas nas três temperaturas.

(Cr = Cristobalita; Mu = Mulita; Q = Quartzo; β = Fase não identificada)

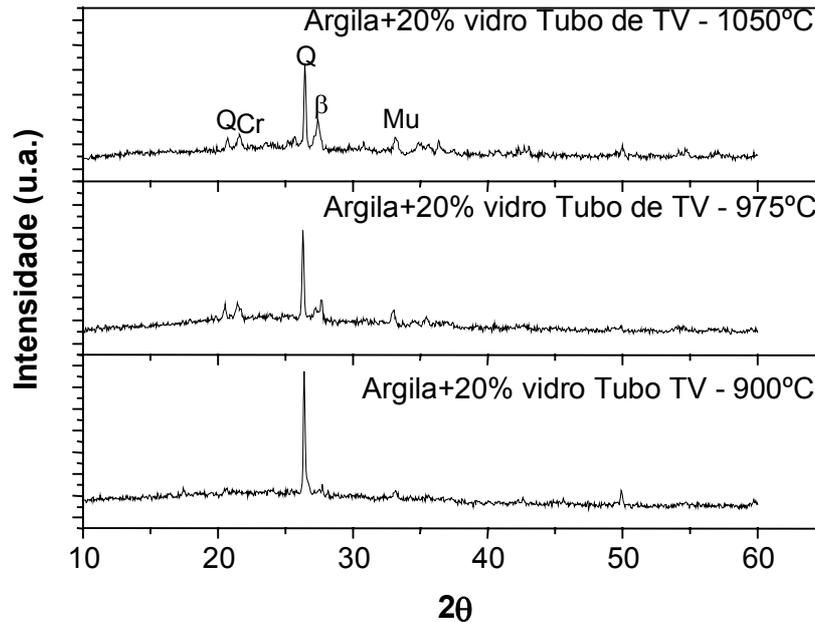


Figura 4.13- Difratomogramas de raios-X das massas com 20% de vidro de tubo de TV queimadas nas três temperaturas.

(Cr = Cristobalita; Um = Mullita; Q = Quartzo; β = Fase não identificada)

4.4- Propriedades Cerâmicas Após Queima

Os resultados de propriedades cerâmicas dos corpos de prova após queima nas temperaturas entre 900°- 1050°C, com adições de diferentes teores de vidros entre 0 e 20% em peso, são mostrados na Tabela 4.69 (utilizando cinco corpos de prova para cada temperatura de patamar). A partir dos dados apresentados, foram elaborados gráficos de retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura em função da temperatura de queima (Figuras 4.14 – 4.19).

Durante o aquecimento, além da sinterização, ocorrem decomposição e transformações de fases. A sinterização tende a fechar os poros do corpo prensado, o que é acompanhado por retração linear. Porém, a extensão desta retração depende dos efeitos das demais reações sobre as dimensões da estrutura. A sinterização, seja por qual mecanismo ela ocorra, tende a diminuir a área superficial do corpo. Isto inclui a diminuição de volume dos poros. Como consequência, a estrutura contrai. Quanto mais avançada é a sinterização, maior será a retração linear e a redução da absorção de água, uma vez que a absorção de água é uma medição do volume dos poros interligados com a superfície da amostra, denominada porosidade aberta. As medidas de retração linear e de absorção de água estão, portanto, diretamente relacionadas.

Tabela 4.6- Propriedades cerâmicas dos corpos de prova após queima nas três temperaturas.

MASSA	900°C	975°C	1050°C
ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)			
0%	20,94 ± 0,38	17,91 ± 1,52	11,65 ± 0,82
6% vidro vasilhame	18,59 ± 1,46	16,16 ± 2,87	8,78 ± 0,79
6% vidro plano	18,87 ± 1,10	16,90 ± 0,52	8,57 ± 1,31
6% vidro tubo TV	19,69 ± 1,24	17,16 ± 0,85	10,79 ± 0,61
13% vidro vasilhame	14,80 ± 1,09	8,45 ± 0,84	4,26 ± 1,36
13% vidro plano	20,36 ± 2,23	14,64 ± 1,54	8,27 ± 1,71
13% vidro tubo TV	18,42 ± 0,45	11,65 ± 1,17	5,35 ± 0,15
20% vidro vasilhame	14,48 ± 5,06	7,15 ± 1,05	5,10 ± 0,87
20% vidro plano	16,00 ± 0,56	10,65 ± 0,85	5,48 ± 0,63
20% vidro tubo TV	15,12 ± 0,54	6,00 ± 0,48	2,45 ± 0,14

RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (%)			
0%	1,92 ± 0,25	3,06 ± 0,60	6,22 ± 0,50
6% vidro vasilhame	2,28 ± 0,13	4,41 ± 0,34	7,63 ± 0,38
6% vidro plano	1,79 ± 0,12	3,60 ± 0,54	6,88 ± 0,44
6% vidro tubo TV	1,70 ± 0,11	3,47 ± 0,05	6,62 ± 0,07
13% vidro vasilhame	5,07 ± 0,45	8,35 ± 0,65	11,09 ± 0,43
13% vidro plano	3,07 ± 0,44	5,64 ± 0,65	8,91 ± 0,55
13% vidro tubo TV	2,44 ± 0,10	6,19 ± 0,13	9,24 ± 0,18
20% vidro vasilhame	1,31 ± 1,17	9,28 ± 0,78	11,72 ± 0,45
20% vidro plano	3,20 ± 0,19	6,64 ± 0,31	9,52 ± 0,51
20% vidro tubo TV	3,13 ± 0,22	8,26 ± 0,34	10,44 ± 0,18

MASSA	900°C	975°C	1050°C
TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO (MPa)			
0%	8,07 ± 1,02	11,21 ± 2,06	21,26 ± 2,21
6% vidro vasilhame	9,99 ± 1,24	13,19 ± 2,32	23,44 ± 1,77
6% vidro plano	9,86 ± 1,50	13,34 ± 1,27	24,69 ± 2,36
6% vidro tubo TV	8,34 ± 1,02	12,24 ± 0,57	21,86 ± 3,30
13% vidro vasilhame	15,07 ± 1,67	21,23 ± 2,59	32,38 ± 1,15
13% vidro plano	7,81 ± 1,54	13,29 ± 1,79	23,79 ± 3,08
13% vidro tubo TV	8,99 ± 1,40	17,73 ± 0,69	26,11 ± 2,23
20% vidro vasilhame	15,33 ± 0,83	21,37 ± 3,19	29,99 ± 2,56
20% vidro plano	15,27 ± 0,29	18,36 ± 2,89	27,45 ± 3,05
20% vidro tubo TV	14,75 ± 1,33	23,43 ± 1,84	31,45 ± 3,81

MASSA	900°C	975°C
ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)		
13% vidro vasilhame (>40 mesh)	18,17 ± 0,39	17,66 ± 2,73
20% vidro tubo TV (misturado)	12,91 ± 1,82	7,87 ± 1,66

RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (%)		
13% vidro vasilhame (>40 mesh)	1,44 ± 0,03	2,46 ± 0,22
20% vidro tubo TV (misturado)	4,24 ± 0,99	7,80 ± 0,58

TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO (MPa)		
13% vidro vasilhame (>40 mesh)	5,6 ± 0,27	7,99 ± 0,95
20% vidro tubo TV (misturado)	14,22 ± 1,86	19,55 ± 2,16

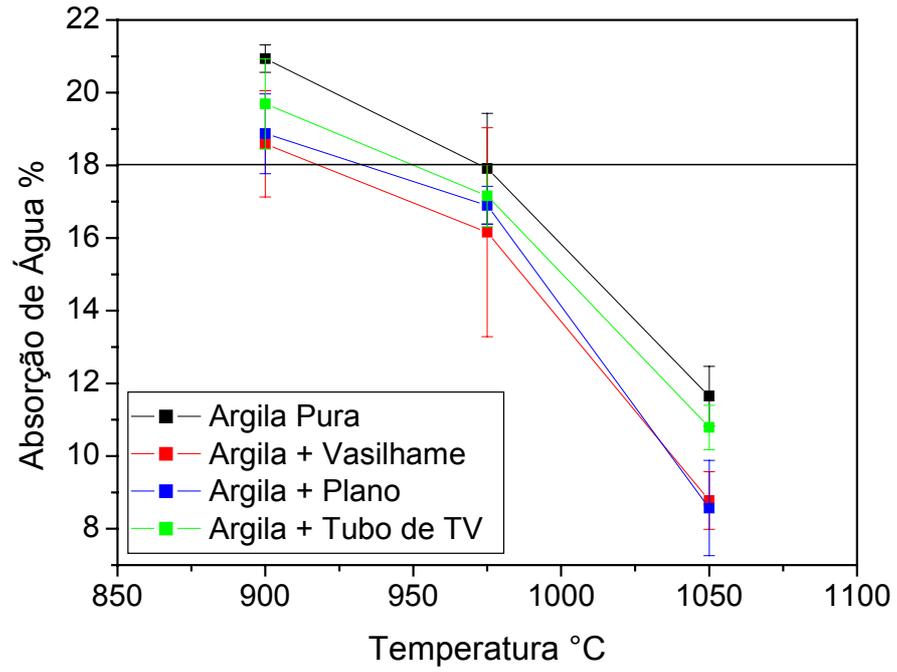


Figura 4.14 – Absorção de água das massas com 6% de resíduo (base de medida: telhas).

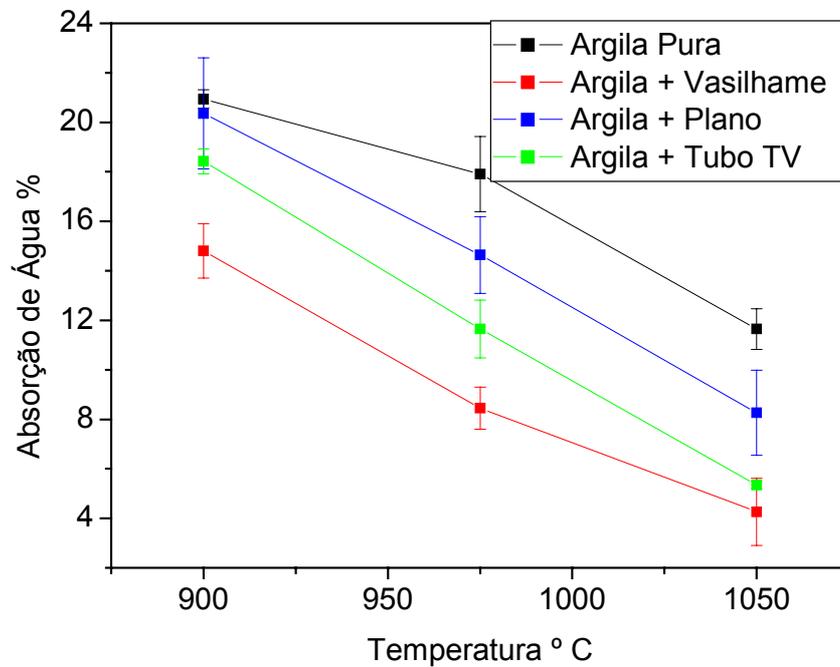


Figura 4.15– Absorção de água das massas com 13% de resíduo.

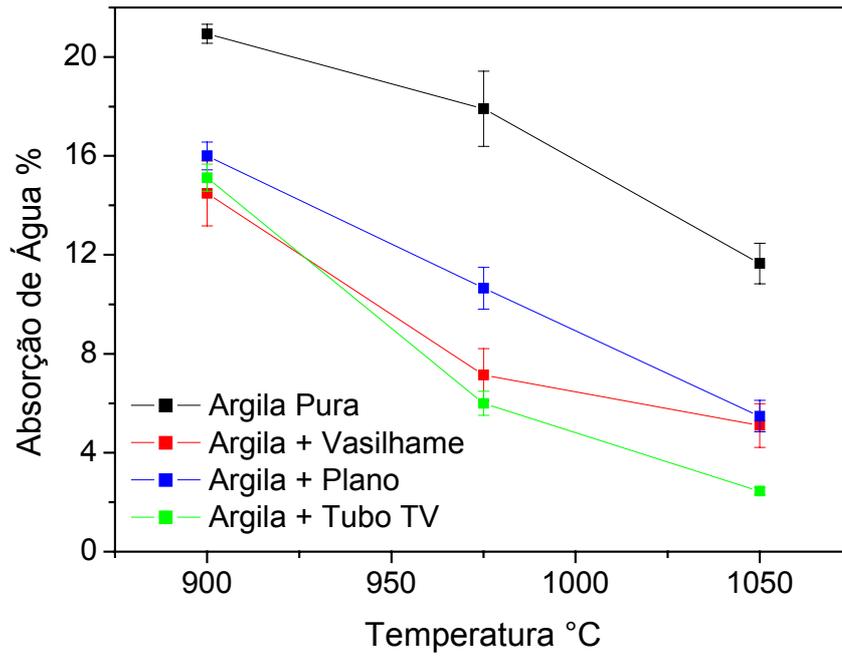


Figura 4.16 – Absorção de água das massas com 20% de resíduo.

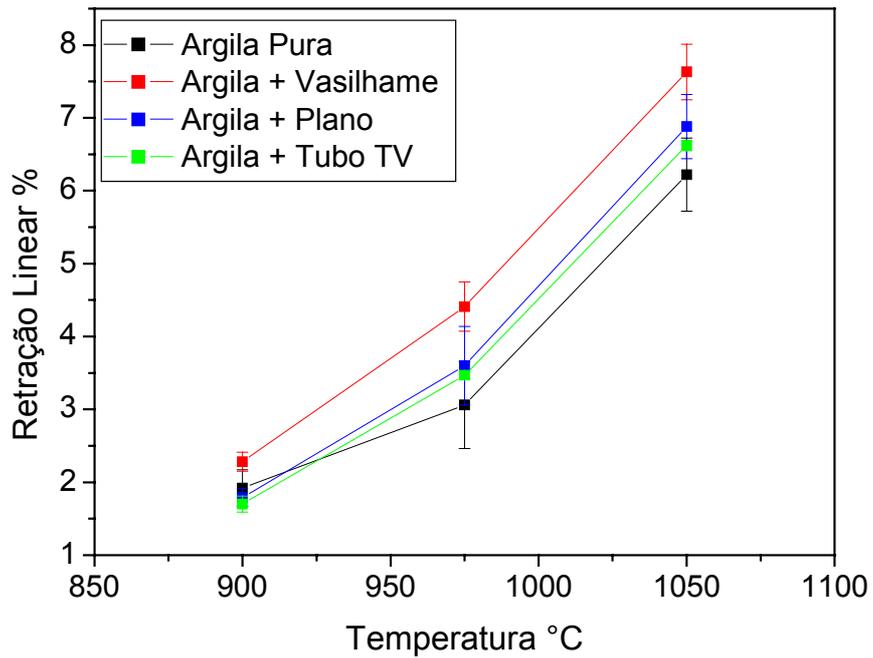


Figura 4.17 – Retração linear das massas com 6% de resíduo.

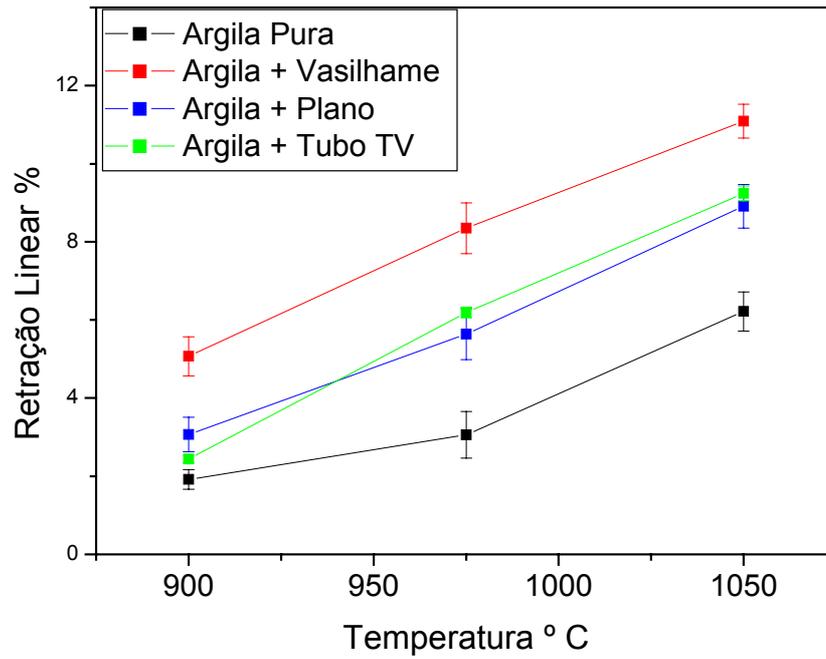


Figura 4.18 – Retração linear das massas com 13% de resíduo

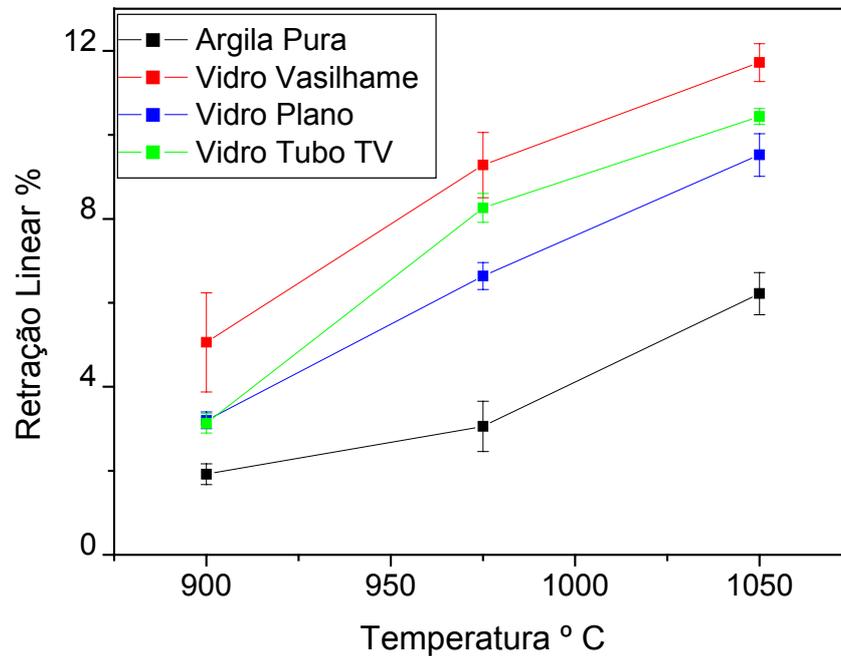


Figura 4.19 – Retração linear das massas com 20% de resíduo.

Para todas as massas utilizadas, a absorção de água diminuiu, enquanto a retração linear e a tensão de ruptura aumentaram com o aumento da temperatura de sinterização.

O aumento da retração linear e da resistência mecânica das peças e a diminuição da absorção de água, que ocorrem em temperaturas elevadas, estão relacionadas ao efeito de uma fase líquida.

A adição de 6% dos três tipos de vidro influenciou as propriedades investigadas, mas de forma bastante limitada. Levando-se em consideração as barras de erro, não é possível estabelecer rigorosamente uma ordem de influência para os tipos de aditivos. Entretanto, é possível afirmar que a adição desta quantidade de vidro é suficiente para aumentar a sinterização das amostras em todas as temperaturas de queima utilizadas.

Do ponto de vista do atendimento das especificações técnicas para telha, nas condições de processamento de laboratório, a absorção de água para a argila pura atingiu 18% somente na temperatura de 975°C. Com a adição de 6% de vidro, este nível de absorção pode ser atingido em temperaturas entre 900 e 975°C. A tensão de ruptura mais baixa foi a da argila pura queimada em 900°C, por volta de 8MPa.

Com 13% e 20% de vidro adicionado, nota-se mais claramente seu efeito densificante sobre a massa argilosa. As propriedades das amostras aditivadas se diferenciam bastante das propriedades exibidas pelas amostras sem aditivo. Para estas proporções, é também possível identificar uma ordem de influência.

Enquanto que nas massas com 6% de vidro as curvas eram muito próximas, tornando difícil afirmar qual o tipo de aditivo que mais promovia a sinterização, depois de consideradas as barras de erro, com 13% e 20% esta ordem é clara. Nota-se ainda que a influência de cada tipo de vidro muda conforme a quantidade adicionada. Como regra vale que quanto mais vidro é adicionado, maior é o efeito da adição sobre a sinterização. Com 13% de adição, o vidro de vasilhame influenciou mais fortemente a sinterização, seguindo-se o vidro de tubo de TV e o vidro plano. Já com 20% de adição, o vidro de tubo de TV passou ao mais influente, seguido pelo vidro de vasilhame e pelo vidro plano. Considerando a ordem mostrada pelas curvas de 6% de adição, vê-se que o vidro de tubo de TV era o menos influente de todos e o de vasilhame o mais influente.

Os valores de tensão de ruptura estão relacionados principalmente à quantidade de poros presentes na estrutura. A absorção de água é um bom indicativo da porosidade, embora não represente a porosidade fechada. Verifica-se que a tensão de ruptura à flexão aumenta à medida que a absorção de água diminui. A tensão de ruptura atinge um máximo por volta de 32MPa, para queima em 1050°C

com 13% de vidro de vasilhame e com 20% de vidro de tubo de TV adicionados. Isto corresponde a 1,5 vezes mais de que a argila pura queimada nesta temperatura e a um nível de porosidade aberta entre 2 e 4%. Para adições de 6% de vidro, a absorção mínima é de 9% para queima em 1050°C, com tensão de ruptura por volta de 24MPa, correspondendo a 1,16 vezes mais do que a tensão da argila sem aditivo queimada na mesma temperatura (Figuras 4.20-4.22).

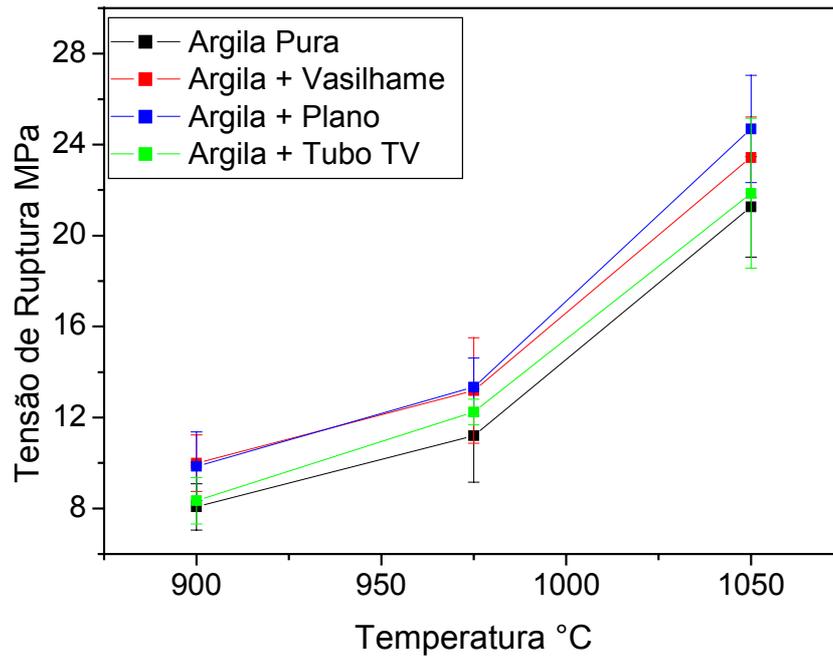


Figura 4.20 – Tensão de ruptura das massas com 6% de resíduo.

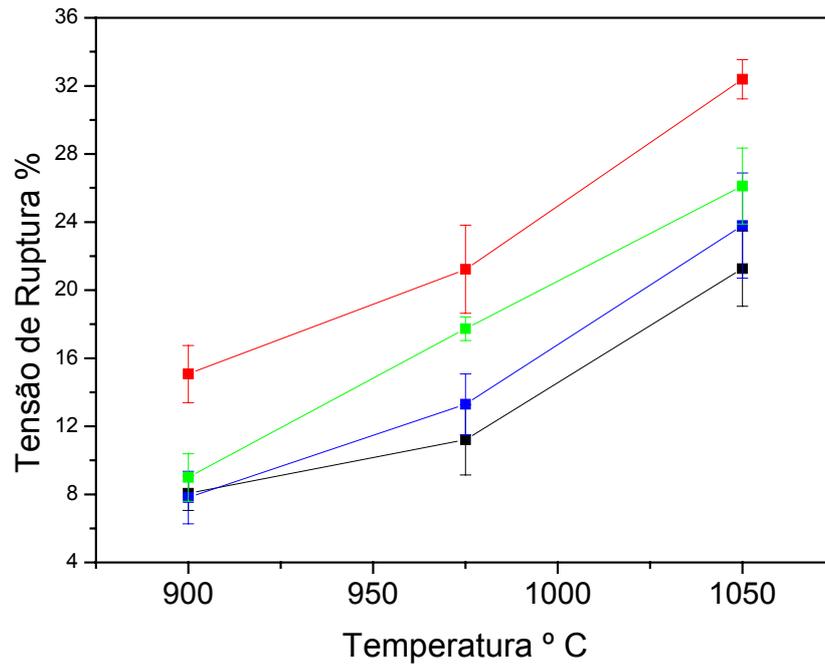


Figura 4.21 – Tensão de ruptura das massas com 13% de resíduo.

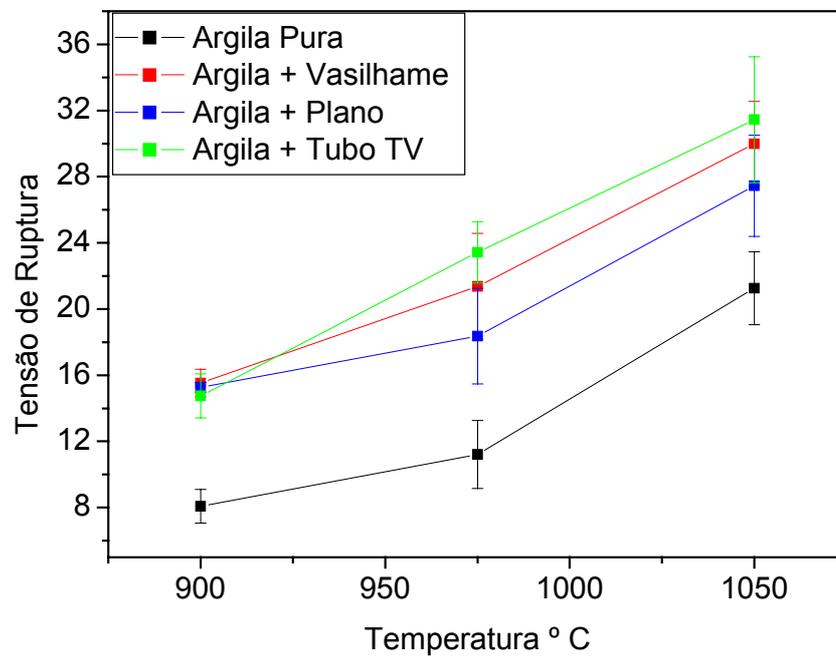


Figura 4.22 – Tensão de ruptura das massas com 20% de resíduo.

O papel do vidro como agente promotor de sinterização na massa cerâmica será visto posteriormente, porém é óbvio que, se ele promove sinterização, quanto

maior a quantidade adicionada maior seu efeito sobre a sinterização. A diferenciação entre os diversos tipos de vidro para uma dada quantidade de vidro adicionada em massa é uma consequência da quantidade adicionada em volume, da composição de cada vidro, da forma com a qual ele interage com a massa argilosa e do quão bem ele está disperso na massa.

A composição do vidro está relacionada a como se comporta sua viscosidade com a temperatura, mais especificamente, a sua temperatura de amolecimento. Isto pode ser verificado pela quantidade de óxidos fundentes presentes em cada tipo de vidro. Os fundentes, ou modificadores de rede, principais dos vidros são o Na_2O , o K_2O e o PbO . As somas dos teores molares destes óxidos são, respectivamente, 16,92; 17,54 e 25,27 para os vidros de vasilhame, plano e de tubo de TV. Estes valores apontam o vidro de tubo de TV, em princípio, tendo a menor temperatura de amolecimento, e comportamentos muito semelhantes para o vidro plano e de vasilhame. Isto foi confirmado em testes de escorrimento de vidro sob aquecimento que serão apresentados posteriormente. Isto pode explicar a maior influência da adição de vidro de tubo de TV sobre a sinterização. O vidro amolecido pode atuar como a fase viscosa promotora de sinterização. Quanto menor sua viscosidade, melhor esta fase poderá infiltrar na porosidade e promover a densificação da estrutura.

A quantidade de vidro adicionado é melhor representada por sua adição em volume. A Tabela 4.4, mostra que, para uma mesma quantidade em massa de vidro adicionado, as quantidades em volume de vidro plano e de vasilhame são praticamente iguais e a quantidade em volume de vidro de tubo de TV é menor, graças a sua maior densidade. Observou-se que, embora as composições e experimentos indiquem que a viscosidade do vidro de tubo de TV seja menor de que aquelas dos vidros de vasilhame e plano, a maior influência da adição de tubo de TV sobre a sinterização foi verificada apenas para teores adicionados de 20% em massa. Este comportamento é explicado pela menor quantidade em volume do vidro de tubo de TV. Para 6% em massa adicionado, o volume de vidro plano adicionado foi 1,1% menor de que o de vidro de vasilhame e o de vidro de tubo de TV foi de 15,4% menor de que o de vidro de vasilhame. Para 20% de massa, estes números são de 0,9% e de 13,3% respectivamente. Assim, apesar da menor viscosidade do vidro de tubo de TV, sua menor quantidade em volume é fator determinante de sua influência para os teores de 6% e 13% em massa.

A dispersão ideal das massas seria aquela em que, retirando pequenas amostras delas e medindo-se suas composições, não importando o quão pequenas fossem tais amostras, a composição seria sempre a mesma e igual à composição nominal da massa. Isto implica em que o vidro adicionado deveria estar homogeneamente distribuído entre as partículas da argila e que suas partículas deveriam ser as menores possíveis. Segregação de vidro, resultante de procedimento de mistura inadequado, e pós grossos de vidro, ao contrário, são responsáveis por dispersões pobres. A boa dispersão dos vidros adicionados está relacionada à disponibilidade do agente promotor de densificação através da estrutura. Se disponível em todos os locais, a estrutura toda irá densificar mais e igualmente. Como o mesmo procedimento de dispersão foi empregado em todos os casos investigados, a diferença da dispersão de vidro será dada pela granulometria de cada vidro. A Tabela 4.2, mostra que dos três tipos de vidro adicionados, os vidros plano e de tubo de TV são os que apresentam as frações mais grossas de partículas. Ou inversamente, o vidro de vasilhame é o mais fino de todos. Verifica-se ainda que a argila é bem mais fina de que todos os aditivos. Isto significa que o vidro de vasilhame tende a ser o mais bem disperso e que os vidros de tubo de TV e o plano têm maior tendência à segregação. Isto explica a maior influência da adição de vidro de vasilhame sobre o vidro plano, e reforça o fato de que o vidro de tubo de TV só passou a ser mais influente sobre a sinterização quando 20% em massa foram adicionados.

Para investigar o efeito da granulometria do vidro adicionado sobre a absorção de água, retração linear e tensão de ruptura, uma massa contendo 13% em peso de vidro de vasilhame, preparada com pó de vidro da fração retida na peneira de 40 mesh, foi utilizada para comparação com a massa MV13 já apresentada aqui. Os resultados são exibidos nas Figuras (4.23-4.25). Também para efeito de comparação, as propriedades da massa sem aditivo são mostradas. Apenas os valores para as queimas em 900° e 975°C são mostrados. Verifica-se o que já havia sido anteriormente discutido. A granulometria do pó de vidro influencia diretamente a dispersão do aditivo na estrutura. Grandes partículas de vidro significam grande concentração local de vidro e ausência de vidro em outros locais, produzindo densificação diferencial. Isto resulta em baixa densificação total. Tanto é assim que os valores de absorção de água, de retração linear de queima e de

tensão de ruptura estiveram mais próximos da massa sem aditivo de que da massa também com 13% de pó de vidro de vasilhame, mas com vidro fino.

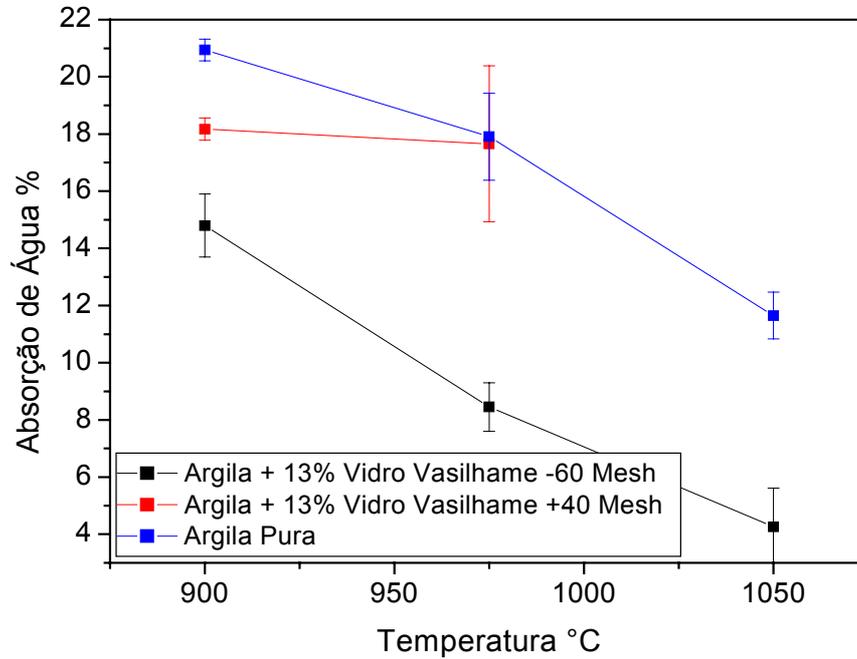


Figura 4.23 – Absorção de água das massas com 13% de resíduo (efeito da granulometria)

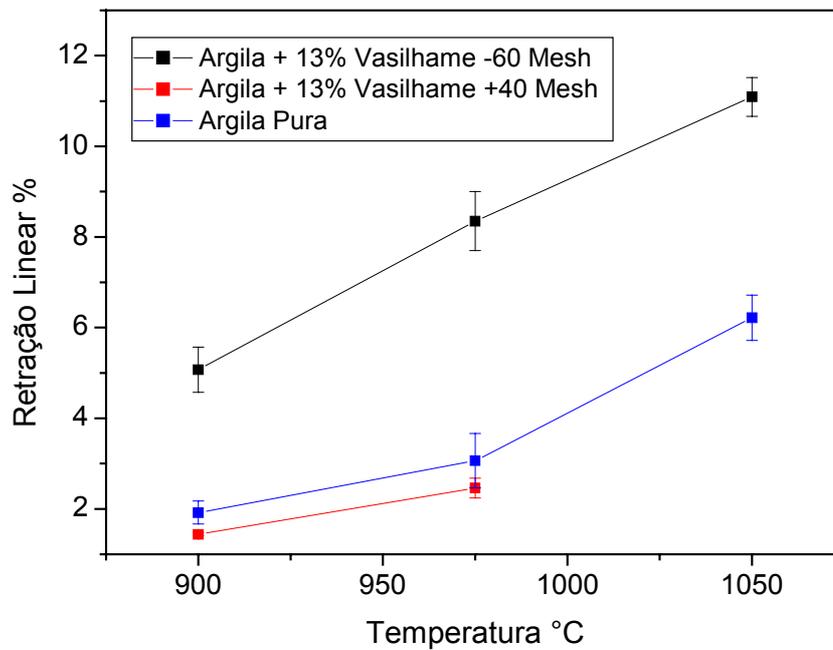


Figura 4.24 – Retração linear de queima das massas com 13% de resíduo (efeito da granulometria).

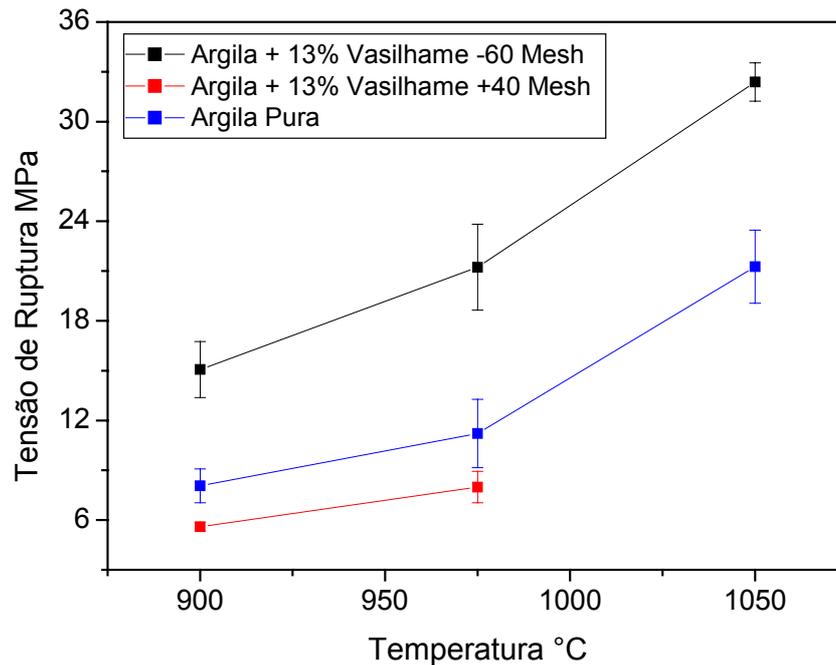


Figura 4.25 – Tensão de ruptura das massas com 13% de resíduo (efeito da granulometria).

Para verificar a influência do método de dispersão, sem a interferência da granulometria, uma massa com adição de 20% de pó de vidro de tubo de TV foi preparada utilizando a mistura manual dos pós de vidro e argila, ao invés da mistura em moinho, que foi o procedimento padrão utilizado neste trabalho. Os resultados são exibidos nas Figuras (4.26-4.28) para as temperaturas de queima de 900° e de 975°C. Considerando-se as barras de erro, não é possível apontar com rigor o efeito do procedimento de dispersão sobre a absorção de água e a retração linear. Entretanto, está claro que a tensão de ruptura é negativamente afetada, pois a massa misturada em moinho apresenta valores de tensão de ruptura claramente superiores à da massa manualmente misturada.

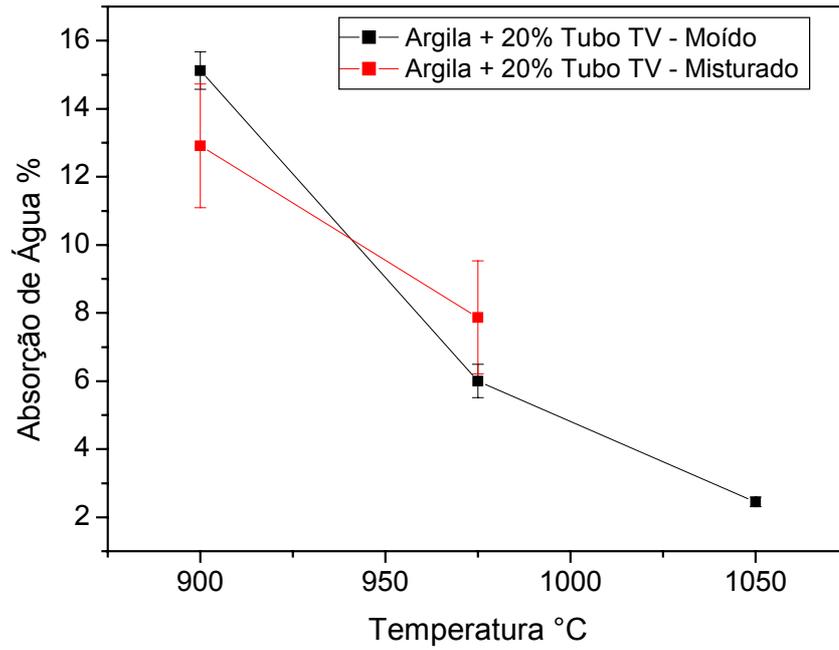


Figura 4.26 – Absorção de água das massas com 20% de resíduo (influência da dispersão).

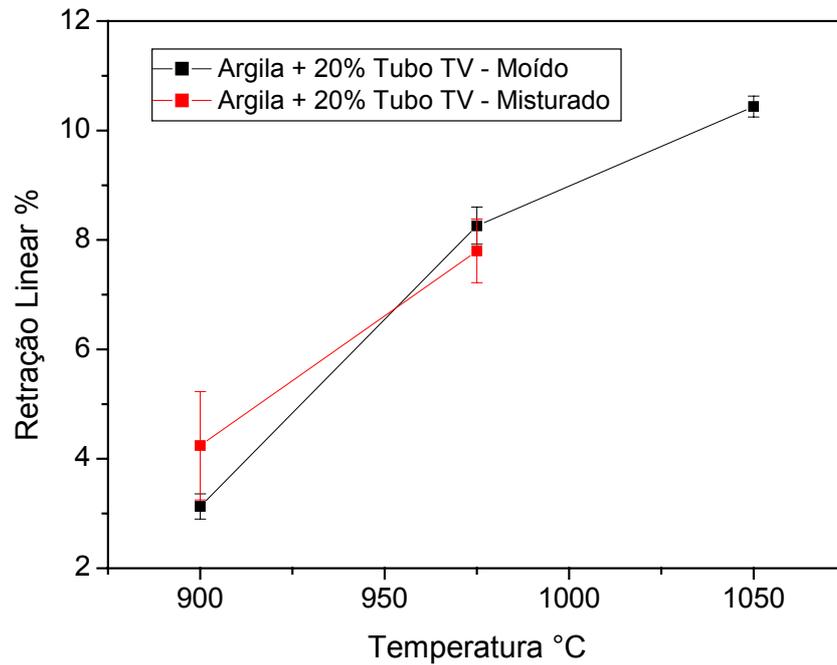


Figura 4.27– Retração linear de queima das massas com 20% de resíduo (influência da dispersão).

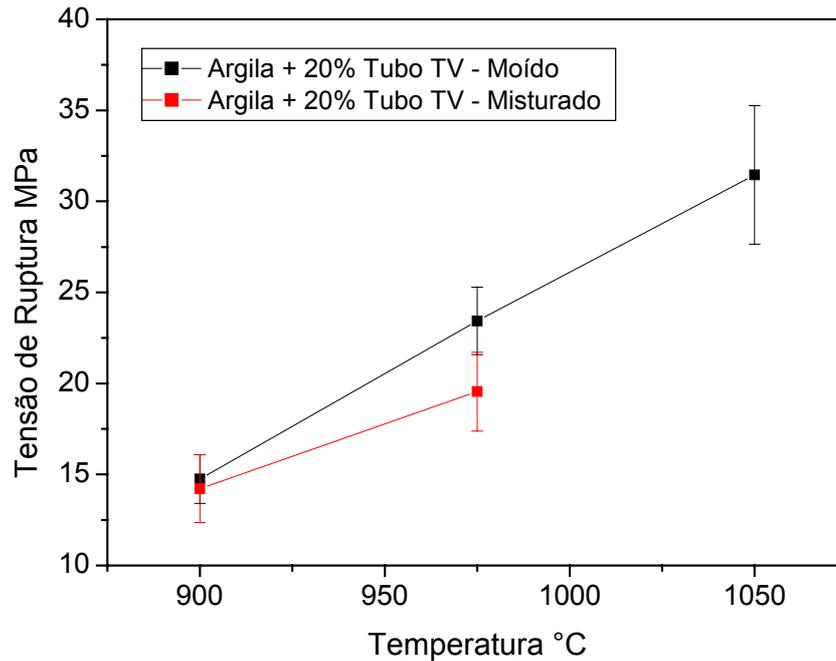


Figura 4.28– Tensão de ruptura das massas com 20% de resíduo (influência da dispersão).

Este comportamento pode apresentar alguma diferença para outras quantidades adicionadas. A massa misturada manualmente deve apresentar regiões com concentrações de vidro bem mais alta de que a composição nominal e outras bem mais baixas de que a composição nominal. Alguma destas regiões, provavelmente alguma mais pobre em vidro, deve apresentar baixa resistência. Este tipo de região será o elo fraco da estrutura, a responsável pela diminuição da resistência à flexão das amostras. Entretanto, esta dispersão dos valores locais de concentração de vidro não afeta tão significativamente os valores médios de volume da porosidade (absorção de água) e da retração linear de queima, em comparação à tensão de ruptura. Nota-se, porém, que o desvio padrão dos valores medidos, representado pelas barras de erro, aumenta com o uso da mistura manual, ao invés da mistura em moinho, para as três propriedades investigadas. Isto está relacionado às variações locais de composição em cada amostra que não são reprodutíveis.

4.5- Comportamento de Amolecimento dos Vidros.

À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade dos vidros diminui. Para uma mesma temperatura, a viscosidade é uma função da composição dos vidros.

A presença de uma fase líquida acelera a sinterização do material. Esta fase líquida pode ter origem de uma reação que envolve os óxidos fundentes. Tais óxidos estão presentes, tanto na argila usada, em pequena quantidade, quanto nos vidros adicionados, em maior quantidade. Como foi demonstrado pelas medidas de propriedades, o vidro contribui positivamente para a sinterização. Portanto, se a fase líquida tem origem em uma reação, ela envolveria o vidro, de forma que seus óxidos fundentes participariam da formação do líquido.

A fase líquida pode ainda ser formada sem depender de reação, basta que resulte do amolecimento do vidro adicionado. Neste caso, o efeito da fase vítrea dependeria, dentre outras coisas, da viscosidade do vidro em dada temperatura. Com a finalidade de colher informações acerca do amolecimento dos vidros nas diferentes temperaturas de queima, experimentos de amolecimento foram planejados. Discos de pó de cada um dos vidros foram aquecidos em 900°, 975° e 1050°C. E depois, a forma dos discos foi observada. Os resultados estão mostrados nas Figuras 4.29-4.35.

Em 900°C, os discos de vidro de vasilhame e plano apresentaram pequena deformação, consistindo de arredondamento dos cantos e de inchaço. Dos dois, o vidro plano apresentou o maior inchaço (Figura 4.29). Este tipo de deformação é formado pelo fechamento da porosidade, quando o vidro começa a amolecer. Os gases aprisionados expandem-se, inchando o vidro amolecido. Já o disco de vidro de tubo de TV diminuiu tanto sua viscosidade que escorreu (Figura 4.30). Esta menor viscosidade do vidro de tubo de TV contribui para explicar a maior sinterização de massas contendo este tipo de vidro. Como já ocorreu escorrimento para o vidro de tubo de TV em 900°C, não houve experimentos em temperaturas mais elevadas com este tipo de vidro. Porém, experimentos em 700° e em 800°C foram feitos. As Figuras 4.31 e 4.32 mostram os resultados. Em 700°C já houve deformação do disco comparável à deformação do disco de vasilhame em 900°C. Em 800°C, houve maior amolecimento, acompanhado de grande inchaço da peça. Os experimentos demonstram claramente que dos três tipos de vidro, o de tubo de TV é aquele que, de longe, mais amolece com o aumento da temperatura.

Em 975°C, a deformação sofrida pelo disco de vidro plano é ligeiramente maior de que a deformação do disco de vidro de vasilhame (Figuras 4.33). Enquanto o disco de vidro de vasilhame incha o de vidro plano já começou a escorrer. Em 1050°C, ambos os discos escorreram bastante Figura 4.34.

Os experimentos demonstram que, conforme predito pela composição dos vidros, o vidro de tubo de TV tem a menor temperatura de amolecimento, enquanto que os vidros de vasilhame e plano apresentam comportamento bem próximos, embora o vidro plano seja um pouco mais mole de que o vidro de vasilhame na mesma temperatura. Quando os vidros sofrem amolecimento, aprisionam considerável quantidade de ar, na forma de bolhas. Mesmo quando os vidros escorrem, bolhas ainda são visíveis. Em 900°C, o vidro de tubo de TV já está tão fluido que escorre devido à ação da gravidade. O mesmo só ocorre para os vidros plano e de vasilhame acima de 1000°C.

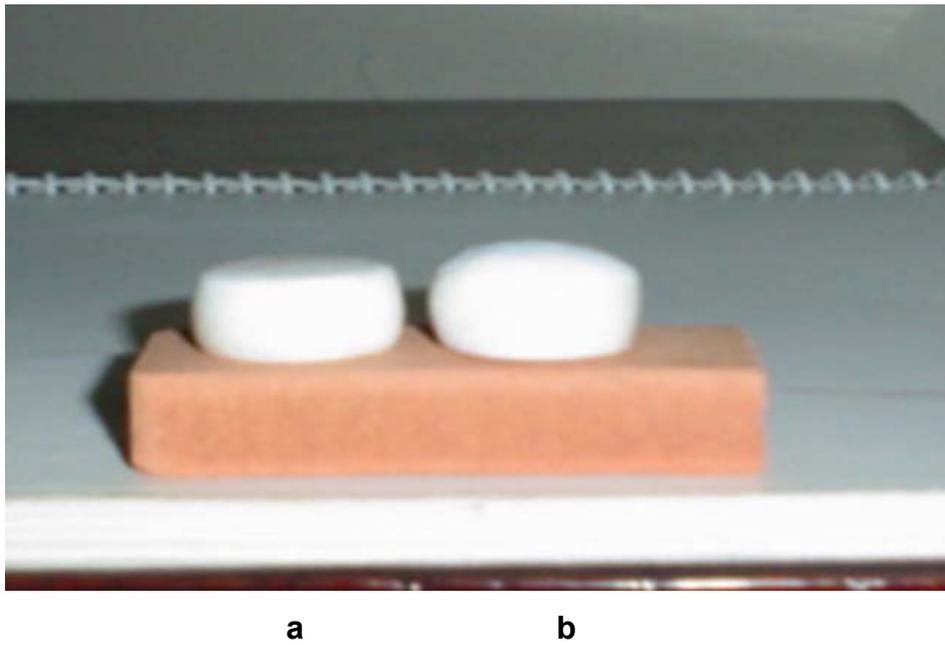


Figura 4.29- Fotografia do vidro de vasilhame (a) e plano (janela b), sinterizados a 900°C.



Figura 4.30- Fotografia do vidro de tubo de TV, sinterizado a 900°C.



Figura 4.31- Fotografia do vidro de tubo de televisão, sinterizado a 700°C.

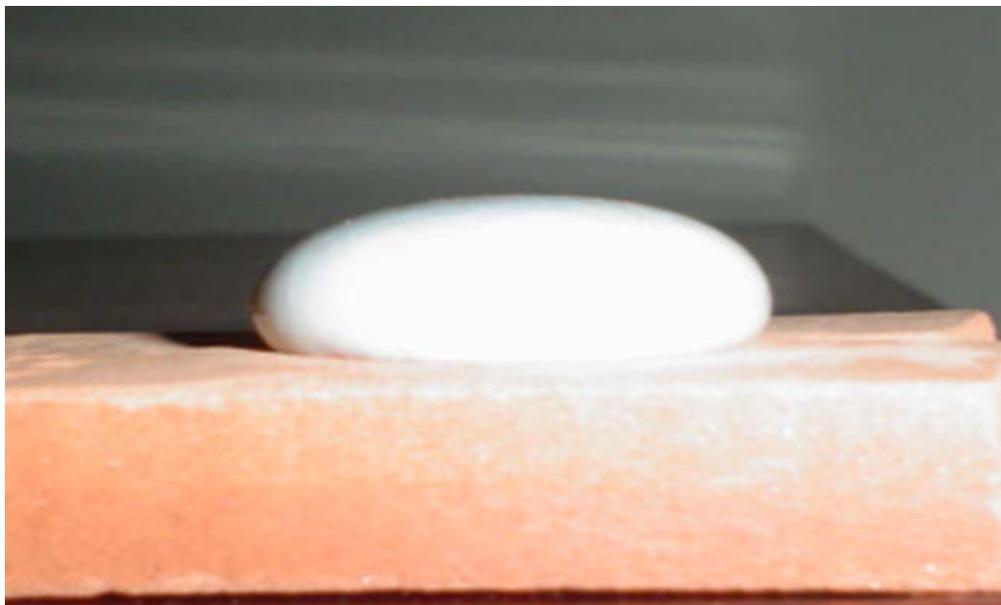
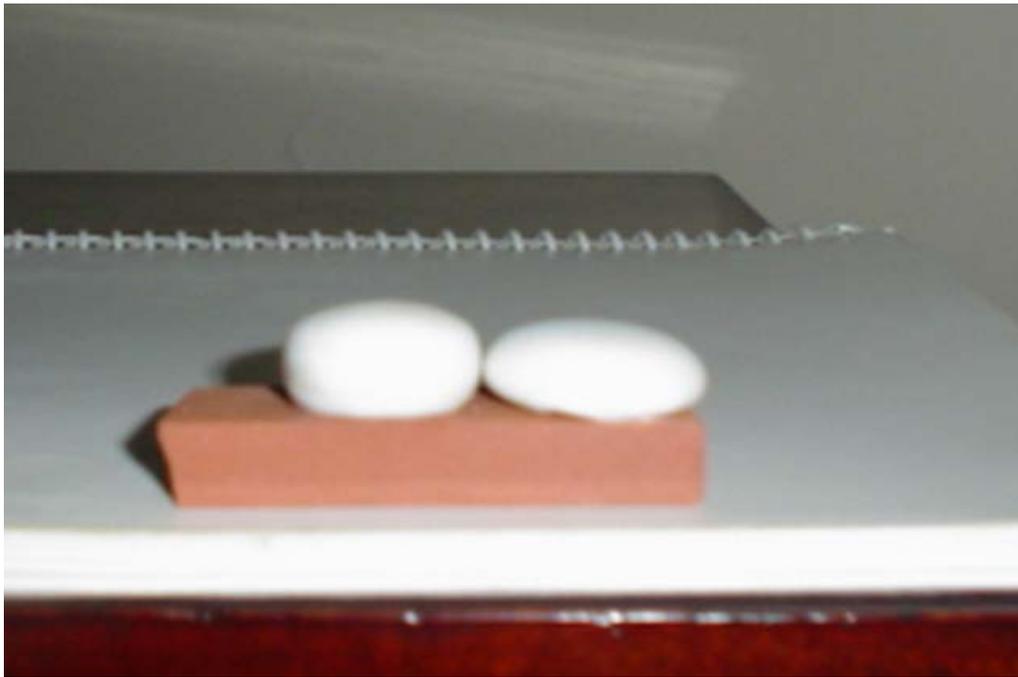


Figura 4.32- Fotografia do vidro de tubo de TV sinterizado a 800°C.



a

b

Figura 4.33- Fotografia do vidro de vasilhame (a) e plano (b), sinterizados a 975°C.



a

b

Figura 4.34- Fotografia do vidro de vasilhame (a) e plano (b), sinterizado em 1050°C.

4.6- O Papel do Vidro na Sinterização

As medidas das propriedades dos corpos cerâmicos demonstraram a sinterização da argila. Verificou-se que a sinterização da argila pura intensifica-se após 1000°C. A causa desta intensificação pode ser o aparecimento de uma fase vítrea de baixa viscosidade, resultante de reações que envolvem as fases contendo os óxidos fundentes da argila, embora em pequenas quantidades. As observações da estrutura por microscopia eletrônica não revelaram com clareza a presença de uma fase líquida. Esta suposição baseia-se no fato de que fases vítreas originadas de óxidos alcalinos surgem no intervalo de temperatura usado para queimas das massas cerâmicas deste trabalho. Adicionalmente, devido aos altos teores de sílica e de alumina da massa argilosa, é razoável concluir que a sinterização em estado sólido somente não seria capaz de produzir o nível de sinterização medido.

As Figuras 4.35-4.40 mostram a estrutura de amostras de argila pura queimadas em 900°, 975° e 1050°C, respectivamente, em diversas ampliações. Nota-se claramente que a estrutura caminha para a densificação, quando a temperatura de queima é aumentada. A porosidade vai sendo fechada e a superfície de fratura muda de aspecto, tornando-se mais densa e menos rugosa. O único aspecto estrutural que diferencia as fases presentes são as partículas de quartzo dispersas. Nenhum sinal claro de fase líquida é visto em todas as temperaturas de queima. O que não significa que ela não exista. Alguns locais da estrutura encontram-se sensivelmente mais densos de que outros. Tais locais mais densos poderiam ser mais ricos em fase líquida.

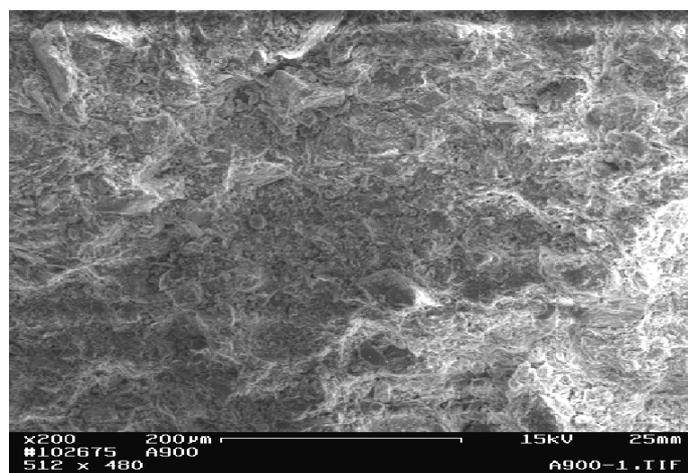


Figura 4.35- Microestrutura da argila pura sinterizada a 900°C (200x).

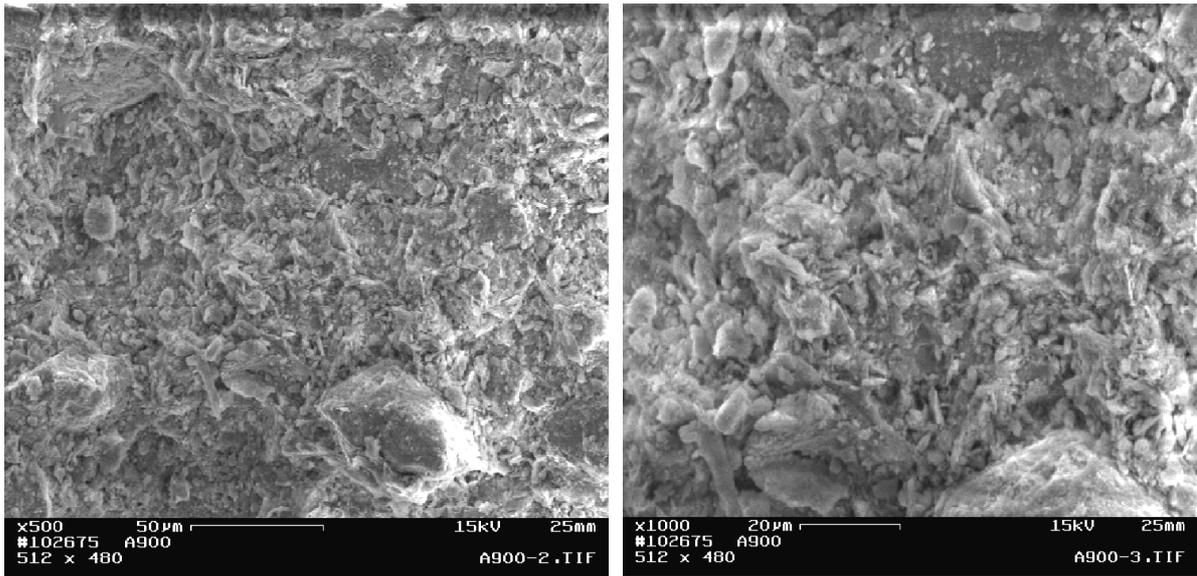


Figura 4.36- Microestrutura da argila pura sinterizada a 900°C (500x e 1000x).

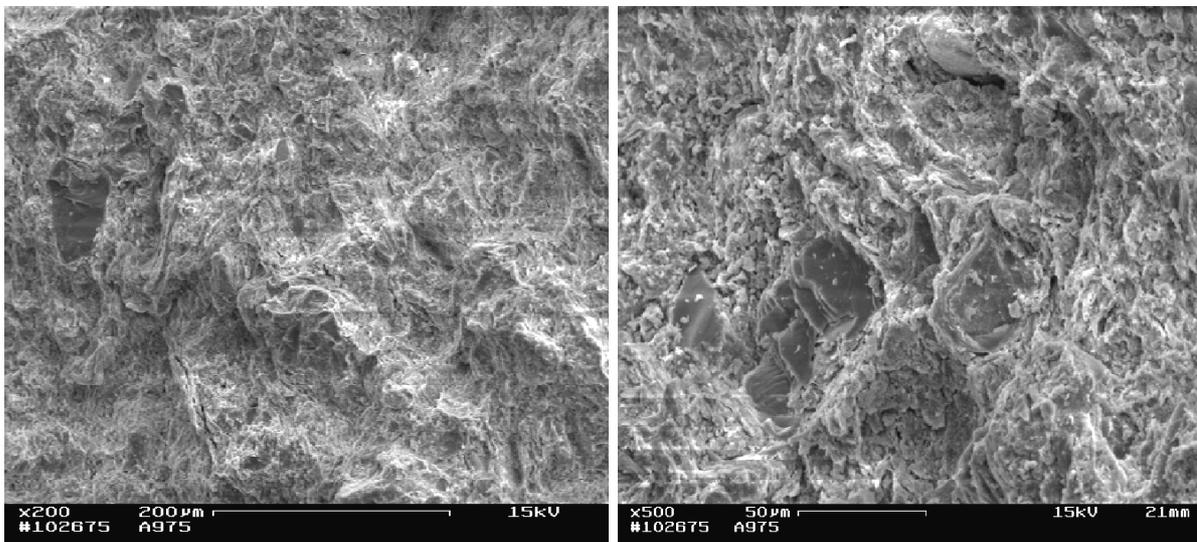


Figura 4.37- Microestrutura da argila pura sinterizada 975°C (200x e 500x).

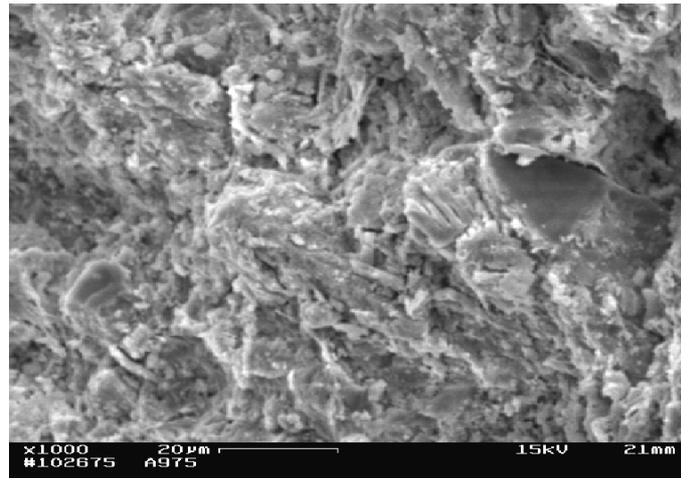


Figura 4.38- Microestrutura da argila pura sinterizada a 975°C (1000x).

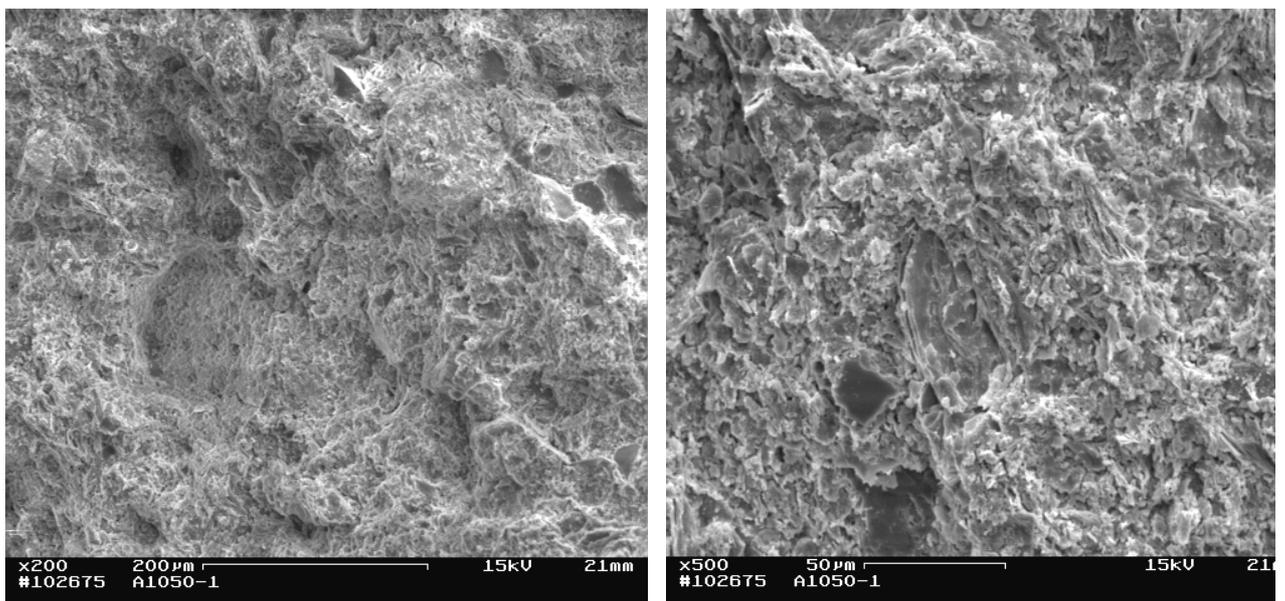


Figura 4.39- Microestrutura da argila pura sinterizada a 1050°C (200x e 500x).

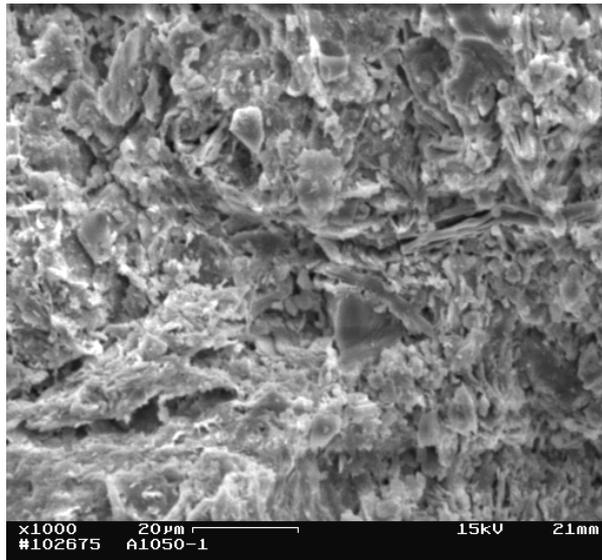


Figura 4.40- Microestrutura da argila pura sinterizada a 1050°C (1000x).

Conforme já discutido, a presença de vidro poderia contribuir para a densificação da massa argilosa, aumentando o volume da fase líquida e ainda diminuindo a temperatura de sua formação. Isto poderia ocorrer seja com a reação entre o vidro e argila seja pelo amolecimento do vidro, independente de qualquer reação. As difrações de raios-X apontaram para as massas contendo vidro o mesmo comportamento da massa sem adição de vidro durante a queima. Entretanto, a presença de vidro, neste intervalo de temperatura de queima, mostrou-se promotor de sinterização. Isto sugere que a formação de fase líquida não decorre de reação, mas do amolecimento do vidro adicionado. Isto é corroborado pelos experimentos de amolecimento do vidro. Os vidros mostraram-se capazes de amolecer e escorrer no intervalo de temperatura trabalhado, sendo capaz de representar o papel da fase líquida promotora da sinterização, com destaque para o vidro de tubo de TV, que amolece em temperaturas inferiores aos demais.

O efeito que o vidro amolecido causa na sinterização da estrutura depende de alguns aspectos: o volume da fase vítrea, sua molhabilidade com respeito à fase sólida, sua viscosidade na temperatura de queima e sua dispersão pela estrutura.

Quanto maior o volume do líquido, obviamente maior será sua influência sobre a densificação da estrutura. Isto pode ser observado quando se aumentou o teor de cada tipo de vidro de 6%, para 13% e para 20% em peso. Depois de amolecido, o vidro poderá ou não infiltrar na porosidade da estrutura. A molhabilidade determina a facilidade com que o vidro infiltra a porosidade. Os experimentos de amolecimento

do vidro indicaram que apesar de escorrer sobre a superfície da argila, os vidros não foram capazes de produzir ângulos de contato próximos de zero, o que indicaria excelente molhabilidade. Adicionalmente, uma tentativa de esmaltamento de uma peça de argila queimada com vidro de tubo de TV apresentou falhas de continuidade do revestimento que estão ligadas à pobre molhabilidade que têm os vidros com respeito à fase sólida. Isto é um fator que afeta negativamente a sinterização.

A viscosidade do vidro é outro fator determinante da facilidade que tem a fase líquida de infiltrar a porosidade. Neste aspecto, o vidro de tubo de TV exhibe grande vantagem em relação aos demais vidros adicionados, pois ele foi capaz de escorrer em temperatura bastante inferior. No entanto, tal viscosidade pode ainda não ser suficiente para propiciar a infiltração da porosidade com facilidade. Resultados a serem exibidos adiante apontam nesta direção. Finalmente, outro fator a ser considerado é a dispersão da fase líquida na estrutura. Este fator depende diretamente da dispersão do pó de vidro dada pela etapa de mistura do vidro com a argila. Conforme comentado, quanto melhor a mistura entre estes pós e quanto mais fino for o pó de vidro (mais próximo da finura da argila) melhor será a dispersão. Quando o vidro amolecer, se ele estiver bem disperso, a fase líquida estará disponível a toda a estrutura. Assim, a fase vítrea não terá que percorrer longos trajetos para infiltrar nos poros. Contudo, se houver má dispersão ou grandes partículas de vidro, a fase líquida teria que preencher uma longa galeria de poros até que se distribuísse homogeneamente pela estrutura. A boa dispersão acelera a densificação e produz estruturas mais homogêneas, além de atenuar falhas de baixa molhabilidade e alta viscosidade. Isto reflete nas propriedades das peças queimadas.

As Figuras 4.41-4.47 mostram a estrutura de amostras das massas com 6% de vidro de vasilhame e de tubo de TV queimadas em 900° e em 1050°C, respectivamente. Para ambas as composições e para ambas as temperaturas, observa-se que as amostras estão mais densas de que aquelas de argila sem aditivo, queimadas nas mesmas temperaturas. Entre as amostras aditivadas, aquelas com vidro de tubo de TV estão mais densas, em 900°C. Nota-se a presença de muitos poros na estrutura da amostra sem adição de vidro. No entanto, em 900°C, mesmo o vidro de tubo de TV encontra dificuldade de infiltrar a porosidade da amostra, como mostra a Figura 4.45 em que uma grande concentração de vidro encontra-se em contato com uma região de argila, mas aparentando haver uma

separação entre elas. Isto não ocorreria, se o vidro já estivesse muito infiltrado na porosidade.

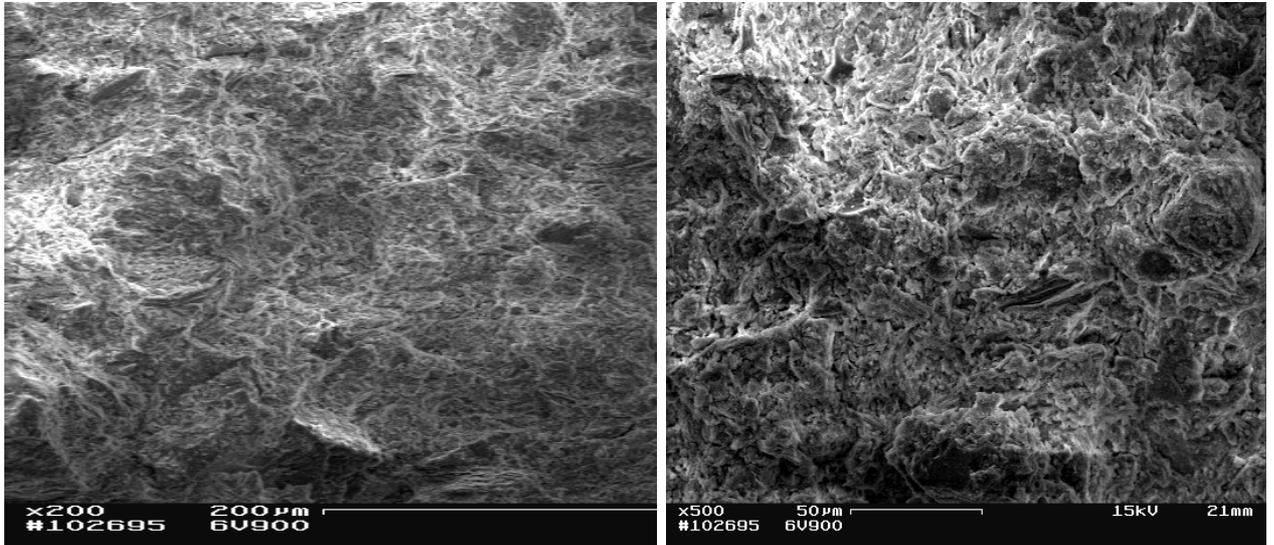


Figura 4.41- Microestrutura da argila com 6% de vidro de vasilhame, sinterizada a 900°C (200x e 500x).

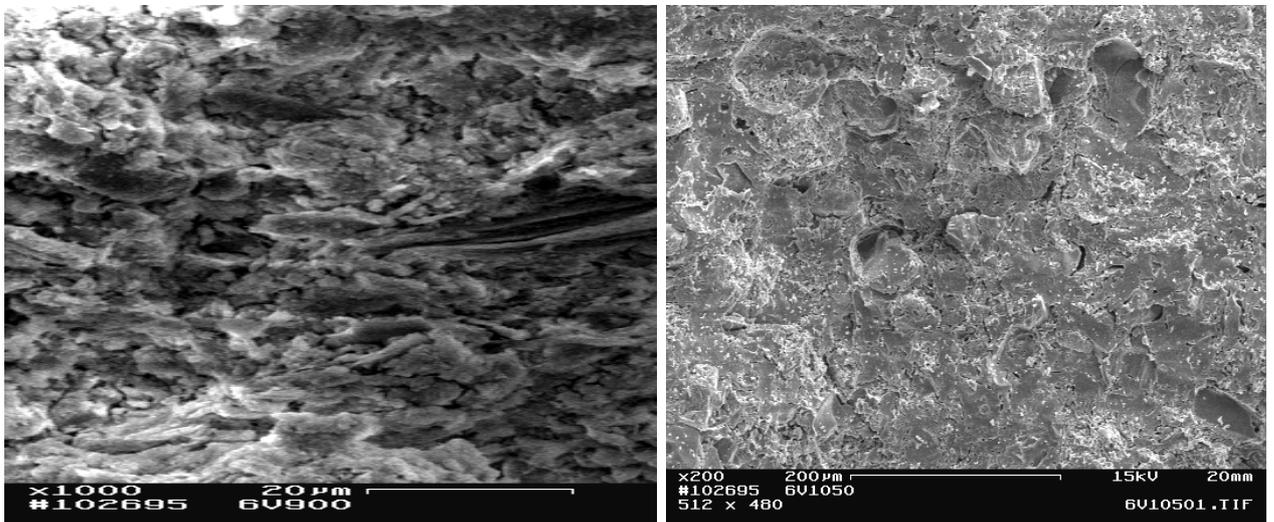


Figura 4.42- Microestrutura da argila com 6% de vidro de vasilhame, sinterizada a 900°C (1000x) e 1050°C (200x).

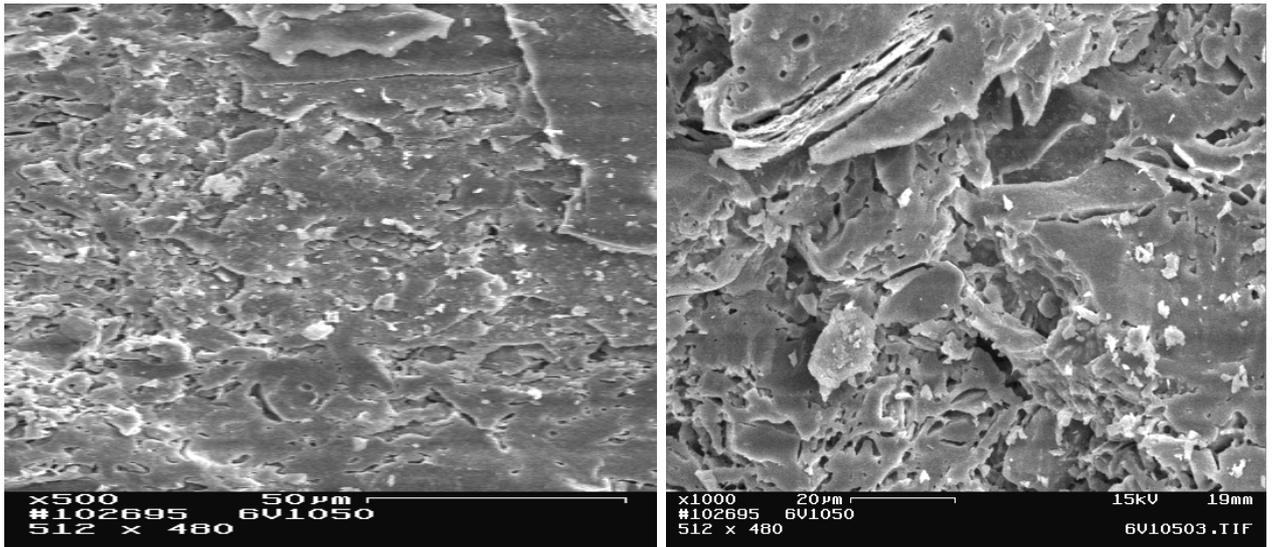


Figura 4.43- Microestrutura da argila com 6% de vidro de vasilhame, sinterizada a 1050°C (500x e 1000x).

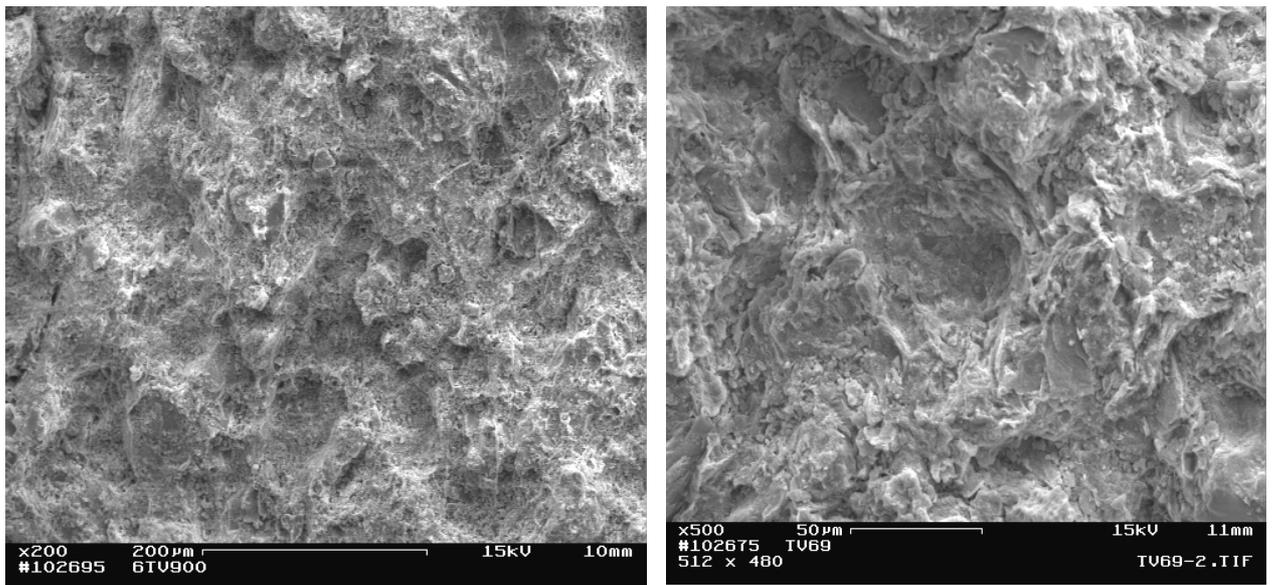


Figura 4.44- Microestrutura da argila com 6% de vidro de tubo de TV, sinterizada a 900°C (200x e 500x).

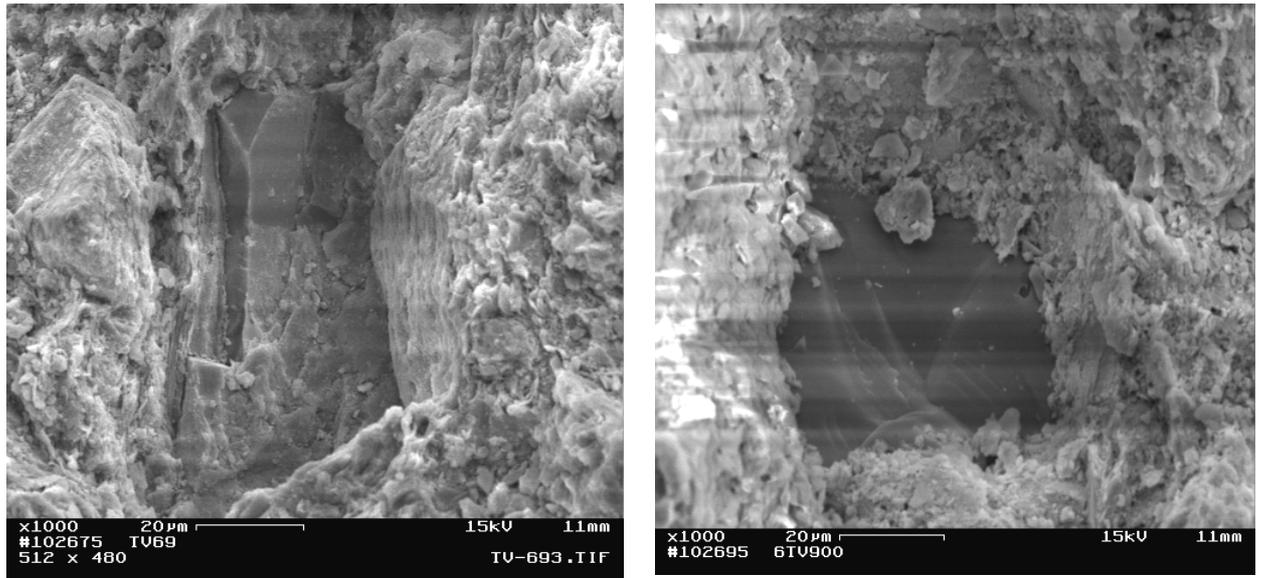


Figura 4.45- Microestrutura da argila com 6% de vidro de tubo de TV, sinterizada a 900°C (1000x).

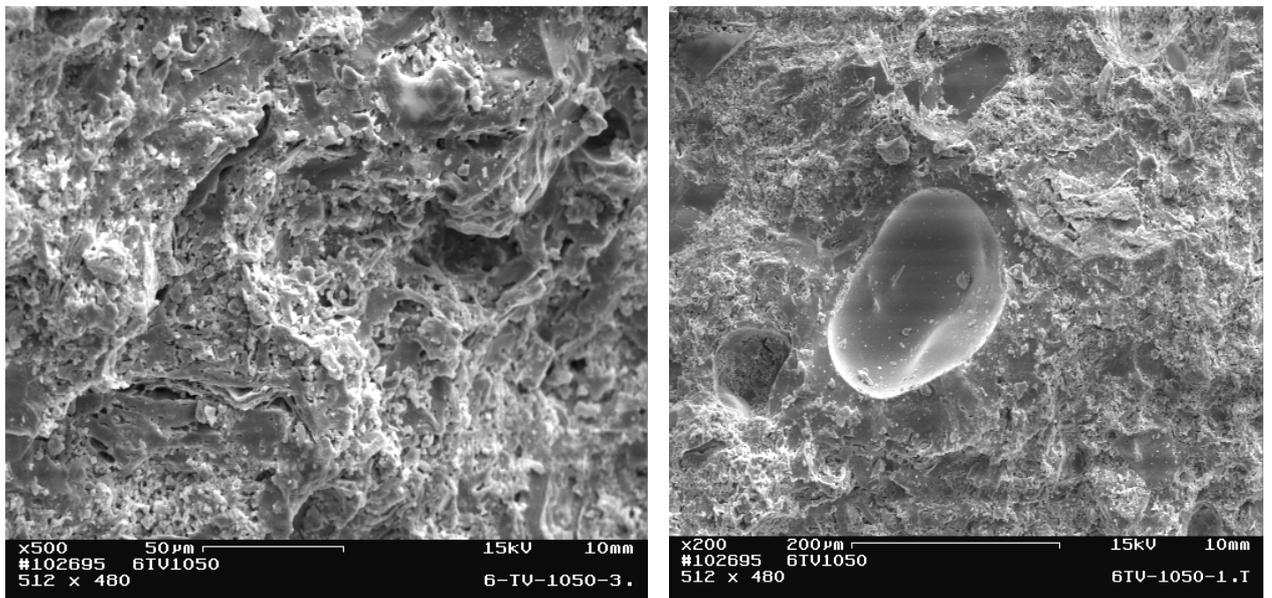


Figura 4.46- Microestrutura da argila com 6% de vidro de tubo de TV, sinterizada a 1050°C (500x e 200x).

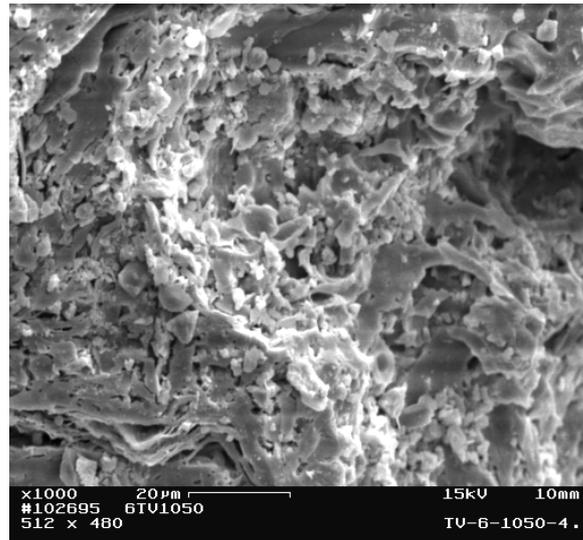


Figura 4.47- Microestrutura da argila com 6% de vidro de tubo de TV, sinterizada a 1050°C (1000x).

Em 1050°C, a diferença entre as estruturas com e sem vidro aumenta. As amostras com vidro exibem estruturas muito mais densas de que a da argila pura e as estruturas apresentam um aspecto semelhante a ligamentos, como se fossem formados a partir do resfriamento de uma fase líquida que recobrisse uma fase sólida. Na estrutura da amostra com vidro de tubo de TV queimada em 1050°C, é possível ver elementos estruturais de aspecto circular (ou arredondado). Ver Figura 4.46. Estes elementos são encontrados em outras estruturas com adição de vidro. Trata-se de poros isolados.

Nos experimentos de amolecimento dos vidros foi mencionada a quantidade de poros aprisionados nas amostras de vidros amolecidas e resfriadas, a qual chegava a provocar o inchamento da estrutura. Nas amostras de argila com vidro adicionado, quando o vidro amolece e infiltra a porosidade, uma quantidade razoável de poros é isolada da superfície da amostra. Os gases aprisionados na estrutura permanecem nela, gerando os poros de formato arredondado. Devido ao tamanho e à viscosidade da fase vítrea, nem todos os poros conseguem chegar até a superfície da amostra. A porosidade total da estrutura contém uma parcela razoável de poros desta natureza, além daqueles medidos pela absorção de água.

Com 6% de adição de vidro, as amostras com vidro de vasilhame apresentaram a menor absorção de água e a maior resistência à flexão de todas. Já foram mencionadas, para explicar este resultado, as contribuições da granulação mais

grossa do pó de vidro de tubo de TV e do volume ligeiramente menor deste tipo de vidro adicionado, frente ao vidro de vasilhame. Observando-se as estruturas das amostras queimadas em 1050°C, nota-se que estrutura com adição de vidro de vasilhame aparenta ser ligeiramente mais densa. Isto explicaria o maior volume de poros abertos da amostra com vidro de tubo de TV. Esta porosidade aberta, juntamente com os poros com gases retidos, contidos na estrutura com adição de vidro de tubo de TV, explicariam a resistência à flexão inferior. Este resultado, entretanto, revela que, apesar da menor viscosidade do vidro de tubo de TV, ele teria maior dificuldade de infiltrar a porosidade da estrutura. Isto poderia ser resultado de uma molhabilidade mais pobre, em comparação à molhabilidade que têm os dois outros tipos de vidro utilizados. De fato, caso a molhabilidade dos três vidros fossem iguais, a menor viscosidade do vidro de tubo de TV compensaria o efeito da maior granulometria e do menor volume, pois o vidro plano possui praticamente a mesma granulometria do vidro de tubo de TV e consegue quase que igualar as propriedades das amostras com vidro de vasilhame.

As Figuras 4.48-4.54, mostram as estruturas de amostras contendo 20% em peso de vasilhame, plano e de tubo de TV queimadas em 900° e 1050°C, respectivamente. Em todos os casos, é notável o estado mais denso das estruturas já a partir de 900°C, em comparação a amostras de argila sem aditivo.

Em 900°C, partículas de vidro plano podem ser vistas sem infiltração clara na porosidade circunvizinha. Entretanto, nesta temperatura, em amostras contendo vidro de tubo de TV, algumas regiões bastante densas podem ser observadas. Isto pode sinalizar que o vidro, já bastante amolecido, está se espalhando por entre as partículas de argila.

Em 1050°C, todas as amostras aditivadas possuem estruturas bastante densas, mas ainda com poros de formatos diversos, cujos tamanhos variam entre aproximadamente 5µm a 80µm. Esta rede de poros possui uma certa conectividade, para explicar o nível de absorção de água medido.

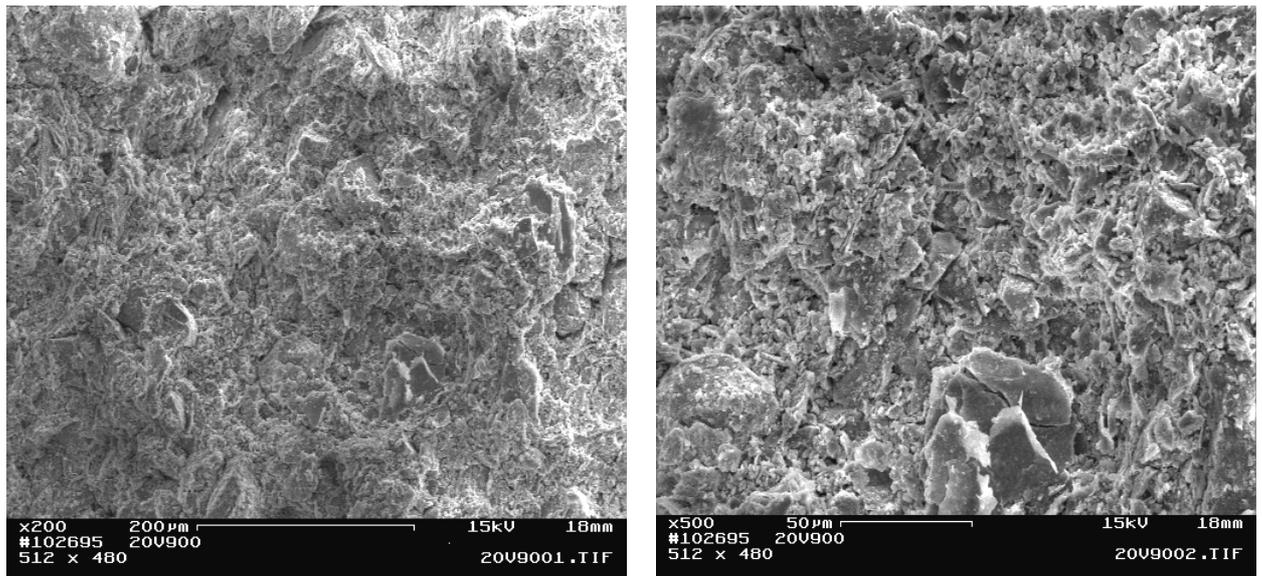
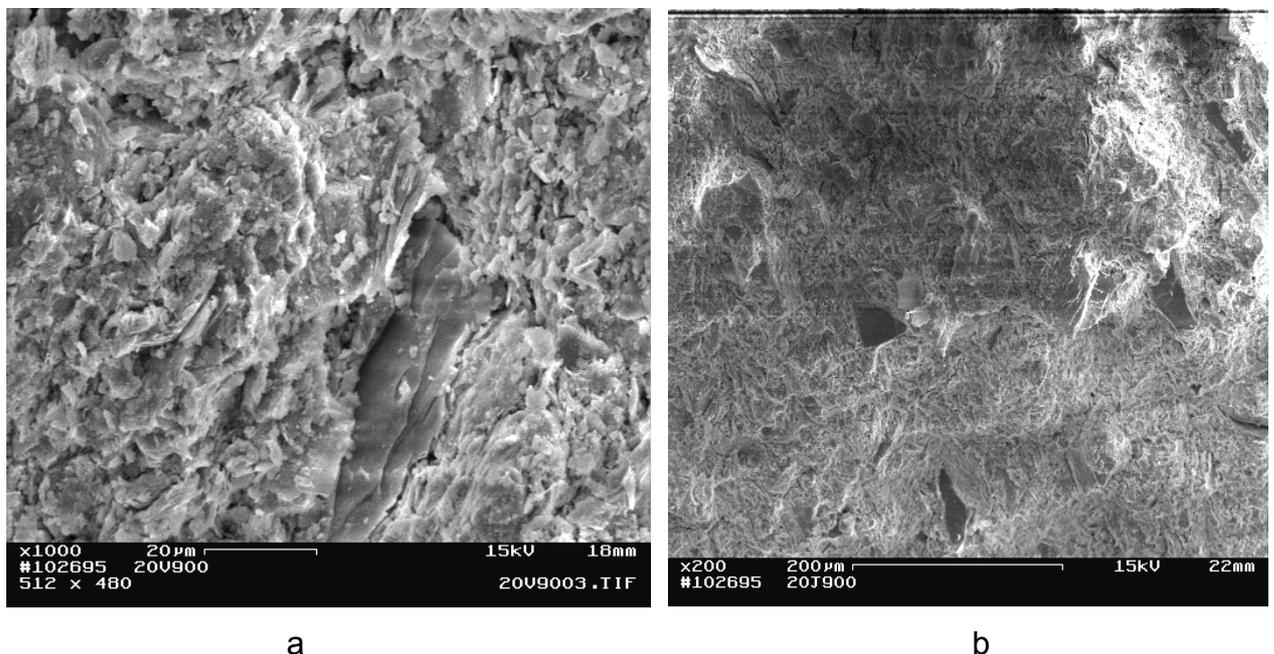


Figura 4.48- Microestrutura da argila com 20% de vidro de vasilhame, sinterizada a 900°C (200x e 500x).



a

b

Figura 4.49- Microestrutura da argila com 20% de vidro de vasilhame (a) e plano (b), sinterizada a 900°C (1000x e 200x).

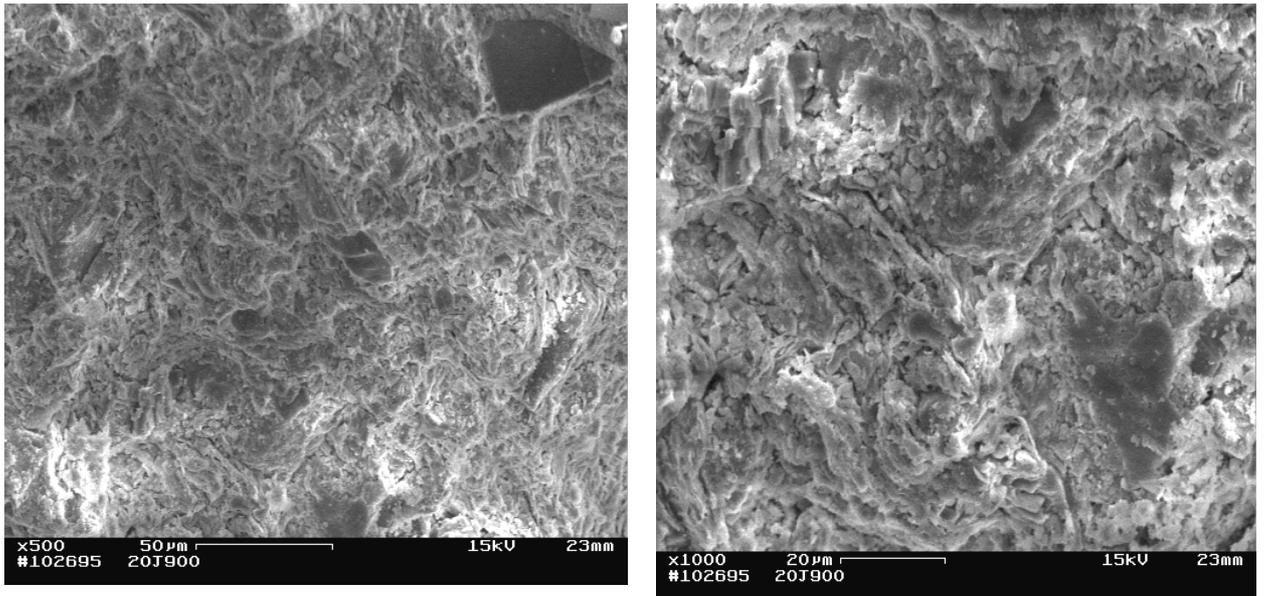


Figura 4.50- Microestrutura da argila com 20% de vidro plano, sinterizada a 900°C (500x e 1000x).

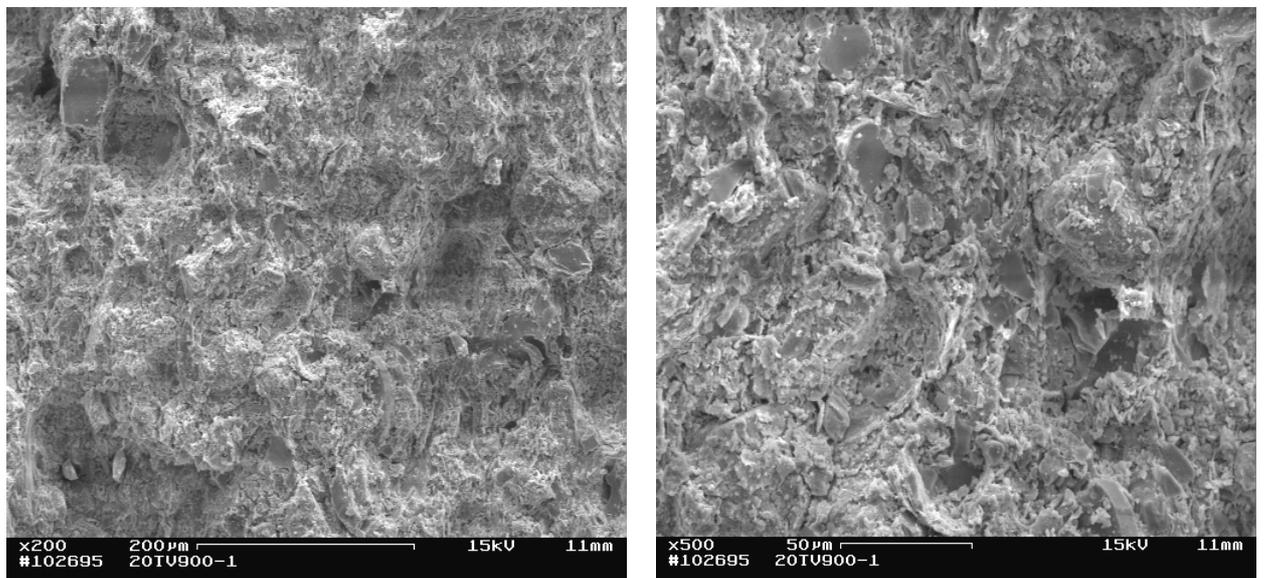
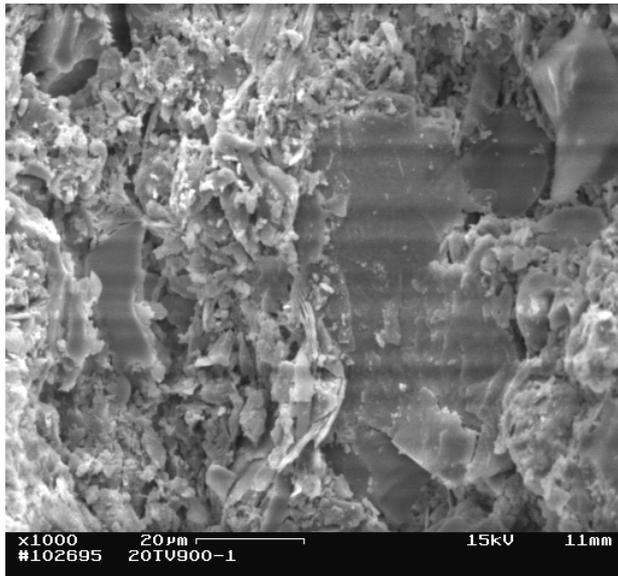
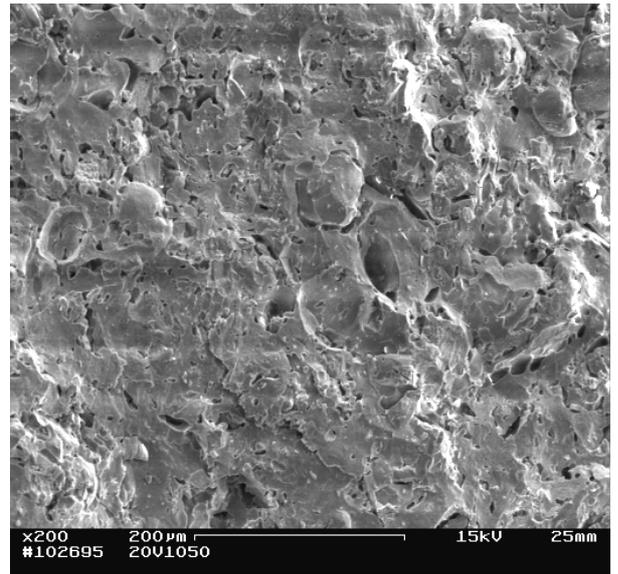


Figura 4.51- Microestrutura da argila com 20% de vidro de tubo TV, sinterizada a 900°C (200x e 500x).



a



b

Figura 4.52 a-Microestrutura da argila com 20% de vidro de tubo de TV, sinterizada a 900°C, (1000x) e b- argila com 20% de vidro de vasilhame, sinterizada a 1050°C (200x).

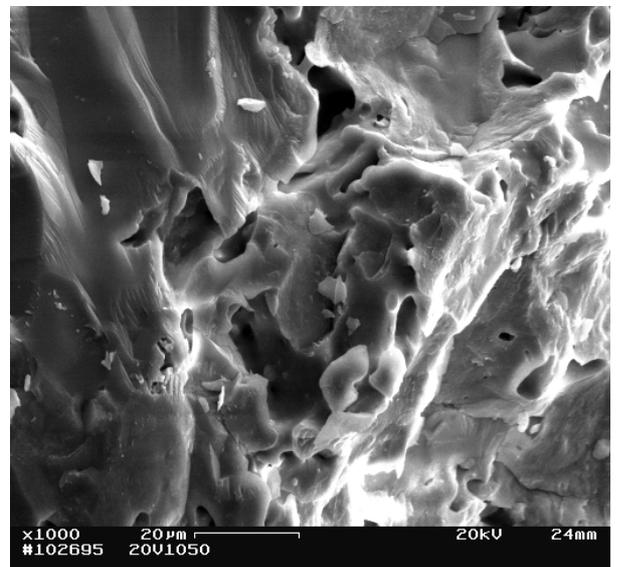
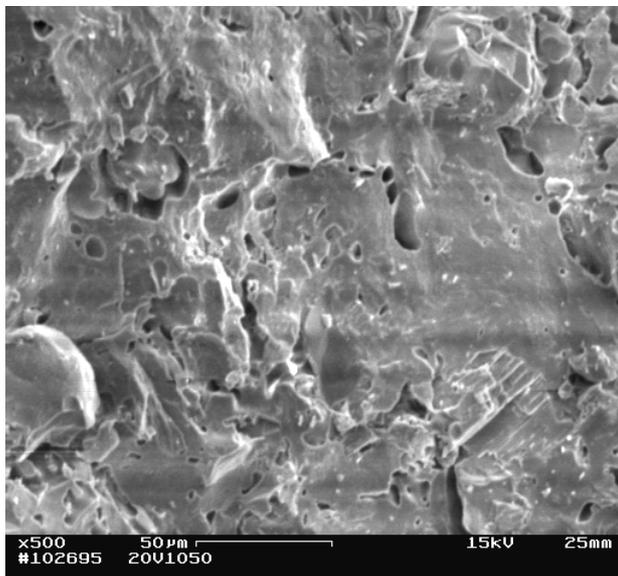


Figura 4.53- Microestrutura da argila com 20% de vidro de vasilhame, sinterizada a 1050°C (500x e 1000x).

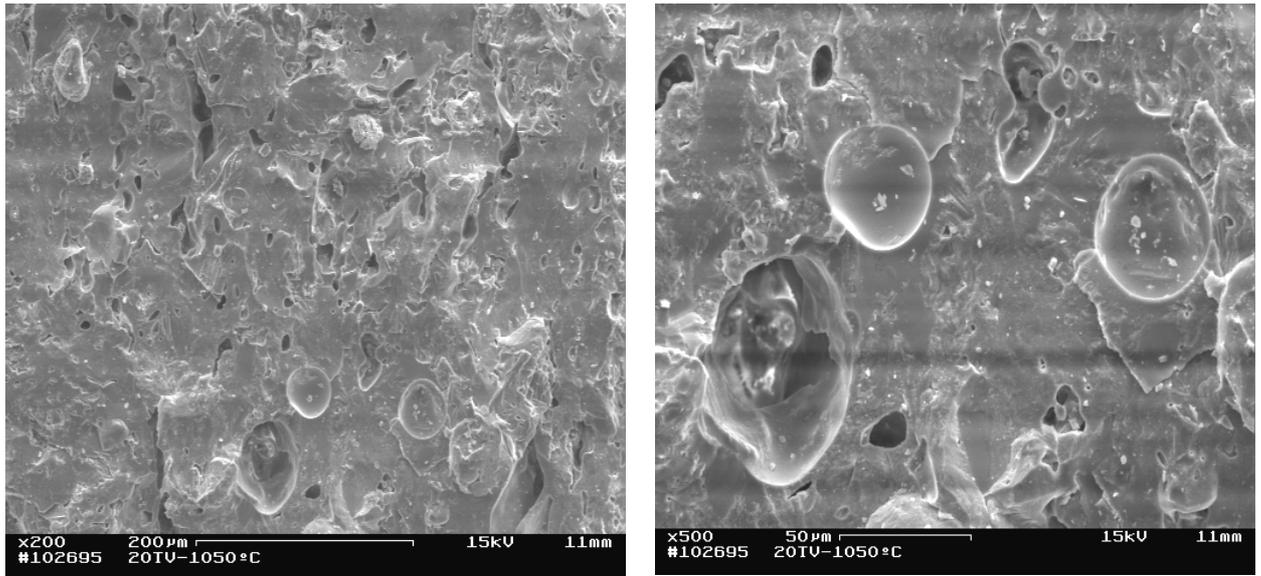


Figura 4.54- Microestrutura da argila com 20% de vidro de tubo TV, sinterizada a 1050°C (200x e 500x).

As amostras com adição de vidro de tubo de TV, são notadamente as mais densas, explicando a menor absorção de água e a maior resistência à flexão medidas. São estas amostras que exibem o maior número de poros arredondados, que aprisionam gás. Isto é indicativo do fato de que o amolecimento do vidro de TV em temperaturas baixas isola muitos poros, apesar de não promover grande infiltração do vidro nos poros. Estes poros isolados contêm gases da atmosfera de sinterização que não conseguem migrar até a superfície da peça, apesar da baixa viscosidade do vidro.

Os demais tipos de vidros amolecem em temperaturas mais elevadas, quando a estrutura está mais densa. Este amolecimento deve ocorrer de tal modo que não provoca o isolamento precoce de poros, permitindo que os gases possam escapar pela superfície.

Infelizmente, em todos estes casos, não foi possível discernir as partículas de argila da fase vítrea amolecida, devido ao pouco contraste natural entre as fases no microscópio eletrônico, exceto para alguns casos de locais em que havia uma grande partícula de vidro praticamente sem interação com a argila ao redor.

Com o objetivo de visualizar melhor a evolução do espalhamento do vidro amolecido pelos poros da fase argilosa, uma massa argilosa misturada manualmente foi salpicada com partículas grossas de vidro de tubo de TV, e

queimadas em 900°, 975° e 1050°C e depois, foram fraturadas e observadas no microscópio eletrônico. As Figuras 4.55-4.57 mostram estas estruturas.

Assim fica mais fácil identificar o vidro e examinar sua interação com a argila. A Figura 4.55 mostra a imagem de uma grande partícula imersa em uma matriz de partículas de argila, com destaque para a interface entre as duas. Nesta temperatura, 900°C, a fase vítrea já amolecida possui uma interação muito limitada com a argila. Somente as partículas de argila diretamente em contato com o vidro consegue ser molhado por ele.

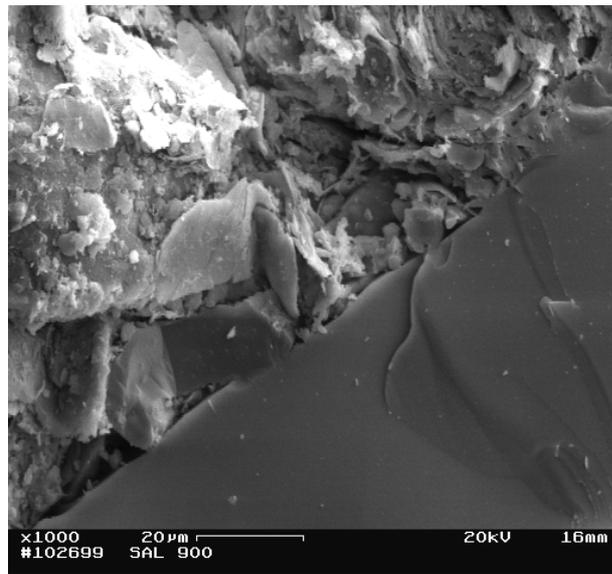


Figura 4.55- Microestrutura da argila com vidro de tubo TV salpicado, sinterizada a 900°C (1000x).

A Figura 4.56 faz uso do modo BSE do microscópio eletrônico de varredura, para destacar o vidro de tubo de TV da fase argilosa, uma vez que o chumbo contido no vidro permite tal destaque. Neste modo, é possível observar claramente a extensão das grandes partículas de vidro. As imagens são de uma amostra queimada em 975°C. Grandes poros são vistos no interior das partículas de vidro (Figura 4.56, 20x). Anteriormente já se havia mencionado a presença de poros grandes e arredondados nas estruturas de amostras contendo este tipo de vidro. A explicação dada para isto é o isolamento de poros contendo gases pelo vidro amolecido. Neste caso, a situação é diferente, pois os poros aparecem no interior de partículas únicas e não de aglomerados de partículas de vidro menores que

sinterizam, aprisionando poros em seu interior. Tais poros não existem originalmente. Foram formados à medida que o vidro amolecia. É ainda possível ver (Figura 4.56 100x) que a fase argilosa ao redor do vidro não possui a mesma aparência da temperatura de 900°C. As partículas de argila aparentam estar ligadas umas às outras, formando um empacotamento mais denso.

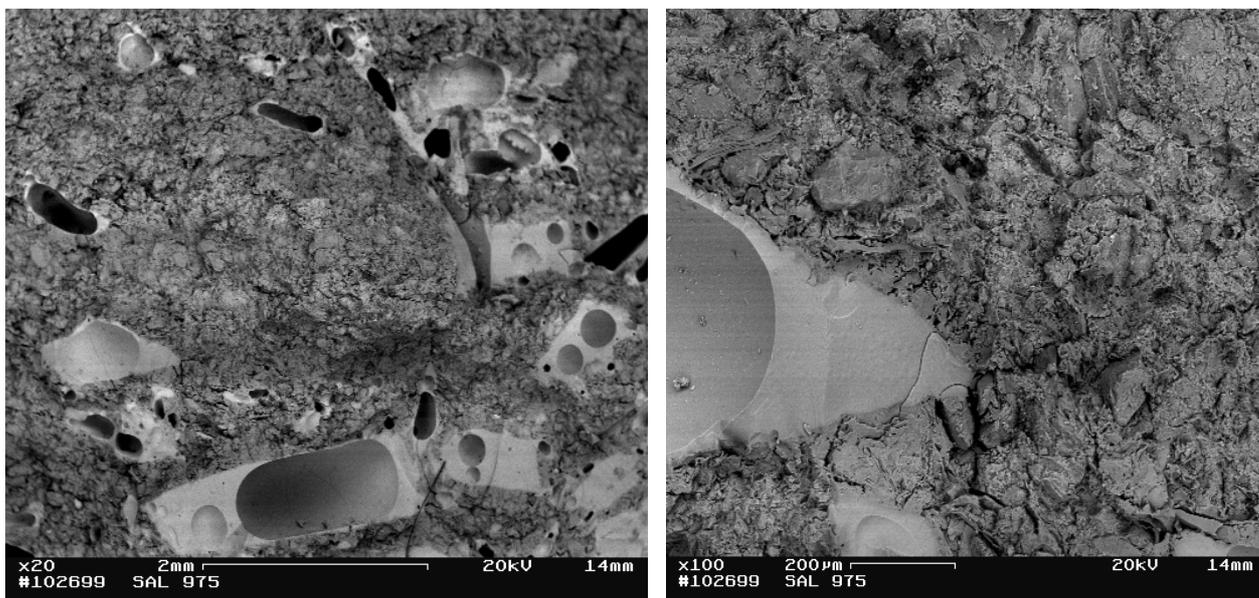


Figura 4.56- Microestrutura da argila com vidro de tubo TV salpicado, sinterizada a 975°C (20x e 100x).

A Figura 4.57 mostra a estrutura da amostra queimada em 1050°C. Desta vez, os contornos das grandes partículas de vidro não são tão nítidos quanto o eram em 975°C. Os grandes poros continuam lá. As partículas de fase argilosa, nas proximidades das partículas de vidro estão ainda melhor empacotadas.

Quando o vidro começa a amolecer, dependendo de sua molhabilidade e viscosidade, sua tendência é molhar as partículas vizinhas e infiltrar na porosidade. Em 900°C, somente as partículas de argila em contato com o vidro são molhadas. Com o aumento da temperatura, o vidro se espalha sobre mais partículas, chegando a distâncias maiores. Um vazio se forma no interior da partícula de vidro para compensar o volume de vidro infiltrado na porosidade. Em 1050°C, grande quantidade de vidro já infiltrou nos poros, criando grandes vazios rodeados por vidro. Neste estágio, já existe muito vidro unindo as partículas sólidas.

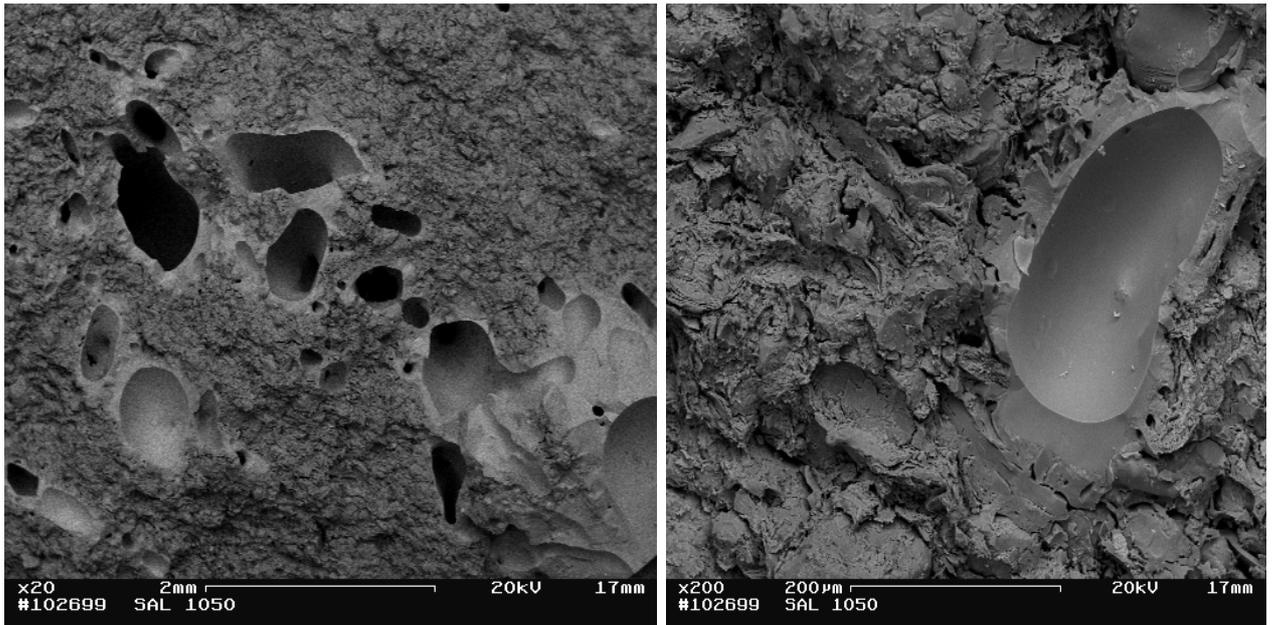


Figura 4.57- Microestrutura da argila com vidro de tubo de TV salpicado, sinterizada a 1050°C (20x e 200x).

Deve ser destacado que embora o vidro de tubo de TV já possua baixa viscosidade a partir de 975°C, podendo escorrer facilmente, seu espalhamento pela porosidade ocorreu lentamente. Outro ponto a ser destacado é a diferença entre poros isolados pela fase líquida e poros originados do espalhamento do vidro de grandes concentrações. Embora eles sejam muito parecidos, seus mecanismos de formação são distintos. O primeiro tipo é formado quando o vidro finamente disperso amolece e espalha pelos poros. Quanto mais rápido e melhor disperso estiver o vidro, maior a chance de poros contendo gases serem isolados.

A Figura 4.58, mostra a estrutura de um disco de tubo de TV submetido ao teste de amolecimento em 900°C. Nota-se claramente a presença de poros de diversos tamanhos arredondados. Estes poros foram formados do aprisionamento de bolhas de gás durante a sinterização e o amolecimento do vidro.

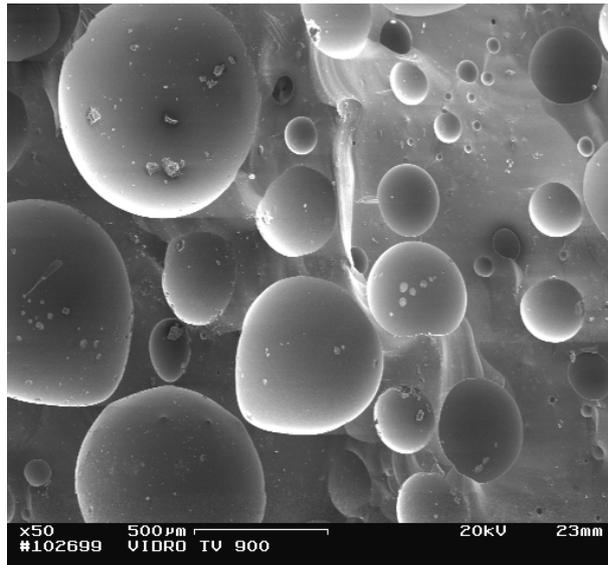


Figura 4.58- Microestrutura do vidro de tubo de TV, sinterizado a 900°C (50x).

4.7- Revestimento de Peças Queimadas com Vidro

Com o intuito de investigar a possibilidade de se usar pó de vidro para revestir peças argilosas queimadas, impermeabilizando-as, uma dispersão contendo pó de vidro de tubo de TV foi espalhada com pincel sobre a superfície de amostras de argila pura queimada em 900°C. O vidro de tubo de TV, foi escolhido por possuir a menor temperatura de amolecimento. A dispersão foi preparada para que o vidro pudesse ser colocado uniformemente sobre toda a superfície da amostra e permanecesse lá.

As peças recobertas com a suspensão foram aquecidas em 900°C, seguindo o mesmo programa da peça.

A Figura 4.59 mostra a estrutura do revestimento vista de cima. É possível notar que o revestimento não é contínuo, apresentando falhas. Provavelmente tais falhas são resultantes de uma dispersão não adequada e de um método de espalhamento não apropriado. Entretanto, tais discontinuidades atestam também que, a esta temperatura, o vidro de tubo de TV, não possui boa molhabilidade sobre a argila queimada, corroborando observações anteriores. Os experimentos de amolecimento mostram que não há muito espalhamento do vidro de tubo de TV sobre a argila, e que adesão entre a gota de vidro amolecido e o substrato argiloso não é forte, em 900°C.

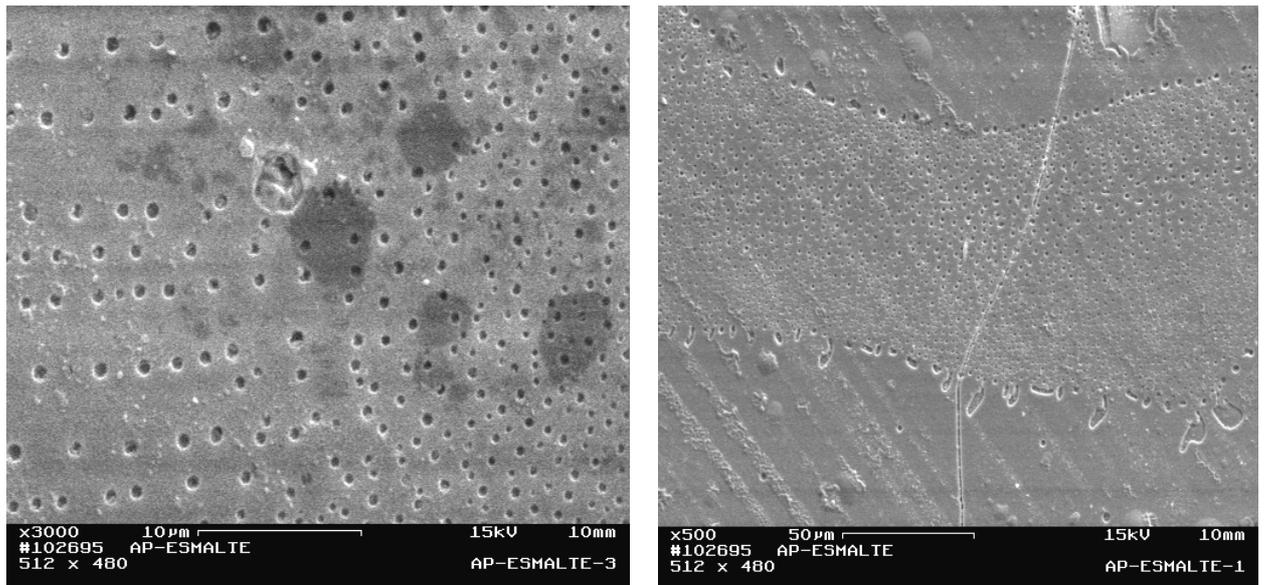


Figura 4.59- Microestrutura da argila esmaltada com vidro de tubo de TV, sinterizada a 900°C, vista de cima (3000x e 500x).

As partes contínuas do revestimento apresentaram regiões de aspectos distintos. Algumas são bastante densas, enquanto outras apresentam poros muito finos e numerosos. Poros maiores e profundos são também vistos, além de trincas. As trincas provavelmente foram formadas pela diferença de dilatação térmica entre o substrato e o revestimento, que colocam o último sob tensão. Não é possível explicar a origem dos poros finos e dos profundos. Eles podem ter origem na suspensão ou na expansão e evolução de gases bloqueados sob o revestimento na superfície do substrato.

A Figura 4.60 é uma imagem BSE da camada de vidro vista de perfil. É possível identificar perfeitamente o limite superior e inferior da camada. A Figura 4.61 mostra mais detalhadamente a interface camada de vidro e do substrato argiloso. Nota-se claramente que o vidro amolecido em 900°C consegue apenas molhar as partículas em contato com ele, não penetrando fundo na estrutura porosa do substrato. Isto corrobora o que já foi discutido sobre o comportamento do vidro durante a sinterização nesta temperatura.

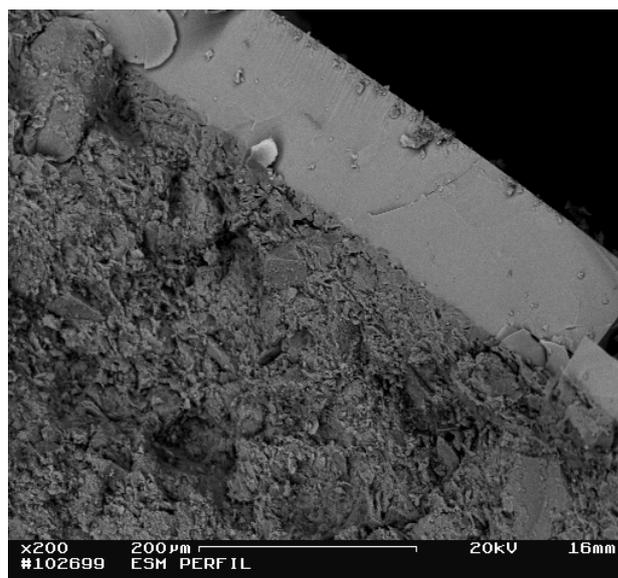


Figura 4.60- Microestrutura da argila esmaltada com vidro de tubo de TV, sinterizada a 900°C, vista de perfil (200x).

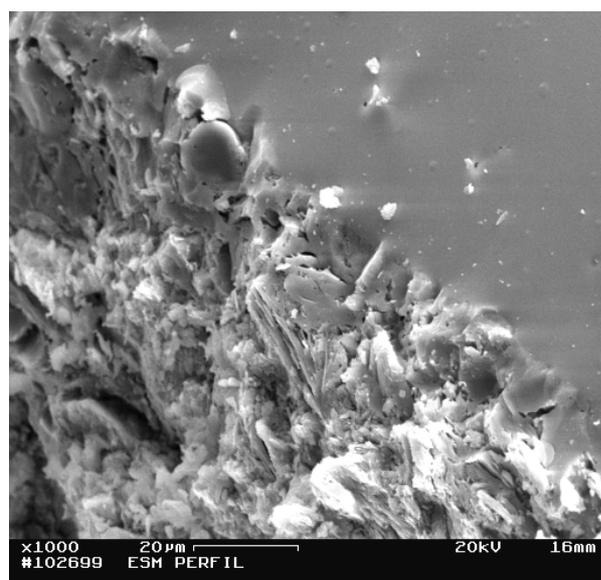
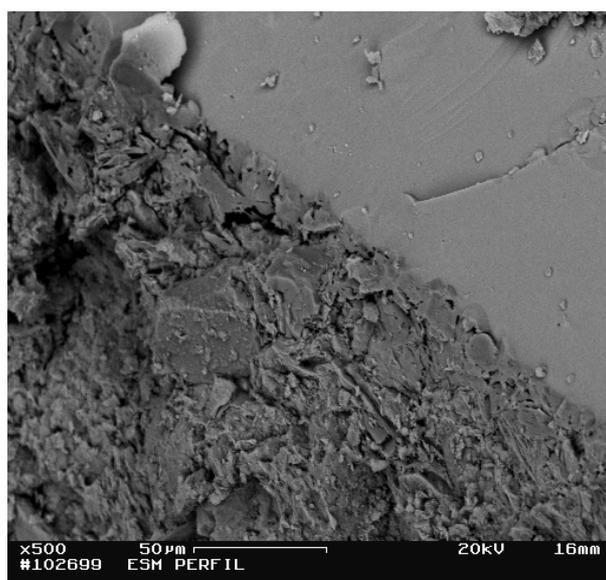


Figura 4.61- Microestrutura da argila esmaltada com vidro de tubo de TV, sinterizada a 900°C, vista de perfil (500x e 1000x).

CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES

- Os resultados encontrados e apresentados indicam um efeito positivo que a adição dos três tipos de vidro, em todas as quantidades empregadas, exerce sobre a sinterização de uma massa cerâmica usada para a fabricação de telhas e sobre as propriedades dos corpos queimados. Os resultados são extensíveis a outras formulações, uma vez que os mecanismos responsáveis pelos efeitos positivos são relativamente independentes da formulação. No entanto, não se pode afirmar que a adição de vidro é uma solução viável para o aumento da sinterabilidade de formulações cerâmicas, ao abaixamento da temperatura de queima das formulações e a melhorias das propriedades de corpos cerâmicos queimados. A viabilidade depende basicamente de fatores econômicos, ambientais e técnicos. Apenas fatores técnicos foram tratados neste trabalho. Ainda assim, uma abordagem técnica rigorosa deveria adotar um procedimento experimental o mais próximo possível daquele empregado na indústria cerâmica.
- A incorporação de vidro à massa cerâmica requer que este esteja na forma de pó. Para que a adição seja a mais efetiva possível, a granulometria do vidro deve ser a mais próxima possível da granulometria da massa argilosa, pois isto melhora a dispersão. Isto implica que a granulometria do vidro deve ser fina. O pó de vidro é produzido por moagem. O tempo de moagem até se obter um pó de vidro de granulação apropriada depende do tamanho dos cacos de vidro originais. Quanto menores e mais finos forem os cacos, mais rápida será a moagem. Os cacos de vidro de tubo de TV são grossos. Isto aumenta o tempo de moagem e os custos de produção deste tipo de pó de vidro.
- Um parâmetro muito importante na fabricação de telhas é a plasticidade da massa. A adição de vidro afeta significativamente a plasticidade da massa, já que é um material não plástico. No presente caso, mesmo uma adição de 20% em peso de vidro não afetou a plasticidade a ponto de comprometer seu uso para extrusão.

- A adição de vidro, dos três tipos, diminuiu a absorção de água, aumentou a retração de queima e a resistência à ruptura por flexão nas três temperaturas de queima empregadas, em comparação a uma massa sem adição de vidro preparada e queimada sob as mesmas condições.
- O vidro promove a sinterização da massa argilosa servindo, ele mesmo, como fase líquida, quando sofre amolecimento, com o aumento da temperatura. Nenhum sinal foi encontrado de uma reação entre o vidro e a argila, que levasse à formação de um líquido. Aparentemente, o vidro sofre uma devitrificação, através da cristalização de um silicato contendo cálcio. O vidro, quando amolece, tende a molhar as partículas da fase argilosa e a se espalhar pelos poros. A molhabilidade que tem o vidro, a temperatura de queima e a viscosidade do vidro nesta temperatura determinam a rapidez com que a fase líquida infiltra a porosidade e contribui para a sinterização. O efeito do vidro sobre a densificação pode ser otimizado ajustando-se adequadamente a dispersão do vidro na massa argilosa, através da quantidade de vidro adicionado em volume e da composição do vidro adicionado, pois a composição afeta diretamente a temperatura de amolecimento do vidro.
- Poros grandes podem ser formados pelo aprisionamento de gases, quando o vidro amolece e isola poros ou quando grandes concentrações de vidro começam a infiltrar no compacto. Neste último caso, o vidro que infiltra deixa um grande poro no lugar que ocupava.
- A baixa temperatura de amolecimento do vidro de tubo de TV sugere a possibilidade de se esmaltar um corpo cerâmico em temperaturas em torno de 900°C, espalhando o pó deste vidro, em um veículo apropriado, sobre a superfície de um substrato cerâmico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahmad Shayan, Aimin Xu. (2003). *Value-added utilization of waste glass in concrete*. Cement and concrete Research 2460.

Alexandre, J., Xavier, G.C., Manhães, A L.F., Viera, C.M.F. (2004). Incorporação da cal na massa de conformação de cerâmica vermelha. *Anais do 48º Congresso de Cerâmica, Curitiba*.

Arkhipov, Z.O. Nemchenok, A.P. Rempel. *Using waste for the production of ceramic tiles*, Glass and Ceram. 36 (10) (1979) 588-589.

Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT (1984) *Solo: Análise Granulométrica*: NBR 71181-84. Rio de Janeiro-RJ.

Associação Brasileira de Normas Técnicas- ABNT (1984) *Solo: Determinação do Limite de Liquidez*: NBR 6459-84. Rio de Janeiro-RJ.

Associação Brasileira de Normas Técnicas- ABNT (1984) *Solo: Determinação do Limite de Plasticidade*: NBR 7180-84. Rio de Janeiro-RJ.

Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT (1985) *Cerâmica: Determinação da massa e da absorção de água*: NBR 6480-85. Rio de Janeiro-RJ.
ABNT (1984): *Retração por secagem*: MB-305. Rio de Janeiro-RJ.

Balaton, V.T., Gonçalves, P.S., Fener, L.M. (2002). *Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massas de cerâmica vermelha*. Cerâmica Industrial, 7 (6) nov/dez.

Ching, L.H., Chang, S.L. (2002). *Management of scrap computer recycling in Taiwan*. Journal of Hazardous Materials A 73, 209-220.

Callister, W.D.Jr. (2002). *Ciências e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*. Quinta edição. LTC, 589p.

Cindins, R., Rozenstrauha, I., Berzina, L. Bossert, J. Bücken, (2000). *Glassceramics obtained from industrial waste*. *Resources, Conservation and Recycling*, 29 285-290.

Dias, J.F., Toffoli, S.M., Agopyan, V. (2004). Absorção de telhas de cerâmica vermelha. *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba*.

F. Matteucci, M. Dondi, G. Guarini (2002). *Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles*. *Ceramics International* 28 873-880.

Fonseca, M.G.; Paula G.R (1999) Estudo de Matérias- Primas Fundentes. *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. Florianópolis, S. C.

German, R.M (1994) *Powder Metallurgy Science*, second edition, Princeton New Jersey, USA.

Gomes, C.F. (1986) *Argilas- O Que São e Para Que Servem*. Editora Fundação Calouste Lisboa, Portugal, 457p.

Gomes, U.U. (1995) *Tecnologia dos Pós -Fundamentos e aplicações*. Editora UFRN, Natal, RN.

H.R. Costa e C. F. Ferreira (1984) “Introdução de lodos Industriais Contendo Metais Pesados em Tijolos de Cerâmica”. 10p, *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, pub. FEEMA, Rio de Janeiro.

Holanda, J.N.F., Vieira, C.M.F. (2002). *Análise da Situação Atual e Perspectivas de Crescimento do Setor de Cerâmica Estrutural de Campos dos Goytacazes- RJ*. *Mundo Cerâmico* 29-31.

Karamanov, Alexander, Pelino, Mario (2003). *Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste- incinerator fly- ashes- part I: the influence of the heating*

rate on the sinter- crystallisation. Journal of the European Ceramic Society 23, 827-832.

L. Esposito, A. Tucci, C. Palmonai. *Use of soda-lime glass as the fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix*, in: Proceedings of the European Conference on advanced Materials and Processes EUROMAT, 2001, nº 187.

Melchiades, FabioG, Quinteiro, Eduardo (1996). *A curva de gresificação: parte I*-Cerâmica Industrial, 1 agosto/dez.

Menad, N. (1999). *Cathode Ray tube recycling*. Resources, Conservation and Recycling 26, 143-154.

Motta, J.F.M., Cabral Junior, M., Tanno, L.C., Zanardo, A. (2002). *As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional* .Cerâmica Industrial, 7,1:33-40.

Motta, J.F.M, Zanardo, A. (2001). *As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos*. Cerâmica Industrial,6 março/abril.

Monteiro, S.N., Vieira, C.M.F (2002). *Characterization of clays from Campos dos Goytacazes, North Rio de Janeiro State (Brazil)*. Tile & Brinck Int, Freiburg, Alemanha. V. 8, nº 3 p. 152-157.

Moreira, J.M.S., Freire, M.N., Holanda, J.N.F. (2003). *Utilização de Resíduos de Serragem de Granito Proveniente do Estado do Espírito Santo em Cerâmica Vermelha*. Cerâmica 49, 262-267.

M.I.B.M. Grego, M.M.T. Moreno e J.V. Valarelli. “Rejeito da Livívia do Glicerol como Aditivo em Massa Cerâmica Composta por Argilas da Formação Tatuí, para Fabricação de Blocos de Vedação Extrudados”. *Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica*.

N.I.Silva, O. Zwonok e F. Chies (1997). “Artefatos Cerâmicos Obtidos a Partir de Mistura entre Argila e Cinza de Carvão”. Vol.1 285-288, *Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pub. ABC, São Paulo.

Nan Su, J.S.Chen (2002). *Engineering Properties of Asphalt Concret Made With Recycled Glass*. Resources, Conservation and Recycling 35 259-274.

Normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas- NBR 10004-*Classificação de resíduos sólidos*.

Pracidelli, S. (1996) *Tecnologia de Cerâmica Estrutural/ Vermelha*. Apostila do Curso de Cerâmica Vermelha.

Pracidelli, S., Melchiades, F.G (1997). *Importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha*. Cerâmica Industrial, v. 2, 31-35.

R.A.Teixeira, F.G. Melchiades, L.A Santos e A.O.Boschi (1998). Aproveitamento de um Rejeito Industrial Orgânico na Fabricação de Tijolos Extrudados”. *Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, no prelo, pub. ABC, Poços de caldas.

R. Rambaldi (1999). *Recycled Glass Tiles*. Ceramica World Rev. 9 (33) 234-239.

Reed, J.S (1995). *Principles of Ceramic Processing*. John Wiley & Sons Inc. 2ª Ed; Canadá, 68 p.

Santos, R.S (2001). *Reaproveitamento do Resíduo Borra de Petróleo da Bacia de Campos-RJ em Cerâmica Vermelha*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF, Campos dos Goytacazes-RJ.

Santos, P. S (1989). *Ciências e Tecnologia das Argilas*. 2ª edição, São Paulo, Edgard Blücher. V. 01, 408 p.

Schneider, S.J. (1991). *Engineered Materials Handbook- Ceramics and Glass*. USA, ASM Internacional, V.04, 1214 p.

Souza, et. al. (2002). *Características e Propriedades Físico-Mecânicas de Materiais Cauliníticos Queimados*. Cerâmica 48, 306: 102-107.

Sousa, S.J.G., (2003). *Formulação e Caracterização de massas Cerâmicas para Revestimento Poroso de Base Vermelha Utilizando Matérias-Primas da Região de Campos dos Goytacazes-RJ*. Dissertação de mestrado- UENF, 96p.

T.Lakatos, L.G.Johansson, B.Skimmingskold (1972) *Viscosity Temperature Relations in the Glass Systems*, Glass Technol. 6 88-95.

Verduch, A.G (1995). *Características de Las Arcilas Empleadas em la Fabricacion de Ladrillos*. Técnica Cerâmica (232): 214-228.

Vieira, C.M.F., Soares, T.M., Monteiro, S.N. (2003). *Massas cerâmicas para telhas: características e comportamento de queima*. Cerâmica 49, 245-250.

Youssef,N.F., Abadir,M.F., Shater, M.A. (1998). *Utilization of Soda Glass (cullet) in the Manufacture of wall and Floor Tiles*. Journal of the European Ceramic Society, 18 1721-1727.

Zanoto, E.D; Pandolfelli, V.C (1988). *Classificação de Materiais Cerâmicos*. Ensino e Pesquisa, p 16 A-18 A.

Zandonadi, A. R. (1996). *Anuário Brasileiro de Cerâmica- Panoramas Setoriais: Cerâmica estrutural*. Associação Brasileira de Cerâmica.p16.