



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

MARIA DO SOCORRO LOPES CAVALCANTI

**DESENVOLVIMENTO DE MASSAS CERÂMICAS PARA GRÉS
SANITÁRIOS UTILIZANDO RESÍDUO DE VIDRO PLANO COMO
FUNDENTE EM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL AO FELDSPATO**

**CAMPINA GRANDE – PB
2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

Maria do Socorro Lopes Cavalcanti

**DESENVOLVIMENTO DE MASSAS CERÂMICAS PARA GRÉS
SANITÁRIOS UTILIZANDO RESÍDUO DE VIDRO PLANO COMO
FUNDENTE EM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL AO FELDSPATO**

Tese apresentada ao Doutorado em Engenharia de Processos do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina grande, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor.

Orientadores: Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais
Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana

Campina Grande - PB
2010

MARIA DO SOCORRO LOPES CAVALCANTI

**DESENVOLVIMENTO DE MASSAS CERÂMICAS UTILIZANDO
RESÍDUO DE VIDRO PLANO COMO FUNDENTE EM SUBSTITUIÇÃO
PARCIAL AO FELDSPATO**

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais
(Orientadora)**

**Prof^a Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana
(Co- orientadora)**

**Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira
(Examinador Interno)**

**Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
(Examinador Externo)**

**Profa. Dra. Djane de Fátima Oliveira
(Examinadora Externa)**

**Profa. Dra. Soraya Alves de Morais
(Examinadora Externa)**

Dedicatória

Dedico este trabalho ao Deus supremo e superior a tudo e todos e aos meus pais Mirabeau Cavalcanti de Lacerda e Francisca Lopes Cavalcanti (in memória).

Agradecimentos

Pode parecer piegas escrever epígrafe e agradecimentos de um trabalho científico citando uma passagem bíblica, mas assim como Albert Einstein concordo que: *“a ciência sem a religião é parálitica; a religião sem a ciência é cega”*.

Esta passagem da Bíblia me ajudou em vários momentos dessa jornada *“Os que esperam no Senhor, renovam suas forças, sobem com asas como a águia, correm e não se cansam, caminham e não se fatigam”* (Isaías, 40.31)

Acreditando na força divina que me foi concedida, pude terminar esta tese, que muitas vezes se mostrou tão difícil, não pelas teorias e pela amplitude de conhecimentos que tive de adquirir, mas pela solidão de vários momentos, pelas dúvidas e incertezas, pelos percalços que tive de enfrentar, pelos desafios pessoais, pela abdicção de tantos sonhos e da presença de pessoas especiais. Pude também reconhecer a todos que durante esses anos colaboraram para que eu pudesse concluir este trabalho. Aos quais gostaria de agradecer aqui, formalmente, a cada um.

Ao meu Deus todo poderoso onipresente, onipotente e onisciente que diante de tantas tribulações pelas quais tive que passar me mostrou que para ele nada é impossível.

A minha orientadora Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Moraes, que conduziu o trabalho de orientação com muito dinamismo, ética e competência, sempre dedicada e humana, compreendendo os momentos difíceis, transmitindo segurança e tranquilidade, que foram decisivos para elaboração e conclusão desta pesquisa. Profa. Dra. Crislene, você me fez lembrar uma frase de autoria de Fernando Pessoa que diz: *“O valor das coisas, não está no tempo que duram, mas, na intensidade com que acontecem. Por isso que existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”*. Aceite minha gratidão com todo carinho.

A minha co-orientadora Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, pela paciência, pela competência científica e acompanhamento do trabalho, pela disponibilidade e generosidade reveladas ao longo destes anos de trabalho, assim como pelas críticas, correções e sugestões relevantes feitas durante a orientação. Muito obrigada.

Ao prof. Dr. Heber Carlos Ferreira, grande profissional, ensinou-me a dar os primeiros passos rumo a minha caminhada científica e acadêmica. Pessoa a quem devoto a mais sincera e efusiva admiração, principalmente pelos seus ensinamentos que indestrutivelmente ficaram gravados em minha memória e serviram de alicerce em toda minha vida. Meu afetivo agradecimento pela sua participação nesta banca e contribuição no trabalho.

Ao prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza, grande ícone da UFPB, por contribuir para realização de alguns ensaios, disponibilizando o Laboratório de Combustível e Materiais e também por proporcionar o enriquecimento do meu trabalho pela enaltecida presença na banca examinadora, a qual acolho com muita honradez.

A Profa. Dra. Djane de Fátima pela extraordinária colaboração que deu ao meu trabalho, pela sua disponibilidade irrestrita, pelas idéias apresentadas, pelo estímulo. Meus sinceros agradecimentos.

A Profa. Dra. Soraya Alves de Moraes pela contribuição, amparo, atenção, encorajando-me para que eu pudesse concluir esta difícil caminhada. Meu muito obrigado.

A Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos em especial ao Prof. Dr. Flávio Honorato Luiz da Silva, pelo respeito, apoio e incentivo dado aos alunos e a este programa de pós-graduação, sendo exemplo de competência, ética, determinação e disciplina. Muito obrigada professor.

A ex-coordenadora do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Profa. Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, pelo grande incentivo que me deu para que retomasse a minha caminhada científica e também pelo apoio concedido durante a sua gestão como coordenadora. Meus sinceros agradecimentos.

Ao prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves que me deu muito apoio durante a realização desta pesquisa, sempre presente e disposto a colaborar, disponibilizou o Laboratório de Reciclagem de Materiais para que alguns ensaios pudessem ser realizados. Fica a minha gratidão prof. Dr. Gelmires.

Ao prof. Dr. Romualdo R. Menezes que mesmo diante de tanta ocupação, dedicou parte do seu tempo para colaborar com meu trabalho. Muito agradecida Prof. Dr. Romualdo.

Ao prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima pela atenção em disponibilizar o Laboratório de Solidificação Rápida para realização de alguns ensaios.

Ao Centro de Ciências Humanas, Sociais e Agrárias (CCHSA), Campus III da UFPB, ao qual sou vinculada que me deu a oportunidade para que pudesse me capacitar.

A secretária do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Fátima pelo carinho e atenção que sempre teve para comigo. Muito obrigada. .

A Indústria Luzarte, em particular ao Engenheiro de Materiais Ricardo Henrique pela inestimável auxílio que deu ao meu trabalho com a doação dos moldes e reagentes, sem os quais seria impossível realizar os ensaios. Agradeço ainda pelos seus imensuráveis ensinamentos que me foram transmitidos com a sua extraordinária formação na área de grés sanitário. Obrigada Ricardo, pelo grande disposição em me ajudar, nos momentos que por muitas vezes eu imaginava que os resultados obtidos haviam se distanciados da sua aplicabilidade.

A Juliana Silva funcionária da Rocca do Brasil, pela atenção que teve para comigo, fornecendo-me constantes orientações e trocas de informações que foram enriquecedoras para o meu trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

A Engenheira de Materiais Valdênia de Sousa Porto pela ajuda excepcional na parte experimental deste trabalho, contribuindo para o sucesso desta caminhada, sempre dedicada e companheira, esteve comigo desde o início em todos os momentos. Espero que o entusiasmo, seriedade e empenho que dediquei a este trabalho lhe possa servir de estímulo para fazer sempre “mais e melhor”. Esta vitória também é sua Valdênia.

Aos Engenheiros de Materiais Hallysson, Michelly e a amiga Alderiza pelo auxílio na parte experimental do trabalho, colaborando sempre que possível, com muita dedicação e carinho. Sinceros agradecimentos.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materias. Seu Fernandes e André, pelo respeito e consideração que tiveram para comigo durante a etapa experimental e pela prestatividade sem tamanho para realização dos ensaios.

A amiga e colega de Doutorado Juliana Melo pelos ensaios realizados, pela amizade e simpatia. Obrigada.

Aos amigos e colegas de pós-graduação Norma, Helionalda, Josilene, René, Alderiza, Amanda, Patrícia, Railda, Sileide, Fátima Roneiva, Bruno, Acácio, Lêda, Luciana, Gabriela, Marina, Lourenço, os quais considero “*amigos de fé, irmãos camaradas*” que sempre solidários, compartilharam comigo momentos de dor,

alegria, dúvidas, angústias e troca de conhecimento. Esta conquista também é de vocês. Obrigada.

A todos os funcionários e professores da Unidade Acadêmica de Materiais, ao qual estão vinculadas minhas orientadoras, que de uma forma ou de outra colaboraram na realização deste trabalho.

Aos meus pais Mirabeau e Francisca que com todo amor, carinho e dedicação sacrificaram suas vidas em prol da educação dos seus seis filhos.

Aos irmãos Isabel, Amélia, Francisco, Ângela e Cândida que apesar dos momentos de dificuldades pelo os quais estamos passando em decorrência do sofrimento dos nossos pais, com debilidades e saúde frágil, momentos estes que só quem está presente sente e sofre junto, deram-me total apoio e incentivo para que eu pudesse concluir este sonho de vida.

Ao meu esposo José Bernardino pela ajuda, compreensão e companheirismo nos momentos mais difíceis pelos quais tive que passar.

A minha secretária Elisandra Pereira, pelo auxílio e atenção que teve para comigo, cuidando do meu lar e do meu pai debilitado, enquanto eu passava por momentos críticos e decisórios.

***Os que confiam no senhor
são como os montes de Sião
que não se abalam mas
permanecem para sempre
Como em volta de Jerusalém
Estão os montes
assim é o senhor em volta do seu povo
Autoridade e poder
O domínio em suas mãos
Pois o senhor é Deus
O senhor é rei dos povos
Cale-se diante dele a terra
Dobre os joelhos ergam as mãos
Pois o senhor é o Deus
Faze bem, ó senhor, aos bons e aos que são mansos de coração
Pois és que é chegada a nossa vitória.***

(Adptação do Salmo 25)

DESENVOLVIMENTO DE MASSAS CERÂMICAS PARA GRÉS SANITÁRIOS UTILIZANDO RESÍDUO DE VIDRO PLANO COMO FUNDENTE EM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL AO FELDSPATO

RESUMO

A preocupação com o meio ambiente tem sido a mola propulsora para reavaliação de vários dos processos produtivos em toda a sociedade. A população mundial tem se voltado para os conceitos de sustentabilidade e desta forma vários segmentos ligados à ciência e tecnologia vem buscando alternativas para controlar ou minimizar danos causados pelo consumo indiscriminado de matéria-prima e energia, além do alto volume de resíduos gerados. Nesta perspectiva este trabalho teve como objetivo estudar a possibilidade da incorporação de resíduos de vidro plano, oriundos das vidraçarias e do lixão de Campina Grande/PB, em massas cerâmicas para grés sanitários em substituição parcial ao feldspato. As matérias-primas foram caracterizadas através dos ensaios de análise química; análise granulométrica; difração de raios-X; espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho; termogravimetria e análise térmica diferencial. Foram formuladas através do programa REFORMIX massas cerâmicas sem e com resíduos de vidro plano nos percentuais de 5%, 7% e 10%, e posteriormente avaliadas suas propriedades reológicas. Os corpos cerâmicos foram inicialmente secados em estufa a 110°C, e em seguida queimados nas temperaturas de 1.000°C, 1.100°C, 1.200°C e 1.250°C. Foram caracterizados os corpos cerâmicos através dos seguintes ensaios físico-mecânicos: absorção de água; porosidade aparente; massa específica aparente; ensaio de flexão em três pontos e retração linear, todos seguindo as recomendações de Sousa Santos e as normas da ABNT. Os resultados evidenciaram que os corpos cerâmicos obtidos com resíduos de vidro plano apresentaram propriedades físico-mecânicas que atendem os padrões recomendados para uso em grés sanitários, sendo tecnologicamente viável a sua utilização.

Palavras-chave: massas cerâmicas; resíduos vítreos; propriedades físico-mecânicas; grés sanitário

DEVELOPMENT OF CERAMIC MASSES USING WASTE FLAT AS FLUX PARTIAL REPLACEMENT OF FELDSPAR IN SANITARY EARTHENWARE

ABSTRACT

The concern with the environment has been the propeller spring for reevaluation of several of the productive processes in all the society. The world-wide population has if come back toward the concepts of sustainability and thus some segments related to science and technology it comes searching alternatives to control or to minimize damages caused by the indiscriminate consumption of raw materials and energy, beyond the high volume of generated residues. In this perspective this work had as objective to study the possibility of the incorporation of plain glass residues, deriving of the glass factories and the landfills of Campina Grande/PB, in ceramic masses for sanitary stonewares in partial substitution to the feldspar. The raw materials were characterized through the assays of Chemical Analysis; Grain Sized Analysis; X-ray Diffraction; Vibrational Spectroscopy of the Infrared Absorption; Termogravimetry and Differential Thermal Analysis. Were formulated through program REFORMIX ceramic masses with and without plain glass residues in the percentages of 5%, 7% and 10%, and posteriorly evaluated its rheological properties. The ceramic bodies were initially dried in heater at 110°C, and after burned at temperatures of 1000°C, 1100°C, 1200°C and 1250°C. We characterized the ceramic bodies through the following assays physicist-mechanics: water absorption; apparent porosity; apparent specific mass; assay of flexion in three points and linear retraction, all following the recommendations of Sousa Santos and the norms of the ABNT. The results evidenced that the ceramic bodies obtained with plain glass residues presented physicist-mechanical properties that attend the recommended patterns for use in sanitary stonewares, being technologically viable its use.

Keywords: ceramic masses; glassy residues; physicist-mechanical properties; sanitary stoneware

PUBLICAÇÕES SOBRE O TEMA DA TESE

CAVALCANTI, M.S.L; MORAIS, C.R.S; SILVA, H.C.; OLIVEIRA, N.M.S; MENEZES, R.L. Classificação de resíduos vítreos provenientes das vidraçarias de Campina Grande-PB. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu-PR. Anais... 17 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Foz do Iguaçu-PR, 2006.

CAVALCANTI, M.S.L; PAZ, R.A.; OLIVEIRA, N.M.S; MORAIS, C.R.S; SILVA, H.C; SOUZA, J. Estudo dos resíduos vítreos gerados no município de Campina Grande-PB. In; Congresso Nacional de Pós- Graduação, 20. 2006, Belo Horizonte- MG. Anais... Associação Brasileira de Pós- Graduação, Belo Horizonte -MG.

CAVALCANTI, M.S.L; NASCIMENTO, H. C.; MESQUITA, E.U; MORAIS, C.R.S; SANTANA, L.N.L. Utilização de resíduos vítreos na obtenção de massas cerâmicas. In: Congresso de Iniciação científica da Universidade Federal de Campina Grande, 4, 2006, Campina Grande-PB. Anais... IV Congresso de Iniciação científica da Universidade Federal de Campina Grande, 2006, Campina Grande-PB.

CAVALCANTI, M.S.L; OLIVEIRA, N.M.S; MORAIS, C.R.S; SILVA, H.C.; LUCENA, L.F.L. Estudo gravimétrico de resíduos vítreos domésticos do lixão de Campina Grande-PB. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 51, 2007, Salvador-BA. Anais... Associação Brasileira de Cerâmica, Salvador-BA, 2007.

CAVALCANTI, M.S.L; OLIVEIRA, N.M.S; SILVA, H.C.; MORAIS, C.R.S; PAZ, R.A.; SOUZA, J. Destino final do material vítreo comercializado nas sucatas de

Campina Grande-PB. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 51, 2007, Salvador-BA. Anais... Associação Brasileira de Cerâmica, Salvador-BA, 2007.

CAVALCANTI, M.S.L; SILVA, H.C.; OLIVEIRA, N.M.S; MORAIS, C.R.S; NASCIMENTO, H. C.; MESQUITA, E.U.; LUCENA, L.F.L. Caracterização de resíduos vítreos provenientes de sucatas e do lixão do município de Campina Grande-PB. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 51, 2007, Salvador-BA. Anais... Associação Brasileira de Cerâmica, Salvador-BA, 2007.

CAVALCANTI, M.S.L; NASCIMENTO, H. C.; MORAIS, C.R.S; SANTANA, L.N.L. Caracterização de resíduos vítreos provenientes de vidraçarias para uso em massa cerâmica. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 51, 2007, Salvador-BA. Anais... Associação Brasileira de Cerâmica, Salvador-BA, 2007.

CAVALCANTI, M.S.L; NASCIMENTO, H. C.; MORAIS, C.R.S; LUCENA, L.F.L.; OLIVEIRA, N.M.S; SILVA, H.C. Characterization of plain glasses residues for applying in ceramic bodies. In: Sixth International Latin- American Conference on Powder Technology- PTECH, 2007, Buzios- RJ. Anais... PTECH, 2007, Buzios- RJ.

CAVALCANTI, M.S.L; NASCIMENTO, H. C.; MORAIS, C.R.S; MESQUITA, E.U. Caracterização de resíduos de vidro plano oriundos das vidraçarias do município de Campina Grande-PB, visando à reciclagem. In: Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos, 2, 2007, Vina Del Mar - Chile. Anais ... II Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos. Vina Del Mar- Chile.

CAVALCANTI, M.S.L; OLIVEIRA, N.M.S; MORAIS, C.R.S; SILVA, H.C. Quantificação dos resíduos gerados no município de Campina Grande-PB. In: Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos, 2, Vina Del Mar - Chile. Anais ... II Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos. Vina Del Mar- Chile.

CAVALCANTI, M.S.L; RAMALHO, A.M.C. O princípio da cooperação como eixo fundamentador na gestão de resíduos sólidos na perspectiva de desenvolvimento sustentável. In: Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos, 2, 2007, Vina Del

Mar- Chile. Anais ... II Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos. Vina Del Mar- Chile.

CAVALCANTI, M.S.L; MORAIS, C.R.S; LUCENA, L.F.L; OLIVEIRA, D.F.; NASCIMENTO, R.S.T; OLIVEIRA, N.M.; SILVA, H.C; MEDEIROS, V.L.J. Capacitação de catadores para triagem, beneficiamento e reciclagem de resíduos vítreos do município de Campina Grande-PB. Programa de apoio à Extensão Universitária.. Experiência de capacitação em saneamento ambiental. p.44-49 Brasília-DF: MEC/ Cidades, 2007.

CAVALCANTI, M.S.L; OLIVEIRA, N.M.; MORAIS, C.R.S; SILVA, H.C; MENEZES, R.L.; PORTO, V.S.; SOUZA, J. Avaliação do perfil sócio-econômico dos catadores de resíduos sólidos do lixão do município de Campina Grande-PB. In: Simpósio Nordeste sobre resíduos sólidos- gestão e tecnologia de reciclagem,1, Campina Grande, 2007. Anais... I Simpósio Nordeste sobre resíduos sólidos- gestão e tecnologia de reciclagem.

CAVALCANTI, M.S.L; NASCIMENTO, H. C.; MESQUITA, E.U; MORAIS, C.R.S; SANTANA, L.N.L. Utilização de resíduo de vidro plano para obtenção de massas cerâmicas. In: Simpósio Nordeste sobre resíduos sólidos- gestão e tecnologia de reciclagem,1, Campina Grande, 2007. Anais... I Simpósio Nordeste sobre resíduos sólidos- gestão e tecnologia de reciclagem.

CAVALCANTI, M.S.L; PORTO, V.S.; ALBUQUERQUE, A.V.; GUEDES, B.F.R.; MESQUITA, E.U; MORAIS, C.R.S; SANTANA, L.N.L. Obtenção de massa cerâmica para grés sanitários utilizando resíduos de vidro plano. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 18, 2008, Porto de Galinhas -PE. Anais.... 18 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Porto de Galinhas-PE, 2008.

CAVALCANTI, M.S.L; PORTO, V. S.; ALBUQUERQUE, A.V.; MORAIS, C.R.S; SANTANA, L.N.L. Caracterização de matérias – primas visando a obtenção de massas para cerâmica branca, utilizando resíduos de vidro plano. In: Congresso

Brasileiro de Cerâmica,53, 2009, Guarujá-SP. Anais... Associação Brasileira de Cerâmica, Guarujá-SP, 2009.

CAVALCANTI, M.S.L; PORTO, V. S.; ALBUQUERQUE, A.V.; MORAIS, C.R.S; SANTANA, L.N.L. Estudo das propriedades mecânicas de corpos de prova obtidos através de barbotina para grés sanitários, utilizando de resíduos de vidro plano. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica,53, 2009, Guarujá-SP. Anais... Associação Brasileira de Cerâmica, Guarujá-SP, 2009.

CAVALCANTI, M.S.L; PORTO, V. S.; ALBUQUERQUE, A.V.; MORAIS, C.R.S; SANTANA, L.N.L. Study of the porosity of ceramic bodies for ceramic sanitary waste using glass. In: Seventh International Latin-American Conference on Powder Technology- PTECH, 2009, Atibaia - SP. Anais... PTECH, 2009, Atibaia- SP.

CAVALCANTI, M.S.L; PORTO, V. S.; ALBUQUERQUE, A.V.; MORAIS, C.R.S; SANTANA, L.N.L. Preparation of ceramic bodies using waste glass as fluxes partial replacement plan in the feldspar. In: 16th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2009, Beijing – China. Anais....16th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2009, Beijing – China.

CAVALCANTI, M.S.L; PORTO, V. S.; ALBUQUERQUE, A.V.; MORAIS, C.R.S; SANTANA, L.N.L. Análise térmica diferencial das matérias-primas utilizadas em massas cerâmicas para grés sanitário. In: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 32, 2010, São Pedro-SP. Anais... Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, São Pedro-SP, 2010.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Representação esquemática bidimensional: a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.....	44
Figura 2.2 -	Representação da função de distribuição atômica e arranjos atômicos para gases, líquidos, sólidos amorfos e sólidos cristalinos.....	45
Figura 2.3 -	Mudança no volume durante o resfriamento de um ΔV Líquido L; LS: líquido superresfriado; f : descontinuidade no volume específico, comparação entre resfriamento rápido e lento, evidenciando as temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão(T_f).....	47
Figura 2.4 -	Influência da taxa de resfriamento na posição do ponto de transição, T_g . β é a taxa de resfriamento, onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$. Porção destacada: intervalo de transição T_g	48
Figura 2.5 -	Ruptura de uma ponte Si-O-Si pelo óxido modificador Na_2O ; (a) estrutura SiO_2 intacta; (b) formação de um par de oxigênios não ligantes.....	51
Figura 2.6 -	Esquema representativo de um tetraedro de SiO_4 , mostrando o arranjo dos átomos que o constitui.....	52
Figura 2.7 -	Composição química do vidro plano.	58
Figura 2.8 -	Efeitos de alguns minerais adicionados	58
Figura 2.9 -	Funções relativas dos óxidos no vidro.....	59
Figura 2.10 -	Representação esquemática de um ciclo total ou completo dos materiais	70

Figura 3.1-	Fluxograma das etapas metodológicas utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa.....	83
Figura 3.2 -	Barbotina sendo vertida no molde(a); molde de gesso utilizado para preparação dos corpos de prova (b).....	88
Figura 3.3 -	Forno EDG utilizado na queima dos corpos de prova	89
Figura 3.4 -	Aparelho utilizado para determinação do módulo de ruptura a flexão	91
Figura 4.1 -	Curva granulométrica da <i>ball clay</i>	97
Figura 4.2 -	Curva granulométrica do caulim.....	97
Figura 4.3 -	Curva granulométrica do quartzo.....	97
Figura 4.4 -	Curva granulométrica do feldspato.....	97
Figura 4.5 -	Curva granulométrica do resíduo vítreo.....	98
Figura 4.6 -	Difratograma de raios- X da <i>ball clay</i>	99
Figura 4.7 -	Difratograma de raios- X do caulim.....	99
Figura 4.8 -	Difratograma de raios- X do quartzo.....	100
Figura 4.9 -	Difratograma de raios- X do feldspato.....	101
Figura 4.10 -	Difratograma de raios- X do resíduo vítreo.....	101
Figura 4.11-	Espectro no infravermelho da <i>ball clay</i>	102
Figura 4.12 -	Espectro no infravermelho do caulim.....	103
Figura 4.13 -	Espectros no infravermelho do quartzo.....	104
Figura 4.14 -	Espectros no infravermelho do feldspato.....	104
Figura 4.15 -	Espectros no infravermelho do resíduo vítreo.....	105
Figura 4.16 -	Curvas TG/DTG da <i>ball clay</i> , obtidas a razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar.....	106
Figura 4.17 -	Curvas TG/DTG do caulim, obtidas a razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar.....	107
Figura 4.18 -	Curvas TG quartzo, feldspato e vidro, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar	108

Figura 4.19 -	Curva DTA da ball clay, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar.....	108
Figura 4.20 -	Curva DTA do caulim, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar	109
Figura 4.21 -	Curva DTA do quartzo, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar.....	110
Figura 4.22 -	Curva DTA do feldspato, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar	110
Figura 4.23 -	Curva DTA do vidro, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar.....	111
Figura 4.24 -	Curva granulométrica da massa cerâmica MSR.V.....	113
Figura 4.25 -	Curva granulométrica da massa cerâmicas MCRV5.....	113
Figura 4.26 -	Curva granulométrica da massa cerâmica MCRV7.....	113
Figura 4.27 -	Curva granulométrica da massa cerâmica MCRV10.....	113
Figura 4.28 -	Variação da viscosidade aparente em função da taxa de deformação no ponto de máxima defloculação para formulação MSR.V.....	116
Figura 4.29 -	Variação da viscosidade aparente em função da taxa de deformação no ponto de máxima defloculação para a formulação MCRV5.....	116
Figura 4.30 -	Variação da viscosidade aparente em função da taxa de deformação no ponto de máxima defloculação para a formulação MCRV7.....	116
Figura 4.31-	Variação da viscosidade aparente em função da taxa de deformação no ponto de máxima defloculação para formulação MCRV10.....	116
Figura 4.32 -	Curva de defloculação da formulação MSR.V a taxa de deformação de 10rpm.....	117
Figura 4.33 -	Curva de defloculação da formulação MSR.V a taxa de deformação de 20rpm.....	117
Figura 4.34 -	Curva de defloculação da formulação MSR.V a taxa de deformação de 50 rpm.....	117
Figura 4.35 -	Curva de defloculação da formulação MSR.V a taxa de deformação de 100 rpm.....	117
Figura 4.36 -	Curva de defloculação da formulação MCRV5 a taxa de deformação de 10 rpm.....	117

Figura 4.37 -	Curva de defloculação da formulação MCRV5 a taxa de deformação de 20 rpm	112
Figura 4.38 -	Curva de defloculação da formulação MCRV5 a taxa de deformação de 50 rpm	118
Figura 4.39 -	Curva de defloculação da formulação MCRV5 a taxa de deformação de 100 rpm.....	118
Figura 4.40 -	Curva de defloculação da formulação MCRV7 a taxa de deformação de 10 rpm.....	118
Figura 4.41-	Curva de defloculação da formulação MCRV7 a taxa de deformação de 20 rpm.....	118
Figura 4.42 -	Curva de defloculação da formulação MCRV7 a taxa de deformação de 50 rpm	118
Figura 4.43 -	Curva de defloculação da formulação MCRV7 a taxa de deformação de 100 rpm.....	118
Figura 4.44 -	Curva de defloculação da formulação MCRV10 a taxa de deformação de 10 rpm	119
Figura 4.45 -	Curva de defloculação da formulação MCRV10 a taxa de deformação de 20 rpm.....	119
Figura 4.46 -	Curva de defloculação da formulação MCRV10 a taxa de deformação de 50 rpm	119
Figura 4.47 -	Curva de defloculação da formulação MCRV10 a taxa de deformação de 100 rpm.....	119
Figura 4.48 -	Porosidade aparente em função da temperatura de queima para os corpos cerâmicos estudados	122
Figura 4.49 -	Absorção de água em função da temperatura de queima para os corpos cerâmicos estudados.....	123
Figura 4.50 -	Massa específica aparente em função da temperatura de queima para os corpos cerâmicos estudados.....	124
Figura 4.51 -	Retração linear em função da temperatura de queima para os corpos cerâmicos estudados.....	125
Figura 4.52 -	Tensão máxima em função da temperatura de queima para os corpos cerâmicos estudados.....	126
Figura 4.53 -	Micrografia do corpo cerâmico MSRv queimado à 1200 ⁰ C.....	128

Figura 4.54 -	Micrografia do corpo cerâmico MCRV5 queimado à 1200 ⁰ C.....	128
Figura 4.55 -	Micrografia do corpo cerâmico MCRV7 queimado à 1200 ⁰ C.....	128
Figura 4.56 -	Microestrutura do corpo cerâmico MCRV10 queimado à 1200 ⁰ C.....	128
Figura 4.57 -	Micrografia do corpo cerâmico MSRVR queimado à 1250 ⁰ C.....	130
Figura 4.58 -	Micrografia do corpo cerâmico MCRV5 queimado à 1250 ⁰ C.....	130
Figura 4.59 -	Micrografia do corpo cerâmico MCRV7 queimado à 1250 ⁰ C.....	130
Figura 4.60 -	Microestrutura do corpo cerâmico MCRV10 queimado à 1250 ⁰ C....	130
Figura 4.61 -	Micrografia da superfície lateral do corpo cerâmico MCRV10 queimados a 1250 ⁰ C com análise de EDX	131
Figura 4.62 -	Análise de EDX no ponto A da MCVR10 queimada à 1250 ⁰ C.....	131
Figura 4.63 -	Análise de EDX no ponto B da MCVR10 queimada à 1250 ⁰ C.....	131
Figura 4.64 -	Análise de EDX no ponto C da MCVR10 queimada à 1250 ⁰ C.....	132

ÍNDICE DE TABELAS E QUADRO

Tabela 2.1 -	Funções dos principais óxidos constituintes dos vidros.....	54
Tabela 2.2 -	Classificação dos vidros quanto a tecnologia de fabricação	56
Tabela 2.3 -	Principais transformações nos materiais cerâmicos.....	67
Tabela 3.1 -	Percentuais das matérias-primas que foram utilizadas para realização da pesquisa.....	87
Tabela 4.1 -	Composição química das matérias-primas e do resíduo vítreo.....	95
Tabela 4.2 -	Características granulométricas das matérias- primas.....	98
Tabela 4.3 -	Dados da decomposição térmica da ball clay.....	106
Tabela 4.4 -	Dados da decomposição térmica do caulim.....	107
Tabela 4.5 -	Análise comparativa entre a composição química da massa padrão, teórica e industrial.....	112
Tabela 4.6 -	Composição química das massas cerâmicas estudadas.....	112
Tabela 4.7 -	Principais características granulométricas das massas cerâmicas....	114
Tabela 4.8-	Valores de viscosidade aparente (cP) para 10, 20, 50 e 100 rpm.....	115
Tabela 4.9-	Pontos de referência das barbotinas obtidos em diferentes rotações.....	120
Quadro 2.1 -	Principais setores cerâmicos, matérias- primas utilizadas e características do processo de fabricação.....	35
Quadro 4.1 -	Variação da cor após a queima dos corpos de prova estudados	132

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURA

A	Largura do corpo de prova
AA	Absorção de água
ABC	Associação Brasileira de Cerâmica
ABIVIDRO	Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automotivas de Vidro
ABES	Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental
ACERTUBOS	Associação Latino Americana dos Fabricantes de Tubos Cerâmicos
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos
ASTM	American Society for the Testing of Materials
B	Alargamento da linha de difração
CBC	Congresso Brasileiro de Cerâmica
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CEMPRE	Compromisso Empresarial para a Reciclagem
CETEV	Centro Técnico de Elaboração do Vidro
C_D	Coefficiente de distribuição
C_i	Comprimento inicial do corpo de prova
C_q	Comprimento do corpo de prova após queima
C_s	Comprimento do corpo de prova após secagem
C_U	Coefficiente de uniformidade
D	Tamanho do cristalito
D_{10}	Diâmetro no qual 10% das partículas estão abaixo dele
D_{50}	Diâmetro no qual 50% das partículas estão abaixo dele
D_{90}	Diâmetro no qual 90% das partículas estão abaixo dele
D_M	Diâmetro médio das partículas
DR-X	Difração de raios – X
DTA	Análise térmica diferencial
E	Módulo de Youngs
ENBRI	Europeia de Building Research Institutes
F_t	Força tangencial
G	Módulo de rigidez
H	Coefficiente de proporcionalidade
IDER	Instituto de Desenvolvimento Sustentável e Energias Renováveis
IR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
L	Distância entre os corpos de prova
MEA	Massa específica aparente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MSRV	Massa sem resíduo vítreo
MCRV5	Massa com resíduo vítreo de 5%
MCRV7	Massa com resíduo vítreo de 7%
MCRV10	Massa com resíduo vítreo de 10%

MRF	Módulo de ruptura a flexão
N	Carga atingida no momento da ruptura
Overfiring	Superqueima
Θ	Ângulo de Bragg
Pi	Peso do corpo de prova imerso
Ps	Peso do corpo de prova seco
Pu	Peso do corpo de prova úmido
RECICLOTECA	Centro de Informações sobre Reciclagem e Meio Ambiente
REFORMIX	Reformulação de massa
RLQ	Retração linear após queima
RLS	Retração linear após secagem
TG	Termogravimetria
T_g	Transição vítrea
τ	Tensão de cisalhamento
V	Coefficiente de Poison
Y	Taxa de cisalhamento
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	27
Objetivos.....	30
1.1.1 Objetivo geral.....	30
1.1.2 Objetivos específicos.....	30
CAPÍTULO II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	32
2.1 Materiais cerâmicos.....	33
2.1.2 Cerâmica branca.....	36
2.1.2.1 <u>Matérias-Primas para cerâmicas brancas</u>	37
2.1.3 Vidros.....	41
2.1.3.1 <u>Transição vítrea</u>	46
2.1.3.2 <u>Teoria de formação vítrea</u>.....	48
2.1.3.3 <u>Formação e composição química dos vidros</u>	51
2.1.3.4 <u>Classificação dos vidros</u>.....	54
2.1.3.5 <u>Vidro plano</u>.....	57
2.1.3.6 <u>Propriedades dos vidros</u>	59
2.1.4 <i>Processo de conformação por colagem da barbotina</i> <i>(Slip Casting)</i>.....	61
2.1.5 <i>Reologia da barbotina</i>.....	61
2.1.5.1 <u>Propriedades reológicas da barbotina</u>.....	64
2.1.6 <i>Secagem das massas cerâmicas</i>.....	65
2.1.7 <i>Tratamento térmico das massas cerâmicas</i>.....	66
2.2 <i>Utilização de matérias-primas alternativas em massas cerâmicas</i>.....	69
2.2.1 <i>Incorporação de resíduo vítreo em cerâmica</i>.....	72
2.3 <i>Análise crítica</i>.....	79
CAPÍTULO III – METODOLOGIA.....	82
3.1 <i>Matérias-primas utilizadas na pesquisa</i>.....	84
3.1.2 <i>Beneficiamento das matérias-primas</i>.....	84
3.1.3 <i>Caracterização das matérias-primas</i>.....	84
3.1.3.1 <u>Análise química</u>	85
3.1.3.2 <u>Análise granulométrica</u>	86

3.1.3.3 <u>Difração de Raios-X</u>	86
3.1.3.4 <u>Espectrometria vibracional de absorção no infravermelho</u>	86
3.1.3.5 <u>Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA)</u>	86
3.2 Formulações das massas cerâmicas alternativas para grés sanitários	86
3.3 Preparação e estudo reológico das barbotinas	87
3.3.1 <i>Moldagem dos corpos de prova</i>	87
3.4 Queima dos corpos de prova	87
3.5 Ensaio físicos-mecânicos das massas cerâmicas	89
3.5.1 <i>Variação da cor após a queima dos corpos de prova</i>	89
3.5.2 <i>Porosidade aparente</i>	89
3.5.3 <i>Massa específica aparente</i>	90
3.5.4 <i>Absorção de água</i>	90
3.5.5 <i>Retração linear</i>	90
3.5.6 <i>Módulo de ruptura à flexão (MRF)</i>	91
3.6 Caracterização físico-química, estrutural e morfológica das massas cerâmicas	92
3.6.1 <i>Análise química por fluorescência de raios-X (EDX)</i>	92
3.6.2 <i>Análise granulométrica</i>	92
3.6.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	92
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
4.1 Caracterização das matérias-primas	95
4.1.1 <i>Análise química</i>	95
4.1.2 <i>Análise Granulométrica</i>	96
4.1.3 <i>Difração de raios-X</i>	98
4.1.4 <i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho</i>	102
4.1.5 <i>Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA)</i>	105
4.1.5.1 <u>Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG)</u>	105
4.1.5.2 <u>Análise térmica diferencial (DTA)</u>	108
4.2 Caracterização das massas cerâmicas estudadas	111
4.2.1 <i>Análise química das massas cerâmicas</i>	112
4.2.2 <i>Análise granulométrica das massas cerâmicas formuladas</i>	113
4.3 Estudo reológico das barbotinas	114
4.4 Ensaio físicos-mecânicos dos corpos cerâmicos	120

4.4.1	<i>Variação da cor dos corpos de prova após a queima.....</i>	120
4.4.2	<i>Porosidade aparente.....</i>	121
4.4.3	<i>Absorção de água.....</i>	123
4.4.4	<i>Massa específica aparente.....</i>	124
4.4.5	<i>- Retração Linear.....</i>	125
4.4.6	<i>Tensão de ruptura a flexão em três pontos.....</i>	126
4.5-	<i>Caracterização dos corpos de provas queimados.....</i>	127
4.5.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das massas cerâmicas formuladas.....</i>	127
	CAPÍTULO V- CONCLUSÕES.....	133
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	138
	REFERÊNCIAS.....	140

CAPÍTULO I

Introdução

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

1 INTRODUÇÃO

O ser humano ao longo do tempo desenvolveu a capacidade de criar instrumentos, objetos e técnicas para melhorar sua qualidade de vida e adaptar-se às características do meio natural, permitindo o desfrute de melhores condições de sobrevivência. Seguindo esta conduta e considerando os atuais modelos de desenvolvimento, as pessoas chegaram ao consumismo exacerbado, capaz de repercutir no futuro do planeta, cujas consequências poderão ser nefastas.

Por outro lado o crescimento industrial contribuiu para o incremento na produção de bens, com gastos crescentes de matérias-primas e energia. O desenvolvimento econômico e as mudanças dos hábitos de consumo da população dos países após a Segunda Guerra Mundial e particularmente nos últimos vinte anos, conduziram a situações críticas e a uma degradação acelerada do meio ambiente, tendo como consequência a geração de resíduos que transcendem a capacidade de adaptação do mesmo.

Na sociedade pós-moderna cresce o consenso de que tanto para a atualidade, como para as futuras gerações, a preservação do meio ambiente deve ser objetivo prioritário. O tema da contaminação ambiental ocasionada por efluentes gasosos, líquidos e sólidos, e por todo tipo de resíduos resultante do consumismo desenfreado pelo ser humano, está arraigado em desastres que comprometerão o futuro mundial, proliferando a ideia do estabelecimento de uma sociedade alicerçada no desenvolvimento ambientalmente sustentável, baseado em princípios que permitem a sustentação do sistema por longo período de tempo, sobrevivendo perante intervenções que garantem seu melhor funcionamento e evolução.

A concepção mecanicista torna-se insensível na visualização do ciclo de eventos, da causa e efeito que irrompem em qualquer sistema. A cultura do “usar e tirar” passou a significar “consumir e destruir”, provocando a acumulação de resíduos sólidos urbanos que atualmente é um dos problemas mais críticos que afeta praticamente a totalidade da população urbana do planeta.

Os mecanismos utilizados para o tratamento e eliminação de resíduos sólidos urbanos, são fortemente controvertidos por suas consequências ambientais. As

idades enfrentam grandes problemas quando se trata da localização e implantação de áreas específicas para disposição destes resíduos, dentro dos limites urbanos.

Essa preocupação tende a se efetivar na medida em que a sociedade passa a desejar um meio ambiente mais saudável e seguro, solicitando dos organismos de fiscalização um maior rigor e eficiência, tendo inclusive como consequência, o comprometimento da imagem institucional das empresas infratoras, descompromissadas com a destinação segura de seus poluentes.

A lógica de mercado, a globalização da economia e a busca da responsabilidade sócio-ambiental, passaram a requerer uma necessidade de modernização dos setores de produção industrial, contribuindo para a elaboração de produtos com melhor qualidade, atendendo as exigências das normalizações vigentes.

A própria busca de certificações visa uma política mais duradoura e transparente, aplicada à gestão ambiental. Por outro lado, o gerenciamento dos resíduos industriais de forma adequada e segura, implica em considerações complexas, de ordem sanitária, ambiental, mercadológica, econômica, industrial, tecnológica e cultural.

A cidade de Campina Grande, na Paraíba, cuja população estimada é de cerca 373.000 habitantes, enfrenta problemas semelhantes às demais. O único local em funcionamento para a disposição final de resíduos sólidos gerados pela população e pelas indústrias é um lixão a céu aberto localizado a 10 km do centro da cidade na alça sudoeste.

Dentre os resíduos sólidos que são encontrados no lixão de Campina Grande/PB, encontra-se um percentual considerável de vidros. Pesquisas realizadas recentemente revelaram que os resíduos vítreos gerados no município não são reciclados e sim reutilizados, já que apenas peças inteiras são catadas e comercializadas, sendo acumuladas toneladas de caco de vidro no lixão.

Diante desta premissa, sentiu-se a necessidade de realizar uma pesquisa com a proposta de preservação de recursos naturais e reutilização de materiais, através da elaboração de massas cerâmicas alternativas, utilizando resíduos de vidros planos em substituição parcial ao feldspato, apresentando propriedades cerâmicas similares as convencionais e economicamente mais baratas.

Os principais fatores motivadores deste estudo foram: redução do volume de resíduos vítreos acumulados nos lixões; economia energética; uso de matéria- prima de custo mínimo e conservação dos recursos naturais, pois se acredita nestas alternativas para reduzir e amenizar o impacto ambiental e garantir a continuidade da vida no planeta Terra.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é investigar a possibilidade de substituição parcial do feldspato por resíduos de vidro plano em massas cerâmicas para grés sanitário, visando propor alternativas tecnológicas e ambientais para o reaproveitamento desses resíduos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Selecionar resíduos de vidro plano, que são gerados diariamente no Município de Campina Grande-PB e acumulados no lixão, para ser adicionado em massas cerâmicas triaxiais;
- simular através do programa REFORMIX, a preparação de massas cerâmicas para grés sanitários com matérias-primas tradicionais regionais e com resíduos de vidro plano substituindo parcialmente o feldspato nas proporções de 5%, 7% e 10%;
- caracterizar as matérias-primas e os resíduos vítreos através das seguintes técnicas: Análise Química; Análise Granulométrica; Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR); Difração de Raios-X (DR-X); Termogravimetria (TG); Análise Térmica Diferencial (DTA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

- preparar diferentes formulações das massas cerâmicas, utilizando como defloculante o silicato de sódio;
- estudar as propriedades das barbotinas através dos seguintes ensaios: viscosidade (curvas de deflocação e de tixotropia); densidade; pH e distribuição de tamanhos de partículas;
- avaliar o efeito da curva de temperatura de queima (1000°C, 1100°C, 1200°C e 1250°C) com velocidade de 10°C/min. e duração de 120 min;
- caracterizar através de ensaios cerâmicos os corpos de prova antes e após queima utilizando as seguintes técnicas: cor de queima; absorção de água; porosidade aparente; massa específica aparente; módulo de Ruptura a flexão e retração linear, de acordo com as normas da ABNT/NBR 15097: 2004;
- propor alternativas para a reutilização de resíduos de vidro plano oriundos do município de Campina Grande-PB, que são descartados no lixão, utilizando-os na elaboração de massas cerâmicas, com propriedades físico-mecânicas similares às recomendadas nas indústrias.

CAPÍTULO II

Fundamentação Teórica

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo tem como finalidade apresentar fundamentos teóricos disponíveis na literatura sobre vidros e cerâmicas de modo a colaborar na assimilação e na interpretação dos resultados experimentais obtidos durante a realização deste trabalho de pesquisa. Para facilitar a compreensão, a revisão da literatura foi dividida em duas partes: Inicialmente foram descritos os conceitos de cerâmica; cerâmica branca; matérias-primas para obtenção de massa cerâmica; definições de vidros; transição vítrea; teoria da formação vítrea; formação e composição química do vidro; classificação dos vidros; vidro plano propriedade dos vidros. Posteriormente foram apresentados estudos realizados sobre a utilização de matérias-primas alternativas em massas cerâmicas e incorporação de resíduos vítreos.

2.1 Materiais cerâmicos

A cerâmica tem sido produzida por séculos, empregando materiais encontrados na natureza. Nos primórdios das civilizações, verificou-se que a argila tornava-se plástica quando hidratada e podia ser moldada em diversas formas, secada ao sol e endurecida quando aquecida em altas temperaturas. Esta rotina milenar justifica o significado da palavra “cerâmica”, que deriva da palavra grega “keramos”, que pode ser traduzida como “coisa queimada” (RICHERSON, 1982).

Os materiais cerâmicos apresentam geralmente ligações iônicas e/ou covalentes e podem ser cristalinos ou amorfos. Existe uma tendência muito forte destes materiais em apresentar fraturas antes da deformação plástica, resultante da baixa tenacidade que estes apresentam. Além disso, tendem a serem porosos, e os poros, junto com outras imperfeições, atuam como concentradores de tensões, favorecendo a propagação de trincas e reduzindo a resistência mecânica. Essas combinações acarretam falhas devastadoras, contrastando com o modo de falha mais lento e moderado dos metais, que dissipam energia por meio de deformação plástica (ZANDONADI e EMILIANI, 1999).

As ligações iônicas, em geral, ocorrem entre elementos metálicos e não metálicos que possuem grandes diferenças em suas eletronegatividades. Estas estruturas tendem a possuir pontos de fusão mais elevados, por serem as ligações fortes e não direcionais. Ao contrário das ligações iônicas, onde os elétrons são transferidos, a ligação covalente compartilha elétrons. Em geral os elementos envolvidos são do tipo não-metálicos e as diferenças de eletronegatividade são pequenas. Muitos materiais cerâmicos possuem ambos os tipos de ligações. As principais características destes materiais dependem do mecanismo de ligação predominante. Compostos com predominância de um dos dois tipos de ligação possuem pontos de fusão mais altos que aqueles em que nenhum dos dois tipos de ligação predomina (LAMA *et al.*, 2003).

Os materiais cerâmicos são compostos por elementos metálicos e semimetálicos, frequentemente óxidos, nitretos e carbetos. Os materiais compostos por minerais argilosos, cimentos e vidros, são os mais comuns. As principais características são a baixa condutividade térmica e elétrica, resistência mecânica a altas temperaturas e comportamento frágil quando submetidos a tensões (CALLISTER, 1991).

A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais, fez com que as indústrias brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem níveis de qualidade exigidos tanto pelo mercado interno quanto pelo externo.

No Brasil, há mais de 2000 anos, antes mesmo da sua “descoberta” pelos portugueses, já existia a atividade de fabricação de cerâmicas, representada por potes, baixelas e outros artefatos cerâmicos (ACERTUBOS, 2007).

Conforme Abiko (1988) existem vários tipos de materiais cerâmicos, entre os quais sobressaem os empregados na construção civil, tais como: materiais de cerâmica vermelha, materiais de cerâmica branca, materiais refratários, vidros clássicos, cimento Portland, cal e gessos.

Para classificar um produto cerâmico deve-se levar em consideração o emprego dos seus produtos, natureza de seus constituintes, características texturais do biscoito (massa base), além de outras características cerâmicas, técnicas e econômicas (MOTTA, 2002).

O Quadro 2.1 relaciona os setores cerâmicos, bem como seus produtos, as respectivas matérias-primas utilizadas e seu processo de fabricação.

A partir da matéria-prima utilizada, identificam-se as cerâmicas tradicionais (ou silicáticas) de base argilosa, tais como cerâmica estrutural ou vermelha, cerâmica branca, cerâmica de revestimento entre outros.

CLASSIFICAÇÃO		PRODUTO	Matéria-prima								Moagem via úmida	Moagem via seca	Processo de conformação				Temperatura de Queima (°C)					
Tipo de Cerâmicas*	Grupo **/Setor		Plástica		Não-plástica								Extrusão	Tornearia	Primaagem	Colagem	800*	900	1.000	1.100	1.200	>1.200
			Argila comum	Argila plástica	Caolín	Feldspato***	Filito	Talco	Calcário	Quartzo												
Cerâmicas Silicáticas de base argilosa (ou tradicional)	1	Cerâmica Vermelha	Bloco, lajes	F									F									
		Telha	F				O						F	F								
		Agregado leve	F								O		F									
	2	Cerâmica Branca	Grés sanitário		P	S	P	O		S	O	P										
			Porcelana Mesa		P	P				P		P		S	S	O						
			Porcelana Electr.		P	P				P		P		S	S	O						
			Faiança		P	O	S	S	S	P	S	P				P						
	3	Revestimento	Pisos rústicos	F	O							O		P								
			Pisos via seca	F									P			P						
Azulejo				P	P			O	S	S		P			P							
Piso graxificado			O	P	S	S	P	O		S		P		O	P							
Grés porcelânico				P	S	P	O		S	O	P				P							
Outras		Refratários			O					O	P											
		Isolantes				O				O	P											
		Especiais								O	P											
		Cimento	S						P	S	O	P										
		Vidro				S			S	P	P											

Quadro 2.1- Principais setores cerâmicos, matérias-primas utilizadas e características do processo de fabricação

Fonte: Classificação de SCHULLER e HENNICHE apud ZANDONADI E EMILIANI (1999).

A classificação dos materiais cerâmicos baseados em duas categorias: 1) materiais cerâmicos tradicionais e 2) materiais cerâmicos avançados (VIEIRA *et al.*, 1997).

Os materiais cerâmicos tradicionais dividem-se em: cerâmica vermelha (ou estrutural), cerâmica branca (louça sanitária e de mesa), cerâmica de revestimento, cerâmica refratária. Os cerâmicos avançados, quanto às suas finalidades, dividem-se em: cerâmica mecânica, cerâmica elétrica, cerâmica química, biocerâmica, entre outros.

As cerâmicas tradicionais, de maneira geral, são processadas a partir de matérias-primas naturais e submetidas a métodos convencionais de fabricação. Já as cerâmicas avançadas são processadas normalmente a partir de matérias-primas sintéticas, com elevada pureza, e submetidas a métodos que utilizam tecnologia de ponta, com rigoroso controle no processamento .

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

2.1.2 Cerâmica branca

É o campo da cerâmica onde os produtos são fabricados a partir de massas constituídas principalmente por argilas cauliníticas, quartzo e fundentes (feldspato, calcita, dolomita, talco e outros) e que após queima apresentam cores claras. A cerâmica branca compreende materiais constituídos por um corpo branco e em geral recobertos por uma camada vítrea.

O ramo da cerâmica branca é muito diversificado, agrupa uma grande variedade de produtos (louca sanitária e doméstica, porcelana doméstica, azulejos etc.), que apresentam cor clara (branca, rósea, creme ou cinza claro) quando queimados a 950°C, e cor branca, rósea, cinza ou creme em queimas a 1.250°C. Esta é a temperatura usual de queima da cerâmica branca de melhor qualidade. A busca por tons claros após a queima é para favorecer a aplicação dos vidrados que recobrem as peças cerâmicas (SANTOS, 1989; MOTTA *et al.*, 2001).

A cor de queima mencionada anteriormente é muito importante na escolha das matérias-primas de alguns ramos da cerâmica como o da porcelana doméstica e de revestimentos, onde preferencialmente aplicam-se vidrados transparentes; sendo 30 vezes mais flexível no ramo de porcelanas sanitárias onde são utilizados vidrados opacos (brancos ou coloridos), propiciando uma ampliação nas ofertas de matérias-primas plásticas.

Segundo Toffoli (1997), os produtos de cerâmica branca são conformados geralmente por prensagem, moldagem plástica ou colagem, com temperaturas de calcinação em geral acima de 1.200°C.

As porcelanas são fabricadas com massas constituídas a partir de argilominerais (argila plástica e caulim), quartzo e feldspato bastante puros, que são queimados a temperaturas superiores a 1.250°C. Os produtos apresentam porosidade próxima a zero e compreendem a porcelana doméstica (pratos, xícaras, jogos de chá, etc.); porcelana elétrica (isoladores e peças para componentes eletroeletrônicos); e porcelana técnica, que apresentam elevada resistência física ou ao ataque químico.

O grés é feito a partir de matérias-primas menos puras, podendo incluir rochas cerâmicas como granito, pegmatito e filito como fundentes, ao invés de feldspato puro. Os produtos são queimados por volta de 1.250°C e apresentam

absorção de água reduzida (geralmente entre 0,5% e 3,0%). Os principais produtos são os artigos sanitários, também denominados de louças sanitárias, que inclui as diversas peças de lavatório e higiene.

Os produtos faiança são compostos de massas semelhantes ao grés, mas usualmente podem incorporar, diferentemente da composição do grés, fundentes carbonáticos, portadores dos minerais calcita e dolomita. As peças são fabricadas a temperaturas inferiores a 1.250°C e caracterizam-se pela maior porosidade (> 3,0%) e menor resistência do que as porcelanas e o grés. Seus produtos incluem aparelhos de jantar, aparelhos de chá, xícaras e canecas, peças decorativas, etc.

Algumas características físico-químicas e mecânicas são particularmente exigidas para materiais cerâmicos, principalmente, quanto ao teor de absorção de água (AA), sendo assim classificados, segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica – ANFACER (2008) em i) porcelanato – AA < 0,5%; ii) grés – 0,5% < AA < 3,0%; iii) semi-grés – 3,0% < AA < 6,0%; iv) semi-poroso 6,0% < AA < 10,0%; e, v) poroso – AA > 10,0% (SILVA, 2005).

2.1.2.1 Matérias-Primas para cerâmicas brancas

Argilas, quartzo e feldspato são as principais matérias-primas usadas em cerâmicas brancas; as massas contendo esses componentes são chamadas de triaxiais, pois podem ser representadas num diagrama triaxial. Massa contendo outras matérias-primas além das citadas anteriormente, tais como: talco, filito, dolomita são denominadas não-triaxiais (SANTOS, 1989).

A argila é a principal matéria-prima dos materiais cerâmicos, sendo uma substância natural, terrosa, de granulação fina, que pode ser aglomerado ou um pó, que geralmente quando umedecido com água, adquire certa plasticidade (SANTOS, 1989).

Em geral, é comum se misturar mais que um tipo de argila para se obter a massa cerâmica com a plasticidade adequada e demais características necessárias para o seu processamento. Não existe uma definição mineralógica, no sentido amplo, para o termo argila. A denominação argila tanto pode ser aplicada às partículas de diâmetro muito pequeno, encontradas na análise de sedimentos e de solos, como dada a diferentes sedimentos em função da sua composição química.

As principais argilas empregadas em cerâmica branca pertencem à classe das ball clays. Estas são argilas caulínicas com elevado teor de partículas de dimensão coloidal (15 a 30%) (MORELLI e BALDO, 2003). Elas são usadas extensivamente em indústria de cerâmicas brancas e como ingrediente em corpos de argilas que contém grande quantidade de material não plástico, além de serem usadas como requisito importante de plasticidade. Argila ball clay muito plástica, de granulometria muito fina, refratária, tem geralmente cor marfim após a queima e algumas vezes apresentam coloração creme-clara ou branca (SANTOS, 1989).

A plasticidade em argilas é essencialmente resultante das forças de atração entre partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água entre as partículas. Pode-se admitir que a plasticidade se desenvolva quando a argila tem água suficiente para cobrir toda a superfície acessível dos argilominerais com uma película de “água rígida”, isto é, não-líquida mais um pouco de água “líquida”, isto é, não orientada, que age como meio lubrificante, facilitando o deslizamento das placas umas sobre as outras quando uma tensão tangencial for aplicada (SANTOS, 1989). Diversos experimentos demonstraram que quanto maior a superfície específica do material, maior a sua plasticidade.

De acordo com Silva (2001) os principais óxidos constituintes de uma argila são:

- **SiO₂**: provém de duas fontes mineralógicas totalmente diferentes; do mineral argiloso ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) e do quartzo livre. Quanto menor é o percentual significará, normalmente, uma menor quantidade de quartzo livre na argila melhorando a sua plasticidade;
- **Al₂O₃**: logicamente ocorre o contrário que com a SiO₂, quanto maior a quantidade maior a presença de material argiloso;
- **Fe₂O₃ e TiO₂**: ambos são elementos considerados como impurezas corantes, proporcionam a massa cores vermelhas, marrons e amarelas;
- **MgO e CaO**: normalmente provém de carbonatos ou de argilas dolomíticas, atuam como modificadores de poder fundente, porém os óxidos alcalinos terrosos prejudicam a tonalidade desenvolvida e a estabilidade de algumas cores, quando a massa for colorida. Quando forem provenientes de carbonatos podem causar problemas de furos e/ou agulhados;

- **Na₂O e K₂O**: ambos os componentes atuam como fundentes e são desejáveis pois permitem uma redução do percentual final de feldspatos na composição.

Para uma argila ser considerada de boa qualidade e ser usada para uma determinada função é necessário que a mesma apresente uma composição química apropriada e, também, sejam conhecidas as quantidades de SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃, Na₂O, MgO, CaO e mais alguns óxidos que podem estar presentes em menores quantidades. As argilas podem ser definidas, quimicamente, na sua forma mais pura, como silicatos de alumínio hidratados, 2SiO₂.Al₂O₃.2H₂O. Porém, impurezas encontradas na estrutura de uma argila, tal qual os óxidos de alguns elementos como o potássio, ferro, sódio, magnésio, cálcio e outros, determinam suas características (SANTOS, 1975).

O caulim, além de conferir uma certa cor branca à massa cerâmica é um suporte fundamental de óxido de alumínio (Al₂O₃), o qual, durante a fase de vitrificação da peça, regula a reação de equilíbrio. Na verdade, durante a queima a temperaturas superiores a 1000°C, o caulim se converte para mulita (Al₂O₃.2SiO₂), formando uma fase vítrea que, devido à sua estrutura, atua como esqueleto para os produtos resultantes, além de contribuir para o aumento da resistência mecânica e redução da deformação pirolástica durante o processo de queima. O caulim é utilizado na produção de louças sanitárias, louças de mesa, refratários, peças de revestimento (pisos e azulejos) e porcelana elétrica.

Quando se necessita de uma peça branca, isenta de porosidade, muitos fabricantes de porcelana utilizam somente o caulim, como a parte de argila necessária para a composição da peça. No entanto, o caulim apresenta uma pequena plasticidade (propriedade fundamental na moldagem e acabamento das peças) quando comparada com outras argilas. Portanto, quando se trabalha com a produção de peças onde é necessário um certo índice de plasticidade da argila, para auxiliar na moldagem, torna-se indispensável a adição de outras argilas plásticas (*ball clay*) (LUZ *et al.*, 2005).

O quartzo é um material não plástico introduzido na massa cerâmica como fonte de sílica. Por possuir um elevado ponto de fusão, o quartzo garante a integridade estrutural da peça durante a queima, o qual funciona como principal controlador do coeficiente de variação térmica do produto, diminuindo a deformação

na secagem/queima e melhorando a permeabilidade das barbotinas com efeitos benéficos na colagem e taxa de secagem (MORELLI e BALDO, 2003).

Quando aquecido a 573°C, sofre uma rápida transformação de fase, reversível, da forma quartzo α (baixa temperatura) para quartzo β , acompanhada de aumento de volume de suas partículas.

Os feldspatos são conhecidos como minerais fundentes que têm a função de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante a etapa de queima, aumentar a resistência mecânica e abaixar a porosidade, mas isto só ocorre em temperaturas próximas de 1.200°C, principalmente se o feldspato for rico em K_2O . Os feldspatos sódicos apresentam menor ponto de fusão e geram líquidos de menor viscosidade este fato pode decorrer para a deformação das peças durante a queima (MORELLI e BALDO, 2003).

De acordo com Silva (1975) e Riella (2004) os feldspatos podem ser distinguidos quimicamente em: Ortoclásio: feldspato potássico - $KAlSi_3O_8$; Albita: feldspato sódico - $NaAlSi_3O_8$; Anortitas: feldspato cálcico - $CaAl_2Si_2O_8$.

São materiais, portanto, responsáveis pela diminuição da porosidade das peças cerâmicas, principalmente, para produtos de grés e grés porcelanato, abaixando os índices de absorção de água (RIELLA, 2004 e PIANARO, 2004), e conseqüentemente aumentando os valores de resistência mecânica (carga de ruptura) dos revestimentos cerâmicos.

De acordo com Silva (2001) os principais óxidos constituintes do feldspato são:

- **Na_2O e K_2O** : são fundentes ou geradores de fase vítrea de baixa viscosidade e são necessários em percentuais o mais alto possível. O Na_2O é um fundente mais energético que o K_2O que é o mais comum.
- **Fe_2O_3 e TiO_2** : ambos são elementos considerados como impurezas corantes, proporcionam a massa cores vermelhas, marrons e amarelas.

Para promover a formação de fase líquida, os elementos mais eficazes são os óxidos de metais alcalinos, Na_2O e K_2O , e alcalinos terrosos, CaO e MgO . Porém nesta fase líquida, um ponto importante é a viscosidade, que pode ser determinada e/ou controlada pela proporção de óxidos formadores de vidro (SiO_2 e Al_2O_3) e dos óxidos modificadores de rede (Na_2O e K_2O) (RIELLA, 2002).

A adição de albita (feldspato sódico) ao ortoclásio (feldspato potássico) favorece a formação da fase líquida, diminuindo a temperatura de sinterização, não só para os porcelanatos, mas também para produtos de grés. Assim, os revestimentos, sejam porcelanatos ou grés, em que se utilizaram deste fundamento, apresentaram maior resistência mecânica e menor absorção de água, mas a retração linear aumentou (PIANARO, 2004).

A fase vítrea se apresenta a temperaturas mais baixas em corpos com proporções de sódio maiores que potássio, fazendo com que o material seja mais fundente. Este ponto é importante para uma análise em massas cerâmicas direcionadas à fabricação de produtos com valores menores de absorção de água.

Então, o líquido formado durante a queima por um material fundente em temperaturas mais baixas, tende a preencher menos os espaços vazios do corpo cerâmico, pois apresentam uma maior viscosidade (RIELLA, 2002).

Além dos feldspatos outros materiais são usados em composições de massas cerâmicas atuando como fundentes podem ser, ainda utilizados, os filitos.

Os materiais não-plásticos atuam também na etapa de conformação e secagem, com a função de diminuir a retração das peças e ajudando na secagem. Estes materiais trabalham em equilíbrio com os materiais plásticos, controlando as transformações e deformações. Os materiais não-plásticos podem se apresentar ainda como inertes, vitrificantes e fundentes, na fase de queima (MOTTA, 2002).

Uma das etapas fundamentais do processo de fabricação de produtos cerâmicos é a dosagem das matérias-primas e aditivos, que deve seguir com rigor as formulações de massas previamente estabelecidas. As matérias-primas devem ser adicionadas em proporções controladas, bem misturadas e homogeneizadas, de modo a conseguir a uniformidade física e química da massa. A garantia da homogeneidade da composição da massa depende do peso seco de cada matéria-prima envolvida, sendo necessário, portanto, o controle de umidade dos componentes (LEHNKUHL, 2004).

2.1.3 Vidros

O vidro, do latim *vitrum*, refere-se a um dos materiais mais antigos conhecido pela humanidade. Sua descoberta tem sido objeto de muitas controvérsias, pois os historiadores não dispõem de dados precisos sobre a sua origem. Dos poucos que a CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

história registrou existe uma receita pertencente à antiga biblioteca do rei assírio Assurbanipal (669-626 a.C.), escrita em caracteres cuneiformes: “Tome 60 partes de areia, 180 partes de cinzas de algas marinhas e cinco partes de cal”. *Assim você obterá o vidro*” (PAULA, 2006).

Se unicamente for considerado suas principais propriedades técnicas, o vidro comum pode ser definido como “um produto inorgânico amorfo, constituído predominantemente por silício, duro, frágil e transparente, de elevada resistência química e deformável a alta temperatura” (MARI, 1982).

Os vidros apresentam uma série de propriedades que são características e que auxiliam na sua definição. Uma dessas características é de não apresentarem um verdadeiro ponto de fusão que é a temperatura pela qual a fase cristalina coexiste em equilíbrio com a fase fundida. Os corpos vítreos passam de um modo reversível de sua forma fundida em estado líquido ao estado rígido ou congelado sem a aparição de nenhuma nova fase no sistema (MARI, 1982).

Uma das mais antigas definições de vidros considera que são produtos da fusão de materiais inorgânicos que foram resfriados em condições que impediram a cristalização (KREIDL e UHLMANN, 1983). Esta definição é válida para os vidros de silicatos, que constituem a categoria mais comum, mas não engloba um grande número de vidros não óxidos e/ou produzidos por técnicas que não envolvem fusão direta.

O vidro é uma substância inorgânica, amorfa e fisicamente homogênea, obtida por resfriamento de uma massa em fusão que endurece pelo aumento contínuo de viscosidade até atingir a condição de rigidez, mas sem sofrer cristalização. Estes materiais podem ser obtidos a partir de óxidos ou metais, utilizados na forma pura ou em misturas, tendo como principal característica comum a ausência de uma estrutura ordenada, como a que define os materiais cristalinos (NAVARRO, 1985).

De acordo com Zanotto (1989), vidros são materiais de estrutura desordenada que apresentam o fenômeno de transição vítrea. Sendo a transição vítrea um fenômeno típico de alguns líquidos que, quando resfriados gradualmente a partir de sua temperatura “líquidus”, não se cristalizam e apresentam acentuado aumento de viscosidade, até que, numa determinada faixa de temperatura, passam a se comportar mecanicamente como sólidos (CALLISTER, 2002).

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

Uma definição do vidro dada pela ASTM (*American Society for the Testing of Materials*) citada por Navarro (1991) é a seguinte: “vidro é um material inorgânico formado pelo processo de fusão, que foi resfriado a uma condição rígida, sem cristalizar”.

Doneda (1993), resumindo o exposto por Navarro (1991), denomina vidros os corpos sólidos que apresentam rigidez mecânica à temperatura ambiente, mas que possuem características estruturais específicas, pois não apresentam uma estrutura típica do estado sólido cristalino. Os corpos vítreos apresentam um grau de ordenação estrutural apenas ao redor dos íons que compõem seu retículo, o que os diferencia da ordenação de longo alcance dos materiais cristalinos.

Para Gututzow e Schmelzer (1995), o fato dos vidros apresentarem características de diferentes estados da matéria torna-os de difícil conceituação. Estudos experimentais indicam que os vidros têm viscosidade demasiadamente elevada, uma forma definida e propriedades mecânicas de sólidos frágeis. Por outro lado, propriedades típicas de líquidos podem ser encontradas nos vidros, como a ausência de uma ordenação cristalina de longo alcance.

Uma definição mais completa e aceita atualmente é de que: vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea (SHELBY, 1997).

Vidros são materiais que podem ser obtidos a partir de óxidos ou metais, utilizados na forma pura ou em misturas. Tem como principal característica comum a ausência de uma estrutura ordenada, como a que define os materiais cristalinos (KNISS, 2001).

Para Armelline (2004), o vidro é uma mistura de areia, barrilha, calcário, feldspato e aditivos que, derretidos acerca de 1.550°C, formam uma massa semi-líquida que dá origem a embalagens ou vidros planos. Boa parte dessas matérias-primas é importada ou provém de jazidas em franco esgotamento.

O vidro é um dos materiais mais versáteis por permitir grandes variações em sua composição química e assim, adaptar-se a uma infinidade de usos (SILVA, 2004).

Os vidros são produtos inorgânicos, não metálicos e não cristalinos, ou seja, não apresentam um arranjo atômico ordenado característico de quase totalidade dos materiais sólidos naturais (VANDERLEI e CARAN, 2007).

No meio científico há muita controvérsia quanto à definição dos vidros. No entanto, uma definição muito usada classifica o vidro como um sólido amorfo, não cristalino, que exhibe o fenômeno da transição vítrea ou de transformação vítrea (T_g), determinando em qual intervalo de temperatura o material líquido passa para o estado vítreo, propriedade que diferencia o vidro de um cristal. Por vezes, esse material é referido como líquido *super-resfriado* (TIEGA, 2009).

Visando explicar e entender a estrutura dos vidros, Zachariasen (1932), publicou o artigo “*The Atomic Arrangement in Glass*” (O Arranjo Atômico em Vidros), no qual propõe como base estrutural para a formação de vidros o processo de fusão-resfriamento em que o “arranjo atômico em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade”. Segundo o pesquisador, o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro, é a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional. A Figura 2.1 ilustra o exemplo do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal e a rede desordenada de um vidro, onde é possível observar a ausência de simetria e periodicidade a longo alcance.

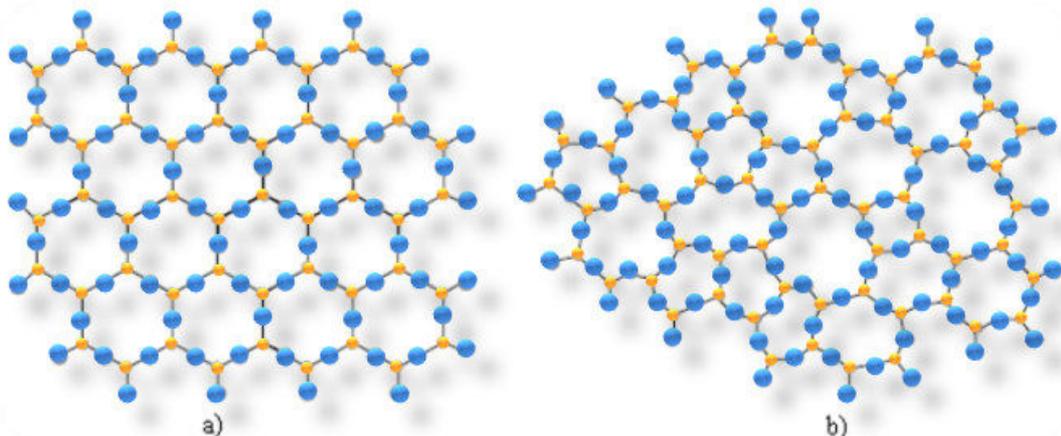


Figura 2.1- Representação esquemática bidimensional: a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade

Fonte: (ZARZYCKI, 1991).

O vidro possui uma estrutura desordenada a longa distância (entre 1,0 – 1,5 nm), ou seja, não existe a repetição da célula unitária, característica de um material cristalino. Mas pode haver certo ordenamento a curta distância, como no exemplo dos tetraedros de SiO_2 , que se ligam de forma aleatória (ZARZYCKY, 1982).

Este aspecto diferencia um material amorfo de um vítreo, pois, apesar dos dois termos serem usados como sinônimos, o termo amorfo define materiais onde não existe sequer o ordenamento a curta distância. Pode-se, por exemplo, ter um material amorfo obtido por evaporação, material este que não é um vidro, pois não apresenta transição vítrea (FELTZ, 1993).

Outra classificação do estado vítreo compara a estrutura atômica do vidro com a de gases, líquidos e sólidos, mostrando a semelhança entre a estrutura do vidro e a de líquidos.

A Figura 2.2 apresenta curvas de densidade atômica, em função da distância para gases, líquidos, sólidos e vidros. Os cristais, que possuem distribuição regular dos átomos, têm a curva de densidade atômica representada por linhas verticais, com uma pequena dispersão resultante das vibrações atômicas; nos gases não existem posições de equilíbrio, enquanto líquidos e vidros apresentam estruturas que não são regularmente espaçadas nem totalmente aleatórias.

Este comportamento permite concluir que, tanto em vidros como em líquidos, existe um arranjo de curta distância; entretanto o arranjo de longa distância, típico de estruturas cristalinas, está ausente (KNISS, 2001).

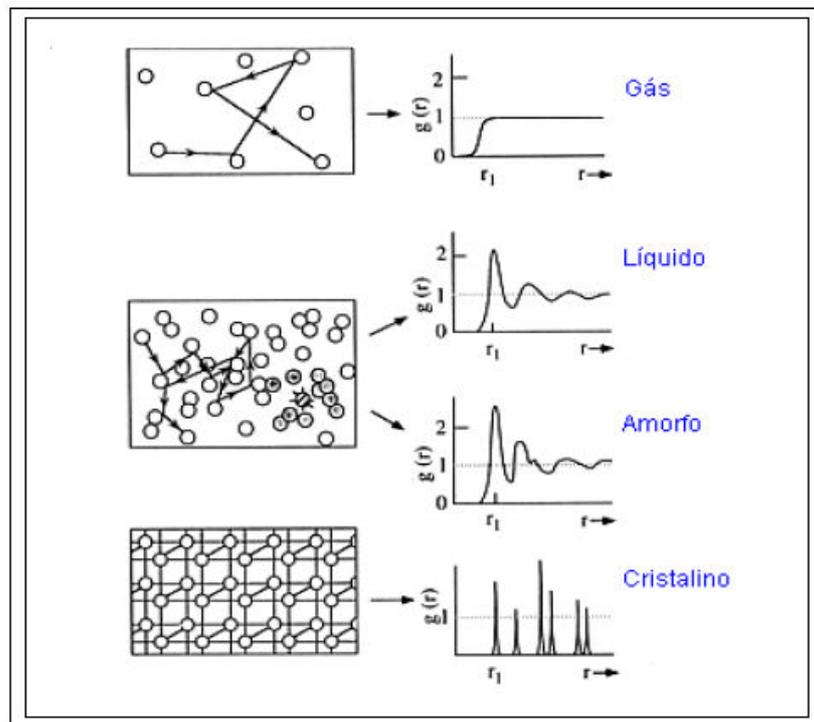


Figura 2.2 - Representação da função de distribuição atômica e arranjos atômicos para gases, líquidos, sólidos amorfos e sólidos cristalinos

Fonte: (VARSHENEYA, 1994 ; KNISS, 2001)

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

Para Philippsen (2007) o vidro é um dos materiais mais importantes servindo a humanidade. Por ter como propriedades a transparência, bem como a resistência e a durabilidade, tornam-se preferencialmente adequado a um ramo vasto de produtos que requerem transmissão de luz como maior função. As propriedades inerentes aos vidros o fazem ser aplicado em diversos ramos. Isso contribui para que faça parte de um vasto campo científico para os laboratórios do mundo em função de sua alta durabilidade química. Os produtos e componentes de vidro têm achado seu caminho em quase todas as empresas de grande porte como: transporte, construção, embalagens, iluminação, embalagens de alimentos, sendo usados também em produtos ópticos, oftalmológicos, eletrônicos e nas telecomunicações, com a vinda da fibra óptica (MCLELLAN, 1984).

2.1.3.1 Transição vítrea

Com a diminuição da temperatura, a mobilidade em nível atômico, dentro do líquido, diminui e os átomos tendem a se “congelar” espacialmente. Processo este perceptível em um intervalo de temperatura, conhecida como transformação ou transição vítrea (ZARZYCKI, 1991).

Sob o ponto de vista termodinâmico, a solidificação do material ocorre devido à rápida retirada de energia do sistema, durante o super-resfriamento. Sob o ponto de vista da cinética de formação, o líquido formador de vidro ao ser super-resfriado até a solidificação, apresenta um acentuado gradiente de viscosidade, atingindo diferenças de ordens de grandeza, em um curto espaço de tempo (KINGERY, 1976).

Esta rápida variação da viscosidade do líquido impede que ocorra o reordenamento atômico necessário para que se estabeleça o processo de formação de núcleos estáveis e crescimento das fases cristalinas, que é característica estrutural dos cristais sólidos.

Com a diminuição da temperatura, a mobilidade em nível atômico, dentro do líquido, diminui e os átomos tendem a se “congelar” espacialmente. Processo este perceptível em um intervalo de temperatura, conhecida como transformação ou transição vítrea (ZARZYCKI, 1991).

A Figura 2.3 apresenta a mudança no volume durante o resfriamento de um líquido, se no processo de resfriamento, a taxa for tão lenta, que permita o arranjo

atômico, haverá uma diminuição descontínua do volume (ΔV_f). O material sofrerá contração, porém, não haverá variação da temperatura.

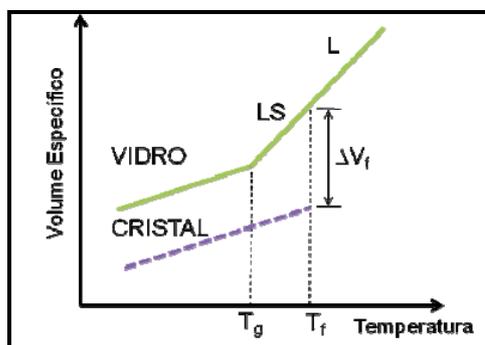


Figura 2.3 - Mudança no volume durante o resfriamento de um Líquido L; LS: líquido superresfriado; ΔV_f : descontinuidade no volume específico, comparação entre resfriamento rápido e lento, evidenciando as temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_f)

Fonte: ZARZYCKI (1991) e TEIGA (2009).

Essa diminuição do volume e constância da temperatura pode ser explicada pela perda de energia através de calor latente, pois, a perda de calor é compensada pela diminuição do volume específico. Essa diminuição é devida ao arranjo atômico, e conseqüentemente a diminuição da entropia (TEIGA, 2009).

Neste ponto ocorrerá uma mudança de estado e isso acarretará a formação de um cristal. Entretanto, se a diminuição da temperatura for tão rápida que não permita o arranjo atômico, haverá uma diminuição contínua do volume do material, que passará do estado líquido (L) para um estado com grande viscosidade, conhecido como líquido super-resfriado (LS) ou líquido-metaestável. Haverá um ponto em que a viscosidade será tão grande que a mobilidade atômica será muito pequena, neste ponto, o material adquire o comportamento de um sólido. Esse ponto é conhecido como temperatura de transição vítrea que é onde ocorre a transição vítrea, ou seja, o material deixa de ser um líquido e passa a ser considerado um sólido, porém, mantendo as características estruturais do líquido. Por fim, com a continuação do resfriamento haverá a formação de um vidro (ZARZYCKI, 1991).

A Figura 2.4 ilustra a influência da taxa de resfriamento (β) quanto à posição do ponto de transição vítrea T_g . Os valores de T_g obtidos dependem dos tipos de experimentos dos quais são extraídos, podendo sofrer pequenas variações. Portanto, deve-se ser completamente rigoroso quando se referir ao valor de T_g , pois é necessário indicar o método usado e as condições no qual foram obtidos (ZARZYCKI, 1991).

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

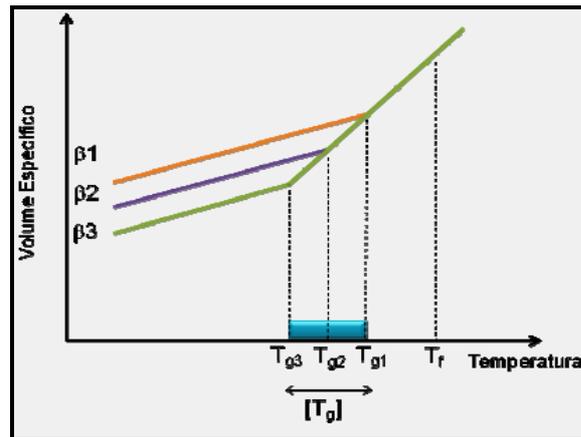


Figura 2.4 - Influência da taxa de resfriamento na posição do ponto de transição, T_g . β é a taxa de resfriamento, onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$. Porção destacada: intervalo de transição T_g .

Fonte: ZARZYCKI (1991) e TEIGA (2009).

Para pressão constante, a posição do ponto da temperatura de transição vítrea T_g não é tão bem definida como a temperatura de fusão T_f , variando ligeiramente com a taxa de resfriamento (β) sofrida pelo líquido. Um resfriamento rápido desloca a T_g para altas temperaturas, enquanto um resfriamento mais lento desloca a T_g para baixas temperaturas. A dependência da temperatura de transição vítrea com a velocidade de resfriamento pode ser explicada através do conceito de tempo de relaxação molecular, o que é caracterizado como sendo o tempo necessário à adaptação da estrutura quando há uma variação de temperatura.

Por essa razão é preferível substituir o conceito de T_g por intervalo de transição vítrea ou intervalo de transformação vítrea T_g , onde os limites inferior e superior são definidos, respectivamente, por uma taxa de resfriamento alta e baixa utilizadas para determinar a T_g (ZARZYCKI, 1991).

2.1.3.2 Teoria de formação vítrea

Há basicamente duas teorias que governam o campo da formação vítrea. São duas concepções distintas, sendo que a primeira busca solucionar a capacidade de formação vítrea a partir de características químicas e estruturais, isto é a geometria das entidades que constituem o vidro, forças de ligação, etc., enquanto a segunda refere-se à formação vítrea, como sendo a capacidade de um material evitar a cristalização (TIEGA, 2009).

Diante de um cenário onde se encontra uma surpreendente diversidade de substâncias formadoras de vidro, é difícil atribuir critérios que sejam válidos para cada caso. *Em suma*, as teorias estruturais se embasam na descrição da estrutura vítrea de suas unidades formadoras, como resultante de pequenas variações em ângulos e comprimento das ligações químicas (TIEGA, 2009)

A mais simples e mais antiga teoria de formação vítrea baseou-se nas observações de Goldschmidt (1926) sobre os vidros com estequiometria A_mO_n . Empiricamente, Goldschmidt sugeriu o critério de formação vítrea sendo a razão dos raios iônicos do cátion e do oxigênio, $r_{\text{cátion}}/r_{\text{oxigênio}}$, onde para os óxidos formadores vítreos essa razão seria de 0,2 a 0,4. Sua motivação estava no fato de que tais razões produzirem cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica, característica comum em todos os vidros conhecidos até aquela época .

No entanto um exame mais completo demonstra que o critério de Goldschmidt para diferentes casos é inadequado, como por exemplo, o óxido de berílio (BeO) que satisfaz o critério, porém não se vitrifica (ZARZYCKI, 1991).

A primeira tentativa de sucesso em caracterizar os materiais entre formadores e não-formadores vítreos, foi proposta por Zachariasen (1932).

Zarzycki (1991) estabeleceu um conjunto de regras que causou impacto substancial nas pesquisas de vidros, pois era capaz de explicar por que o SiO_2 funcionava como formador de rede e o Na_2O atuava como não formador, e ainda, o motivo pelo qual quando combinados formavam sistemas vítreos.

Essa análise de Zachariasen elencou as seguintes considerações: (ZACHARIASEN,1932 e ZARZYCKI, 1991):

1. As forças de ligações interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, devido às propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos.
2. Assim como os cristais, os vidros consistem de uma "estrutura" tridimensional estendida, mas a característica difusa do difratograma de raios-X comprova que a estrutura não é simétrica e periódica como nos cristais. A estrutura pode ser analisada em termos de poliedros de coordenação dos cátions envolvidos por um número variado de íons de oxigênio, onde no caso dos óxidos cristalinos os poliedros podem ter vértices, arestas ou faces comuns. Zachariasen (1932) admitiu que os poliedros de oxigênio (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) encontrados em cristais deveriam também ocorrer nos vidros,

com a única diferença de que as orientações relativas dos poliedros deveriam ser variáveis. No caso de diferentes formas cristalinas do SiO_2 (cristobalita, quartzo, tridimita entre outros.), a estrutura é formada por tetraedros SiO_4 unidos pelos vértices, e no caso do SiO_2 vítreo, a estrutura é formada com os mesmos SiO_4 unidos também pelos vértices, porém variando a orientação mútua dos tetraedros consecutivos (ZARZYCKI, 1991).

A análise detalhada de estruturas formadas por diferentes coordenações levou Zachariasen a estabelecer as seguintes regras para a formação vítrea (ZACHARIASEN, 1932; ZARZYCKI, 1991):

1. Os átomos metálicos devem ter um número de oxidação reduzido.
2. Nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions.
3. Os poliedros devem ligar-se pelos vértices, não pelas arestas ou faces.
4. Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

As regras 2, 3 e 4 são satisfeitas para óxidos do tipo A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A. Para os óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos AO_3 e A_2O_7 quando os oxigênios estiverem dispostos na forma octaédrica (ZARZYCKI, 1991).

Após Zachariasen (1932) foram introduzidos os termos formadores para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea, e modificadores (ou deformadores) para os óxidos que não participam diretamente dessa estrutura. Aos cátions que, por si só, não formam vidros com facilidade, mas que quando misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, deu-se o nome de intermediários.

Basicamente, os elementos que constituem os vidros óxidos podem ser classificados em três categorias distintas: formadores, modificadores e intermediários. Os formadores participam efetivamente da estrutura fundamental do vidro. Dentre eles, destacam-se Si, Ge, P, As e Sb que se ligam covalentemente ao O, formando assim uma estrutura vítrea (TIEGA, 2009).

Os modificadores são representados pelas ligações iônicas com ânions da estrutura vítrea. K^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{2+} entre outros, são exemplos de modificadores de rede. Neste caso os íons ligam-se aos átomos de oxigênio que estão ligados apenas a um cátion formador ou ainda a estruturas que possuem excesso de cargas negativas. A Figura 2.5 ilustra a ação produzida por cada molécula de Na_2O introduzida. Uma CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

ligação Si-O-Si é quebrada e o oxigênio adicionado satura a ligação não completada de um Si com dois Si-O⁻ formados. As duas cargas negativas de oxigênio são compensadas pela presença nas vizinhanças de um par de cátions Na⁺ que asseguram a neutralidade eletrostática do material.

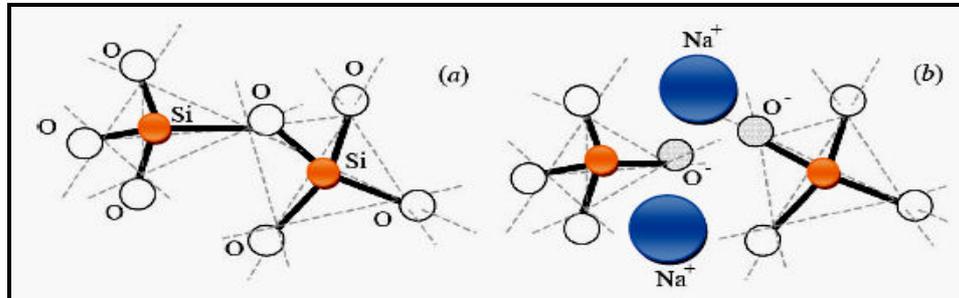


Figura 2.5 - Ruptura de uma ponte Si-O-Si pelo óxido modificador Na₂O; (a) estrutura SiO₂ intacta; (b) formação de um par de oxigênios não ligados

Fonte : TIEGA (2009).

Os elementos intermediários podem atuar como formadores ou modificadores, mesmo não atuando diretamente como um formador podem entrar nas estruturas vítreas completando-as, como exemplo, Fe³⁺, Al³⁺, Be²⁺, entre outros.

2.1.3.3 Formação e composição química dos vidros

As composições individuais dos vidros são muito variadas, pois pequenas alterações são feitas para proporcionar propriedades específicas, tais como índice de refração, cor, viscosidade entre outras. O que é comum a todos os tipos de vidro é a sílica, que é à base do vidro (SERPA, 2007).

Nascimento *et al.* (2005) acreditam que um dos motivos pelo qual o vidro seja tão duradouro pode estar associado a sua composição, pois os vidros comuns, como por exemplo, os utilizados para fazer as embalagens, e que, tecnicamente, são denominados soda- cal, apresentam uma composição química muito parecida com a da crosta terrestre, que é a camada externa do nosso planeta e onde habita o ser humano.

A estrutura do vidro passou a ser estudada, com mais atenção, com aperfeiçoamento das técnicas de difração de Raios-X. Desde então várias teorias foram propostas para explicar a sua estrutura. Entretanto, todas elas se fundamentam na teoria inicial apresentada por Zachariasen (1932).

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

Com o compartilhamento dos vértices entre os poliedros, forma-se a rede desordenada, que se prolonga em todas as três dimensões, e por consequência ocorre à formação de espaços entre os poliedros que formam o vidro.

A coesão deste tipo de material é assegurada por ligações covalentes (Si-O, B-O) e ligações iônicas (Na-O) (DELAYE, 1996; VAN VLACK, 1998 e JIAWEI, 2001).

A função que cada óxido desempenha na formação do vidro é melhor compreendida com o estudo das energias de ligação interatômicas e do seu número de coordenação. Nos vidros de múltiplos componentes, os termos, formadores, intermediários e modificadores, são frequentemente utilizados para definir a função de um óxido individual, entretanto elementos tais como; Al_2O_3 pode ser formador ou intermediário, dependendo de seu número de coordenação e o sistema vítreo considerado (PAUL, 1982).

Os óxidos SiO_2 , B_2O_3 e algumas formas de Al_2O_3 , por apresentarem todas estas características, são considerados "formadores primários de vidro". Em geral eles são os responsáveis pelo esqueleto da rede vítrea e constituem a base da fabricação do vidro (RICHERSON, 1982). As ligações covalentes são consideradas ligações fortes e marcadamente direcionais, favorecendo desta forma a formação de estrutura tetraédrica ilustrada na Figura 2.6, como no caso da ligação Si-O (KINGERY, 1976).

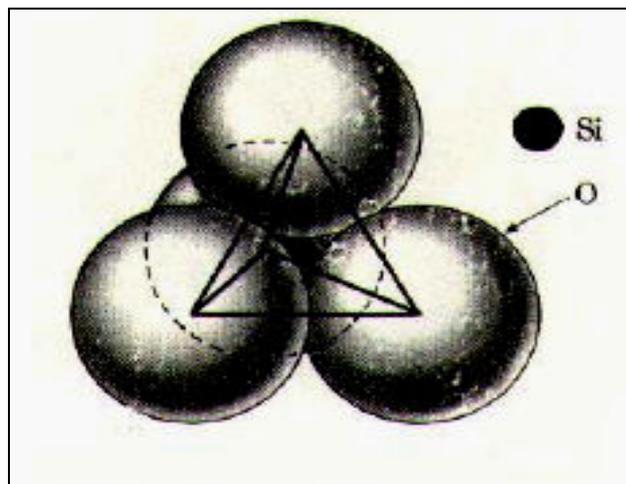


Figura 2.6 - Esquema representativo de um tetraedro de SiO_4 , mostrando o arranjo dos átomos que o constitui

Fonte: AKEMAN, 2000.

No vidro puro de sílica, todos os átomos de oxigênio se apresentam nos vértices dos tetraedros, onde o arranjo, apenas a curta distância, ou seja, de átomo a átomo é idêntico ao da sílica cristalina porém a periodicidade estrutural, ao longo da rede não é reproduzida, como normalmente ocorre em materiais cristalinos.

Os vidros pertencem ao grupo de materiais cerâmicos amorfos e são amplamente usados em indústrias de diversos setores como de: recipientes, janelas, lentes, prisma, fibra de vidro, fibra ótica, entre outros. Existem vários tipos de vidros dos quais os mais comumente utilizados são vidros de silicatos, que consistem predominante de óxidos de silício e de outros óxidos em menor quantidade como: CaO, Na₂O, K₂O e Al₂O₃, os quais influenciam em suas propriedades. As duas principais características desses materiais são a sua transparência óptica e a relativa facilidade com a qual podem ser fabricados (CALLISTER, 2002).

Por ser um material amorfo e conter uma grande quantidade de silício e cálcio o vidro possui várias aplicabilidades (MORELLI e BALDO, 2003; MORELLI e BALDO, 2004; ASSIS, 2006; MORAIS, 2007).

A Tabela 2.1, citada no trabalho de Schabbach (1999), especifica as funções e características dos principais óxidos constituintes dos vidros.

Tabela 2.1- Funções dos principais óxidos constituintes dos vidros

Óxidos Constituintes	Funções	Principais Características
SiO ₂	Vitrificante	Principal constituinte na formação do vidro. Proporciona resistência química e elevada dureza. Diminui o coeficiente de expansão térmica do vidro.
B ₂ O ₃	Vitrificante e fundente	Atua como vitrificante e fundente.
PbO	Fundente e estabilizante	Diminui a temperatura de fusão e aumenta o brilho. Proporciona coloração e auxilia na obtenção de um baixo coeficiente de expansão térmica.
P ₂ O ₅	Vitrificante	Atua como vitrificante.
Na ₂ O	Fundente	Elevada atividade; forte fundente.
Li ₂ O	Fundente	Elevada atividade; forte fundente. Diminui o coeficiente de expansão térmica.
BaO	Devitrificante	Atua como devitrificante.
Al ₂ O ₃	Estabilizante	Aumenta a resistência a brasão e a viscosidade. Diminui o coeficiente de expansão térmica.
CaO	Estabilizante, devitrificante e fundente	Aumenta a resistência química a dureza. Diminui o coeficiente de expansão térmica. Atua como fundente em temperaturas superiores a 1110°C.
MgO	Estabilizante	Possui as mesmas características do CaO. Além de aumentar a viscosidade do vidrado; reduzir a tensão superficial.
ZnO	Estabilizante	Aumenta o brilho, a resistência química a elasticidade. Diminui o

		coeficiente de expansão térmica do vidro.
TiO ₂	Opacificante e devitrificante	Melhora a resistência química. Aumenta a resistência a abrasão.
ZrO ₂	Opacificante e devitrificante	Opacificante mais usado industrialmente. Estabilizador de cores.

Fonte: SCHABBACH (1999); MAGELLA (1999) e SERPA(2007).

2.1.3.4 Classificação dos vidros

Vários tipos de vidros podem ser produzidos com características distintas, como resultado das inúmeras possibilidades de composição química e da história de processo utilizado. Dentre estes, a família dos vidros silicatos obtidos por fusão e resfriamento é a mais usual (NAVARRO, 1991 e PAUL, 1982).

O vidro pode ser considerado uma matéria-prima que suporta quase todos os produtos químicos em temperaturas normais, com exceção do ácido fluorídrico usado para fosqueação. Além disso, é higiênico, asséptico e proporciona alta inércia química, ou seja, as reações químicas levam muito tempo para acontecer, o que garante maior preservação das características originais do conteúdo embalado, (LORENZI, 2004).

A enorme diversidade de tipos de vidros e artigos de vidros que se fabricam e são utilizados diariamente e os novos vidros que vão surgindo das investigações científicas, faz necessário uma classificação destes materiais.

A classificação para os vidros foi baseada nos estudos realizados por Mari (1982) em que são utilizados cinco critérios: quanto a composição; quanto a estrutura; quanto as propriedades; quanto a tecnologia de fabricação e quanto a aplicabilidade.

Quanto à composição - Quando se aplica esse critério é habitual que os vidros se denominem pelo seu componente principal. Os mais usuais são:

a) vidros de óxidos : são todos os vidros que contem oxigênio como formador de ponte entre átomos de outros elementos, consolidando a estrutura. Os principais são:

- vidros silicatos: apresentam como componente principal o óxido de silício (SiO_2), sendo o mais importante comercialmente. Os mais comuns são denominados vidros de soda-cal que contém como componentes principais o SiO_2 e os óxidos de sódio (Na_2O) e CaO . Também estão os vidros potássicos (K_2O) e em menores proporções contém óxido de magnésio (MgO) e óxido de alumínio (Al_2O_3);
 - vidros borosilicatos: apresentam como componentes principais o SiO_2 e B_2O_3 . Há diversos tipos de grande importância industrial: vidros neutros (de grande resistência ao ataque por água); vidros termorresistentes e térmicos (de baixo coeficiente de dilatação) entre outros;
 - vidros aluminosilicatos: apresentam como componentes principais SiO_2 e Al_2O_3 . São vidros de alto ponto de amolecimento, usados para material especial de laboratório e como base em muitos vitrocerâmicos. Se contiver B_2O_3 são denominados aluminoborosilicatos;
 - vidros de sílica: são constituídos de mais de 95% de SiO_2 e existem diversos tipos caracterizados por suas denominações comerciais;
 - vidros boratos: são vidros que possuem como principais componentes boratos alcalinos;
 - vidros de fosfatos: apresentam como principal componente metafosfato alcalino;
 - vidros de chumbo: contém PbO em sua composição com quantidades variáveis (5 a 80%), podendo não ser o componente principal;
- b) vidros de calcogênios: formados por compostos de S, Se e/ou Te;
- c) vidros de halogenetos BeF_2 , ZnCl_2 ;
- d) vidros orgânicos: formados por substâncias orgânicas simples ou poliméricas;
- e) vidros metálicos: se obtém pela técnica de *splat-cooling* que consiste em fazer impactar gotas da liga fundida sobre uma superfície muito fria.

Quanto à estrutura - Esta classificação adquiriu importância com o advento dos vidros cerâmicos.

a) vidros (propriamente ditos): com maior ou menor homogeneidade, incluem os vidros com gases amorfos;

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

b) vitrocerâmicos: são os materiais vítreos que por meio de uma desvitrificação são constituídos por uma matriz vítrea e fases cristalinas separadas.

Quanto às propriedades - As propriedades mais utilizadas para classificar os vidros são o coeficiente de dilatação térmica, a resistência ao choque térmico e no caso particular dos vidros ópticos o índice de refração e a dispersão. Outra propriedade óptica que usa comumente para classificar os vidros é a cor.

Quanto à tecnologia de fabricação - É a classificação mais utilizada na indústria e em linha geral esta baseada na técnica de conformação, conforme mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2- Classificação dos vidros quanto á tecnologia de fabricação

Denominação de acordo com o processo	Exemplos de produtos
Vidro soprado	vidro plano e oco
Vidro laminado	vidro plano, translúcido e polido
Vidro colado	vidro plano translúcido
Vidro flotado	vidro plano flotado
Vidro estirado	vidros de janela, tubos e fibras de vidro
Vidro prensado	objetos ocos e maciços

Fonte: Mari (1982)

Quanto ao uso - Esta na realidade é uma classificação dos produtos de vidro e do uso dos vidros em si, e tem fundamental importância comercial e se dividem em quatro categorias:

- vidros ocos e prensados: inclui vasilhas de vidro; bulbos de lâmpadas incandescentes, de vapor e eletrônicas; bulbos para tubos de TV; tubos e capilares de vidros; vidros para laboratório; instalações industriais de vidro; vidros para semáforos; artigos para bar, adornos e entre outros;
- vidros planos: inclui vidro laminado (colado); transparente polido (cristal); estirado; vidros armados (com metal no interior); vidros atêrmicos; vidros para indústria e construção;

- fibra de vidro: inclui fibra de vidro têxtil; fibras para reforço de materiais plásticos; fibras de vidros para isolamento térmica e acústica; tijolos de vidros, entre outros;
- vidros especiais: incluem os vidros fabricados em pequenas quantidades e de alta tecnologia, como: vidros ópticos, vitrocerâmicas; vidros para soldas; vidros semicondutores; vidros fotocromáticos; entre outros.

2.1.3.5 Vidro plano

O processo de fabricação do vidro plano incolor, também chamado vidro liso ou vidro comum é utilizado como base para a produção de outros tipos de vidros, como os coloridos, laminados e refletivos. As características ópticas do vidro plano incolor de 3mm são geralmente adotadas como padrão de comparação com os demais tipos de elementos transparentes. O vidro plano incolor é ideal para aplicações que exijam perfeita visibilidade e alta transmissão de luz (CASTRO, 2006).

Conforme Cledwyn-Davies (1993), o vidro plano é obtido através do escamento do vitrificante derretido sobre uma base de estanho líquido, em atmosfera controlada. Nesse processo o vidro forma uma camada contínua que flutua sobre o banho, sendo mantida a alta temperatura, próxima a 1100°C, o tempo suficiente para que as superfícies fiquem perfeitamente planas e paralelas, esfriando ao longo do banho, sendo então retirada, a 600°C.

Pelo sistema *float-glass* de produção de vidros, desenvolvido a partir de 1969 e adotado mundialmente, o produto adquire uma excelente qualidade óptica, comparável aos antigos e valiosos cristais, produzidos artesanalmente. Por isso, recebe também a denominação de cristal, embora a composição química deste último seja diferente do vidro plano. A composição química do vidro plano está ilustrada na Figura 2.7.

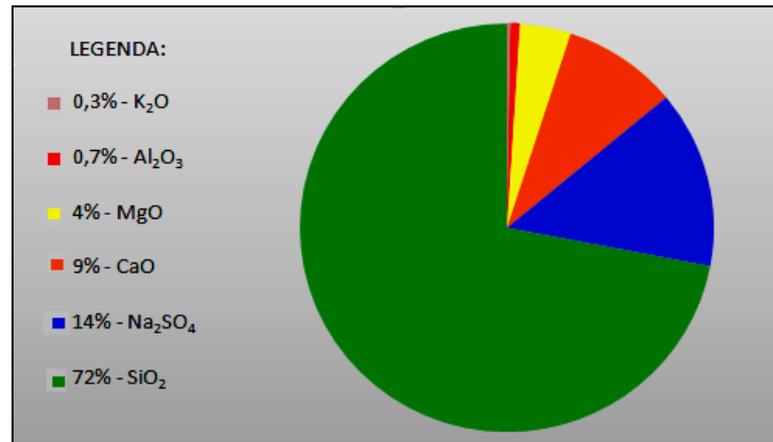


Figura 2.7 - Composição química do vidro plano

Fonte: CEBRACE, 2005.

No Brasil, o mercado oferece as espessuras de 2 a 19 mm, nas cores cinza, verde, bronze e incolor. Os vidros coloridos são produzidos pelo mesmo sistema dos vidros incolores, com a diferença da incorporação de aditivos minerais à mistura vitrificável, de acordo com a coloração desejada. Pode-se citar a utilização de ferro (coloração verde), cobalto (coloração azul), cromo (coloração amarela), e selênio (coloração vermelha), com observado na Figura 2.8. É importante notar que, ao se variar a quantidade adicionada, a tonalidade da cor também é alterada (SAINT-GOBAIN, 2006).

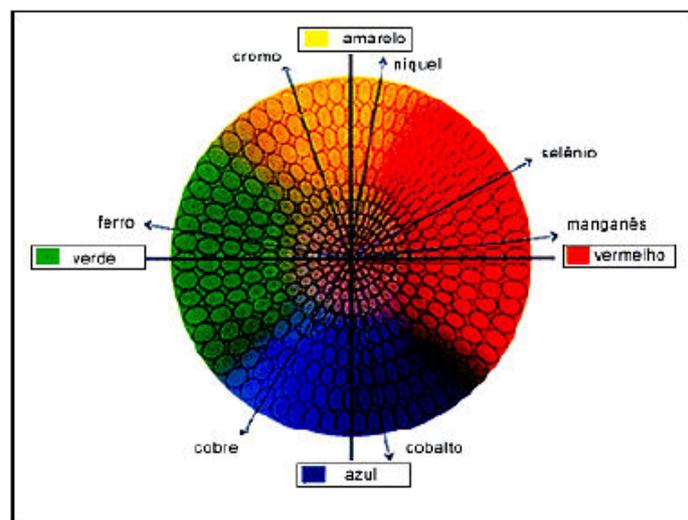


Figura 2.8 – Efeitos de alguns minerais adicionados ao vidro

Fonte: SAINT-GOBAIN, 2006.

2.1.3.6 Propriedades dos vidros

As propriedades dos vidros, assim como todos os outros materiais, dependem de suas características estruturais.

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. Deve-se, entretanto advertir que as faixas de aplicação dessas fórmulas aditivas são mais ou menos restritas, já que perdem sua validade quando as mudanças de composição provocam mudanças estruturais no vidro ou dão lugar à interação entre seus componentes.

Com relação à história térmica, a velocidade com o qual é efetuado o resfriamento do vidro dentro do intervalo de transformação, ou seja, o tempo que o vidro teve para a dissipação de calor determina o seu grau de relação estrutural que influencia em suas características finais. O esquema da Figura 2.9 abaixo ilustra de forma quantitativa como variam as propriedades dos vidros em relação a um aumento de um dos óxidos constituintes. A soma de todos os óxidos presentes na composição do vidro deve fechar 100%, quando diminui ou aumenta um determinado óxido, outro ou outros devem aumentar ou diminuir sua participação, pois, o total sempre deve ser 100%, e na estimativa dos efeitos sobre as propriedades, todos devem ser considerados (NAVARRO, 1991).

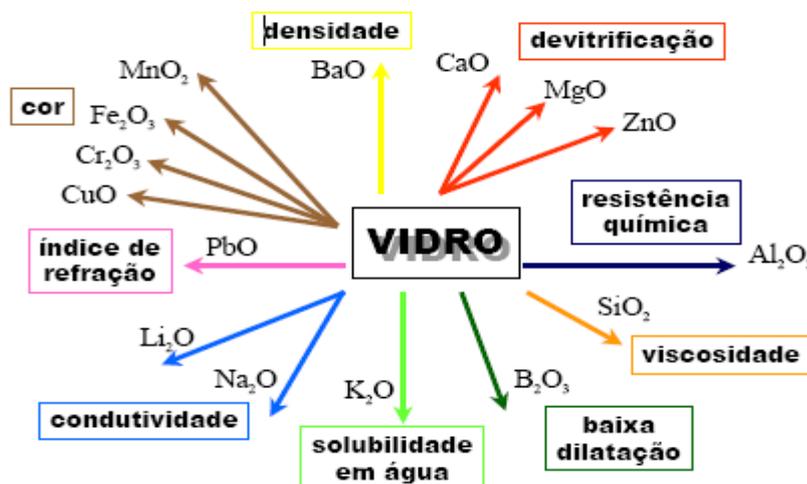


Figura 2.9 - Funções relativas dos óxidos no vidro

Fonte: NASCIMENTO (2000).

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

➤ **Viscosidade**

As características da viscosidade para os vidros são importantes para estudar o estado vítreo.

A viscosidade do vidro depende da temperatura e da composição do vidro. A rápida mudança de viscosidade com temperatura usada na fabricação do vidro requer o uso de diferentes métodos de medição. A temperatura líquida do vidro depende só da composição. A viscosidade controla a influência de todos os estágios na fabricação do vidro, e o valor da temperatura líquida é um dos fatores que determina o processo a ser utilizado.

➤ **Dilatação térmica**

O coeficiente de dilatação é uma das características de maior importância tecnológica dos vidros, o qual influencia algumas de suas propriedades (resistência ao choque térmico), limita sua utilização em certas aplicações (fabricação de termômetros, sistemas ópticos, união de vidro-vidro e vidro com outros materiais) condiciona um desenvolvimento de certas etapas do processo de fabricação (NAVARRO, 1991; MCLELLAN, 1984).

O comportamento dilatométrico dos vidros depende fundamentalmente de sua composição e de sua história térmica (NAVARRO, 1991).

O coeficiente de expansão térmica para o vidro cerâmico é bem diferente do vidro original. Isto depende do tipo da fase cristalina e da substância presente, que pode ser controlada por um programa de tratamento térmico. É difícil obter os mesmos valores para o coeficiente térmico de expansão pela cristalinidade e vidro residual fase materiais de vidro cerâmicos (CHEMANI, 2004).

➤ **Resistência ao choque térmico**

Quanto maior for à dilatação térmica, menor será a resistência do vidro a mudanças bruscas de temperatura. Quanto mais fina for à peça, ainda que produzida com o mesmo vidro, menores serão as diferenças de temperatura entre

os pontos frios e quentes e portanto maior a resistência ao choque térmico (NAVARRO, 1991).

A quebra sempre se dá na região mais fria da peça, onde ocorre à tração, e comumente o risco maior de quebra é quando o vidro está quente e sofre um resfriamento rápido (NAVARRO, 1991).

Quando a superfície do vidro é rapidamente aquecida, a tensão inicial desenvolvida é de compressão tal que, fratura é relativamente pequena. Mas quando o vidro é rapidamente resfriado, a tensão passa a ser tração de forma que a fratura aumente (MCLELLAN, 1984).

➤ **Propriedades mecânicas**

O comportamento do vidro nos distintos esforços mecânicos aos quais pode ser submetido durante o uso, constitui em geral uma importante limitação para algumas de suas aplicações (NAVARRO, 1991). As principais propriedades mecânicas do vidro são: elasticidade e coeficiente de Poisson (coeficiente de contração linear).

2.1.4 Processo de conformação por colagem da barbotina (*Slip Casting*)

Na colagem, a barbotina (suspensão coloidal) é vazada ou bombeada para o interior de um molde de gesso permeável, tendo uma forma particular, os sólidos da barbotina se concentram nas paredes do molde, que "aumenta de espessura" com o tempo.

Os parâmetros de controle nos processos de colagem são: reologia da barbotina durante o enchimento do molde, taxa de vazamento, densidade da barbotina e limite elástico, fluxo reológico na drenagem, retração e liberação da peça do molde, resistência e plasticidade da peça durante a rebarbação e acabamento superficial (REED, 1988).

2.1.5 Reologia da barbotina

A avaliação das propriedades reológicas de suspensões é uma parte importante no desenvolvimento de massas cerâmicas. Em processamento via úmida, o fator reológico pode ser limitante ao emprego tanto de determinada matéria-prima quanto do agente defloculante (GOMES, 2001).

A escolha crescente, por parte das indústrias cerâmicas mundiais, pelo processamento via úmida faz com que seja cada vez mais necessário o entendimento das propriedades reológicas das suspensões de pós cerâmicos. Este melhor entendimento pode refletir-se em uma maior homogeneização da massa, redução de defeitos no produto acabado, melhor controle microestrutural e das propriedades cerâmicas, assim que buscam neutralizar essa reatividade entre as partículas (GOMES, 2005). Para a preparação de massa via úmida, é muito importante obter uma barbotina ou suspensão argilosa, com propriedades de fluidez e viscosidade controladas. Assim, torna-se fundamental um estudo do comportamento reológico dessas suspensões (ROCHA, 2008).

Os defloculantes podem atuar segundo três mecanismos básicos: estabilização eletrostática, estérica e eletroestérica (GOMES *et al.*, 1997). Dentre os defloculantes mais utilizados pela indústria cerâmica, os sais à base de sódio tem importante destaque, por seu baixo custo e considerável efeito defloculante.

Em laboratório, a eficiência dos defloculantes é, comumente, investigada através das curvas de defloculação, que objetivam determinar a menor quantidade de defloculante necessária para conduzir as suspensões a seus menores valores de viscosidade aparente (SANTOS, 1989).

De acordo com Cocchi (2009), o defloculante adicionado a suspensão na quantidade ideal ao processo de fabricação, tem como função dispersar as partículas, o que resulta em uma menor velocidade de deposição ocasionando melhor empacotamento. Isso atribui melhoria de algumas propriedades, como: menor absorção de água e maior resistência físico-mecânica.

O modelamento que correlaciona a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa aplicada foi desenvolvido inicialmente por Isaac Newton, que mostrou que o comportamento de fluxo de um fluido ideal (posteriormente denominado newtoniano) é descrito conforme a Equação 2.1:

$$\tau = \frac{F_t}{A} = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

F_t é a força tangencial aplicada sobre uma área A, cuja razão é conhecida como tensão de cisalhamento (τ), (dv/dx) o gradiente de velocidade que descreve o cisalhamento sentido pelo fluido, conhecido como taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). O coeficiente de proporcionalidade η entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento foi denominado viscosidade (OLIVEIRA, 2000). O termo viscosidade pode ser entendido como, “o atrito interno de um fluido, causado pela atração molecular, o qual provoca uma resistência ao escoamento” (BROOKFIELD, 2006).

Os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Neste caso, a viscosidade deixa de ser uma característica intrínseca do fluido e passa a depender da taxa de cisalhamento e de outros fatores: natureza físico-química das substâncias, temperatura, pressão, tempo e campo elétrico (SCHARAMM, 2006). Assim, outras expressões matemáticas são utilizadas para descrever a viscosidade de fluidos não-newtonianos, a mais utilizada é a razão simples ($\tau/\dot{\gamma}$), denominada de viscosidade aparente (η_{ap}).

As barbotinas cerâmicas podem apresentar um comportamento independente do tempo, mas dependente da taxa de cisalhamento, chamado pseudoplástico e simultaneamente um comportamento dependente do tempo conhecido como tixotropia. O comportamento pseudoplástico é verificado quando a viscosidade aparente do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento (OLIVEIRA, 2000; BROOKFIELD, 2006). A equação de estado reológico mais utilizada para descrever o comportamento pseudoplástico das suspensões é dada pela seguinte lei das potências da Equação (2.2):

$$\tau = k (\dot{\gamma})^\eta \quad (2.2)$$

Onde k é uma constante (índice de consistência) e η é o índice de comportamento do fluido que, para o caso de suspensões pseudoplásticas, é menor que 1 (OLIVEIRA, 2000; BROOKFIELD, 2006).

A tixotropia também pode ser definida como uma transformação sol-gel isotérmica e reversível, de uma suspensão contendo argila, a suspensão torna-se menos viscosa pela agitação e mais espessa (gelifica) pelo repouso (SANTOS, 1989). Os comportamentos dependentes do tempo são fortemente influenciados

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

pela “história de cisalhamento” da suspensão, que consiste na seqüência e duração das taxas aplicadas anteriormente à avaliação reológica (OLPHEN, 1962 *apud* ROCHA, 2008). Uma forma de avaliar o comportamento tixotrópico é através de um gráfico de τ *versus* $\dot{\gamma}$ (curva de fluxo), que é construído com um aumento da taxa de cisalhamento até um determinado valor, em seguida diminuindo até o ponto inicial. Nota-se que as curvas de subida e de descida não coincidem. Esta histerese causada pela diminuição da viscosidade do fluido com o aumento do tempo de cisalhamento. Este efeito pode ou não ser reversível. Paralelamente pode ser observada a mesma histerese na curva de viscosidade, η *versus* $\dot{\gamma}$ (SCHARAMM, 2006; RAVAGLIOLI, 1989).

2.1.5.1 Propriedades reológicas da barbotina

Características de barbotinas

- viscosidade: o valor da viscosidade da suspensão deve ser o mínimo, para que a barbotina possa preencher todos os detalhes do molde e permitir que as bolhas de ar possam fluir para a superfície e romper. Não deve apresentar dilatância (aumento da viscosidade aparente com a velocidade de cisalhamento) ou tixotropia (aumento da viscosidade aparente com o tempo);
- taxa de sedimentação: as partículas na suspensão não devem sedimentar durante o tempo necessário para a colagem. Se isso acontecer, a espessura do fundo será maior do que da parede, causando tensões devido ao gradiente de secagem;
- sensibilidade do molde: a taxa de colagem será diferente se o molde tiver áreas de diferentes porosidades (nódulos, gordura deixada pela impressão digital);
- desmoldagem: a peça deve ser liberada livremente do molde sem grudar e o tempo deve ser o menor possível para garantir maior produtividade;
- retração na secagem: se a retração durante o processo de secagem for alta, possivelmente ocorrerão quebras, trincas e empenamentos;
- drenagem: o excesso de barbotina deve fluir livremente deixando a superfície lisa no interior da peça;
- resistência da peça: a barbotina deve fornecer suficiente resistência ao corpo "verde" para permitir seu manuseio e as operações de limpeza, acabamento (rebarbação), empilhamento, secagem, esmaltação / pintura e queima;

- velocidade de vazamento : deve ser controlada e com reprodutividade para não afetar a produção;
- ausência de bolhas: a barbotina deve ser isenta de bolhas para evitar o aprisionamento de ar e defeitos microestruturais no corpo colado, além de causar defeitos superficiais de cavidade. Muitas vezes as suspensões são tratadas sob vácuo para retirada das bolhas;
- baixa taxa de evaporação: para evitar que um filme seco se forme na superfície da barbotina, que pode aderir ao colado durante a drenagem, prejudicando o acabamento da peça (REED, 1988 e GRIMSHAW, 1971).

2.1.6 Secagem das massas cerâmicas

Após a etapa de formação as peças em geral ainda contém grande quantidade de água, proveniente da preparação da massa. Para evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças (como trincas, bolhas, empenos, entre outros) é necessário eliminar essa água de forma lenta e gradual até um teor suficientemente baixo, utilizando o processo de secagem (ALBUQUERQUE, 2006).

A secagem é uma etapa através da qual se retira água de conformação da peças. Usualmente o ar, vácuo e os raios infravermelhos, são os meios usados para desenvolver as funções necessárias para que ocorra a secagem em meio sólido.

Nesta fase, concomitantemente à evaporação da água residual, verifica-se o aumento da resistência mecânica da peça cerâmica, atribuída a uma densificação causada pelo empacotamento e atração de partículas que aumenta as forças de ligação entre as mesmas (PUKASIEWICZ, 2001).

Este processo está relacionada a diversos fatores endógenos ou internos, como os inerentes às matérias-primas, tais como: natureza e a preparação do material a secar; sensibilidade à secagem; adição dos aditivos na secagem; microfissuras na secagem e secagem de barbotinas cerâmicas, como também a fatores exógenos ou externos, como o estado higrométrico do ar, que afetam os parâmetros de secagem e, em conseqüência, sua cinética. Estes fatores condicionam o rendimento e as falhas atribuídas à secagem (MATTEUCCI, 2002).

A retração que sofre uma peça cerâmica, durante o período de secagem (retração por secagem), é um dado muito importante, pois, uma interpretação

significativa deste valor, pode fornecer informações essenciais para uma análise prévia do material a ser usado, e durante a secagem para uma regulação do secador (CALLISTER, 2002).

A secagem pode ser natural e artificial. A secagem natural tem as desvantagens de ser um processo sem produtividade (muito demorado) e fornecer má qualidade aos produtos acabados, entretanto, apresenta como vantagem o baixo custo. Enquanto que a secagem artificial é rápida, uniforme e controlada; possui maior custo benefício e apresenta qualidade nos produtos acabados (OLIVEIRA, 2000).

2.1.7 Tratamento térmico das massas cerâmicas

As reações que ocorrem nos produtos cerâmicos durante o processo de queima são diferentes em função do tipo de argila utilizada no processo de fabricação. De modo geral, as principais transformações que ocorrem nos materiais argilosos quando submetidos a elevadas temperaturas estão indicadas na Tabela 2.3.

As reações provocadas nas várias etapas do ciclo de queima constituem a base das conversões físicas e químicas, apresentadas na Tabela 2.3.

Durante a etapa de queima, o primeiro fenômeno que ocorre com o material argiloso é a eliminação da água livre (água fisicamente ligada à argila), apresentando uma perda de massa, sem retração, devido à eliminação da água presa nos poros da peça. Diferentemente, a eliminação da água adsorvida geralmente é associada a uma retração, a qual varia de acordo com o argilomineral predominante.

Em temperaturas superiores, dos 250°C aos 300°C pode-se ter a liberação das oxidrilas dos hidróxidos (como o hidróxido de alumínio) e, dos 400°C aos 500°C, a eliminação da água de estrutural dos diversos minerais argilosos (SANTOS, 2001).

Entre 450°C e 650°C ocorre a decomposição das argilas, com liberação, sob forma de vapor, da água de constituição (quimicamente combinada na caulinita, constituinte fundamental da argila, contendo sílica e alumina) (SANTOS, 2001; FACINCANI, 1993).

Tabela 2.3 - Principais transformações nos materiais cerâmicos

Temperatura (°C)	TRANSFORMAÇÃO
Até 150°C	Eliminação da água livre não eliminada totalmente na secagem.
De 150 a 250°C	Eliminação de água coloidal, que permanece intercalada entre as pequenas partículas de argilas (também chamada de água adsorvida ou água de ligação); decomposição de alguns hidróxidos de ferro [Fe(OH) ₃].
De 350 a 650°C	Eliminação da água estrutural (também chamada de água de constituição).
De 400 a 600°C	Decomposição de substâncias orgânicas contidas em argilas.
573°C	Transformação do quartzo α (alfa) em quartzo β (beta).
Acima de 700°C	Reações químicas da sílica com a alumina, formando silico-aluminatos complexos que dão ao corpo cerâmico suas características de dureza, estabilidade, resistência física e química.
De 700 a 950°C	Início da fusão de álcalis e óxidos de ferro.
De 800 a 950°C	Decomposição de carbonatos com liberação de CO; oxidação do carbono.
1.000°C	Início da fusão de CaO e FeO, com a formação de silicatos.
De 1.060 a 1.100°C	Início da fusão de feldspato da formação de silicatos e aluminossilicatos.
Acima de 1.000°C	Os silico-aluminatos que estão em forma vítrea começam amolecer, assimilando as partículas menores e menos fundentes, dando ao corpo maior dureza, compatibilidade e impermeabilidade.
1.200°C	Formação da fase vítrea com redução de tamanho e porosidade.

Fonte: Tabela adaptada de SILVA, 2001.

As reações mencionadas são todas endotérmicas, absorvendo energia. Entretanto também podem acontecer reações exotérmicas, liberando energia, devidas a combustão de substâncias orgânicas presentes naturalmente ou adicionadas.

Em temperaturas em torno de 570°C da a transformação do quartzo na sua forma cristalina alfa para quartzo beta, acompanhada de significativa expansão (durante o resfriamento, nessa temperatura, ocorre contração) (SANTOS, 2001).

Se a argila contém carbonatos, por volta de 400° C a 600°C, estes começam a se dissociar. Primeiramente ocorre a dissociação do carbonato de magnésio e em temperaturas mais elevadas, cerca de 800°C, ocorre a dissociação do carbonato de cálcio, bem mais abundante. Vale lembrar que estas reações são influenciadas pela velocidade de aquecimento e que a dissociação dos carbonatos, libera CO₂ e absorve calor. É necessário tempo para que as reações se completem e sejam uniformes tanto nas pilhas como em cada uma das peças cerâmicas (SANTOS, 2001).

Acima dos 700°C também se desenvolvem as reações químicas da sílica e da alumina com os elementos fundentes, havendo formação de complexos silico-aluminatos, que são responsáveis pela dureza, pela resistência física e química e pela estabilidade da peça cerâmica (SANTOS, 2001).

Por volta dos 800°C tem-se, normalmente, a máxima dilatação. A essa temperatura, pode-se estabelecer um patamar de queima, mais ou menos amplo, que engloba um intervalo de temperaturas até 900°C/950°C, quando se inicia a retração de sinterização e, portanto, as transformações mineralógicas. Nas ilitas, a retração ocorre após o pico de dilatação, por volta dos 800°C. Tem-se, então, uma retração brusca e rápida, em um intervalo de temperatura muito curto; muitas vezes, as ilitas estão ligados os carbonatos, que se dissociam a temperatura mais alta e dão origem a uma expansão, resultando na inflexão característica, por volta dos 920°C (SANTOS, 2001).

Depois de atingida a temperatura máxima que, para a cerâmica estrutural pode chegar a 1.000°C, o material começa a se retrain e elimina-se a alimentação de combustível. O material continua a se retrain e a ceder calor ao ambiente do forno, o que ocorre de maneira inversa ao preaquecimento e a fase inicial da queima. Pode-se obter, efetivamente, parâmetros úteis para se evitar contrações diferenciais, fissuras e micro fissuras (SANTOS, 2001).

As argilas caulínicas apresentam, geralmente, granulometria mais grossa que as argilas ilíticas, menor plasticidade e devido à elevada quantidade de alumina (Al₂O₃) e sílica (SiO₂) e são mais refratárias. Por sua vez, as argilas ilíticas devido à presença em maior quantidade de metais alcalinos e alcalinos terrosos, permitem a redução na temperatura de queima do processo.

A presença de carbonatos de cálcio (CaCO_3) e/ou magnésio (MgCO_3), principalmente na forma de calcita e dolomita, resulta em uma adequada porosidade e reduz a retração linear do material. Esses carbonatos se decompõem entre 400°C e 900°C , liberando dióxido de carbono (CO_2), originando os óxidos de cálcio (CaO) e/ou magnésio (MgO), os quais reagem rapidamente com a alumina e com a sílica, resultando na formação de novas fases, os silicatos e silico-aluminatos de cálcio e/ou magnésio de caráter semi-refratário (AMORIN, 2007). Segundo Facincani (1993), a dissociação do CaCO_3 se verifica a mais de 800°C , enquanto a do MgCO_3 a temperaturas mais baixas, próximas aos 600°C , com notável absorção de calor. O CaO e o MgO formados tendem-se a combinar também com o ferro presente, formando silicatos duplos de ferro e cálcio. Este fato ocorre quando a quantidade de CaO e de 2 a 4 vezes maior que a de ferro.

Durante o resfriamento da peça, nas regiões entre 600°C e 500°C deve apresentar resfriamento lento, pois neste intervalo de temperatura ocorre a transformação alotrópica do quartzo β para o quartzo α , e, portanto, a peça apresenta com grande conteúdo de sílica, o que contribui para baixar a resistência ao choque térmico, não podendo sofrer variações bruscas de temperatura.

2.2 Utilização de matérias-primas alternativas em massas cerâmicas

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.

Tradicionalmente resistentes à modernização de seus meios de produção, as empresas construtoras brasileiras do setor de edificações vêm-se hoje pressionadas a investir continuamente na melhoria da qualidade de seus produtos e na evolução de seus processos de produção em busca de maior competitividade, como garantia de sobrevivência no mercado (SILVA, 2003).

A reciclagem de resíduos industriais não é uma questão simples e focalizada em termos de conhecimento. Pelo contrário, requer conhecimentos multidisciplinares, que se baseiam em técnicas de engenharia, princípios de economia, das ciências sociais e das técnicas de planejamento urbano e regional (PEREIRA, 2006). Na busca de soluções viáveis tecnologicamente, assume particular relevo o papel da área do conhecimento em Ciências e Engenharia de Materiais, pela abrangência de competências sobre produtos e processos produtivos. De fato, os materiais desempenham um papel crucial na problemática de relações entre tecnologia, economia e ambiente. A sua utilização atravessa diferentes fases, descritas na Figura 2.10, naquilo que engloba o “ciclo da vida dos materiais” (PEREIRA, 2006).

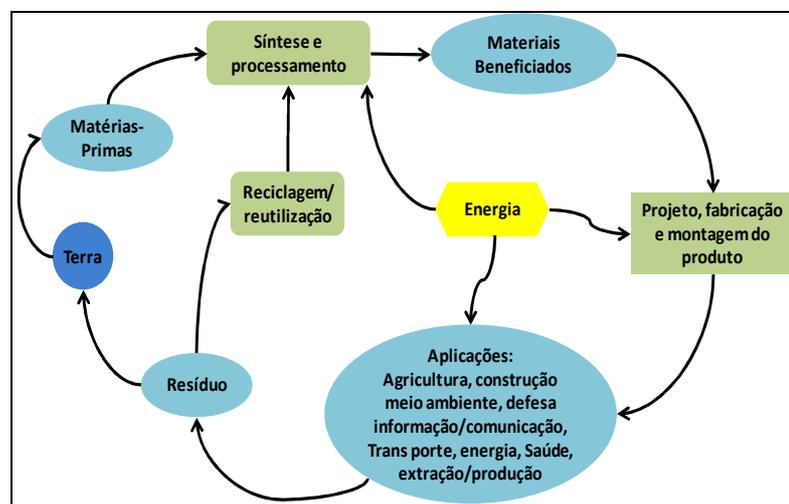


Figura 2.10 - Representação esquemática de um ciclo total ou completo dos materiais

Fonte: CALLISTER (2002) adaptado por PEREIRA (2006).

O estudo sobre o aproveitamento de materiais descartados na produção industrial vem aumentando e se diversificando cada vez mais. Um dos setores de maior absorção destes materiais é a indústria cerâmica. Pesquisas como estas envolvem aprimoramento da tecnologia de materiais e muita dedicação para que se CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

obtenham resultados positivos, como a descoberta de novos materiais de melhor qualidade e de custos mais baixos, tendo como maior beneficiária a natureza (BITENCOURT, 2004).

Atualmente, as empresas do ramo cerâmico estão cada vez mais preocupadas com a melhoria de seus processos, buscando obter matérias-primas que utilizadas na produção, apresentem melhores resultados quando comparadas com as matérias-primas convencionais e preços favoráveis, que reduzam o custo de produção (SILVA, 2007). Por isso, cada vez mais, estão sendo desenvolvidas pesquisas que procuram atender essa demanda de mercado, como também contribuir para a preservação do meio ambiente.

Neves (2002) pesquisou a reciclagem de resíduos de serragem de granitos para uso como matéria-prima cerâmica, evidenciando que os resíduos estudados apresentaram caracterização física e mineralógica adequadas para uso como matéria-prima cerâmica alternativa em cerâmica vermelha para fabricação de blocos maciços, blocos furados e telhas; em revestimentos cerâmicos e grés sanitários.

Menezes et al. (2002) realizaram estudos que objetivou apresentar uma visão geral da possibilidade de utilização dos resíduos industriais e urbanos como matérias-primas cerâmicas alternativas, enfocando a indústria cerâmica como uma fonte economicamente viável e ecologicamente correta para reciclagem de resíduos, concluindo que: a indústria cerâmica tem elevada capacidade de absorção de resíduos, sejam eles industriais ou urbanos, em virtude do seu volume de produção; a indústria cerâmica possui destaque na reciclagem de resíduos devido à sua capacidade de neutralizar e estabilizar vários resíduos tóxicos a vanguarda da incorporação de resíduos à indústria cerâmica é o desenvolvimento de vidros e vitrocerâmicos.

Campregher (2005) realizou uma avaliação da incorporação do rejeito sólido (lodo) da estação de tratamento de efluente da indústria de celulose, papel e aparas em argilas para produção de produto cerâmico para revestimento.. Com base nos resultados, verificou que os corpos de prova formulados com o lodo apresentaram características dentro das normalizações brasileiras dos produtos cerâmicos. Os melhores resultados obtidos para os materiais cerâmicos foram os obtidos com 5 e 10% em massa de lodo.

Melo *et al.* (2006) estudaram a possibilidade de utilização de rejeito de telhas em massas de grés porcelanato, afirmando que a adição desse rejeito no porcelanato pode tornar-se viável por reduzir seu acúmulo em aterros.

Silva (2007) estudou o uso de granito como matéria-prima alternativa na fabricação de louça sanitária, constatando que é possível formular massas cerâmicas utilizando este tipo de material em substituição a massa de produção convencional obtendo uma redução de custo favorável.

Os fundentes irão desempenhar um dos papéis mais importantes no processamento cerâmico, pois durante a queima haverá formação de fases líquidas que terão sua quantidade aumentada e sua viscosidade diminuída à medida em que ocorre o aumento da temperatura. Com isso, os poros antes presentes vão sendo preenchidos e o corpo de prova se densifica, fazendo com este apresente resistência mecânica adequada, absorção de água dentro de valores especificados para o tipo de produto (SILVA, 2007).

Silva (2008) desenvolveu uma pesquisa propondo o aproveitamento do lodo da estação de tratamento de efluentes de indústria cerâmica na composição de massa cerâmica para produção de louças sanitárias. Os resultados mostraram que o resíduo pode ser incorporado à massa cerâmica e que podem ser utilizados em louça sanitária.

Xavier *et al.* (2008) caracterizaram solos argilosos e resíduos de granito para serem utilizados na fabricação de cerâmica vermelha, obtendo excelentes resultados, sendo possível concluir sobre a possibilidade de produção de telhas com a incorporação de 10% de resíduos de granito como excelentes propriedades, tais como absorção de água, índice de deformação e etc.

Torres *et al.* (2009) estudaram a incorporação de resíduos de rocha natural de corte e polimento na produção de telhas, concluindo as lamas geradas no corte e polimento do granito podem ser utilizadas como um subproduto adequado na substituição de matérias-primas naturais não-plásticas em formulações de cerâmica tradicional, contribuindo com a preservação dos recursos naturais não renováveis, ao mesmo tempo que permite a minimização do impacto ambiental negativo, devido à sua eliminação na natureza.

2.2.1 Incorporação de resíduo vítreo em cerâmica

Dados da ABIVIDROS (2006), apontam que são produzidos 2130 mil toneladas de vidro por ano no Brasil, entre embalagens (31,0%), vidros domésticos (12,6%), técnicos (28,7%) e vidros planos (27,5%). Apesar do índice de reciclagem vir aumentando a cada dia, ele ainda é baixo: cerca de 43,0% do total passa pelo processo de reciclagem, enquanto nos países europeus, esse índice se encontra acima de 75,0%.

O vidro não é biodegradável, tornando-se um problema ambiental quando simplesmente descartado, pois há acúmulo de grande quantidade desse material que não é absorvida na natureza. O reaproveitamento de resíduos vítreos, além de reduzir o impacto ambiental, pode contribuir para a diversificação da fabricação de produtos e para a diminuição dos custos finais de sua produção (RECICLOTECA, 2007).

O vidro é considerado um material cem por cento reciclável o que proporciona diversas vantagens, não ocorrendo perda de material durante o processo de fusão, para cada tonelada de caco de vidro limpo, obtêm-se uma tonelada de vidro novo, além disso, cerca de 1,2 toneladas de matéria-prima deixa de ser consumida (CEMPRE, 2003).

O resíduo de material vítreo é facilmente acessível, e seu uso em uma formulação de massa cerâmica, conduz a uma forte redução da temperatura de fusão destas. Outra vantagem importante do uso de caco de vidro é seu baixo nível de óxidos corantes como ferro e titânio, o que promove uma brancura excelente aos produtos (RICCO, 1993).

A utilização de rejeitos de vidro para obtenção de produtos cerâmicos e a sua aplicação em determinadas formas de materiais tem grande importância como modo de minimizar a contaminação do meio ambiente, uma vez que é descartado junto ao depósito de resíduos sólidos ou lixo (SALINAS, 1993).

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. 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 (GODINHO, 2004).

Ainda para Godinho (2005) a incorporação de resíduo de vidro a produtos fabricados à base de argila é uma alternativa considerada natural devido à compatibilidade entre a composição química destes produtos e a do vidro

Nos últimos tempos o vidro tem despertado grande interesse nos pesquisadores pelas propriedades que esboçam. O uso de vidro já foi estudado e atualmente existem vários países estudando a possibilidade de reciclagem dos seus resíduos (SALINAS, 1993).

Já no trabalho de Su e Chen (2002), em que 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 carga sobre ele), e aumentou a reflexão de luz à noite e o atrito, dificultando assim derrapagens, fatores associados à segurança do tráfego.

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 apresentaram a presença de óxidos fundentes de cálcio e sódio; e no ciclo de fabricação, não apresentavam modificações significativas no processamento do material.

Para 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.

Bragança (2004) comparou as propriedades mecânicas de uma porcelana que utiliza vidro tipo soda-cálcico como fundente, em substituição ao feldspato, com uma porcelana tradicional e constatou que apesar da incorporação do vidro na massa diminuir o módulo de ruptura e a densidade da porcelana, apresentou a vantagem de ter a temperatura de queima reduzida em 100°C.

Luz e Ribeiro (2004) também desenvolveram seu trabalho analisando a incorporação de pó de vidro na argila em substituição ao feldspato como fundente, obtendo excelentes resultados.

Chemani (2004) desenvolveu estudos para melhorar as propriedades de azulejos de cerâmica através da incorporação de resíduos de vidro. Matérias-primas locais (argila, feldspato, caulim e areia) foram utilizados. O feldspato foi substituído por dois diferentes tipos de resíduos de vidro: vidro de lâmpadas utilizadas na iluminação pública de rua e vidros de tubo de néon. Análises Químicas, mineralógicas e granulométricas foram realizadas, e as propriedades reológicas densidade, viscosidade, tixotropia, entre outras, foram medidas. A pesquisa confirmou que estes materiais podem ser usados na produção de azulejo. A retração de secagem e queima, absorção de água, densidade, porosidade, perda ao fogo e resistência a flexão das amostras foram determinados. Os óxidos do vidro de lâmpada de iluminação, forneceram uma quantidade suficiente de fase vítrea e melhor resistência mecânica, boas propriedades físicas e um bom esmalte-ajuste do corpo. Os vidros de tubo de neon forneceram um alto conteúdo de fase vítrea, que pode reduzir a porosidade fechada e afetar negativamente as propriedades do produto. No entanto, ambos os tipos de resíduos fornecem benefícios de custo.

Oliveira *et al.* (2004) estudaram a incorporação de vidros nas concentrações de 3%, 5%, 7% e 10% em massas cerâmicas usadas na fabricação de telhas e tijolos, verificando uma melhoria das propriedades de secagem com a introdução de quantidades de vidro de até 10% em peso, porém foi constatado um aumento da absorção de água e diminuição da tensão de ruptura à flexão dos corpos queimados. Novos ensaios com pó de vidro mais fino foram recomendados.

Shayan e Xu (2004) realizaram um estudo sobre o efeito da incorporação de pó de vidro de embalagem ao cimento, verificando que se o pó de vidro é fino, ele pode substituir o cimento em certa proporção devido a sua atividade pozolânica, sem prejuízo das propriedades

Corinaldesi *et al.* (2005) estudaram a possibilidade de reaproveitamento de resíduos de vidros de embalagens triturados e resíduos de construção de demolição construção de demolição como agregado para a preparação de argamassas e concretos. Atualmente, este tipo de reuso ainda não é comum devido ao risco de reação álcali-sílica entre os álcalis do cimento e sílica do vidro de resíduos. Esta

reação expansiva pode causar grandes problemas de rachaduras e, conseqüentemente, pode ser extremamente prejudicial para a durabilidade de argamassa e concreto. Entretanto, os dados relatados na literatura mostram que, se os resíduos de vidro forem moídos finamente, em 75 mesh este efeito não ocorre e durabilidade de argamassa é garantida. Portanto, neste trabalho a reatividade possível de resíduos de vidro com a pasta de cimento em argamassas foi verificada, variando o tamanho das partículas de resíduos de vidro moído finamente. Nenhuma reação foi detectada com o tamanho das partículas até a 100 mesh, indicando a viabilidade da reutilização de resíduos de vidro como agregado fino em argamassas e concretos. Além disso, os resíduos de vidro parecem contribuir positivamente para a argamassa de micro-propriedades estruturais, resultando em uma evidente melhora de seu desempenho mecânico.

Bragança *et al.* (2005) estudaram a possibilidade de substituição do feldspato usado em porcelana típica por resíduos de vidro no percentual de 25%. As propriedades deste porcelana com pó de vidro (GP) foi comparada à porcelana tradicional (TP), que utiliza apenas feldspato. As amostras foram queimadas em diferentes temperaturas, que variaram de 1.200°C a 1.400°C. Os parâmetros técnicos, como a absorção de água, módulo de ruptura, análise de fases por DRX e microestrutura por MEV foram analisadas. Os resultados indicaram que a tenacidade à fratura e menor do GP é uma consequência da microestrutura peculiar deste porcelana. A redução da temperatura de queima e da utilização de um substituto mais barato que o feldspato no GP, também é uma alternativa econômica atraente.

Godinho *et al.* (2005) também estudaram o efeito da incorporação de vidros de diferentes composições sobre as propriedades de queima de uma massa argilosa originalmente empregada na fabricação de telhas. O efeito da adição de diferentes quantidades, tipos e granulometria de vidros em diferentes condições de queima foram investigados, constatando que os rejeitos de vidro têm potencial para serem utilizados como matéria-prima alternativa na fabricação de produtos cerâmicos.

Bragança *et al.* (2006) realizaram um estudo para avaliar a viabilidade da produção de cerâmica triaxial utilizando areia de moldes de ferro fundido como matéria-prima, em vez de silicone, e vidro reciclado, em substituição de feldspato. Formulações foram preparadas usando areia, resíduos de vidro, branco e de queima de argila de forma que apenas 50% da composição de material virgem (argila). Os

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

corpos cerâmicos foram queimados em diferentes patamares de temperatura entre 1100 e 1300°C. Os espécimes foram caracterizados em termos de densidade a verde antes da queima, e sua resistência à flexão, retração linear e absorção de água foram medidos após a queima. A microestrutura foi determinada por microscopia eletrônica de varredura. Possíveis impactos ambientais deste processo de reciclagem também foram avaliados, através de testes de solubilidade e lixiviação, de acordo com os padrões brasileiros. As emissões gasosas durante o processo de queima também foram analisados. Os resultados mostraram que é possível produzir cerâmicas triaxiais usando componentes recicláveis, como areia de fundição de ferro e vidro reciclado como matéria-prima para a produção de cerâmica branca.

Pereira *et al.* (2006) realizaram estudos com a finalidade de utilizar o resíduo de vidro de lâmpada fluorescente para obtenção de engobes para revestimento monoporoso, com o intuito de minimizar ou tornar nulo o aparecimento de mancha d'água nos revestimentos, evitando assim um efeito estético desagradável. O vidro de lâmpada fluorescente utilizado no engobe em substituição total a frita cerâmica, encontraram-se nas proporções de 10, 15, 20 e 25%, sendo o limite para a sua utilização, por ocasionar mudança de cores no engobe e problemas reológicos. Os resultados mostraram que o vidro de lâmpada fluorescente moído ainda em cacos junto com as demais matérias-primas, apresentaram-se comparado ao engobe padrão com frita, uma moagem mais eficiente, ou seja, a moagem obteve uma fração mais fina de grãos.

Pontikes *et al.* (2007) avaliaram o comportamento térmico de misturas de argila com resíduos de vidro soda-cal na produção de cerâmica tradicional. Os efeitos do teor de calcita na mistura, assim como da distribuição do tamanho das partículas do vidro e da temperatura de queima foram investigados. Foi verificado que para o caso de misturas ricas em calcitas com o vidro, a expansão mais forte pode ter lugar durante a queima, a temperaturas ligeiramente superiores a 700°C. Este efeito é atribuído ao aprisionamento de gases liberados, principalmente o CO₂. A sinterização inicia com temperaturas mais baixas para as amostras de vidro, que, segundo uma zona de retração foi observada para temperaturas próximas de 1.000°C. O teor de calcita é um dos principais fatores que determinam a mineralogia do corpo sinterizado e a extensão da desvitrificação do vidro. Devitrite, cristobalita e

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

wollastonita são os produtos de desvitrificação na estrutura vítrea, enquanto que, alumínio silicato de sódio, muito provavelmente, nefelina, foi formada na borda intergranular, entre o vidro e a matriz cerâmica. Aumento da temperatura de queima e/ou diminuição na distribuição de tamanho de partículas de vidro promovem a densificação do corpo.

Meyer *et al.* (2007) investigaram a utilização de resíduos de vidro como aditivo mineral finamente moído (FGMA) no cimento é uma direção promissora para a reciclagem. Com base no método de Aparelhos de ativação química, um novo grupo de eco-cimentos foi desenvolvido. Neste produto, quantidades relativamente grandes (até 70%) de clínquer de cimento Portland pode ser substituída por resíduos de vidro. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizados para observar as mudanças nos hidratos de cimento e de interface entre a matriz de cimento e partículas de resíduos de vidro. De acordo com os resultados da pesquisa, o eco-cimento com 50% de resíduos de vidro apresentou propriedades de resistência à compressão a um nível semelhante ao do cimento Portland normal.

Tarvorpanich e Souza (2007) realizaram um estudo que trata de adições sistemática de SLS vidro para um lote contendo cerâmica branca de caulinita, enchimento de quartzo e nefelina como o fluxo natural, visando a investigação de alterações mineralógicas e microestruturais de aquecimento a temperaturas de queima comercial e seu impacto sobre algumas propriedades físicas. Os resultados indicaram que a substituição parcial leva à formação de fases mineralógicas adicionais como plagioclásio, wollastonita e cristobalita. Isto foi seguido por uma redução das temperaturas de queima necessária para produzir corpos cerâmicos com níveis adequados de densidade, porosidade e retração, confirmando assim a viabilidade da utilização de resíduos de vidro SLS na indústria de cerâmica branca.

Vasques *et al.* (2007), apresentaram uma pesquisa para o desenvolvimento de uma linha de revestimentos produzidos de modo semi- artesanal, utilizando resíduos provenientes de vidros de garrafas de bebidas e vidros automotivos, obtendo excelentes resultados em testes realizados.

Monteiro *et al.* (2008), desenvolveu um estudo com finalidade de reaproveitar vidro de lâmpada fluorescente em massa de grés porcelanato, visando manter ou melhorar as características e propriedades finais do produto, o mesmo constatou a

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

viabilidade do uso destes materiais na confecção de produtos cerâmicos, além de contribuir com o meio ambiente, evitando a poluição com resíduos e produtos tóxicos.

Demir (2009) investigou o efeito da adição de resíduos de vidro sobre as propriedades de tijolos cerâmicos. Resíduos de vidro moído foram adicionado em tijolo de barro na proporção de 0% (controle), 2,5; 5,0 e 10,0%. Quatro diferentes séries de amostras foram produzidas por extrusão. As amostras foram queimadas nos patamares de 850, 950 e 1.050°C. As microestruturas das amostras queimadas foram investigados por microscopia eletrônica de varredura. A resistência à compressão das amostras queimadas foi significativamente melhorada com a adição de resíduos de vidro. Concluiu-se que a natureza amorfa de partículas de resíduos de vidro reforça a ação de sinterização e melhora as propriedades do produto final.

Dondi *et al.* (2009) estudaram a o reaproveitamento de vidros de monitores de PC e aparelhos de TV que é uma problemática crescente na geração deste tipo de resíduo, já que mais de 40% do peso destes materiais é constituído por resíduos de chumbo, de bário e estrôncio, tornando-os impróprios para reciclagem. Uma possível maneira de reutilizar estes materiais é na fabricação de tijolos e telhas. Esta possibilidade foi avaliada, e verificou-se a viabilidade tecnológica da utilização destes em corpos cerâmicos, resultando em uma redução da plasticidade e da temperatura de queima. Adições nos percentuais de 2% são mais viáveis de que 5%, já estes teores induzem a modificações inaceitáveis nas propriedades tecnológicas.

Karamanova *et al.* (2009) realizaram uma investigação sobre a possível utilização de cinzas de fritas e sucata de vidro em terracota (grés) para fabricação de telhas. Duas novas cerâmicas foram estudadas e os resultados comparados com a formulação tradicional. Verificou-se que a adição dos vidros e fritas cerâmicas diminuiu a temperatura de sinterização de 50-100°C e melhorou a resistência a flexão da nova cerâmica, devido à formação de uma fase cristalina adicional, ou seja, piroxênio ou anortita.

Resíduos de vidro criam um grave problema ambiental, principalmente por causa da inconsistência dos fluxos destes materiais. 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.

2.3 Análise crítica

Em conformidade com o referencial teórico descrito anteriormente no que se refere a reutilização e reciclagem de resíduos vítreos em massas cerâmicas, tornou-se possível realizar um enfoque crítico de alguns aspectos evidenciados.

A reciclagem de resíduos sólidos produzidos pelo tratamento de matérias-primas naturais em centros urbanos é uma das prioridades da comunidade mundial. Por outro lado, com o crescente aumento da concorrência e das preocupações com a melhoria da qualidade do meio ambiente, as indústrias vêm buscando alternativas para diminuir os custos visando à redução dos impactos ambientais e o aumento da credibilidade perante o mercado consumidor. O comportamento se insere no contexto de uma legislação mais exigente; do desenvolvimento de políticas econômicas; de outras medidas destinadas a estimular a proteção ao meio ambiente e de uma crescente preocupação das partes interessadas em relação às questões ambientais e ao desenvolvimento sustentável.

O desmensurado consumo de recursos naturais na indústria cerâmica, vem contribuindo para a escassez e elevação dos custos das matérias-primas. Por outro lado, existe uma enorme quantidade de resíduos sólidos que são gerados e acumulados diariamente os quais apresentam composições químicas que possibilitam seu uso na indústria cerâmica tradicional, dentre estes resíduos encontra-se o vidro.

Observando-se os enfoques que nortearam as pesquisas citadas neste trabalho, verifica-se que foram apresentadas alternativas tecnológicas para a reciclagem do vidro, que são de fácil aplicabilidade na indústria, o que tornou possível verificar a superação da coalescência entre sociedade civil e científica, que passaram a interagir contribuindo para produção de trabalhos científicos que priorizam esta problemática, alicerçados na busca inconstante da melhoria da qualidade ambiental que está intimamente relacionada à redução de resíduos gerados pelas atividades humanas.

Durante a última década, o princípio precatório tem sido cada vez mais utilizado como um mecanismo decisório para responder às preocupações

ambientais. Isto leva à necessidade de assegurar que as evidências científicas requeridas estejam disponíveis e que esta informação chegue tanto aos reguladores quanto aos consumidores, possibilitando que as decisões apropriadas sejam tomadas.

Em geral, as pesquisas científicas sobre reciclagem de resíduos sólidos precisam ser otimizadas, levando em conta as características específicas que resultam da consideração da geologia regional/local e do ambiente físico, bem como as prioridades locais/regionais. Todos os países precisam apoiar e levar a cabo esta pesquisa, incluindo o desenvolvimento de suas capacidades científicas nacionais.

No Brasil, eminentes pesquisadores como Zanotto e Martins (1998) consideraram a geração de tecnologia para vidros pífia e afirmam que as indústrias vidreiras interagem muito pouco com os centros de pesquisa. Consequentemente, o desenvolvimento de tecnologia verdadeiramente nacional é muito aquém do desejável.

Isto indica que todas as partes interessadas precisam ser construtivamente envolvidas no processo decisório para melhorar o desenvolvimento de políticas e a implementação de atividades relacionadas a reciclagem e reutilização de resíduos vítreos. Elas poderiam incluir, entre outros: governos, indústria, trabalhadores, acadêmicos, comunidades locais, organizações não governamentais, consumidores, instituições científicas e organizações internacionais.

Para Menezes et al. (2002) é necessário mais estudos para que se reciclem, de forma mais acentuada, os resíduos industriais e urbanos no Brasil e que os pesquisadores brasileiros divulguem mais intensamente suas pesquisas em níveis internacionais, sendo importante uma conscientização maior de empresários sobre a potencialidade de utilização de rejeitos como matérias-primas cerâmicas alternativas.

Apesar dos entraves, a geração de resíduos tende a diminuir no Brasil quanto no mundo. As empresas estão se conscientizando de que a geração de resíduos está associada a custos, já que requer seu tratamento e/ou disposição adequados. A tendência é atuar preventivamente, alterando o processo produtivo e usando tecnologias mais limpas, de uma maneira sustentável e responsável permeadas de constantes indagações de cunho científico, ideológico e político, considerando apropriadamente os aspectos sociais, ambientais e econômicos.

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

CAPÍTULO III

Metodologia

3 METODOLOGIA

O procedimento experimental deste trabalho foi dividido em quatro etapas. A primeira etapa compreendeu o beneficiamento e caracterização das matérias-primas. A segunda etapa compreendeu a formulação das massas triaxiais alternativas, preparação e estudo reológico das barbotinas, moldagem e queima dos corpos de prova. Na terceira etapa, foram realizados os ensaios físicos-mecânicos, e por fim, a quarta etapa que compreendeu a caracterização das massas cerâmicas formuladas.

No fluxograma descrito na Figura 3.1 está contido o procedimento metodológico utilizado para realização deste trabalho.

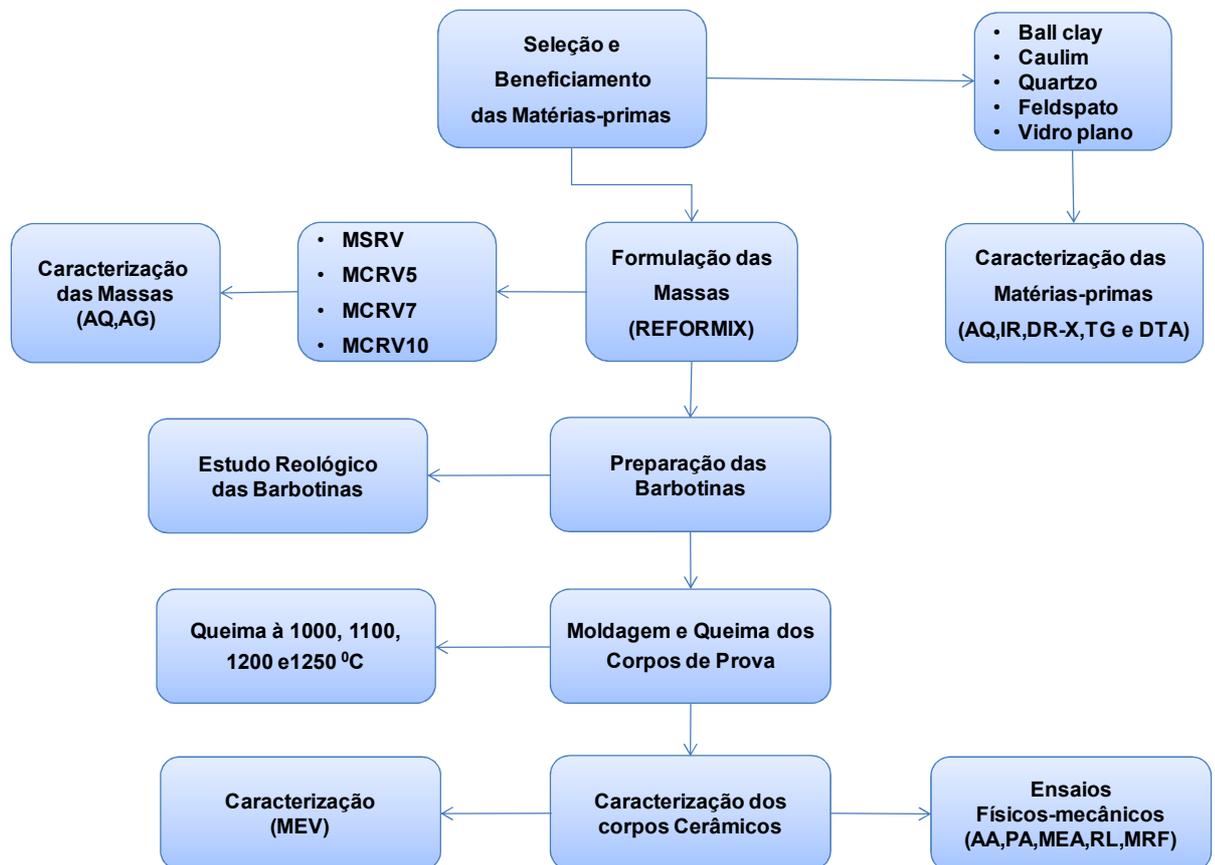


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas metodológicas utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa

3.1 Matérias-primas utilizadas na pesquisa

Para a realização deste trabalho de pesquisa foram utilizadas as seguintes matérias-primas tradicionais: quartzo e feldspato provenientes do município de Parelhas/RN; caulim oriundo da cidade do Junco do Seridó/PB e argila *ball clay* vinda do município de Oeiras/PI, todas fornecidas pela Indústria Arnil Mineradora, localizada na Cidade de Parelhas/RN. Os resíduos de vidro plano foram provenientes da cidade de Campina Grande/PB e fornecidos pela Vidraçaria Mauricelha.

O defloculante utilizado na composição das massas triaxiais foi o silicato de sódio (Na_2SO_3), fabricado pela Sulatlantica Produtos Químicos LTDA e fornecido pela Indústria LUZARTE/PE.

Para desmolde dos corpos de prova cerâmicos foi utilizado o Talco $[(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)]$, fornecido Celite Nordeste/PE e adquirido na Alfa Aesar GmbH & Co. KG.

3.1.2 Beneficiamento das matérias-primas

As matérias-primas tradicionais utilizadas já foram fornecidas beneficiadas e para serem caracterizadas foi usada uma peneira ABNT N°200 (abertura 74 μm).

Enquanto que os resíduos vítreos foram inicialmente lavados para retirada de impurezas e em seguida secos a temperatura ambiente, sendo posteriormente triturados em moinho de bolas e almofariz, e beneficiado em peneira ABNT N° 200 (abertura 74 μm).

3.1.3 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas convencionais (caulim, *ball clay*, feldspato e quartzo) e o resíduo de vidro plano foram caracterizados através de técnicas como: análise química; análise granulométrica; difração de raios-X; espectrometria vibracional de absorção no infravermelho; termogravimetria e análise térmica diferencial.

3.1.3.1 Análise química

A análise química fornece dados fundamentais de grande utilidade industrial e científica, apesar de não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico- químicas e tecnológicas (NEVES, 2002).

As determinações usuais são: perda ao fogo, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O e Resíduo Insolúvel (SOUZA SANTOS, 1988).

As matérias-primas convencionais e o resíduo de vidro plano foram submetidos a análise química, segundo técnicas clássicas, instrumentais e complexométricas, realizada no Laboratório de Análises Mineraias da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), segundo o Método N^o 88 do Ministério do Interior – Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste - DRN/Divisão de Geologia/SAN.

3.1.3.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica é de importância primordial para uma completa e precisa caracterização das matérias-primas, considerando que em materiais argilosos a granulometria influencia no processamento e nas propriedades finais do material.

Para a realização deste tipo de caracterização, as amostras em estudo foram desaglomeradas em peneira ABNT N^o200 (abertura de 74 μm), dispersas em água deionizada com ultra-som durante 5 minutos, e , em seguida, foram analisadas em fase líquida associado com um processo de medida a laser, num Granulômetro CILAS Modelo 1064 LD, do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.1.3.3 Difração de Raios-X

Visando determinar e quantificar as fases presentes, a cristalinidade e o tamanho do cristalito das matérias-primas, foi usado um difratômetro de Raios-X da

SHIMADZU, modelo XRD-6000 com radiação utilizada de $K\alpha$ de Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$. e passo de $0,02^\circ$. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.1.3.4 Espectrometria vibracional de absorção no infravermelho

A análise espectrométrica na região do infravermelho foi realizada com o objetivo de obter dados sobre a identidade e constituição estrutural das matérias-primas estudadas, bem como obter informações complementares a difratometria de Raios - X.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das matérias-primas foram obtidos em pastilhas de 0,004g da amostra e 0,1g de KBr, prensadas a 5 toneladas por 30 segundos. Neste experimento foi utilizado um espectrofotômetro com AVATAR TM 360 ESP Nicolet, na região compreendida entre 4000 e 400cm^{-1} , com resolução de 2cm^{-1} . Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.1.3.5 Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA)

Esta técnica foi empregada com a finalidade de indicar através de picos endotérmicos ou exotérmicos a comprovação da existência de minerais essenciais às argilas e que influenciam nas propriedades finais do produto cerâmico.

As curvas TG e DTA foram obtidas em um sistema de análise térmica marca SHIMADZU, modelo DTG-60, em atmosfera de ar sintético com cadinho de alumina, fluxo de $110\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura entre a ambiente até 1.000°C . Estas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais da Universidade Federal da Paraíba.

3.2 Formulações das massas cerâmicas alternativas para grés sanitários

A massa padrão para grés sanitários utilizada nesta pesquisa, foi recomendada por Santos (1992), que apresenta a seguinte composição : SiO₂, 67,9%; Al₂O₃, 27,9%; Fe₂O₃, 0,84%; CaO, 0,20%; MgO, 0,10%; Na₂O, 1,49%; K₂O, 2,01%. Estes teores foram aplicados ao programa de reformulação de massa cerâmicas, denominado Reformix 2.0, que indicou o percentual de cada matéria-prima a para utilizadas nas formulações, sendo necessário realizar alguns ajustes durante a realização da pesquisa.

A Tabela 3.1 apresenta os percentuais de matérias-primas utilizados para a elaboração da massa padrão de referência sem resíduos de vidro, denominada de MSRV, e das massas com resíduos de vidros planos substituindo parcialmente o feldspato nas proporções de 5%, 7% e 10%, denominadas respectivamente de MCRV5, MCRV7 e MCRV10, na tentativa de encontrar um percentual adequado de resíduos que não comprometam as propriedades recomendadas para fabricação de grés sanitários.

Tabela 3.1- Percentuais das matérias-primas que foram utilizadas para realização da pesquisa

Matérias-Primas (%)	MSRV*	MCRV5	MCRV7	MCRV10
Ball Clay	35,06	35,06	35,06	35,06
Caulim	20,00	20,00	20,00	20,00
Quartzo	14,59	14,59	14,59	14,59
Feldspato	30,26	28,75	28,14	27,23
Vidro	---	1,51	2,12	3,03

*Massa padrão sugerida por Santos (1992).

3.3 Preparação e estudo reológico das barbotinas

As barbotinas foram preparadas numa concentração de aproximadamente 72% de sólidos e o restante de água destilada, adicionando-se 1mL do defloculante silicato de sódio industrial de densidade igual 1,40 g/cm³, em intervalos de 0,1mL à cada 0,5 minutos, para determinação da curva de defloculação. Em seguida foi colocada sobre agitação e determinada à viscosidade aparente, utilizando o viscosímetro Brookfiel Modelo RBT, Spindel 4, nas rotações 10, 20, 50 e 100rpm.

3.3.1 Moldagem dos corpos de prova

Para a colagem das barbotinas foram utilizados moldes de gesso com capacidade para 5 (cinco) corpos de prova de dimensões de 6,0 x 2,0 x 0,5 cm³ cada unidade, conforme Figura 3.2.

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

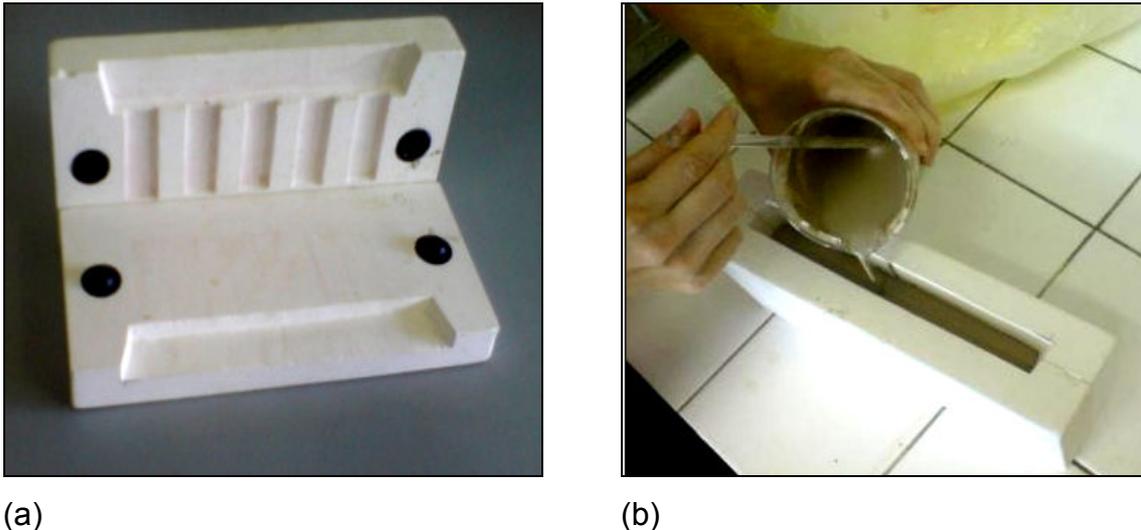


Figura 3.2 - Barbotina sendo vertida no molde(a); molde de gesso utilizado para preparação dos corpos de prova (b)

Fonte: Pesquisa Direta, 2009.

Para facilitar o desmolde foi aplicado nos moldes de gesso uma fina camada de talco, logo em seguida a barbotina foi vertida, ficando em repouso por cerca de 24 horas (dependendo das condições de temperatura e umidade do ambiente) para secagem natural. Posteriormente foi feita a retirada dos corpos de prova dos moldes e colocados em estufa à 110°C por 24 horas.

3.4 Queima dos corpos de prova

Os corpos de prova foram queimados em Forno Mufla EDG / Série FC-1.25 (Figura 3.3), no Laboratório Professora Maria Cláudia Silva da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG. As temperaturas de queima utilizadas foram 1.000, 1.100, 1.200 e 1.250°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min. e com tempo de 120min no patamar de queima.



Figura 3.3 - Forno EDG utilizado na queima dos corpos de prova

Fonte: Pesquisa Direta, 2009.

3.5 Ensaios físicos-mecânicos das massas cerâmicas

3.5.1 *Variação da cor após a queima dos corpos de prova*

Este ensaio consistiu numa avaliação visual da tonalidade dos corpos de prova após a queima nos patamares de 1.000, 1.100, 1.200 e 1.250°C.

3.5.2 *Porosidade aparente*

O ensaio de porosidade aparente foi realizado de acordo com a norma ABNT/NBR 15097:2004, sendo seus valores determinados pela Equação 3.1:

$$PA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (3.1)$$

onde: PA é *porosidade* aparente (%); P_u é o peso do corpo de prova úmido (g); P_s é o peso do corpo de prova seco (g) e P_i é o peso do corpo de prova imerso(g).

3.5.3 Massa específica aparente

O ensaio de massa específica aparente foi realizado de acordo com a norma ABNT/NBR 15097:2004, sendo seus valores determinados pela Equação 3.2:

$$MEA(\%) = \frac{P_s}{P_s - P_i} \times 100 \quad (3.2)$$

onde: MEA é a massa específica aparente (%); P_s é o peso do corpo de prova seco (g) e P_i é o peso do corpo de prova imerso(g).

3.5.4 Absorção de água

A absorção de água é a quantidade de água necessária para encher os poros existentes em um corpo-de-prova cerâmico. O ar escapa quando o corpo-de-prova é imerso, permitindo a livre passagem da água por entre os poros

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT/NBR 15097(2004); em que após a etapa da queima, os corpos de prova foram pesados, e em seguida submersos em água destilada onde foram deixados por 24 horas e depois pesados novamente, sendo o percentual de absorção de água determinado pela Equação 3.3 descrita abaixo:

$$AA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (3.3)$$

onde: AA é a absorção de água (%); P_u é o peso do corpo de prova úmido (g) e P_s é o peso do corpo de prova seco (g).

3.5.5 Retração linear

A retração linear tem a finalidade de avaliar a redução de volume do corpo de prova após secagem e queima. Para tanto, as dimensões dos corpos de prova foram mensuradas com um paquímetro digital com resolução de 0,05mm e pesados em balança analítica com resolução de 0,001g da Shimadzu, e os

valores obtidos foram utilizados nas Equações 3.4 e 3.5, definidas respectivamente para retração linear após secagem (RLS) e retração linear após queima (RLQ), seguindo a norma da ABNT/ NBR 15097: 2004.

$$RLS(\%) = \frac{C_i - C_s}{C_i} \times 100 \quad (3.4)$$

onde: RLS é a retração linear após secagem (%); C_i é o comprimento inicial do corpo de prova (cm) e C_s é o comprimento do corpo de prova após secagem (cm)

$$RLQ(\%) = \frac{C_s - C_q}{C_i} \times 100 \quad (3.5)$$

onde: RLQ é retração linear após queima (%); C_s é o comprimento do corpo de prova após secagem (cm) e C_q é o comprimento do corpo de prova após queima (cm).

3.5.6 Módulo de ruptura à flexão (MRF)

O módulo de ruptura a flexão (MRF) determina o valor da carga que, aplicado ao corpo de prova e causa ruptura após o aumento uniforme desta carga.

Após a queima, os corpos de prova foram colocadas em um analisador de resistência à flexão a três pontos de Marca Shimadzu, modelo AG-X (Figura 3.4), aplicando-se uma força de 50 N, com uma distância entre os pontos de apoio de 50 mm.



Figura 3.4- Aparelho utilizado para determinação do módulo de ruptura a flexão
Fonte: Pesquisa Direta, 2009.

Os valores foram calculados a partir da equação:

$$\text{MRF} = \frac{3PL}{2ah^2} \quad (3.6)$$

onde: MRF é o módulo de ruptura a flexão; P é a carga atingida no momento da ruptura (N); L é a distância entre os apoios (mm); a é a largura do corpo de prova (mm) e h a altura do corpo de prova.

3.6 Caracterização físico-química, estrutural e morfológica das massas cerâmicas

3.6.1 Análise química por fluorescência de raios-X (EDX)

As massas cerâmicas foram submetidas a análise química por fluorescência de raios-X no equipamento EDX 720 da Shimadzu, com amostras passadas em peneira ABNT nº200 (0,074mm). Foram determinados de forma semi quantitativa os óxidos existentes, através da aplicação de raios-X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios fluorescentes emitidos por cada um dos elementos químicos presentes. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB;

3.6.2 Análise granulométrica

Para realização deste ensaio seguiu-se o mesmo procedimento relatado no item 3.1.3.2, no entanto as amostras utilizadas foram: MSRV, MCRV5, MCRV7 e MCRV10.

3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta análise foi conduzida com detector de espalhamento, sistema de baixo vácuo com microanálise por energia dispersiva (EDX) em um microscópio eletrônico de marca SHIMADZU, modelo SSX-500 no laboratório do Centro de

Tecnologia do gás (CTGÁS), Natal - RN. Para realização deste ensaio as amostras utilizadas foram MSR.V, MCR.V5, MCR.V7 e MCR.V10, obtidas nos patamares de queima 1.000°C e de 1.250°C, sendo recobertas com ouro para facilitar as interações que ocorrem entre um feixe de elétrons e a matéria (amostra). Com o intuito de observar a formação de mulita. As amostras foram imersas em solução de ácido fluorídrico a 4% durante 30 minutos, para em seguida serem analisadas.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização desta pesquisa, que compreendem: caracterização química, física, térmica e espectroscópica das matérias-primas e das massas cerâmicas estudadas; formulação das massas cerâmicas; estudo reológico das barbotinas obtidas e propriedades físico- mecânicas dos corpos de prova confeccionados.

4.1 Caracterização das matérias-primas

4.1.1 Análise química

A composição química das matérias-primas estudadas: argila *ball clay*, caulim, quartzo, feldspato e do resíduo de vidro plano, encontra-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição química das matérias-primas e do resíduo vítreo

Amostras	PF (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	R.I. (%)
Ball clay	14,13	52,50	29,45	1,60	0,24	nd	tr	tr	0,06	0,52
Caulim	13,27	48,73	35,20	0,40	1,33	tr	tr	0,13	0,30	nd
Quartzo	0,09	98,14	tr	tr	0,04	nd	tr	tr	0,02	0,60
Feldspato	0,39	64,68	23,91	tr	6,05	nd	tr	tr	1,69	2,06
Resíduo Vítreo	0,17	69,76	8,54	tr	0,02	nd	5,60	3,43	7,90	2,94

P.F. – perda ao fogo; R.I. – resíduos insolúveis; nd – não determinado; tr – traços.

Através dos resultados foi possível observar que a argila *ball clay* apresentou baixo teor de óxido de ferro (Fe₂O₃), com valor de 1,60%, considerado bom, pois o ferro concede coloração avermelhada às peças cerâmicas, o que é indesejável em cerâmica branca. O percentual de 52,50% de óxido de silício (SiO₂) indica a provável presença de argilominerais tais como: caulinita (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) e ilita [(K,H) Al₂ (Si,Al)₄O₁₀(OH)₂ - x H₂O], bem como a provável presença de quartzo livre na amostra. O teor de 29,45% de óxido de alumínio (Al₂O₃) pode ser atribuído a presença dos argilominerais supracitados. A perda ao fogo (P.F.) de 14,30% é CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

característica da presença de água livre, adsorvida e de constituição da matéria-prima, como também da degradação da matéria orgânica (XAVIER *et al.*, 2008).

O caulim apresentou percentuais de SiO_2 e de Al_2O_3 de 48,73% e 35,20%, respectivamente, que são teores típicos dos caulins brasileiro (MORAES, 2003).

A composição do quartzo indicou um teor de SiO_2 de 98,14%, considerado característico deste material (VIEIRA, 2008)

Para o feldspato foram encontrados os percentuais de 64,68% de SiO_2 ; 23,91% de Al_2O_3 e 6,05% de K_2O , sendo identificado com feldspato potássico (SOUZA, 2007).

O resíduo vítreo apresentou 69,76% de SiO_2 e 8,54% de Al_2O_3 e percentuais dos óxidos de sódio (Na_2O) e de cálcio (CaO), de 7,90% e 5,60%, respectivamente, sendo estes teores característicos de vidro soda-cal (KRUGER, 2009).

Comparando-se a composição de feldspato e do resíduo vítreo com relação aos óxidos alcalinos de potássio (K_2O) e de sódio (Na_2O), que são muito importantes nas formulações cerâmicas, pois atuam como agentes fundentes, formando fase líquida na queima e reduzindo a porosidade do material, verifica-se que o feldspato apresenta maior valor de K_2O (6,05%) do que o resíduo vítreo (0,02%), em compensação o feldspato apresenta um teor bem menor de Na_2O (1,69%) com relação ao resíduo vítreo (7,90%). Pode-se então observar que o resíduo vítreo apresenta percentuais de óxidos fundentes superiores aos apresentados pelo feldspato. Observa-se ainda, que tanto o feldspato como o resíduo vítreo apresenta traços de óxido de titânio (Ti_2O) e teores de ferro não determinado, que agem como corantes não sendo recomendados na composição de massas para cerâmica branca.

4.1.2 Análise Granulométrica

As Figuras 4.1 até 4.5 apresentam as curvas granulométricas das matérias-primas: ball clay, caulim, quartzo, feldspato e resíduos vítreos, respectivamente, e na Tabela 4.2 estão contidas as principais informações obtidas das mencionadas curvas. Em que; D_{10} é o diâmetro no qual 10% das partículas estão abaixo dele; D_{50} é o diâmetro no qual 50% das partículas estão abaixo dele e D_{90} é o diâmetro no qual 90% das partículas estão abaixo dele; D_M é o diâmetro médio das partículas;

C_U é o coeficiente de uniformidade; C_D é o coeficiente de distribuição (JÚNIOR, 2008).

O C_U é dado pela razão, D_{50} / D_{10} . O C_U expressa a falta de uniformidade, pois quanto maior o seu valor mais desuniforme é a granulometria da amostra. Neste parâmetro a amostra *ball clay* é o que apresenta maior desuniformidade (4,38) e a de feldspato maior uniformidade (9,69).

O C_D dado pela razão, D_{90} / D_{10} , é outro parâmetro importante, pois seu valor indica a extensão da faixa granulométrica ocupada pelas principais amostras analisadas. Com relação a este parâmetro destacam-se as amostras de caulim pela larga faixa ocupada (42,57) e de *ball clay* pela estreita faixa (19,08).

O C_U e C_D estão intimamente ligados, pois quanto mais larga a faixa granulométrica ocupada pela amostra, mais desuniforme são os tamanhos de suas partículas. Os dois parâmetros são importantes pois fornecem informações que podem ser associadas a massa específica aparente (MEA) e a forma de acomodação das partículas (JÚNIOR, 2008).

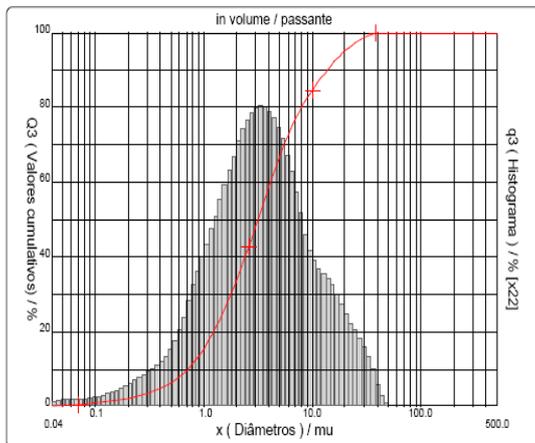


Figura 4.1 - Curva granulométrica da ball Clay

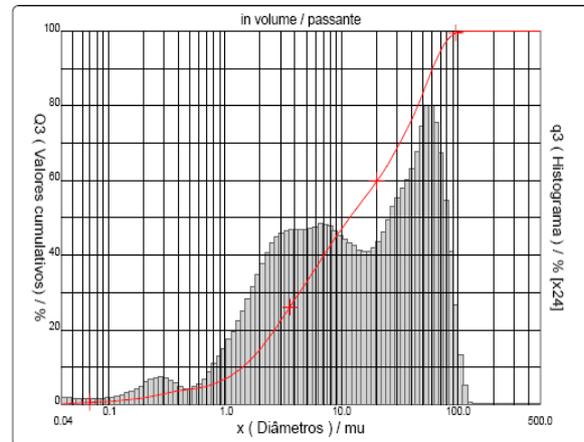


Figura 4.2 - Curva granulométrica do caulim

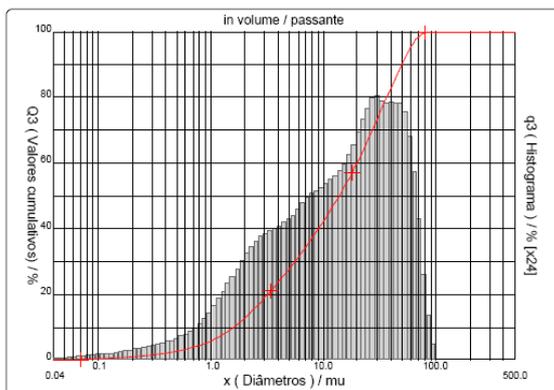


Figura 4.3 - Curva granulométrica do quartzo

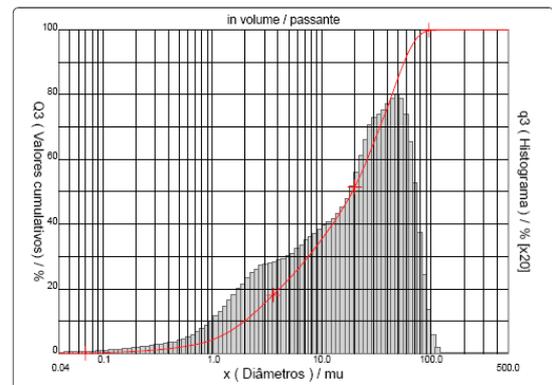


Figura 4.4- Curva granulométrica do feldspato

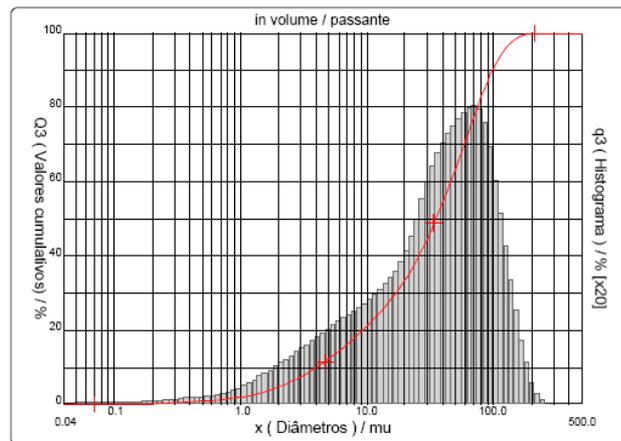


Figura 4.5 - Curva granulométrica do resíduo vítreo

Tabela 4.2- Características granulométricas das matérias- primas

Matérias-primas	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	D_M (μm)	C_u	C_D	Teor de finos < 2 μm
<i>ball clay</i>	0,72	3,15	13,74	5,48	4,38	19,08	34
<i>caulim</i>	1,41	11,68	60,02	22,60	8,28	42,57	15
<i>quartzo</i>	1,59	14,19	53,99	21,46	8,92	33,96	13
<i>feldspato</i>	1,96	18,99	56,45	24,48	9,69	28,80	10
<i>vidro</i>	2,97	23,47	71,35	30,94	7,90	24,02	6

4.1.3 Difração de raios-X

O difratograma da argila *ball clay*, esboçado na Figura 4.6, apresentou picos característicos dos argilominerais caulinita (C, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), quartzo (Q, SiO_2) e Mica ($\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Al}_4\text{K}_2$), identificados pelas distâncias interplanares basais de 7,19, 4.45 e 3,58 Å; 4,23 e 3,34 Å e 10,36 Å, respectivamente.

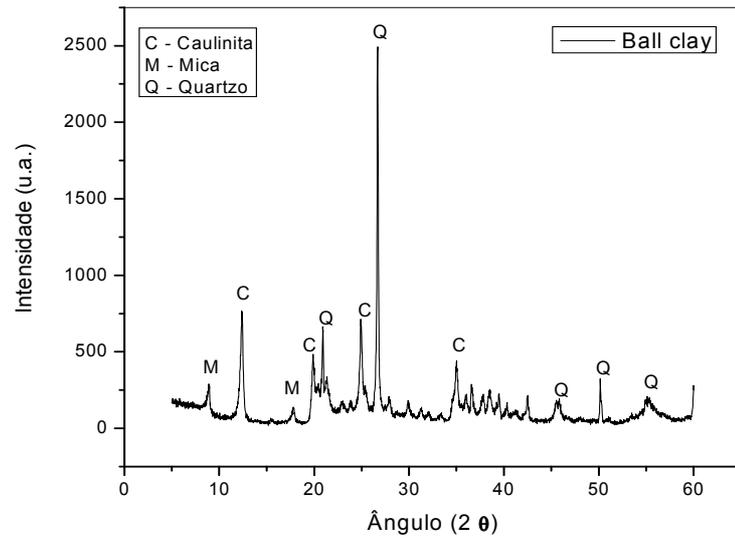


Figura 4.6- Difratoograma de raios-X da *ball clay*

No difratograma do caulim, apresentado na Figura 4.7, foram verificados picos característicos de caulinita com distâncias interplanares de 4,36 e 7,33Å, assim como de quartzo com distância interplanar de 3,34Å e também da mica com distância interplanar de 3,30 Å. As pequenas quantidades de quartzo e de mica demonstram que o caulim estudado é predominantemente caulínítico. Estes resultados apresentados estão de acordo com o estudo realizado por Moraes (2003).

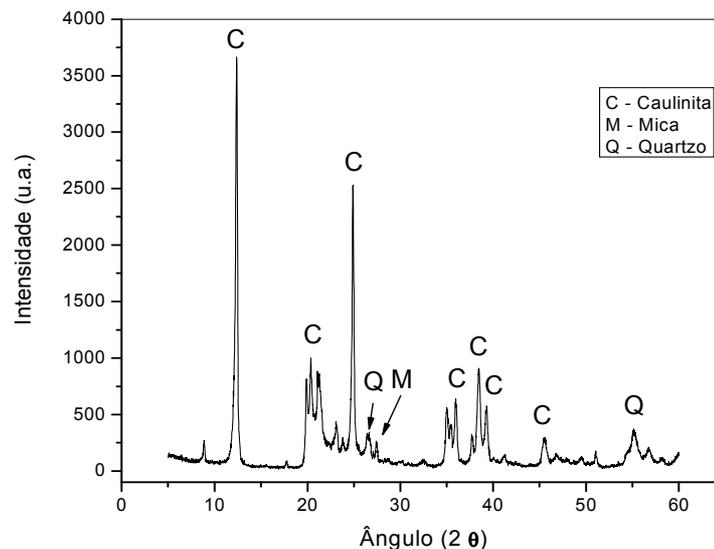


Figura 4.7 - Difratoograma de raios-X do caulim

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

No difratograma do caulim, ilustrado na Figura 4.8, foram identificados apenas picos característicos de quartzo bastante intenso, com distâncias interplanares de 4,25, 3,34 e 1,97 Å. O quartzo utilizado possui um elevado grau de pureza, pois não foram identificados picos característicos de outros minerais que representaria indícios de impurezas, também verificado por Moraes (2003).

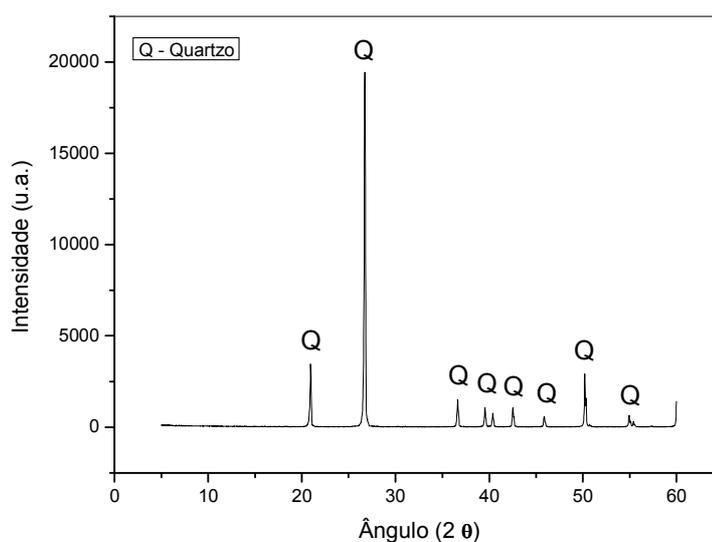


Figura 4.8 - Difratograma de raios-X do quartzo

No difratograma de feldspato esboçado na Figura 4.9, observa-se um pico de maior intensidade com distância interplanar basal de 3,24Å, característico do feldspato microclínio (KAlSi_3O_8), provavelmente inter crescido com feldspato potássico (albita ou oligoclásio), sendo a presença do feldspato potássico confirmada pelas distâncias interplanares basais e pelos teores de K_2O encontrados na análise química. Verifica-se ainda uma pequena quantidade de quartzo presente na amostra estudada, com distância interplanar basal de 2,15Å, estes resultados corroboram com os apresentados por Sousa e Melo (2005).

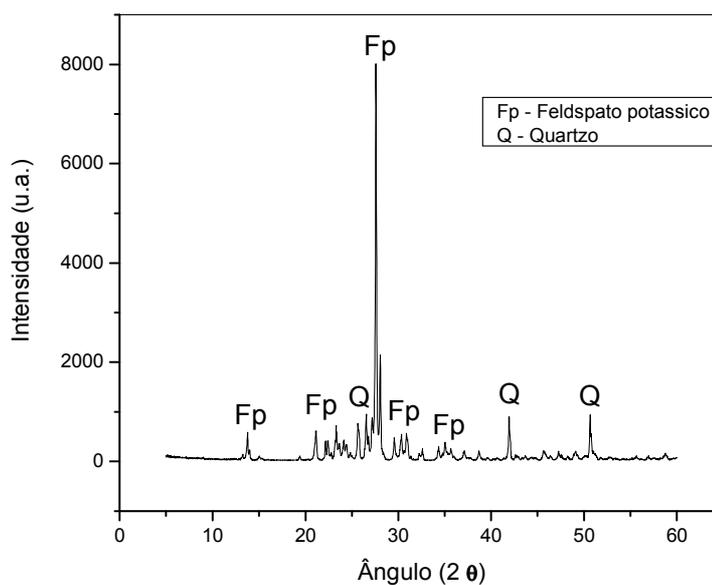


Figura 4.9 - Difratoograma de raios-X do feldspato

Através da curva difratométrica do resíduo de vidro esboçada na Figura 4.10, não foi possível observar a presença de fases cristalinas, tendo em vista tratar-se de material amorfo, apresentando apenas uma banda em torno de 25° ($d=3,60\text{Å}$) que é proveniente da presença de sílica na amostra, confirmando os estudos realizados por Kruger (2009).

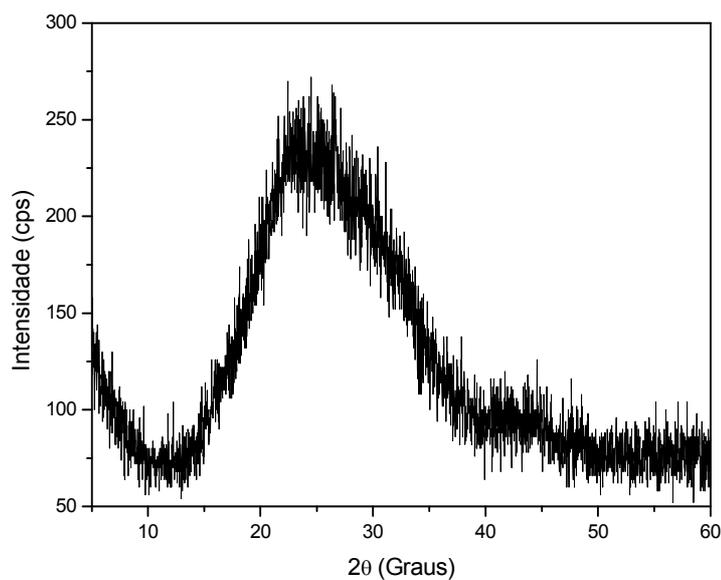


Figura 4.10 - Difratoograma de raio-X do resíduo vítreo

4.1.4 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

O espectro da *ball clay* esboçado na Figura 4.11 apresenta bandas de vibração/ rotação bem definidas na região que vai de 470-3370 cm^{-1} , dentre as quais se destacam as bandas de deformações axiais das ligações: Si-O em 478 cm^{-1} ; Si-O-Al em 543 cm^{-1} ; Al-OH em 916 cm^{-1} ; estas identificações foram comprovadas em estudos realizados por Madejová (2003).

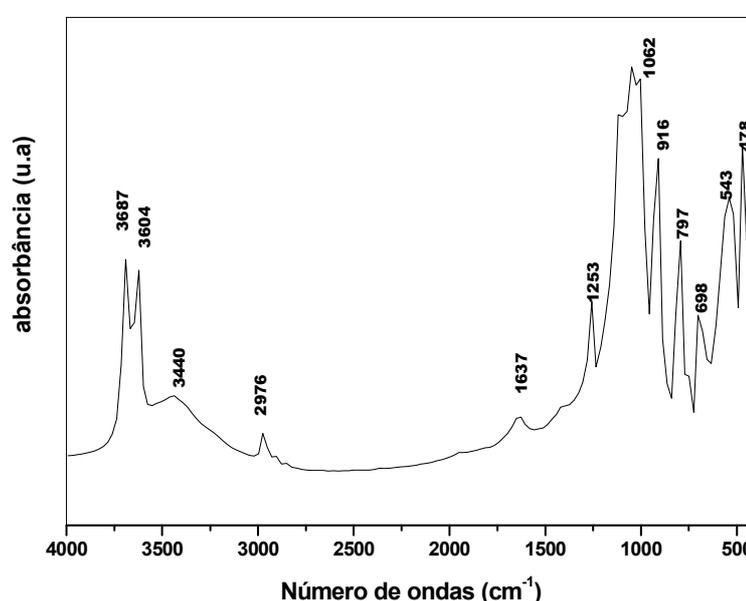


Figura 4.11 - Espectro no infravermelho da *ball clay*

A Figura 4.12 apresenta o espectro de infravermelho do caulim, sendo observadas como principais bandas de deformações axial das ligações: Si-O-Al em 563 cm^{-1} ; Al-OH em 910 e 1118 cm^{-1} . Na região próxima a 3600 cm^{-1} , ocorre uma banda a 3691 cm^{-1} , que corresponde a vibração Al-O-H, que podem pertencer tanto à caulinita quanto à moscovita. Estes resultados estão consonantes com o trabalho de Akolekar *et al.* (1997).

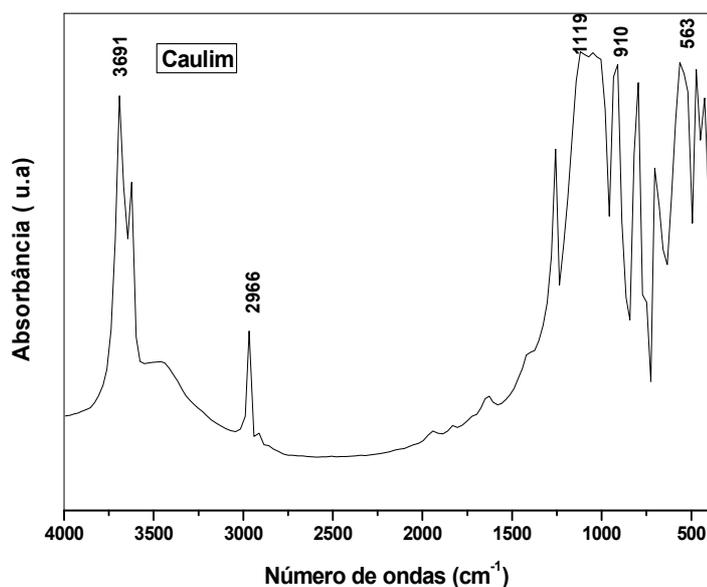


Figura 4.12 - Espectro no infravermelho do caulim

A Figura 4.13 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho da amostra de quartzo. As principais bandas de deformações axiais das ligações foram: Si-O em 471cm^{-1} ; Si-O-Al em 791cm^{-1} ; Al-OH em 1092cm^{-1} . A banda em 2966cm^{-1} pode estar relacionada com a estrutura cristalina do quartzo ou com a ligação Si-O-Si. A região entre 2.300cm^{-1} e 3150cm^{-1} é muito semelhante nos quartzos naturais. Esse pode ser um indício de que as bandas nessa região estejam relacionadas com a estrutura cristalina do quartzo ou com a ligação Si-O-Si, sem influência de impurezas, também verificado por Liz et al. (2007).

A não presença de bandas na região entre 3150cm^{-1} e 3630cm^{-1} citada por Hanpongpun (2007), indica a pureza do quartzo estudado, também elucidado na difração de Raios-X.

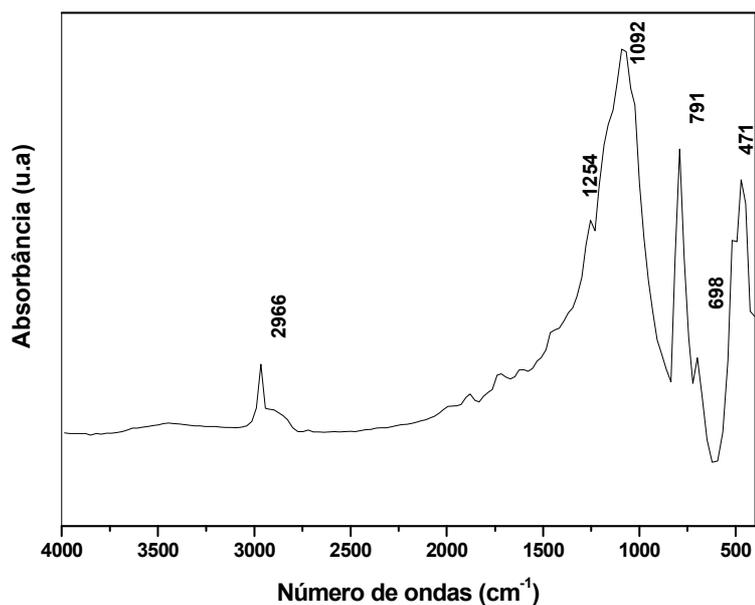


Figura 4.13 - Espectros no infravermelho do quartzo

Através do espectro do feldspato esboçado na Figura 4.14, pode-se observar as seguintes bandas de deformação axial das ligações: Si-O em 424 cm^{-1} ; Si-O-Al em 539 e 725 cm^{-1} .

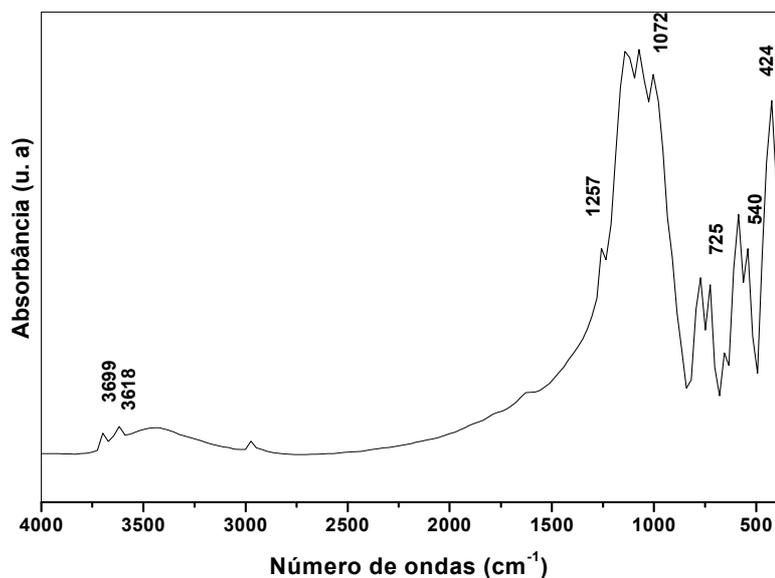


Figura 4.14 - Espectros no infravermelho do feldspato

De acordo com o espectro apresentado na Figura 4.15 a banda em 802 cm^{-1} pode ser atribuída as deformações axiais das ligações Si-O-Al. As bandas localizadas na região entre $1004\text{-}1045\text{ cm}^{-1}$ são características das ligações Si-O-Si e em torno de 2357 cm^{-1} , refere-se a deformação axial de ligação Mg-OH. Estas identificações também foram verificadas por Lucena (2008).

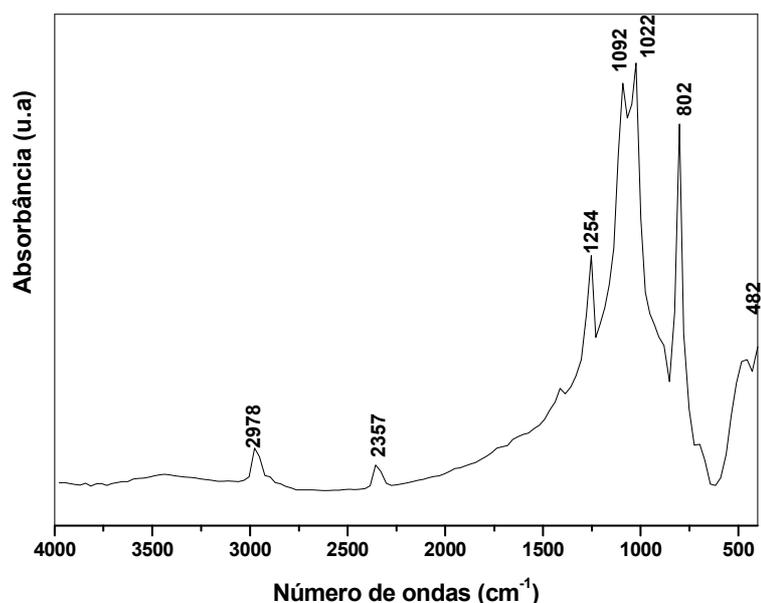


Figura 4.15 - Espectros no infravermelho do resíduo vítreo

4.1.5 Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA)

4.1.5.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG)

A Figura 4.16 e a Tabela 4.3 apresentam respectivamente, as curvas TG/DTG e os dados da decomposição térmica da *ball clay* obtida a razão aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de ar. Observa-se que a referida amostra apresentou 3 (três) etapas de decomposição térmica.

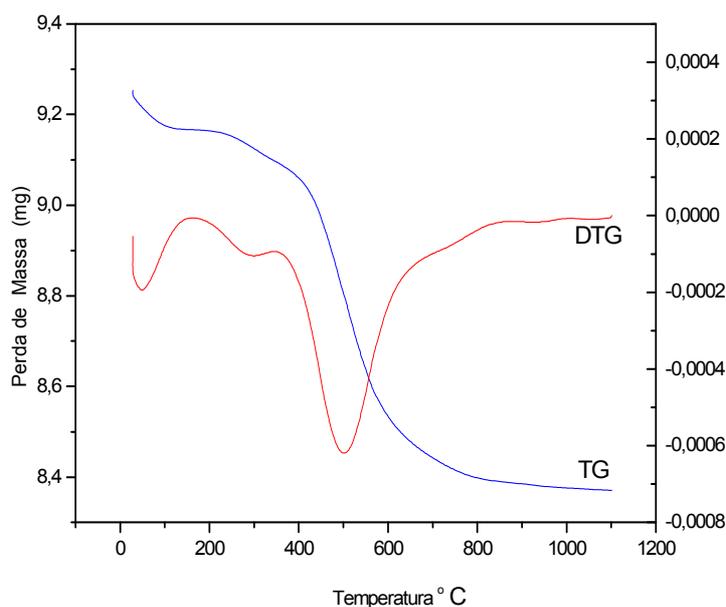


Figura 4.16 - Curvas TG/DTG da *ball clay*, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar

Tabela 4.3 - Dados da decomposição térmica da *ball clay*

Amostra	Etapas de Decomposição	Faixas de Temperatura (°C)	de Temperatura de Pico (°C)	Perda de Massa	
				%	mg
<i>Ball Clay</i>	1	28 – 159	54	0,93	0,08
	2	170 – 346	277	0,74	0,07
	3	346 - 1091	518	7,78	0,73

Através da Tabela 4.3 que contém os dados de decomposição térmica da *ball clay*, verifica-se que a primeira etapa de perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre 28 e 159°C (0,93%) e refere-se a perda de água livre; enquanto que a segunda etapa aconteceu na faixa de 170 e 347°C (0,74%) e está relacionada a eliminação de água adsorvida; já a terceira etapa apresentou uma faixa de temperatura entre 346 e 1091°C (7,78%), com perda de massa referente a decomposição de substâncias orgânicas no intervalo de temperatura de 394 e 521°C e decomposição de carbonatos nas temperaturas entre 800 e 1000°C (LIRA *et al.*, 2006).

A Figura 4.17 e a Tabela 4.4 apresentam respectivamente, as curvas TG/DTG e os dados da decomposição térmica do caulim obtidas a razão aquecimento de

10°C/min, em atmosfera de ar, sendo possível observar apenas 1 (uma) etapa de decomposição térmica.

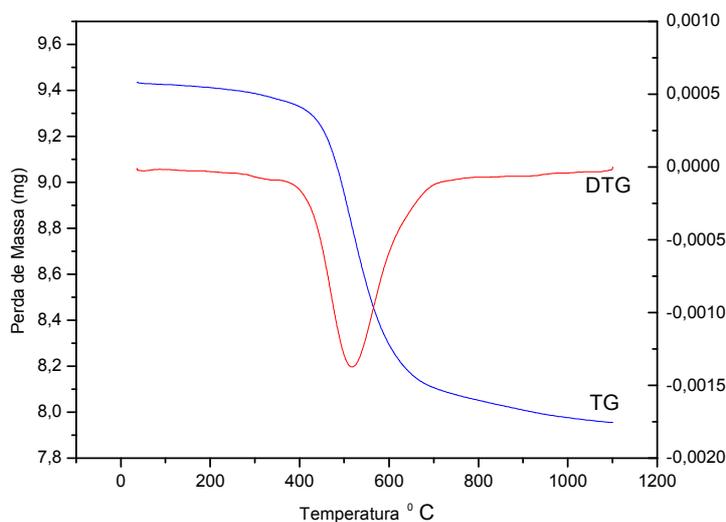


Figura 4.17 - Curvas de TG/DTG do caulim, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar

Tabela 4.4 - Dados da decomposição térmica do caulim

Amostra	Etapas de Decomposição	Faixas de Temperatura (°C)	de Temperatura de Pico (°C)	Perda de Massa %	Perda de Massa mg
Caulim	1	178 - 1067	251	15,4	1,45

Pela Tabela 4.4, observa-se as referidas etapas de decomposição do caulim. A perda de massa na faixa de temperatura entre 178 e 340°C, está relacionada a eliminação de água coloidal; no intervalo de temperatura de 340 até 784°C, refere-se provavelmente a perda de hidroxila do caulim, já para a faixa de temperatura de 784 até 1.067°C, pode corresponder a nucleação de mulita, também referenciado no trabalho de Souto *et al.*(2000).

A Figura 4.18 apresenta a sobreposição das curvas TG do quartzo, feldspato e vidro. Nas curvas do feldspato, quartzo e vidro não foi observada perda de massa. Este resultado está de acordo com as análises químicas e indica a ausência de carbonatos, sulfatos, matéria orgânica e argilominerais, também verificado por Albuquerque (2006).

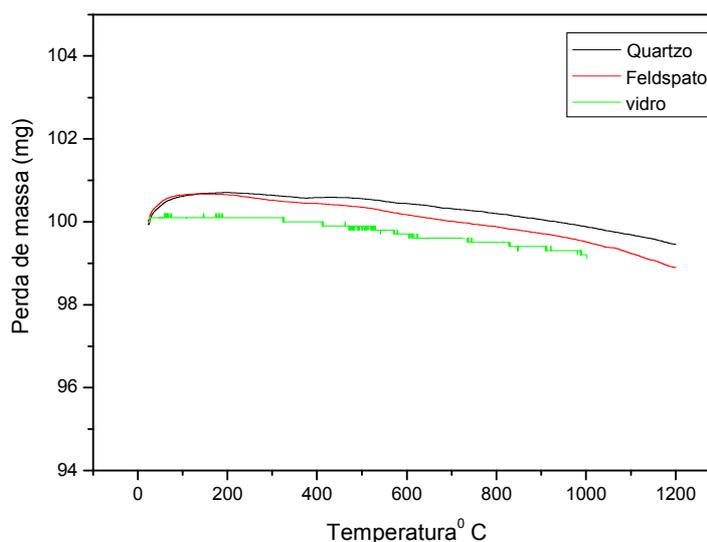


Figura 4.18 - Curvas TG quartzo, feldspato e vidro, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar

4.1.5.2 Análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 4.19 apresenta a curva DTA da *ball clay*, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar, em que foi possível observar 4 (quatro) eventos.

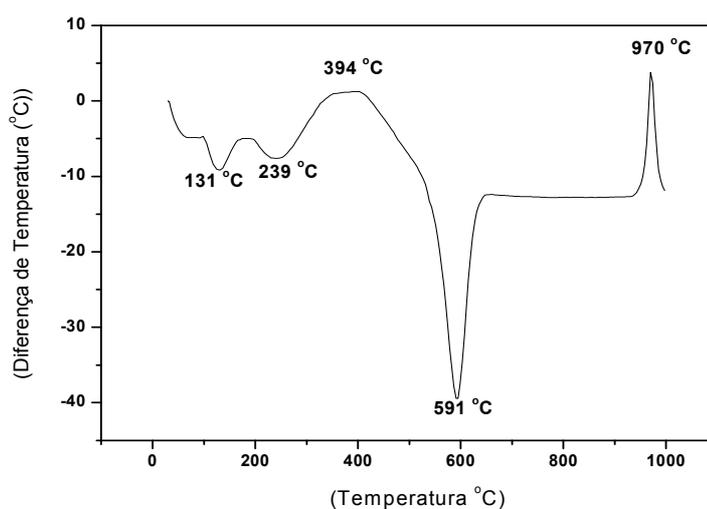


Figura 4.19 - Curva DTA da *ball clay*, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar

Observa-se que o primeiro evento é endotérmico com máximo em 131°C, referente a perda de água livre; o segundo evento é exotérmico com máximo de 239°C referente a eliminação de água adsorvida na superfície do argilomineral; um outro evento endotérmico pode ser observado com máximo a 591°C; relativo à perda de hidroxila e um evento exotérmico com máximo em 970°C, associado a nucleação da mulita, corroborando com os resultados de Alcântara *et al.* (2007).

A Figura 4.20 apresenta a curva DTA do caulim, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar, em que foi possível observar 2 (dois) eventos.

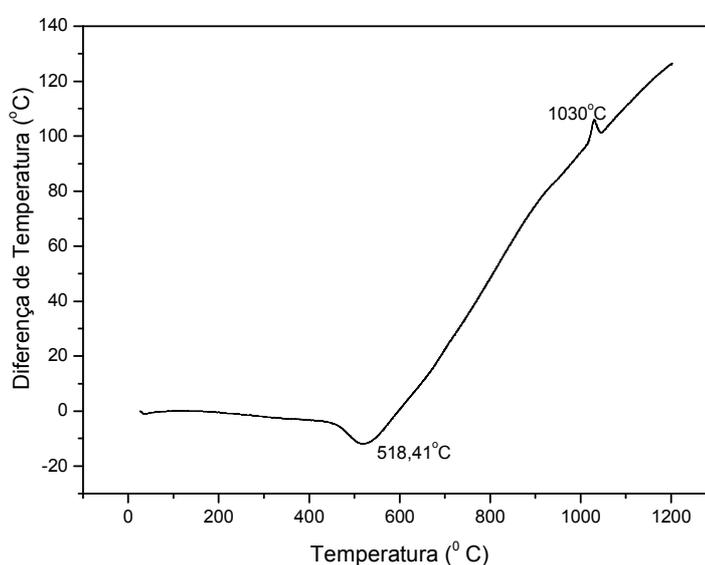


Figura 4.20 - Curva DTA do caulim, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar

Observa-se um evento endotérmico máximo em 518°C referente a perda de hidroxila e um evento exotérmico com máximo em 1.000°C, referente a nucleação de mulita, mencionados também em estudos realizados por Menezes *et al.* (2007) e Santos (1988).

A Figura 4.21 apresenta a curva DTA do quartzo, obtida a razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar. Observando-se um evento endotérmico a 573°C, devido a transformação polimórfica do quartzo α (alfa) em quartzo β (beta) (GIBERTONE, 2004).

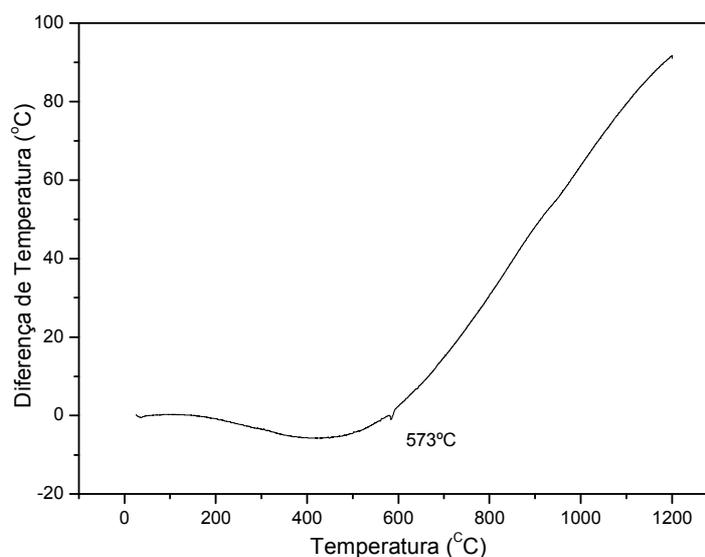


Figura 4.21 - Curva DTA do quartzo, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar

A Figura 4.22 apresenta a curva DTA do feldspato, obtida a razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar, observando-se um evento endotérmico a 423°C, referente a água adsorvida e um outro evento exotérmico a 1.159°C, devido ao surgimento de fase líquida para ortoclásio (GIBERTONE, 2004).

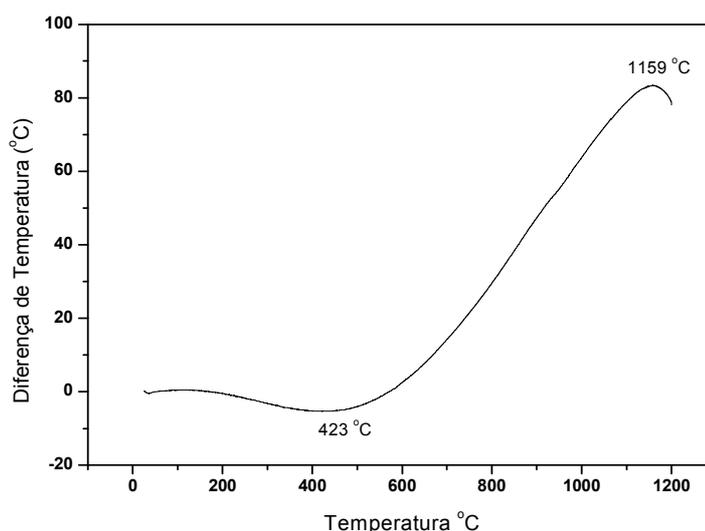


Figura 4.22 - Curva DTA do feldspato, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar

A Figura 4.23 apresenta a curva DTA do vidro, obtida a razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar, em que não houve nenhum evento significativo, CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

verificando-se a alta estabilidade térmica do vidro em decorrência do seu processo de têmpera, corroborando também com os dados obtidos na análise química que apresentou perda ao fogo de 0,17%, estando em consonância com os dados de Lucena (2008).

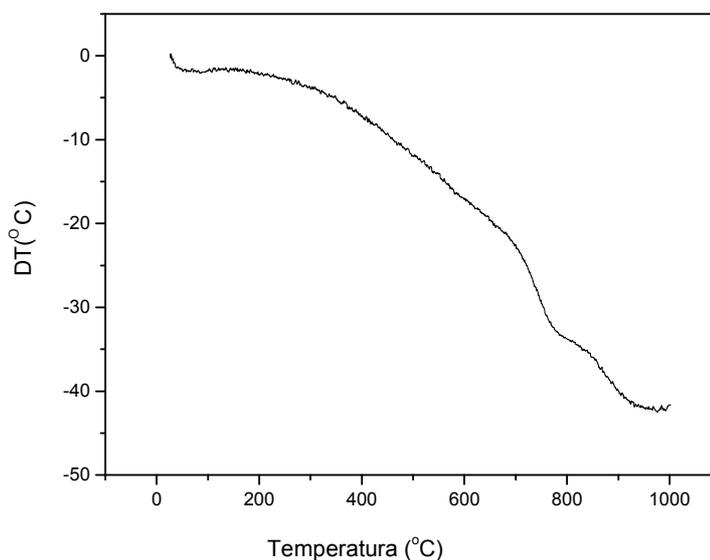


Figura 4.23 - Curva DTA do vidro, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar

4.2 Caracterização das massas cerâmicas estudadas

A Tabela 4.5 apresenta uma análise comparativa das composições em percentual de óxidos da massa padrão utilizada nesta pesquisa (MSRV) com a massa teórica sugerida por Santos (1992) e uma massa industrial (SILVA, 2008).

Observa-se que os teores dos óxidos constituintes da massa padrão utilizada nesta pesquisa, a teórica e a industrial são muito próximos. Os percentuais dos óxidos fundentes para as três massas foram próximos, mas a massa padrão e a industrial apresentaram os maiores percentuais. No que se refere Fe_2O_3 , verifica-se que a massa padrão utilizada apresentou menor teor do que as massas teórica e industrial, já que a proposta de aplicação refere-se a cerâmica branca. Pode-se então afirmar que a massa padrão estudada apresenta uma composição de óxidos dentro das recomendadas tanto pela indústria, como pela literatura (SILVA, 2008; SANTOS, 1992).

Tabela 4.5 - Análise comparativa entre a composição química da massa padrão, teórica e industrial

Composição Química	Massa Padrão (MSRV)	Massa Teórica (SANTOS, 1992)	Massa Industrial (SILVA, 2008)
SiO ₂ (%)	64,24	67,90	65,14
Al ₂ O ₃ (%)	30,47	27,90	22,10
Fe ₂ O ₃ (%)	0,53	0,84	1,24
K ₂ O (%)	3,38	3,31	2,20
TiO ₂ (%)	0,38	0,38	0,33
CaO (%)	----	0,20	0,60
MgO (%)	0,75	0,10	0,08
Na ₂ O (%)	1,14	0,13	2,11
ZrO ₂ (%)	0,05	0,04	0,13
RbO ₂ (%)	0,05	0,04	0,04

4.2.1 Análise química das massas cerâmicas

Os resultados da análise química das massas cerâmicas estudadas encontram-se apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Composição química das massas cerâmicas estudadas

Composição Química	Massas cerâmicas estudadas			
	MSRV*	MCRV5	MCRV7	MCRV10
SiO ₂ (%)	64,24	63,50	64,62	64,29
Al ₂ O ₃ (%)	30,47	31,18	30,30	30,41
Fe ₂ O ₃ (%)	0,53	0,55	0,53	0,51
K ₂ O (%)	3,38	3,31	3,22	3,23
TiO ₂ (%)	0,38	0,38	0,38	0,39
CaO (%)	-	-	-	0,25
Na ₂ O (%)	1,14	0,79	0,70	0,71
MgO (%)	0,75	0,82	0,72	0,68
SO ₃ (%)	0,14	0,13	0,12	0,12
ZrO ₂ (%)	0,05	0,04	0,05	0,05
RbO ₂ (%)	0,05	0,04	0,04	0,04

*Massa padrão.

Analisando as composições contidas na Tabela 4.6, pode-se constatar que os percentuais de óxido que compõem as massas cerâmicas estudadas, variaram muito pouco, quando comparados entre si, o que provavelmente está relacionado aos baixos percentuais de vidro que substituíram parcialmente o feldspato (5, 7 e 10%). Verifica-se ainda, que apenas a massa cerâmica com maior percentual de resíduo vítreo (MCRV10), apresentou um pequeno teor de CaO (0,25%), proveniente do vidro.

4.2.2 Análise granulométrica das massas cerâmicas formuladas

As Figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27 apresentam as curvas granulométricas das quatro massas estudadas e a Tabela 4.7 apresenta as principais informações extraídas das mencionadas curvas. Os resultados granulométricos de desuniformidade das partículas, medida por C_u , e de largura da faixa granulométrica, denominada C_D para as massas foram próximos, mas a massa MCRV7 apresentou maior desuniformidade e uma faixa granulométrica mais larga.

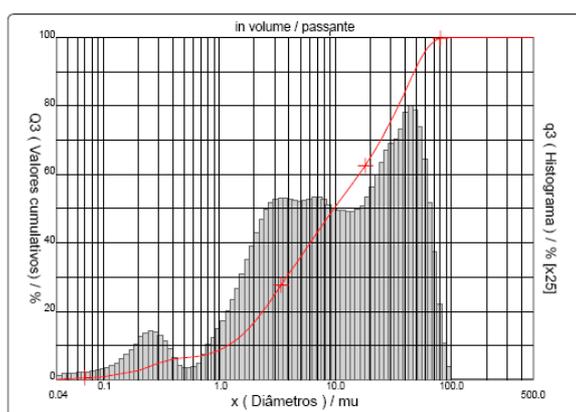


Figura 4.24 - Curva granulométrica da massa cerâmica MSRV

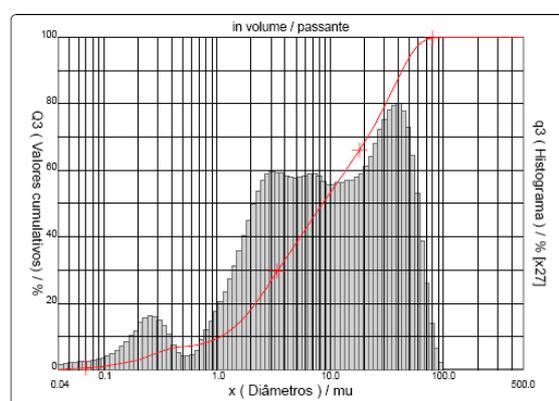


Figura- 4.25 - Curva granulométrica da massa cerâmica MCRV5

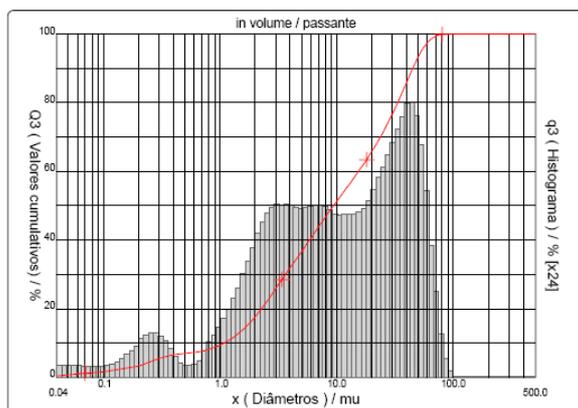


Figura 4.26 - Curva granulométrica da massa cerâmica MCRV7

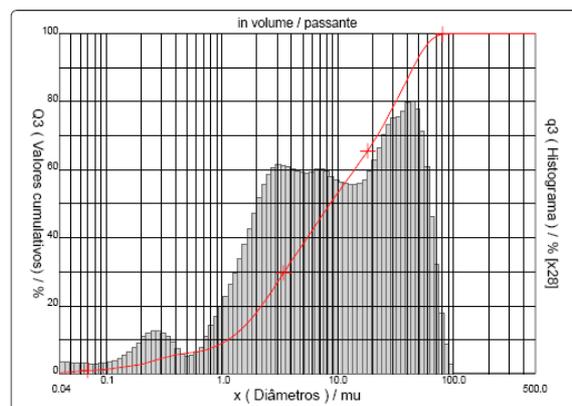


Figura 4.27 - Curva granulométrica da massa cerâmica MCRV10

Tabela 4.7- Principais características granulométricas das massas cerâmicas

Amostra	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀ (μm)	D _M	C _u	C _D	Teor de finos < 2 μm
MSRV	1,18	9,71	47,56	17,96	8,23	40,30	17
MCRV5	1,07	8,55	42,93	16,10	8,00	40,12	18
MCRV7	1,08	9,40	44,10	16,10	8,70	40,83	17
MCRV10	1,11	8,57	44,58	16,52	7,72	40,16	18

Verifica-se que todas as formulações estudadas apresentam 90% das partículas com diâmetro esférico inferior a 50 μm . Isto significa que a massa cerâmica possui um bom nível da cominuição e quanto mais fina a granulometria da massa cerâmica, maior será a reatividade entre as partículas durante a sinterização (SOUSA, 2005).

4.3 Estudo reológico das barbotinas

Os valores de viscosidade aparente determinadas através do viscosímetro Brookfield, spindel 4, nas rotações de 10, 20, 50 e 100rpm para as barbotinas com densidade média de 1,7g/cm³, preparadas sem resíduo vítreo (MSRV) e com resíduos vítreos nos percentuais de 5%(MCRV5), 7%(MCRV7) e 10%(MCRV10) estão apresentados na Tabela 4.8.

As Figuras 4.28 até 4.31 foram obtidas a partir dos dados expostos na Tabela 4.7, e apresentam os valores de viscosidade aparente (cP) das barbotinas MSRV, MCRV5, MCRV7 e MCRV10, respectivamente, em função das taxas de deformação (10, 20, 50 e 100rpm).

Pode-se observar que todas as barbotinas estudadas apresentaram comportamento dilatante, pois, para uma mesma quantidade de defloculante, as viscosidades aparentes aumentaram com o aumento da rotação, estes resultados corroboram com os obtidos por Santos (1992) e Neves (2002).

Tabela 4.8 - Valores de viscosidade aparente (cP) para 10, 20, 50 e 100 rpm

Barbotinas	Teores de Na ₂ O	Viscosidade aparente (cP)			
		10 rpm	20rpm	50rpm	100rpm
MSRV	0,06	800	450	220	140
	0,11	320	200	120	80
	0,11	200	150	140	80
	0,23	200	100	80	80
	0,29	120	60	80	70
	0,34	80	40	60	72
	0,40	40	60	60	70
	0,46	0	40	40	60
	0,52	0	40	40	60
	0,57	0	40	44	68
	1,15	100	110	92	88
	1,72	120	140	116	128
	2,87	280	240	164	148
4,02	360	290	196	168	
MCRV5	0,06	600	250	140	100
	0,11	200	150	100	70
	0,11	100	100	60	60
	0,23	100	100	80	60
	0,29	80	40	60	70
	0,34	40	50	60	60
	0,40	0	50	40	60
	0,46	0	40	40	60
	0,52	0	40	40	60
	0,57	60	40	40	50
	1,15	0	50	60	60
	1,72	100	70	60	80
	2,87	200	150	120	100
4,02	400	250	160	110	
MCRV7	0,06	220	140	96	78
	0,11	120	120	76	64
	0,11	40	60	56	68
	0,23	40	50	40	60
	0,29	0	40	40	60
	0,34	0	40	36	58
	0,40	0	40	36	50
	0,46	0	20	24	50
	0,52	0	20	40	52
	0,57	20	60	56	74
	1,15	80	90	76	92
	1,72	160	150	100	100
	2,87	300	220	128	118
4,02	440	310	176	128	
MCRV10	0,06	300	150	80	70
	0,11	200	150	100	70
	0,11	200	150	80	60
	0,23	120	140	76	70
	0,29	80	90	60	68
	0,34	0	40	48	60
	0,40	0	40	40	60
	0,46	0	20	44	62
	0,52	0	40	44	68
	0,57	20	20	40	68
	1,15	20	70	72	84
	1,72	80	120	96	98
	2,87	180	190	124	118
4,02	300	240	144	118	

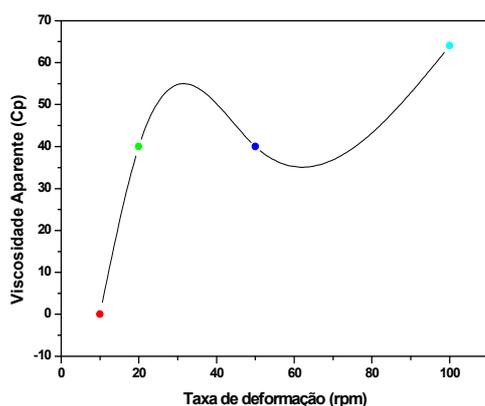


Figura 4.28 - Variação da viscosidade aparente em função da taxa de deformação no ponto de máxima defloculação para formulação MSRV

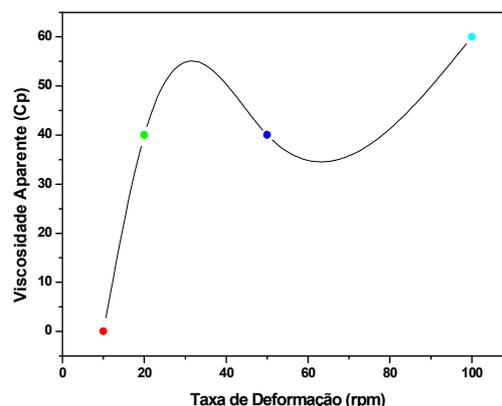


Figura 4.29 - Variação da viscosidade aparente em função da taxa de deformação no ponto de máxima defloculação para a formulação MCRV5

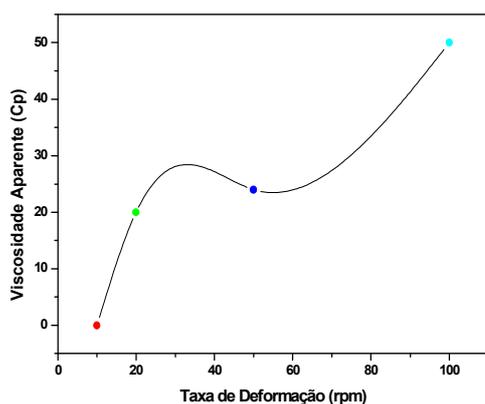


Figura 4.30 - Variação da viscosidade aparente em função da taxa de deformação no ponto de máxima defloculação para a formulação MCRV7

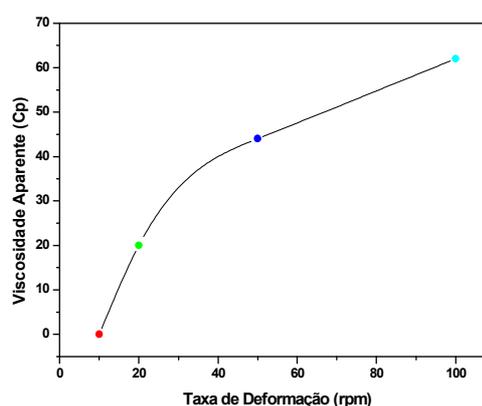


Figura 4.31 - Variação da viscosidade aparente em função da taxa de deformação no ponto de máxima defloculação para formulação MCRV10

A partir dos resultados Tabela 4.8, já mencionada anteriormente, foram plotadas as curvas de defloculação para as rotações 10, 20, 50 e 100rpm (Figuras 4.30 a 4.45), e os resultados foram discutidos através dos dados obtidos na literatura (COCCHI, 2008; CALIL (1972); ANGELERI (1975) e NEVES (2002)) das barbotinas MSR/V, MCR/V5, MCR/V7 e MCR/V10.

As Figuras 4.32 a 4.47 apresentam os valores de viscosidade aparente em função do teor de defloculante (silicato de sódio) das barbotinas MSR/V, MCR/V5, MCR/V7 e MCR/V10. Através destas curvas foram determinados os seguintes “pontos de referência” (ver Tabela 4.8): ponto inicial, aquele em que a adição do defloculante

inicia a variação da viscosidade; ponto mínimo, aquele que após as adições crescentes do defloculante, a viscosidade atinge o valor mínimo; ponto além do mínimo, aquele em que após as adições crescente de defloculante a viscosidade começa a aumentar; e ponto ótimo, aquele que fica na metade do comprimento da curva entre os pontos inicial e mínimo (SANTOS,1992).

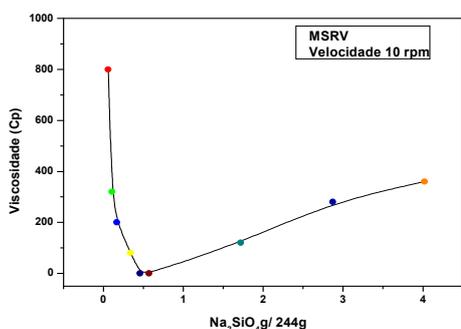


Figura 4.32 – Curva de defloculação da formulação MSRV a taxa de deformação de 10rpm

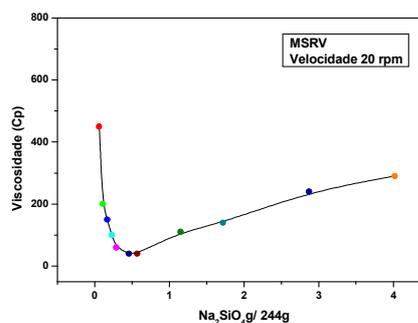


Figura 4.33 – Curva de defloculação da formulação MSRV a taxa de deformação de 20rpm

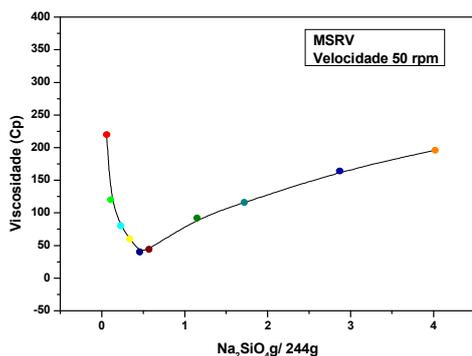


Figura 4.34 – Curva de defloculação da formulação MSRV a taxa de deformação de 50 rpm

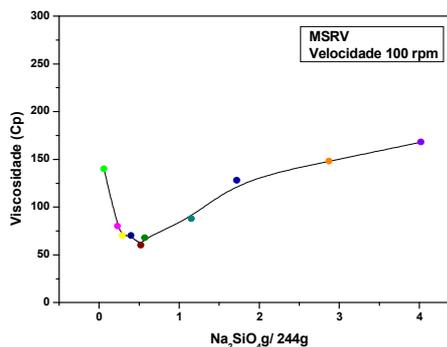


Figura 4.35 Curva de defloculação da formulação MSRV a taxa de deformação de 100 rpm

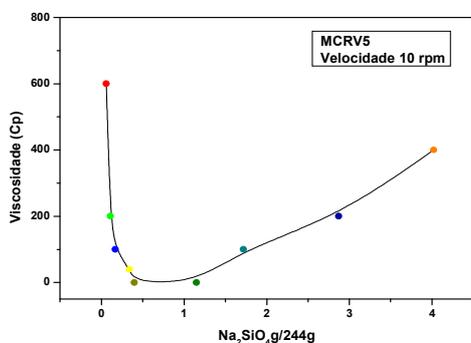


Figura 4.36 - Curva de defloculação da formulação MCRV5 a taxa de deformação de 10 rpm

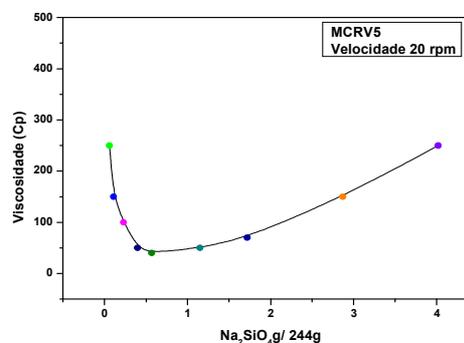


Figura 4.37 - Curva de defloculação da formulação MCRV5 a taxa de deformação de 20 rpm

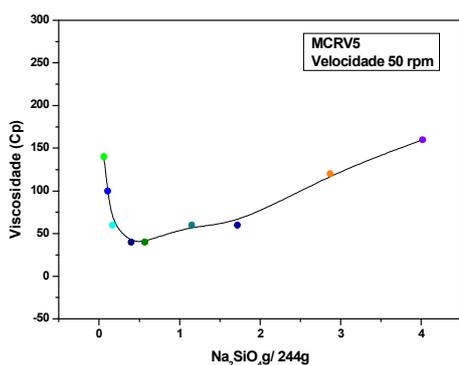


Figura 4.38- Curva de defloculação da formulação MCRV5 a taxa de deformação de 50 rpm

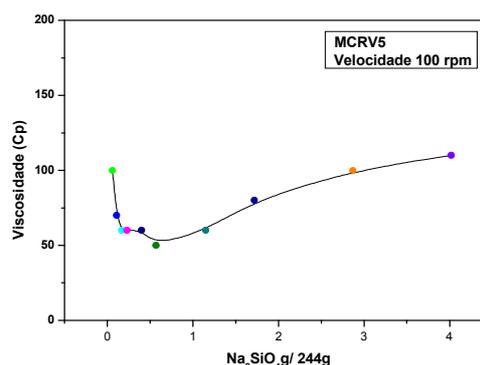


Figura 4.39 - Curva de defloculação da formulação MCRV5 a taxa de deformação de 100 rpm

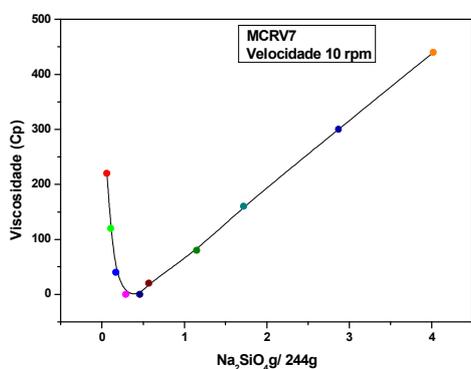


Figura 4.40 - Curva de defloculação da formulação MCRV7 a taxa de deformação de 10 rpm

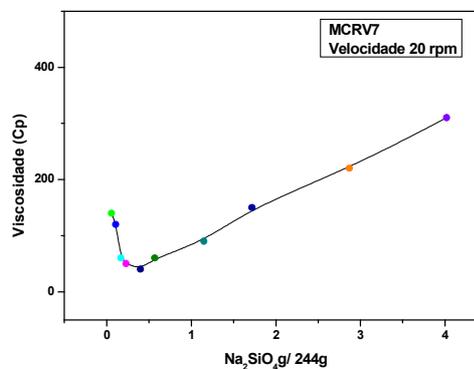


Figura 4.41 - Curva de defloculação da formulação MCRV7 a taxa de deformação de 20 rpm

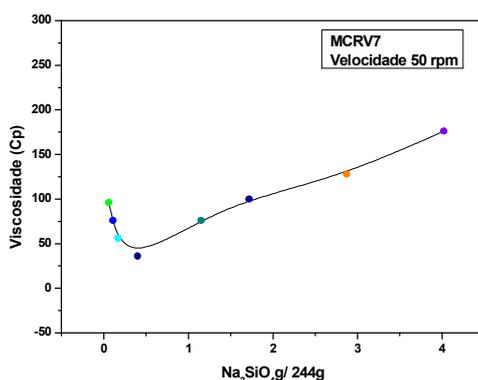


Figura 4.42 - Curva de defloculação da formulação MCRV7 a taxa de deformação de 50 rpm

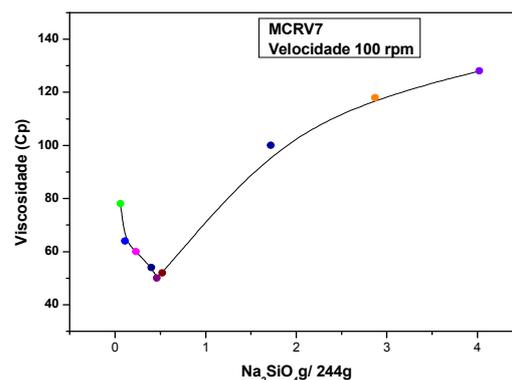


Figura 4.43 - Curva de defloculação da formulação MCRV7 a taxa de deformação de 100 rpm

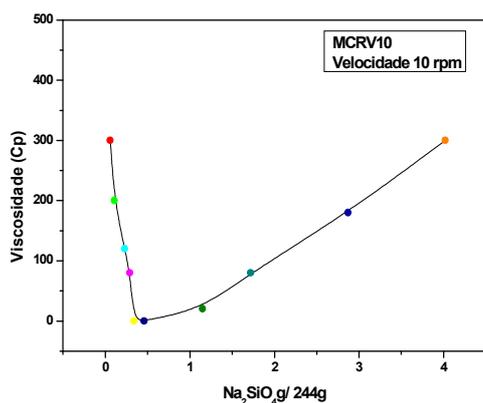


Figura 4.44 - Curva de defloculação da formulação MCRV10 a taxa de deformação de 10 rpm

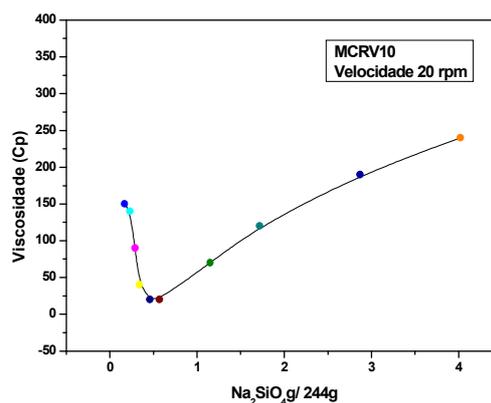


Figura 4.45 - Curva de defloculação da formulação MCRV10 a taxa de deformação de 20 rpm

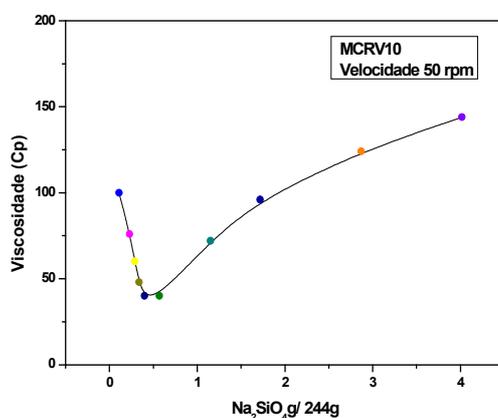


Figura 4.46 - Curva de defloculação da formulação MCRV10 a taxa de deformação de 50 rpm

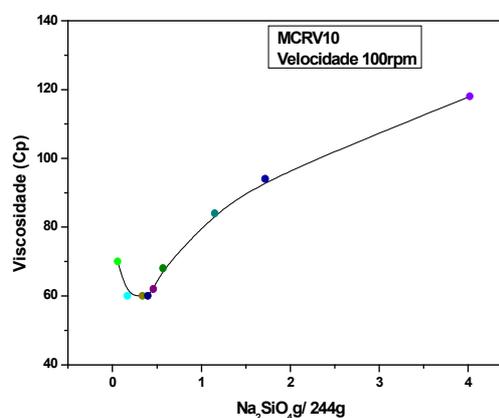


Figura 4.47 - Curva de defloculação da formulação MCRV10 a taxa de deformação de 100 rpm

A Tabela 4.9 apresenta os valores dos pontos de referência (inicial, ótimo, mínimo e além do mínimo) das barbotinas MSR_V, MCRV₅, MCRV₇ e MCRV₁₀, em diferentes velocidades de rotações. Observa-se na referida Tabela que houve uma diminuição dos pontos considerados referência com o aumento da taxa de velocidade, para uma mesma formulação cerâmica em todas as barbotinas estudadas, com exceção dos pontos além do mínimo das massas MCRV₇ e MCRV₁₀, como também. para o ponto mínimo de todas as formulações estudadas em houve um aumento da viscosidade com o aumento da velocidade de rotação do viscosímetro.

Tabela 4.9 – Pontos de referência das barbotinas obtidos em diferentes rotações

Barbotinas	Rotações (rpm)	Pontos de referência (cP)			
		Inicial	Ótimo	Mínimo	Além do Mínimo
MSRV	10	800	320	0	120
	20	450	200	40	110
	50	220	120	40	44
	100	140	80	60	68
MCRV5	10	600	200	0	100
	20	250	150	40	50
	50	140	100	40	60
	100	100	70	50	60
MCRV7	10	220	120	0	20
	20	140	60	40	80
	50	96	56	36	76
	100	78	60	50	52
MCRV10	10	300	120	0	20
	20	150	90	20	70
	50	100	60	40	72
	100	70	65	60	62

De forma geral observa-se que com a adição do resíduo de vidro plano em substituição parcial ao feldspato, houve uma diminuição na viscosidade dos pontos referência identificados.

4.4 Ensaios físicos-mecânicos dos corpos cerâmicos

Os ensaio de absorção aparente, porosidade aparente, massa específica aparente, foram realizados utilizando-se em média 08 (oito) corpos de prova para cada tipo de massa (MCSR, MCR5, MCR7 e MCR10) e com os dados obtidos realizou-se um estudo estatístico, determinando as médias aritméticas de cada análise e o desvio padrão, conforme exposto Apêndice A.

4.4.1 Variação da cor após a queima

O Quadro 4.1 apresenta os resultados da variação de cor dos corpos de prova: MSR; MCR5; MCRV e MCRV10, após a queima nas temperaturas 1.000, 1.100, 1.200, 1.250°C.

Quadro 4.1 Variação da cor após a queima dos corpos de prova estudados

Cor das Massas				
À verde	Temperaturas de queima (°C)			
	1.000	1.100	1.200	1.250
				
Creme escuro	Branco	Branco gelo	Creme claro	Creme escuro

Pode-se perceber através deste ensaio que os corpos de prova obtidos poderão ser utilizados para fabricação de grés sanitários, já que estes exigem colocações nas tonalidades claras, por se tratar de cerâmica branca e estão dentro dos padrões industriais citados por Neves (2002), sendo estes resultados confirmados pela análise química que apresentou baixos teores de óxidos corantes.

4.4.2 Porosidade aparente

A Figura 4.48 apresenta os valores obtidos para porosidade aparente das massas MSRV, MCRV5, MCRV7 e MCRV10, nas temperaturas de 1.000, 1.100, 1.200 e 1.250°C.

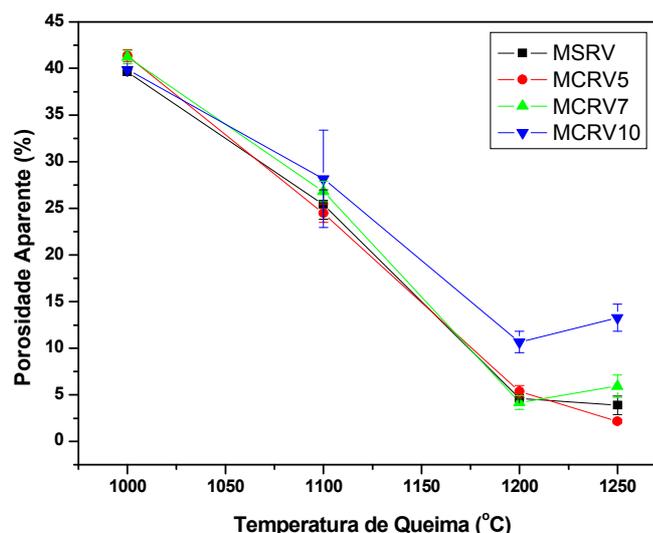


Figura 4.48 – Porosidade aparente em função da temperatura de queima para os corpos cerâmicos estudados

De acordo com a Figura 4.48 observou-se uma diminuição da porosidade aparente com o aumento da temperatura de queima para os valores de 1000, 1100 e 1.200°C, isto pode ser explicado em virtude da eficiente formação de uma fase líquida, em que uma menor tensão superficial e a capilaridade ajudam a manter as partículas mais próximas, retraindo a peça e reduzindo desta forma a porosidade (REED, 1976).

Verificou-se também que para a temperatura de queima de 1.250°C, ocorreu um pequeno aumento da porosidade aparente para as massas cerâmicas com 7% e 10% de resíduo de vidro (MCRV7 e MCRV10). Este comportamento pode ser explicado pelo fenômeno denominado de porosidade por “*overfiring*”, ou seja, uma porosidade gerada pela queima de um material a temperatura acima da necessária para produzir uma fase líquida, resultando assim no surgimento de deformações, bolhas ou poros, sendo este fenômeno bastante abordado na literatura (CARTY, 2002; BRAGANÇA e BERGMAN, 2002; TARNKAMOL, 2007).

Neste caso, o aumento da porosidade nas massas pode ser explicado pela presença de um percentual maior de vidro, que funde/amolece a temperaturas em torno de 850°C, infiltrando-se nos poros da estrutura, e aprisionamento assim os gases oriundos da decomposição dos óxidos fundentes (GODINHO, HOLANDA e SILVA, 2005 e 2007).

4.4.3 Absorção de água

A Figura 4.49 apresenta os valores obtidos para absorção de água das massas MSRV, MCRV5, MCRV7 e MCRV10, nas temperaturas de 1.000, 1.100, 1.200 e 1.250°C.

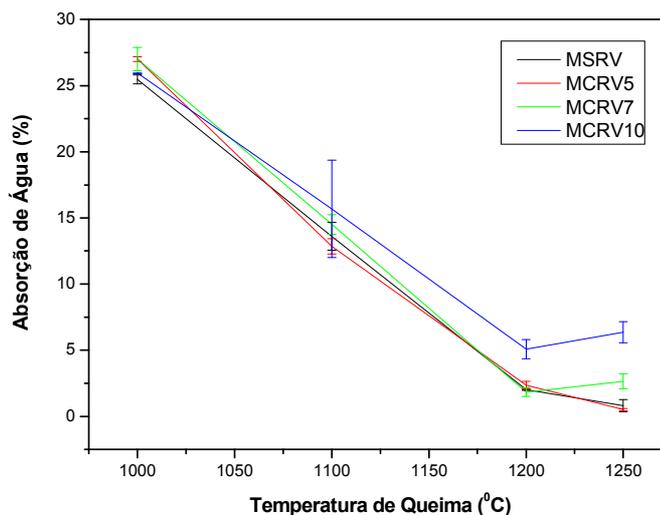


Figura 4.49 - Absorção de água em função da temperatura de queima para os corpos cerâmicos estudados

A partir da observação da Figura 4.49, verifica-se que para todas as massas obtidas nos patamares de queima de 1.000, 1.100, 1.200°C, ocorreu uma diminuição no teor de absorção de água com o aumento da temperatura, o que pode ser explicado pelo preenchimento dos poros durante a fusão dos óxidos fundentes presente nas massas, ocasionando assim uma redução da porosidade (OLIVEIRA *et al.*, 2000 e VIEIRA *et al.*, 2001). Enquanto que na temperatura de 1.250°C, as massas cerâmicas com resíduo de vidro plano a 7% e 10% (MCRV7 e MCRV10) apresentaram um aumento da absorção de água. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da porosidade aparente, discutida anteriormente, já que estas propriedades estão intrinsecamente relacionadas.

Logo, as massas cerâmicas sem e com 5% de resíduo de vidro de plano (MSRV e MCRV5), obtidas a temperatura de queima de 1250°C (esta utilizada na indústria cerâmica para grés sanitários) podem ser recomendadas, por apresentarem o teor de absorção de água de aproximadamente 0,75% e 0,50%, CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

estando dentro dos limites especificados pela norma ABNT/NBR 15097 (2004), que preconiza o máximo de 0,75%.

4.4.4 Massa específica aparente

A Figura 4.50 apresenta os valores de massa específica aparente das massas MSR/V, MCRV5, MCRV7 e MCRV10, nas temperaturas de 1.000, 1.100, 1.200 e 1.250°C.

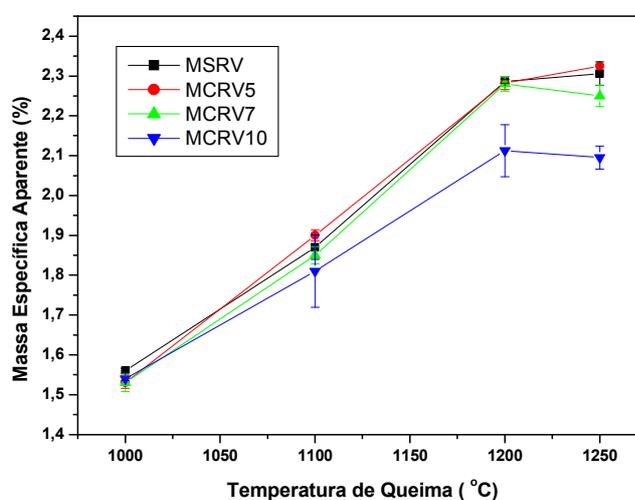


Figura 4.50 - Massa específica aparente em função da temperatura de queima para os corpos cerâmicos estudados

Os resultados da análise da massa específica aparente estão intrinsecamente ligados à quantidade de poros existente no corpo cerâmico sinterizado. Pela Figura 4.48 foi possível analisar que para todas as formulações e patamares de queima de 1.000, 1.100 e 1.200°C, ocorreu um aumento da massa específica aparente com o aumento da temperatura de queima o que indica um bom grau de sinterização das partículas que compõem as massas cerâmicas. Isso se dá pela formação de fase líquida que, durante o processo de sinterização, penetra nos poros existentes, densificando o material (MELO, 2006).

Para as massas MCRV7 e MCRV10, obtidas a temperatura de 1.250°C, observou-se uma leve diminuição da massa específica aparente destas cerâmicas, que pode ser atribuída ao aumento da porosidade gerada pela queima excessiva

(fenômeno “overfiring”) (CARTY, 2002; BRAGANÇA e BERGMAN, 2002; TARNKAMOL, 2007).

4.4.5 - Retração Linear

A Figura 4.51 apresenta os valores obtidos para retração linear após a queima das massas MSR.V, MCRV5, MCRV7 e MCRV10, nas temperaturas de 1.000, 1.100, 1.200 e 1.250°C.

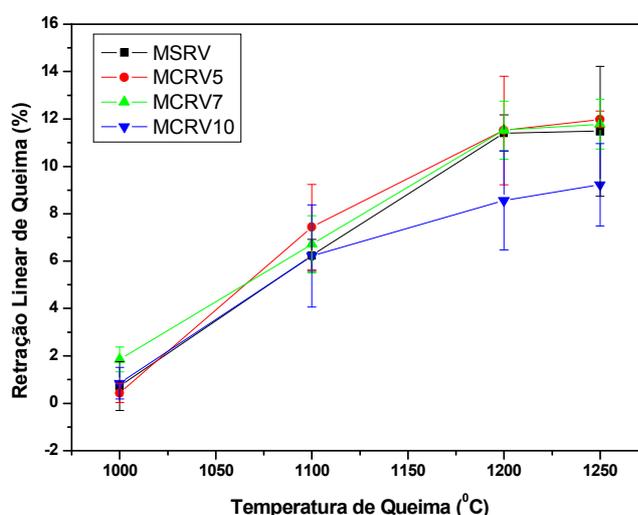


Figura 4.51 - Retração linear em função da temperatura de queima para os corpos cerâmicos estudados

Pela Figura 4.49, observa-se que para todas os corpos de prova estudados, ocorreu acréscimo da retração linear, com o aumento da temperatura de queima, para todas as formulações. Este comportamento estar relacionado ao menor grau de sinterização, provocado por mudanças físicas e redução do volume dos corpos de prova pela perda de água (fase líquida) (GOUVEIA, 2008).

Todas as amostras estudadas apresentaram retração linear de queima dentro dos padrões já que o valor máximo obtido foi de 11,78%, estando tanto dentro das especificações recomendadas para cerâmica branca que é de 13,00%, como também das especificações recomendadas pela indústria para grés sanitários que é de 12,00% e pela Literatura que é de 13,00% (MELO,,2006).

Pela Figura 4.49, observa-se que para todas os corpos de prova ensaiados ocorreu acréscimo da retração linear, com o aumento da temperatura de queima, CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

para todas as formulações. Isso poderá estar relacionado ao menor grau de sinterização, provocado por mudanças físicas e redução do volume dos corpos de prova pela perda de água (fase líquida) mencionado nos literatura por Gouveia (2008).

Para as temperaturas de 1.100°C, 1.200°C e 1.250°C, os corpos cerâmicos sem resíduo (MSRV) e com resíduo de vidro a 5% (MCRV5) e 7% (MCRV7) apresentaram valores muito próximos, enquanto que os corpos de prova com resíduo de 10% (MCRV10), apresentaram valores diferenciados.

4.4.6 Tensão de ruptura a flexão em três pontos

A Figura 4.52 apresenta os valores obtidos para retração linear após a queima das massas MSRV, MCRV5, MCRV7 e MCRV10, nas temperaturas de 1.000, 1.100, 1.200 e 1.250°C.

Materiais cerâmicos devem apresentar boas resistências mecânicas para poderem ser manipulados durante o processo produtivo. Baixas resistências mecânicas dificultarão o processo de transporte e empilhamento, podendo ocasionar lascamentos ou trincas e, conseqüentemente, perda do produto final (AMORIM, 2007).

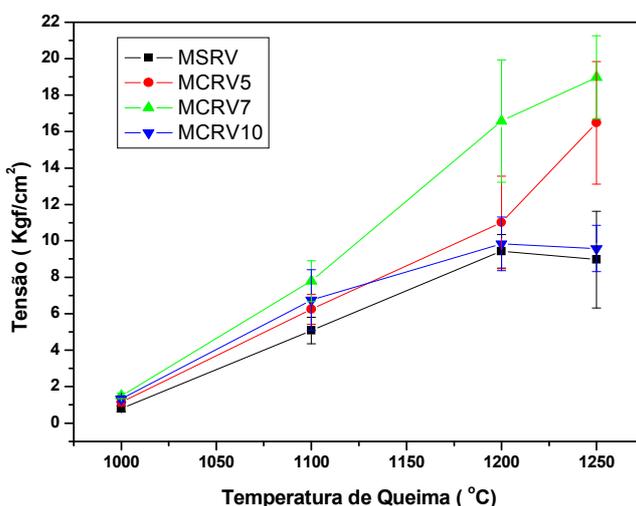


Figura 4.52 -Tensão máxima em função da temperatura de queima para os corpos cerâmicos estudados

Observa-se pela Figura 4.52 que para a temperatura inicial, todas as massas cerâmicas estudadas apresentaram valores próximos; em todos os patamares de

queima os corpos cerâmicos MCRV7 apresentaram maiores valor. Em todas as temperaturas estudadas os valores de tensão máxima para ruptura em massas com resíduos vítreos (MCRV5, MCRV7 e MCRV10) foram superiores aos da massa sem resíduo vítreo (MSRV), o que poderá esta relacionado a presença de CaO, Na₂O e MgO nos resíduos vítreos (conforme análise química) que se combinam com o quartzo, já que este se comporta como um “esqueleto” durante a formação da fase líquida, contribuindo para o aumento da resistência mecânica do material (ANDRADE *et al.*, 2009).

4.5 Caracterização morfológica dos corpos cerâmicos

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Em virtude de um comportamento atípico observado nos resultados dos ensaios físico-mecânicos dos corpos cerâmicos obtidos nas temperaturas de 1.200°C e 1.250°C, decidiu-se por averiguar através da microscopia eletrônica de varredura a morfologia destes, como forma de explicar tais comportamentos.

Das Figuras 4.53 até 4.56 estão apresentadas as micrografias dos corpos cerâmicos MSRV, MCRV5, MCRV7 e MCRV10, obtidos na temperaturas de 1.200°C e 1.250°C, com ampliação de 2000 vezes, sem ataque químico, visando observar a porosidade das amostras.

As Figuras 4.51, 4.52, 4.53 e 4.54 apresentam as micrografias da superfície de fratura dos corpos cerâmicos obtidos na temperatura de queima de 1.200°C. Pode-se observar a presença de poros abertos, alta rugosidade (já que se referem a superfície de fratura) e formação da fase líquida. As formulações MCRV5 e MCRV7, apresentaram poros fechados com formato esférico, já para as formulações MSRV e MCRV10 observou-se poros abertos, irregulares e intercomunicados (SÁNCHEZ-MUÑOZ, 2002).

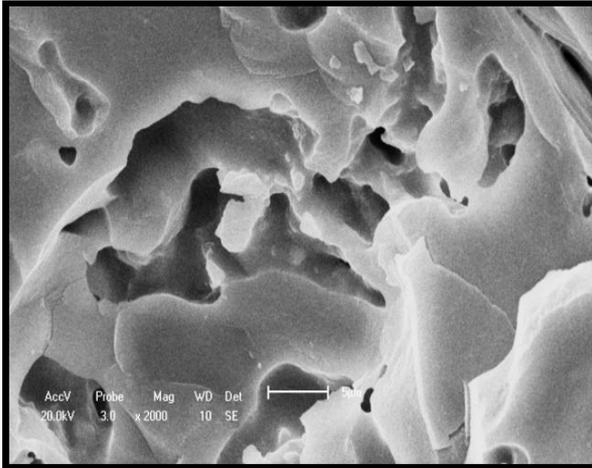


Figura 4.53 - Micrografia do corpo cerâmico MSRV queimado 1200^oC

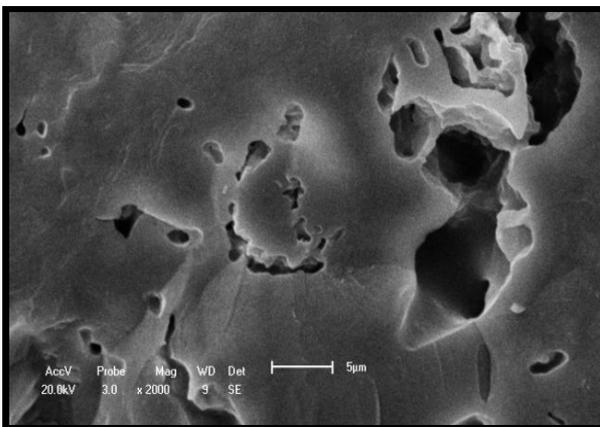


Figura 4.54 - Micrografia do corpo cerâmico MCRV5 queimado 1200^oC

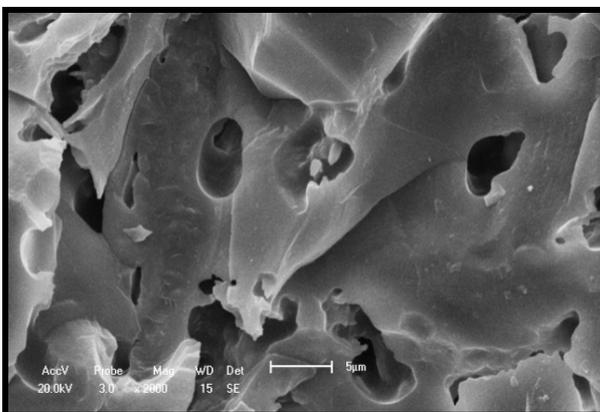


Figura 4.55 - Micrografia do corpo cerâmico MCRV7 queimado a 1200^oC

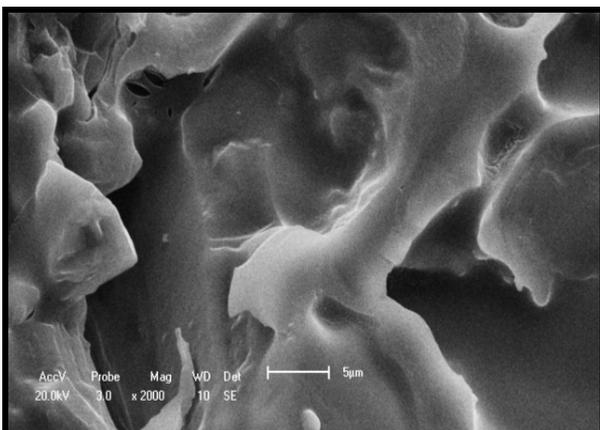


Figura 4.56 - Microestrutura do corpo cerâmico MCRV10 queimado a 1200^oC

As Figuras 4.57, 4.58, 4.59 e 4.60 apresentam as micrografias da superfície de fratura dos corpos cerâmicos obtidos na temperatura de queima de 1.250°C. Pode-se observar também a presença de poros, alta rugosidade e formação da fase líquida.

Comparando as micrografias dos corpos cerâmicos, verificou-se que as formulações MSR_V e MCR_V5 apresentaram pequenas quantidades de poros fechados e esféricos, e fase líquida bem acentuada. Para as formulações MCR_V7 e MCR_V10, observou-se uma menor presença de fase líquida e uma grande quantidade de poros abertos, irregulares e intercomunicados, o que contribui para diminuição da resistência mecânica dos corpos cerâmicos (SÁNCHEZ- MUÑOZ, 2002), que conseqüentemente explica os demais comportamentos físico-mecânicos.

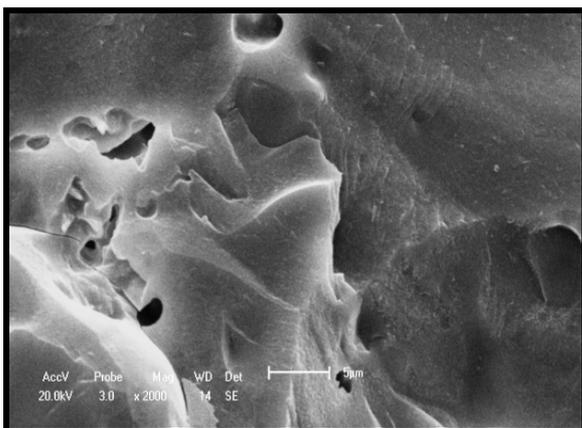


Figura 4.57 - Micrografia do corpo cerâmico MSRV queimado a 1250°C

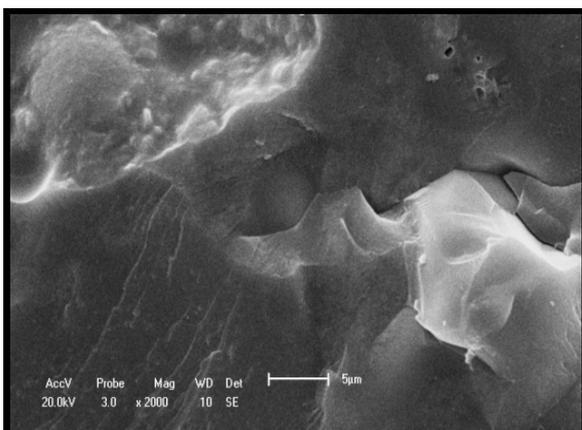


Figura 4.58 - Micrografia do corpo cerâmico MCRV5 queimado a 1250°C

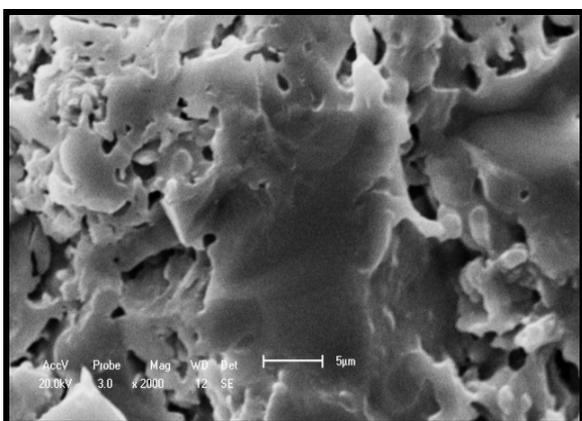


Figura 4.59 - Micrografia do corpo cerâmico MCRV7 queimado a 1250°C

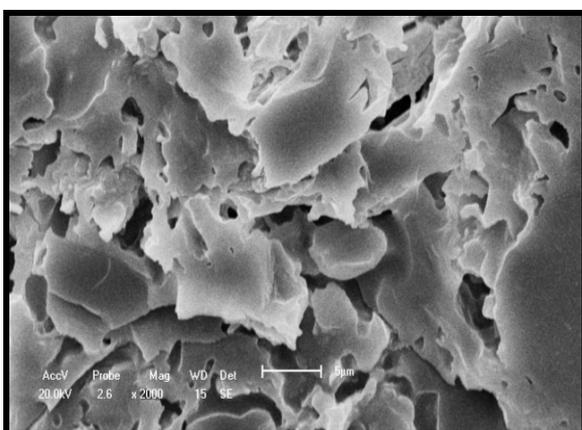


Figura 4.60 - Microestrutura do corpo cerâmico MCRV10 queimado a 1250°C

A Figura 4.61 apresenta a micrografia da superfície lateral do corpo cerâmico MCRV10 obtido a temperatura de queima de 1.250°C, com ampliação de 2000 vezes, em que foi realizada em paralelo uma Análise de Energia Dispersiva (EDX), com objetivo de elucidar a composição química das fases formadas a esta temperatura. Os pontos A, B e C correspondem aos focos que foram escolhidos durante a análise de EDX, estando os resultados apresentados nas Figuras 4.60, 4.61 e 4.62, e sintetizados na Tabela 4.10.

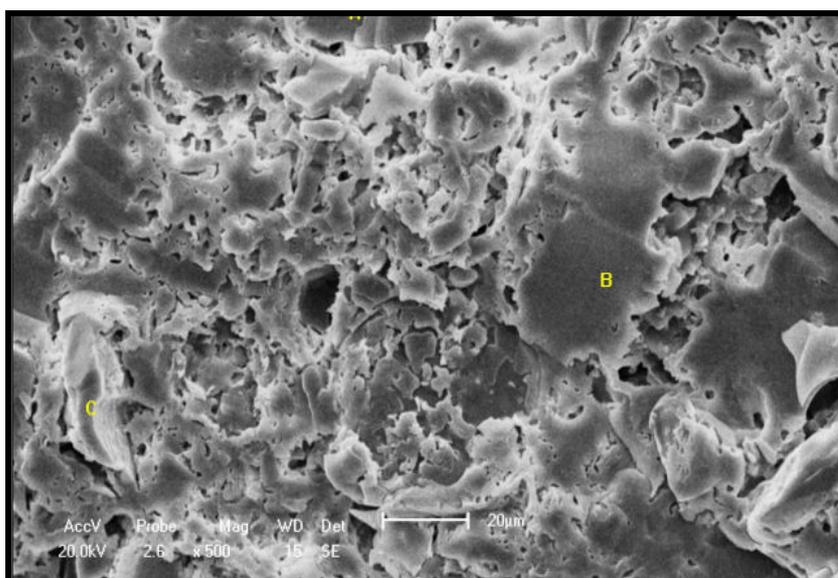


Figura 4.61 - Micrografia da superfície lateral do corpo cerâmico MCRV10 queimados a 1250°C com análise de EDX

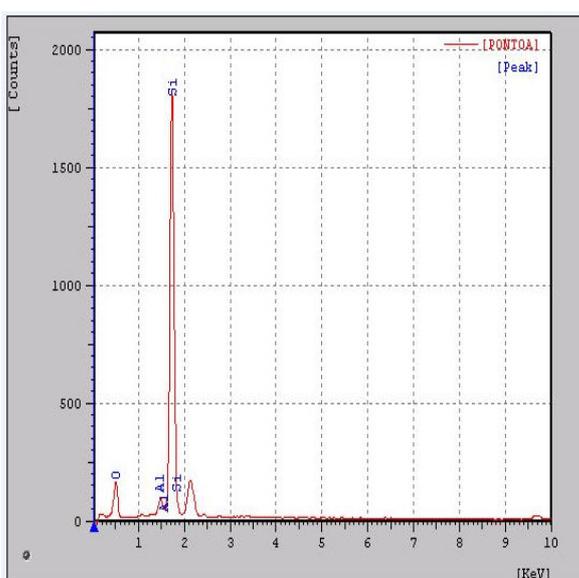


Figura 4.62- Análise de EDS no ponto A da MCVR10 queimada a 1250°C

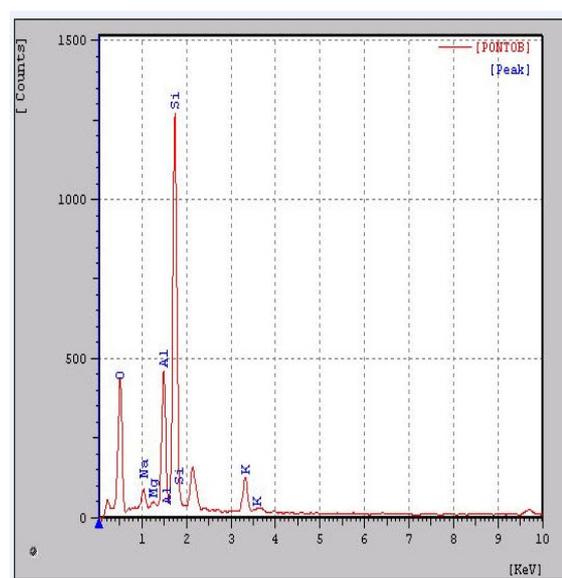


Figura 4.63- Análise de EDS no ponto B da MCVR10 queimada a 1250°C

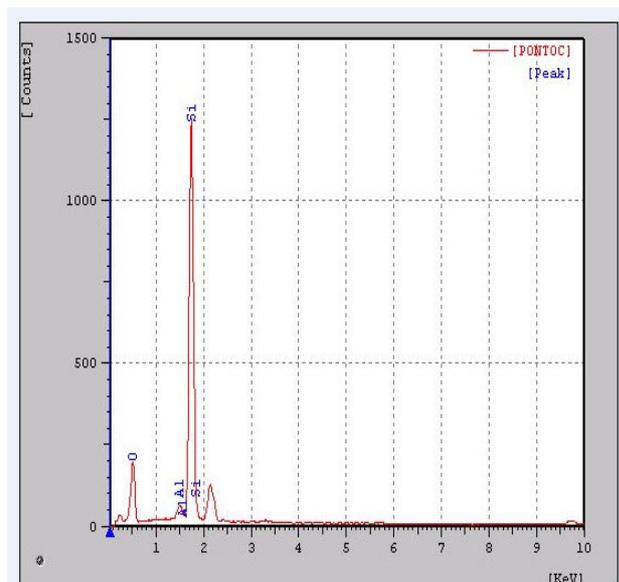


Figura 4.64- Análise de EDS no ponto C da MCVR10 queimada a 1250°C

Tabela 4.10 - Identificação dos pontos através do EDX

Letra	Análise elementar	Fase principal	Fase secundária
A	Si, Al, O	Mulita secundária	Fragmentos de argila
B	Si, Al, O, Na, K, Mg	Fase líquida	Fragmentos de feldspato
C	Si, Al, O	Mulita secundária	Fragmentos de argila

Com base nos resultados acima expostos, verifica-se que este corpo cerâmico apresentou provavelmente a formação de uma fase líquida, rica em Si, Al, O, Na, K, Mg e fragmentos de feldspato; e de outras fases compostas de Si, Al, O, referente a mulita secundária e fragmentos de argila.

CAPÍTULO V

Conclusões

5 CONCLUSÕES

Tendo em vista o objetivo proposto neste trabalho que foi de investigar a possibilidade de substituição parcial do feldspato por resíduos de vidro plano em massas cerâmicas para grés sanitário, através da avaliação das propriedades físico-químicas das matérias-primas e das propriedades estruturais e físico-mecânicas do produto final, foi possível concluir que:.

Quanto a caracterização das matérias-primas

- a composição química dos materiais estudados, apresentou baixos teores de óxido de ferro, que poderão contribuir para uma coloração mais clara dos produtos após a queima, sendo estes considerados adequados na fabricação de cerâmica branca; já o resíduo de vidro plano estudado, apresentou maiores percentuais de óxidos fundentes e percentual similar de óxido de silício que os do feldspato, indicando a possibilidade de substituição parcial na formulação de massas cerâmicas;
- as curvas granulométricas das matérias-primas demonstraram que a *ball clay*, apresenta uma distribuição granulométrica mais estreita e um maior grau de desuniformização que as demais matérias-primas utilizados;
- os difratogramas de raios-X revelaram a presença de fases cristalinas características de argilominerais do tipo caulinita, mica e quartzo para a *ball clay*; o caulim estudado é predominantemente caulínítico; o quartzo utilizado apresenta um alto grau de pureza; o feldspato é potássico confirmando os resultados obtidos na análise química e o resíduo vítreo apresentou-se amorfo com total ausência de fases cristalinas;
- os espectros de infravermelho das matérias-primas estudadas apresentaram níveis vibracionais compatíveis com as ligações químicas das substâncias presentes nestes materiais, referentes a Si-O-Al; Al-OH e Si-O-Si;

- as curvas TG/DTG da ball clay e do caulim apresentaram respectivamente, 3 e 1 etapa de decomposição térmica, com perda de massa total de 9,45% (0,88 mg) e 15,4% (1,45 mg);
- nas curvas TG do feldspato, quartzo e vidro não foi observada perda de massa, o que indica a ausência de carbonatos, sulfatos, matéria orgânica e argilominerais;
- a curva DTA da ball clay e do caulim apresentaram eventos endotérmicos e exotérmicos de pouca intensidade, característicos de eliminação de água livre, coloidal e de adsorção; nucleação de mulita e decomposição da matéria orgânica;
- a curva DTA do quartzo apresentou a transformação polimórfica do quartzo α (alfa) em quartzo β ;
- a curva DTA para o feldspato apresentou um evento endotérmico, referente a água adsorvida e um outro evento exotérmico, devido ao surgimento de fase líquida para ortoclásio;
- a curva DTA do vidro apresentou a alta estabilidade térmica destes materiais em decorrência do seu processo de têmpera,

Quanto a caracterização das massas cerâmicas

- a composição química da massa padrão (MSRV) utilizada apresentou-se bastante similar às composições propostas na literatura e utilizadas na indústria de grés sanitários, o que a torna recomendável;
- todas as massas apresentaram percentuais de Fe_2O_3 bastante baixos o que resultou na obtenção de corpos cerâmicos de coloração clara;
- as formulações estudadas apresentaram um bom nível de cominuição e distribuição granulométrica compatível para cerâmica branca;

Quanto ao estudo reológico das barbotinas

- as barbotinas MSR_V, MCR_{V5}, MCR_{V7} e MCR_{V10} apresentaram comportamento reológico dilatante;
- as curvas de defloculação obtidas a 10, 20, 50 e 100rpm para os patamares de queima de 1.000, 1.100, 1.200°C e 1.250°C, identificaram uma diminuição na viscosidade dos pontos referência, com o aumento do percentual de resíduo vítreo.

Quanto a caracterização físico- mecânica e estrutural dos corpos cerâmicos

- os corpos cerâmicos MSR_V, MCR_{V5}, MCR_{V7} e MCR_{V10} apresentaram valores decrescentes de porosidade aparente e absorção de água para as temperaturas de queima de 1.000, 1.100 e 1.200°C. No entanto para a temperatura de 1.250°C observou-se o aumento destes valores, que pode ser atribuído ao fenômeno denominado de porosidade por *overfiring*;
- os corpos cerâmicos MCR_{V5} (5% de vidro) apresentaram os menores valores de porosidade aparente para todas as temperaturas de queima e não apresentou porosidade por *overfiring*; além disso esta formulação apresentou valores de absorção de água dentro dos especificados pela norma ABNT NBR 15097;
- Para as massas MCR_{V7} e MCR_{V10}, obtidas a temperatura de 1.250°C, observou-se uma leve diminuição da massa específica aparente destas cerâmicas, que pode ser atribuída ao aumento da porosidade gerada pela queima excessiva;
- todas as amostras estudadas apresentaram retração linear de queima dentro dos padrões da literatura cujo o valor máximo obtido foi de 11,78% ; estando tanto dentro das especificações recomendadas para cerâmica branca que é de 13,00%;

- todos os corpos cerâmicos com resíduos de vidro plano obtidos nas diversas temperaturas, apresentaram valores de tensão de ruptura a flexão superiores aos obtidos pela massa padrão sem resíduo vítreo;
- as micrografias dos corpos cerâmicos MSRv e MCRV5 apresentaram pequenas quantidades de poros fechados e esféricos, e fase líquida bem acentuada, enquanto que os corpos MCRV7 e MCRV10, apresentaram uma menor presença de fase líquida e uma grande quantidade de poros abertos, irregulares e intercomunicados, o que contribui para diminuição da resistência mecânica destes materiais.

Considerações finais

Com base nas conclusões apresentadas anteriormente, pode-se sugerir a utilização de resíduo de vidro plano como matéria-prima em potencial para substituir parcialmente o feldspato na formulação de massas cerâmicas para grés sanitários, nas proporções entre 5 e 7%, apresentando propriedades físico-mecânicas satisfatórias.

Em função da performance inovadora e inédita, esta pesquisa poderá constituir-se de grande valor para o setor da indústria cerâmica no que se refere a diminuição do uso de matérias-primas não renováveis e do reaproveitamento de resíduos, contribuindo para preservação ambiental.

Sugestões para trabalhos futuros

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

A partir do pressuposto de que a pesquisa científica não se resume a aquisição do conhecimento como verdade absoluta e acabada, propõe-se então para a continuidade deste trabalho:

- estudar novas formulações de massas cerâmicas para grés sanitários, variando os percentuais e tipos de resíduos vítreos;
- realizar estudo comparativo das propriedades reológicas, estruturais e físico-mecânicas de massas cerâmicas obtidas com diferentes tipos de defloculantes;
- estudar a viabilidade econômica e tecnológica da utilização de massas cerâmicas com resíduos vítreos na indústria;
- propor a substituição total do feldspato por vidro, tendo em vista a similaridade na composição química destes materiais;
- estudar outras temperaturas de queima, entre 1.200 e 1250⁰C como forma de evitar o fenômeno de overfiring;
- aprofundar os estudos de caracterização reológicas das barbotinas, utilizando ensaios tais como: prova do tato, velocidade de deposição, tempo de secagem, entre outros.

Referências

CAVALCANTI, M.S.L. - Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato

REFERÊNCIAS

ABIKO, A. K. **A influência do formato de blocos cerâmicos em sua resistência mecânica.** Cerâmica, n. 170, p. 61-64, fev. 1988.

AKEMAN, M., **Natureza estrutura e propriedades do vidro.** São Paulo : CETEV, 2000.

AKOLEKAR, D. *et al.* **The transformation of kaolin to low-silica X zeolite, Zeolites,** Amsterdam, v.19, n. 56, p. 359-365, 1997.

ALBERS A. P. F.; Albers, F. G.; Melchiades, R.; Machado, J. B.; Baldo, A. O. Boschi. **Um método simples de caracterização de argilominerais por Difração de raios-X.** Cerâmica, São Paulo, v.15, n.305, Jan/Fev/Mar. 2002.

ALBUQUERQUE ,F. R.; LIMA S. J. G.; PASKOCIMAS C. A.; LONGO E. ; SOUZA A. G.; SANTOS, I. M. G. **Processamento de cerâmicas reticuladas a partir de matérias-primas naturais.** Cerâmica, São Paulo, v.52, n.322, Apr./june. 2006.

ALCÂNTARA, A. F. P.; ROCHA, J. M.; BRITO, D. M.; MARQUES, V. S. ; ALVARENGA, A. S. C. ; MATOS, J. M. E. ; LEAL, S. H. B. S.; SANTOS, M. R. M. C. **Propriedades mecânicas e composição mineralógica de argilas do Piauí.** In: Congresso Brasileiro de Química, 47,2007, Natal. Anais. 2007, Natal, p.62-68.

ALVES, O.L. GIMINEZ; I.F; MAZALI, O. **Vidros - cadernos temáticos de química.** São Paulo: Editora Abril,2001.

AMERICAN SOCIETY FOR THE TESTING OF MATERIALS. Disponível em: < <http://www.astm.org/cgi-bin> >. Acesso em: 03 de maio de 2009.

AMORIM, F. R. **Co-processamento de dregs em argila para produção de cerâmica vermelha.** 2007. 123p. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

AMPUDIA, R. **Reciclando a consciência - separar o lixo é simples e eficiente.** Disponível em: <<http://www.jornaldomeioambiente.com.br>>. Acesso em: 20 de Maio de 2007.

ANDREOLA, F.; Castellini, E.; FERRRIRA, J.M.F.; OLHERO, F.; ROMAGNOLI, M. **Effect of sodium hexametaphosphate and ageing on the rheological behaviour of kaolin dispersions.** Applied Clay Science, v.31, p.56-64, 2006.

ANDRADE, F. L.F., VARELA, M.L.; DUTRA, R.P.S.; NASCIMENTO, R.M.: MELO, D.M.A.; PASKOCIMAS, C.A. **Avaliação da potencialidade de uso do resíduo proveniente da indústria de beneficiamento do caulim na produção de piso cerâmico.** Cerâmica Industrial. , v, 14, jan/fev, p.41-47, 2009.

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

ARMELLINE, C.: FERNANDES, D. **Utilização da sucata de vidro para preparação de novos produtos**. In: Congresso Brasileiro de Materiais, 48, 2004, Curitiba- PR. Anais, Curitiba 2004 , p.55-63.

ASSIS, O.B.G. **O Uso de vidro reciclado na confecção de membranas para microfiltração**. Cerâmica, n.53, p.105-113, maio, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Cerâmica no Brasil – Anuário Brasileira de Cerâmica**. São Paulo, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Aparelhos sanitários de material Cerâmico – requisitos e métodos de ensaios**. NBR 15097. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cerâmica: determinação da massa e da absorção de água**- NBR 6480-85. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Cerâmica no Brasil – Anuário Brasileira de Cerâmica**. São Paulo, 2002.

ASSOCIACAO BRASILEIRA DE CERAMICA. **Conceitos**. São Paulo: ABC, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Material cerâmico sanitário - Determinação da absorção de água**. NBR 6480-85. Rio de Janeiro, 1997.

Associação Latino Americana dos Fabricantes de Tubos Cerâmicos. **A História da Cerâmica**. Disponível em: < <http://www.acertubos.com.br/hist.htm>>. Acesso em: 2 março de 2007.

Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos. **Boletim Informativo**. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em 02 set. 2008.

Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automotivas de Vidro. **Boletim Informativo**. Disponível em:< <http://www.abividro.org.br>>. Acesso em 25 de agosto de 2006.

BALDO, J.E.R.; SILVA, Jr.; MARTINS,A. **Desenvolvimento de argamassa para revestimento utilizando resíduo industrial** . In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 46, 2002, São Paulo-SP. Anais, São Paulo, 2002, p.494-1507.

BARBOSA JR, J. C. **Controle da distribuição de tamanho de partículas cerâmicas no processamento de pavimentos e gresificados**. 1997.185p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BITENCOURT, E. R. **Utilização de matéria-prima alternativa na fabricação de tijolos de argila vermelha e branca**. 2004.130p. Dissertação (Mestrado), Programa

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

BOYD, D. C. ;DANIELSON; P. S. e THOMPSON, D.A. **Concise encyclopedia of chemical technology**. Kirk and Othmer, v. 12, p.555-627,1994.

BRAGANÇA, S.R. e BERGMANN. **Utilização de pó de vidro como fundente em cerâmicas tradicionais**. In: Congresso Brasileiro de Química, 46, São Pulo/SP. Anais. Natal,2002, p.521- 532.

BRAGANÇA,S.R. e BERGMANN, C.P. **Traditional and glass powder porcelain: technical and microstructure analysis**. Journal of the European Ceramic Society-Elsevier, v.24, n.8, p. 2383-2388, jul 2004.

BRAGANÇA,S.R. e BERGMANN, C.P. **Waste glass in porcelain**. Materials Research, v.8, n.1, p.55-63, Jan. /Mar. 2005

BRAGANÇA, S.R; VICENZI, J.; GUERINO, K., BERGMANN, C.P. **Recycling of iron foundry sand and glass waste as raw material for production of whiteware**. Waste Management & Research, v. 24, n.1, p. 60-66, 2006.

BRECK, D.W. **Zeolite molecular sieves**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.

BROOKFIELD ENG. LABS. **More solutions to sticky problems**. Disponível em <www.brookfieldengineering.com.htm>. Acesso em 20 de setembro de 2009.

BROWN, G. **The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals**. London: Mineralogical Society, 1961.

BUSTAMANTE, G. M.e BRESSIANI J. C. **A indústria cerâmica brasileira**. Cerâmica Industrial.n.3, p.5, mai/ jun, 2000.

CALLISTER , JR. W. D. **Materials science and engineering an introduction**, 2 ed. New York/USA: John Wiley e Sons Inc, 1991.

CALIL, S.F. **Propriedades reológicas de algumas argilas e caulins brasileiros utilizados em cerâmica sanitária**. 1972.107p. Dissertação (Mestrado). Pós graduação em Engenharia Química. Universidade de São Paulo. São Paulo.

CALLISTER, JR.W.D. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC Ltda. 2002.

CAMPREGHER, N. **Estudo de viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material**

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

cerâmico. 2005. 120p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CARDOSO, S.R. F; SOUZA, H.S.; COELHO, A. C. V.; SOUZA, S.P. **Caracterização e propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas usadas em cerâmica branca no estado de São Paulo**. Cerâmica Industrial, v.3, n.3, p.47-57, 1998.

CARTY, W.M. **Observation on the glass Phase composition in porcelains**. Journal Industrie Ceramique. No. 995, p. 60-65. 2004.

CASTRO, A. L. F. **Coleta seletiva e reciclagem. resíduos sólidos e meio ambiente no estado de São Paulo**. Secretaria do Meio Ambiente, Coordenadoria de Educação Ambiental - São Paulo, 1993.

CASTRO, A.P.A.S. **Desempenho térmico de vidros utilizados na construção civil: estudo em células-teste**. 2007. 239p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

CEBRACE. **Vidros planos**. Disponível em: < [http: www.cebrace.com.br](http://www.cebrace.com.br)>. Acesso em: 23 de outubro de 2009.

CEMPRE. **A problemática do lixo no Brasil** Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em: 25 de setembro de 2009.

CHEMANI, H. **Recycling streetlight and neon lamp waste in earthenware tile bodies**. Journal Industrie Ceramique. No. 995, p. 60-65. 2004.

COCCHI, M.C.; COSTA, A.C.S.; ROCHA, E.G.; SOUSA, P.S.V.; de Paula, W.S. **A Influência do defloculante (silicato de sódio) nas propriedades físicas de uma argila**. Escola SENAI Mario Amato. São Bernardo do Campo - SP, 2008.

CORINALDESI, V; GNAPPI, G.; MORICONI, G.; MONTENERO, A. **Reuse of ground waste glass as aggregate for mortars**. Waste Management, v.25, n.2, p.197-201,2003.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas. uma introdução**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1992.

DELAYE, J.M. GHALEB,D. **Molecular dynamics Simulation of $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ Glass**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 195, n.125, p. 239-248, 1996.

DEMIR,I. **Reuse of waste glass in building brick production**. Waste Management & Research, Vol. 27, No. 6,p. 572-577, 2009.

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

DONALDSON, K.; BORM, P. J. A. **The quartz hazard: a variable entity**. Oxford Journals, v.42, n.5, p.287-294,1998.

DONDI, M.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. **Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles**. Waste Management. Elsevier, v.29, n.5, p.1945-1951, June/2009.

DONEDA, Cristina. **Efeito de aditivos endurecedores em fritas cerâmicas de monoqueima rápida: relação entre viscosidade, microestrutura e resistência a abrasão**. 1993. 198p. Dissertação (Mestrado), Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DOREMUS, R. H., **Glass Science**. New York: Hardcover,1994.

EIGENHEER, E. M. **Coleta seletiva de lixo: o real e o imaginário**. In: Seminário da Indústria e do Meio Ambiente, 1, 1992, São Paulo. Anais. São Paulo, 1992, p.55-60.

EMILIANI, G.P. e CORBARA, F. **Tecnologia cerâmica**. Faenza: Editoriale Faenza , 1999.

EMPLASA - **Estudos sobre reciclagem de resíduos sólidos para aterros sanitários: Diadema - Santo André - Franco Da Rocha - Itapevi - Mogi Das Cruzes, São Paulo**. Disponível em : <<http://www.bases.birema.br>>. Acesso em 21 de novembro de 2009.

ENBRI. **Development of a framework for environmental assessment of building materials and components**. Disponível em: < <http://www.enbri.org/home.html>>. Acesso em: 21 de novembro de 2009.

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. **Introdução à ciência dos materiais para engenharia**. São Paulo: USP, 2005.

FACINCANI, E. **Tecnologia cerâmica los ladrillos**. 1 ed. Castellon: Faenza Editrice Iberica,1993.

FELTZ, Adalbert, **Amorphous inorganic materials and glasses**, Germany: John Wiley & Sons, 1993.

FERRARI, K. R. *et al.*. **Transformação das matérias-primas do suporte durante a queima de revestimentos cerâmicos**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 5, n. 2, p. 53-58, mar/abr, 2000.

FERREIRA, S.M. **Catadores de lixo no brasil**. Revista Urutágua. Universidade Estadual de Maringá. Maringá- PR, v.7, p.13-15, mai, 2004.

FOLETO, E. L; VOLZONE, C; MORGADO, A.F; PORTO, L.M. **Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização**

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

no descoramento de óleo vegetal. Materials Research, São Carlos, v.4. n.2, p.26-31, Jul., 2001.

GIOLITO, I. ; IONHASHIRO, M. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica.** São Paulo: Editora da USP, 2002.

GODINHO, K.O. **Incorporação de resíduos de vidro em cerâmica vermelha.** 2004. 122p. .Dissertação (Mestrado). Pós - Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes-RJ

GODINHO, K. O; J.N. F.HOLANDA; SILVA, A.G.P.da Silva. **Obtenção e avaliação de propriedade tecnológicas de corpos cerâmicos à base de argila e vidros reciclados.** Cerâmica, v.51, p 419-427, jun, 2005.

GODINHO, K.O., RABELO T.R., HOLANDA A.G.P. **Incorporação de resíduo de vidro em cerâmica vermelha.** .In: Congresso Brasileiro e Encontro Anual de Cerâmica. 2004, Curitiba/PR. Anais.Curitiba,2004. p.48 a 54.

GOLDSCHMIDT, V. M. **Skrifter norske videnskaps akad.. 1. Mat. Naturwiss.** Oslo, v.1, n. 8-7, p.156, 1926.

GOMES, C. F. A. **Argila: o que são e para que servem.** Lisboa: Calouste, 1986.

Gomes C. M.; Reis J. P. dos; Luiz J. F., Oliveira A. P. N.; Hotza, D. **Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas.** Cerâmica, v.51, p.336-342, 2005.

GOMES, L.P. **Estudo da caracterização física e da biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários.** 2001.123p.Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP.

GOUVEIA, F.P. Pereira. **Efeito da incorporação de chamote (resíduo cerâmico queimado) em massa cerâmicas para a fabricação de blocos de vedação para o Distrito Federal: um estudo experimental.** 2008. 111 p. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil)-Universidade de Brasília, Brasília/DF.

GUTZOW, I.; SCHMELZER, j. **The vitrous state: thermodynamic, structure, reology and crystallization.** Berlin: Springer, 1995.

HANPONGPUN, W.; JIEMSIRILERS, S., THAVORNITI , P. **Effects of clear and amber cullet on physical and mechanical properties of glass-ceramics containing zinc hydrometallurgy waste.** Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, v.1, n.11, p.1305-1312, 2007.

IDER. **Instituto de Desenvolvimento Sustentável e Energias Renováveis.** Disponível em: <<http://www.ider.org.br / okvidanet>>. Acesso em: 11 de setembro de 2009.

JACKSON, K. A. **Nucleation phenomena.** Washington : Amer. Chem. Soc., 1966.
CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

JIAWEI, S. KWANSIK, C. MYUNG-JAE, S. **Vitrification of liquid waste from nuclear power plants**. Journal Nuclear Mater, v. 297, p. 7-13, 2001.

JUNIOR, W.A.C. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**. 2007. 156p. Dissertação (mestrado). Pós- Graduação Física da Matéria Condensada. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira-SP.

JUNIOR, J.C.C.S. **Avaliação das potencialidades das argilas de queima clara como matérias-primas para o desenvolvimento de novos produtos cerâmicos**. 2008. 95p. Dissertação (mestrado). Pós- Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do rio Grande do Norte, Natal-RN.

KAWAGUTI, W. M. **Estudo do comportamento térmico de fornos intermitentes tipo “paulistinha” utilizados na indústria de cerâmica vermelha**. Dissertação (mestrado). 2004. 100p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

KARAMANOV, E; KARAMANOV, A. **Glass-ceramic Frits from fly ash in terracotta production**. Waste Management & Research, v.27, n.1, p.87-92, 2009.

KINGERY, W. D. **Introduction to ceramics**. 2.ed. John Wiley & Sons,1976.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. **X-ray diffraction procedures**, 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1962.

KNISS, C.T. **Obtenção de materiais vitrocerâmicos a partir de cinzas pesadas de carvão mineral**. 2001.112p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

KREIDL, N. J.; UHLMANN, D. R. **Glass. Science and Technology**: v.1: Glassforming systems. New York: Academic Press, 1983. .

KRUGER, F.R.; OLIVEIRA, D.L.A.; Braga, S.R.O.Q. **Incorporação de vidro plano moído em substituição ao cimento e ao agregado miúdo (areia) em argamassas de concreto**. Disponível em:< <http://www.sec.sbg.org.br>>. Acesso em: 20 de novembro de 2009.

LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS. **Análises de argilas**. Disponível em:< <http://www.lamir.ufpr.br/analiseargilas.htm>>. Acesso em 23 de fevereiro de 2009.

LAMA, E.A.del; KIHARA, Y.; KRIEGER, S. Biocerâmica. São Paulo: USP, 2003.

LEHNKUHL, W. A. **Análise numérica e experimental de um secador túnel utilizado na indústria de cerâmica vermelha**. 2004. 150p. Dissertação (Mestrado).

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC.

LIMA, J.D. **Sistema integrado de destinação final de resíduos sólidos urbanos**. 1ª. Ed., Editado pela ABES: João Pessoa/PB,2005.

LIMA, M.M.T.M. **Características da poeira do processo de fabricação de materiais cerâmicos para revestimento: estudo no pólo de Santa Gertrudes**. 2007.130p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP.

LIRA, H.; SILVA, F. A. **Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita**. Cerâmica, São Paulo, n.52, p.49-52, 2006.

PEREIRA C.M.; AZEREDO, C.S.; FAJAN, S.E.; SAITO, N.H. **Utilização de resíduo de lâmpada fluorescente para obtenção de engobes para revestimento monoporoso**. In: CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais,17,2006, Foz do Iguaçu. Anais, Foz do Iguaçu, 2006, p.42-50.

LIZ, O.S.R.; MELO V.A. R; LAMEIRA F.S. **Eletrodifusão do lítio no quartzo natural**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 51, 2007, Salvador/BA. Anais. Salvador, 2007 . p 63-70.

LÓPES, D.A.R.; AZEVEDO, C.A.P.; NETO, E.B. **Avaliação das propriedades físicas e mecânicas de concretos produzidos com vidro cominuído como agregado fino**. Cerâmica Industrial. São Paulo, v.10, n.51, p.318-324, 2005.

LORENZI, E. S. **Vidros bactericidas no tratamento microbiológico de água**. Dissertação (Mestrado). 2004.111p. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

LUCENA, L.C.F.L.. **Utilização de resíduos de vidros planos como filer em misturas asfálticas – propriedades físico-químicas e mecânicas**. 2008. 121p. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

LUZ, A. B. **Estudos de reoxidação e redução de Ferro contido em caulins**. Tese. Doutorado. 1998. 210p. Doutorado em Engenharia Mineral, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo/SP.

LUZ, A.B.; CAMPOS, A.R; CARVALHO, E.A. e BERTOLINO, L. C. **Caulim**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.

LUZ A.P.; RIBEIRO S. **Comportamento de queima de uma massa cerâmica contendo pó de vidro como fundente visando a obtenção de grés porcelanato**. In: Congresso Brasileiro e Encontro Anual de Cerâmica,48,2004,Curitiba. Anais. Curitiba, 2004, p-67-73.

CAVALCANTI, M.S.L. - *Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato*

MADEJOVÁ, J. **FTIR: techniques in clay mineral studies**. Vibrational Spectroscopy. v.31, p.1-10, 2003.

MAGELLA, M. A. **Desenvolvimento de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir de escórias da produção de aços inoxidáveis**.1999. 154p. Dissertação (Mestrado). Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MAREL, H. W., BEUTELSPACHER, H . **Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures**. 1.ed. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.

MARI, E.A. **Los vidros**. V.1. Buenos Aires: Américalee, S.R.L, 1982.

MARTINS, A.C. **El vidrio en Iberoamérica, indústris, investigación y formacion**. Disponível em: <<http://www.abividro.org.br>>. Acesso em: 23 de novembro de 2009.

MATTEUCCI, F. M; DONDI, G.I. **Effect of soda-lime glass on sintering and techonological properties of porcelain stoneware tiles**. Ceramics International, v.28, p.873-880, 2002.

MCLELLAN, G. W., **Glass engineering handbook**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1984.

MCWHINNIE, W. R.; BREAKWELL, I. K.; HOMER, J.; LAWRENCE, M. A. M. **Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clays surfaces and the role of impurities**. Polyhedron. v.14, p.2511-2518, 1995.

MEDEIROS, A.M.L. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do método sol-gel protéico**. 2007. 99p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgico e de Materiais. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

MELO M. M.; MARTINELLI, A. E. ; PINHEIRO A. S.; NASCIMENTO R. M.; VIEIRA F. A. **Avaliação do efeito da adição de chamote de telha em formulação de grês porcelanato com queima a gás natural**. In: 17º. CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia de Ciências dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu-Pr. Anais. Foz do Iguaçu, 2006.

MENEZES, R. R; FERREIRA H. S.; NEVES G. A., H. C. FERREIRA. **O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.2, p.303-313, 2002.

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grês sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

MENEZES, R. R; FERREIRA H. S.; NEVES G. A., H. C. FERREIRA. **Caracterização de argilas plásticas do tipo “ball clay” do litoral paraibano.** Cerâmica, n.49, p.120-127, 2003.

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

MEYER, C. **Students turn glass to concrete for science prize.** Disponível em: <<http://www.columbia.edu/cu/pr/18929a.html>>. Acesso em: 25 de outubro de 2009.

MEYER, C. **Glascete will recycle waste, says engineer.** Disponível em: <[http://www.columbia.edu/cu/record/record 2020.17.html](http://www.columbia.edu/cu/record/record%2020.17.html)>. Acesso em 18 de outubro de 2009.

MONTEIRO, B.; SANTOS, D.; CRISTINA, C. JESUS, J; VIEIRA, V.; SAITO, N.H. **Reaproveitamento de lâmpada fluorescente em massa de grés porcelanato.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia de Ciências dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu, Anais. Foz do Iguaçu, 2006, p.140- 147.

MOORE, F. **Rheology of ceramic systems.** London: Livesey Ltd. 1965

MORAES, E.P.M.; MACHADO, N.R.C.; PERGHER, S.B.C. **Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado.** Acta Scientiarum. Technology, Maringá, v. 25, no. 1, p. 63-69, fev. 2003.

MORAIS, C.R.S.; CAVALCANTI, M.S.L.; OLIVEIRA, N.M.S.; SILVA, H.C.; MENESES, R.L.; PORTO, V.S. **Classificação de resíduos vítreos provenientes das vidraçarias de Campina Grande-PB.** In: 17º. CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia de Ciências dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu-Pr. Anais. Foz do Iguaçu, 2006.

MORELLI, A.C; BALDO, J.B. **Barbotinas cerâmicas contendo rejeito de vidros soda cal para maturação em baixa temperatura.** Cerâmica Industrial, São Paulo, v.8, n.3, p.42-46, 2003.

MORELLI, A.C; BALDO, J.B. **Um novo defloculante para barbotinas do triaxial.** Cerâmica industrial, São Paulo, v.9, n.3, p.30-34, 2004.

MORELLI, M. **Apostila de formulação de materiais cerâmicos.** USP: São Carlos, 1999.

MORETO, A.L.R. **Características química, mineralógica e tecnológica dos filitos da região de Itapeva-sp empregados na indústria de cerâmica.** 2006.106p. Dissertação (mestrado).Curso de Pós-Graduação em Geologia Exploratória, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.Curitiba/Pr.

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

MOTTA, J. F. M., ZANARDO, A. e Junior, M. C. *et al.*. **Cerâmica Industrial. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional.** São Paulo, v. 7, n. 1, p. 33-40, jan/fev, 2002.

NASCIMENTO, A. M.; SILVEIRA, A.P.C.; COSTA, K; SANTOS, Z.A.M. **Curso Formação continuada ciências da natureza, matemática e suas tecnologias.** Química e Meio Ambiente. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

NASCIMENTO, M.L.F. **Condutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e sílicos sulfetos de íons alcalinos.** 2000. 207p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP.

NAVARRO, J. M. F. **El Vidro.** Madrid, Espanha.: Consejo Superior de Invest. Científicas - Fundación Centro Nacional del Vidrio, 1991.

NEDER, L.T.C. **Reciclagem de resíduos sólidos de origem domiciliar: análise da implantação e da evolução de programas institucionais de coleta seletiva em alguns municípios brasileiros.** 1995.115p. Dissertação (Mestrado) . Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP.

NEVES, G.A. **Reciclagem de resíduos da serragem de granitos para uso como Matéria - Prima Cerâmica.** 2002. 242p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB.

NORTON, F.H. **Introdução á tecnologia cerâmica.** São Paulo: Edgard Bucher Ltda, 1983.

OBLADEN, N.L; CHACOROWSKI JR, F; e RUCINSKI, E.J. **Reciclagem dos resíduos sólidos urbanos na região metropolitana de Curitiba.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 17, 2003, Natal. Anais. Natal, 2003. p.26 - 30.

OLIVEIRA, A. A.; CARRER, I.R.; CORRÊA, S.R.H.; ANDRADE F.R.; CARDOSO, H.M., COUTO M.E MARCELLO V.R. **Estudo da incorporação de vidro de embalagem na fabricação de cerâmica vermelha.** In: Congresso Brasileiro e Encontro Anual de Cerâmica, 48, 2004, Curitiba. Anais. Curitiba,2004. P.95-102.

OLIVEIRA, A.P. N; GOMES, D.; REIS J.P.; LUIZ, J. F. **Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas.** Cerâmica. São Paulo, n. 51, p-336-342.

OLIVEIRA, I. R. A. R.; STUDART, R. G. PILEGGI; V. C. PANDOLFELLI. **Dispersão e empacotamento de partículas - princípios e aplicações em processamento cerâmico.** São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

OLPHEN, H.V., **An introduction to clay colloid chemistry, For Clay Technologists, geologists and soil scientists**. EUA: John Wiley & Sons, 1963.

OSVALDO, C. S. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X**. 2007. 135p. Dissertação (mestrado). Programa de Pós – Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal.

PAUL, A. **Chemistry of glasses**. London: Chapman and Hall, 1982.

PAULA, P.M.N. **Análise das propriedades ópticas, morfológicas e estruturais de pontos quânticos de PbS sinterizados a partir de diferentes concentrações de dopantes**. 2006.133p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Física. Instituto de Física. Universidade Federal de Uberlândia.

PEREIRA C.M.; AZEREDO, C.S.; FAJAN, S.E.; SAITO, N.H. **Utilização de resíduo de lâmpada fluorescente para obtenção de engobes para revestimento monoporoso**.In: CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais,17,2006, Foz do Iguaçu. Anais, Foz do Iguaçu, 2006, p.42-50.

PEREIRA, F.B. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentícias**. Tese (Doutorado). 2006. 77p. Departamento de Cerâmica e de Vidro, Universidade de Aveiro, Portugal.

PHILIPPSSEN, M.E. **Definição da metodologia da caracterização da temperabilidade de vidros planos finos**. 2007, 115p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Santa Catarina, Florianópolis.

PIANARO, S. A.; RODRIGUES, A.M.; BERG, E.A.T.; SANTOS, A.H. **Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grés porcelanato**. Cerâmica Industrial, v. 9, n.1, p. 33-38, jan/fev, 2004.

PONTIKES,Y.; ESPOSITO,L.; TUCCI, A ; ANGELOPOULOS, G.N. **Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture**. Journal of the European Ceramic Society, v.27,n.2-3,p.1657-1663. 2007.

PONTUAL,S.; MERRY,N.;GAMSON,P. **Spectral interpretation field manual, g-max. spectral analysis guides for mineral exploration**, vol.1. AusSpec International Pty. Ltd.

PUKASIEWICZ, A.G.M., **Tecnologia dos processos de fabricação de materiais cerâmicos**. Ponta Grossa: Editora da Universidade Federal do Paraná, 2001.

RADO, P. **Introducción a la tecnologia de la cerâmica**. Barcelona/Espanha: Omega S/A, 1990.

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

RAVAGLIOLI, A. **Reologia cerâmica aplicada**, Società Cerâmica Italiana, Faenza: Ed., Bologna, 1989.

RECICLOTECA. **Conheça sua embalagem de vidro**. Disponível em: <<http://www.recicloteca.org.br>>. Acesso em 24 de abril de 2009.

REED, J.S. **Principles of ceramic processing**. 2 Ed. Canadá. John Wiley & Sons Inc, 1995.

REUTER, J. **Vidros: Técnicas em vidros**, Coleção Manuais Técnicos, v.10. João Pessoa: Editora da UFPB, 1994.

RICCO, S. **Coleta seletiva e reciclagem, resíduos sólidos e meio ambiente no estado de São Paulo**. Secretaria do Meio Ambiente, Coordenadoria de Educação Ambiental. São Paulo, 1993.

RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering properties, processing and use in design: manufacturing engineering and materials processing**. New York: Marcel Dekker Inc, 1982.

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

ROCHA, A.A. **Aspectos epidemiológicos e poluidores, vetores, lumeiras e percolados**. Revista DAE, v.128, p.63-68, 2002.

ROCHA R. R. Rocha, A. Zanardo, M. M. T. **Estudo do comportamento reológico de barbotinas preparadas com argilas da formação Corumbataí utilizadas no pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP)**. Cerâmica, São Paulo, v.54, mai, p. 332-337, 2008.

ROVERI, C.D; ZANARDO, A; MOTTA, J.F; M. Reintegração dos finos provenientes do beneficiamento de argila no processo de produção de revestimentos via seca. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v.59, n.4, oct./dec, p-55-62.

SALINAS, A. L. D. **Evaluacion tecnico-economica de los procesos de reciclagem de desechos domésticos, los casos del vidrio, papel y plástico**. Apostila de distribuição restringida LC/R. 1354, nov. 1993.

SAINT-GOBAIN. **Processamento de vidro**. disponível em: <http://www.saint-gobain-glass.com.br>. Acesso em: 21 de novembro de 2009.

SÁNCHEZ, E, BELTRÁN, V., BAGAN, V., NEGRE, F. **Aspectos a serem melhorados nas características e homogeneidades de argilas vermelhas**

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

empregadas na fabricação de placas cerâmicas. Cerâmica Industrial, São Paulo. V.1, n.3, p. 13 – 22, fev, 1996.

SANTOS, A.C.P. **Queima de cerâmica vermelha em fornos e gás resistivo.** 2003. 95p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal.

SANTOS, G.M. **Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado a indústria de cerâmica vermelha.** 2001. 113p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SANTOS, G. R. **Indústria de louça cerâmica no Brasil situação atual e perspectivas.** Palestra proferida no 49º. Congresso Brasileiro de Cerâmica, em Águas de São Pedro, em 08/06/2005.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas:** aplicada às argilas brasileiras. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1975.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas.** 2ª edição revisada e ampliada. v.1,2 e 3. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1989.

SANTOS, R.S. **Reaproveitamento do resíduo borra de petróleo da bacia de Campos - RJ em cerâmica vermelha.** 2001 114p. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campus dos Goytacazes-RJ.

SÃO MATEUS. Disponível em: < [http://: www.saomateusvidros.com.br](http://www.saomateusvidros.com.br) >. Acesso em 27 de outubro de 2009.

SÃO PAULO. Secretaria de Estado da Fazenda. **Cerâmica: manual de conhecimentos.** São Paulo.2009. 57p.

SCHABBACH, L. M. **Formulação de fritas cerâmicas utilizando delineamento de misturas.** 1999. 122p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e ciência dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SCHARAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos,** S. Paulo: Artliber Editora, 2006.

SCHULLER, D.; BIANCHI, E.C.; AGUIAR, P.R. **Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas.** Cerâmica, São Paulo. V.54, n.332, p. 57-66, oct./dec, 2008.

SEBRAE. **Catalógo. Cerâmica vermelha para construção: telhas,tijolos e tubos.** Estudo de Mercado. SEBRAE, 2008.

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

SERPA, E.C.S.N. **Obtenção de fritas cerâmicas a partir de resíduo refratário proveniente do setor metalúrgico**. 2007.150p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis- SC.

SHAYAN A. e XU. AIMIN (2003). **Value-added utilization of waste glass in concrete**. Cement and concrete, v.1,no.34,p.81-89,2003.

SHELBY, J. E., **Introduction to glass science and technology**, RSC 1997.

SILVA, A.C. **Incorporação de resíduo galvânico em vidro silicato obtido a partir de finos de sílica**. 2004. 134p. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, 2004.

SILVA, F.A.N.G. **Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó (RN)**. 2007.70p. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/ COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, F.R. **A indústria sanitária no Brasil**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43, 1999, Florianópolis. Anais,Florianópolis: ABC, p.16-29,1999.

SILVA, J.B. **Avaliação da potencialidade dos resíduos de gesso de revestimento incorporados em formulações de massas Cerâmicas**. 2008. 192p. Tese (Doutorado). Programa de Pós- Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

SILVA. J.E. **Controle de Processo**. Curso de Tecnologia Cerâmica.2001.

SILVA, J.R.R.; PORTELLA, K. **Caracterização físico-química de massas Cerâmicas e suas Influências nas propriedades finais de revestimentos cerâmicos**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v.10, p.18-26, Set/Dez, 2005.

SILVA, J.S. **Aproveitamento do lodo da estação de tratamento de efluentes de indústria cerâmica na composição de massa cerâmica para produção de louças sanitárias**. 2008. 69p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SILVA, J.S; YADAVA, Y.P.; FERREIRA, R.A.S. **Uso de granito como matéria-prima alternativa na fabricação de louça sanitária**. In: CBC-Congresso Brasileiro de Cerâmica, 51, 2007, Salvador. Anais. Salvador, 2007, p.16-28.

SILVA, M. M. A. **Diretrizes para o projeto de alvenarias de vedação**. 2003. 167 p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SMITH, A.S. **Proceedings of sustainable wast e mamagement and recycling: glass waste**, (2004). 149-165.

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

SOBOLEV K., TÜRKER P., SOBOLEVA S.; ISCIOGLU G. **Utilization of waste glass in eco-cement: properties and microstructural observations.** Waste Management, v. 27, n.7, 2007, p. 971-976, 2007.

SOUSA, M.R; MELO, M.A.F. **Formulações de massas cerâmicas de base branca, utilizando matéria-prima do estado do Rio Grande do Norte.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 49, 2005. Anais. São Pedro, 2005, p. 73-80.

SOUTO, P.M; AMORIM, L.V; NEVES G.A; FERREIRA, H.C. **Utilização de rejeitos da serragem de granitos em massas para grés sanitário.** In: Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, 14, 2004, São Pedro. Anais. São Pedro, p.44-54.

SOUZA, A. P. **Mapa geológico na escala 1:50. 000 e esboço da evolução.** São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1990.

SOUZA, J. V. de; SANTOS, P. S. **Considerações sobre a aplicação da análise térmica diferencial no estudo de argilas cerâmicas do Brasil.** Cerâmica, São Paulo, v. 10, ano 10, p. 3-27, set. 1964.

SOUZA, T.F ; ARAÚJO, S.P ; LIMA, R.F.S. ; MELO, J.V. **Análise da composição química de minerais pertencentes ao grupo dos feldspatos na região do seridó. recursos não renováveis.** In: Congresso Brasileiro de Química, 47, 2007, Natal/RN. Anais. Natal,2007.p.521- 532.

SU N. e CHEN, J.S. **Engineering properties of asphalt concret made with recycled glass.** Conservation and Recycling, v.35,p. 259-274, 2002.

TARNKAMOL, T.; SOUZA, G.P. **Use of soda-lime-silica waste glass as an alternative flux in traditional ceramics.** In: GEOTHAI International Conference on Geology of Thailand: Towards Sustainable Development and Sufficiency , Economy,7, 2007. Bangkok, Thailand. Anais. Bangkok, 2007, p.46-53.

TIEGA, B.C. **Síntese e caracterização do sistema vítreo(1-x) NaPO₃ – (x)WO₃.** 2009. 60p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência, Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita” ,Ilha Solteira – SP

TOFFOLI, M. S. **Materiais cerâmicos.** São Paulo: USP, 1997.

TORRES, P.; FERNANDES H.R.; OIHERO, S.;FERREIRA, J.M.F.**Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles.** Journal of the European Ceramic Society- Elsevier, London, v.29, p.23-30, Jan.2009.

TUCCI, A; ESPÓSITO, L.; RASTELLI, F.; PALMONARI, C.; RAMBALDI, F. **Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix** Journal of the European Ceramic Society- Elsevier, Londom,v.24, p.37-43, Jan.2009.

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

VANDERLEI, P.S.S. e CARAM, R. M. **Vidros translúcidos utilizados nas fachadas das edificações e sua preocupação com o conforto a ambiental.** Revista Tecnológica, São Paulo, v.27, n. 16, p 27 - 36, fev. 2007.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos.** São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciências dos materiais.** “12” reimpressão. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1998.

VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of inorganic glasses.** London: Academic Press, 1994.

VASQUES, R.A. ROCHA V. C.; FERNANDES, D.M.P. **Vidro reciclado aplicado a revestimento cerâmico.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 51, 2007, Salvador-Ba, Anais. Salvador. p.152-158.

VIEIRA C.M. F. ; HOLANDA, J.N. e PINATTI, D.G. **Placas cerâmicas – uma Introdução.** Vértices , São Paulo, n.1, p.22 a 26,dez, 2001.

VIEIRA, C.M.F. MONTEIRO, S.N.; BARRETO, C.G.W. CARVALHO, E.A.; PEITER, C.C.,**Substituição de areia de quartzo por finos de gnaise em massa cerâmica para telhas: Teste industrial,** São Paulo, n. 54, p.480-486, mar,2008.

VIOLA, E. J. e LEIS, H. R. **Desordem global da biosfera e a nova ordem internacional: o papel organizador de ecologismo.** Disponível em: <<http://www.eca.usp.br>>. Acesso em: 21 de novembro de 2009.

XAVIER, G.C. ; SABOYA, F.A.J.; MAIA, P. C. A.; ALEXANDRE, J. **Estudy of alteration red ceramic bodies incorporation with granite waste though the wetting-dryings cycles.** In: Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, 2007, Búzios- RJ. Anais. Buzios, 2007, .p. 69-77.

ZACHARIASEN, W.H. **The Atomic Arrangement in Glass.** Journal of the American Chemical Society, Washington, v. 54, n.10, p. 3841-3851,out.1932.

ZANDONADI, A.R. 1988. **Fundamentos da tecnologia cerâmica: programa de treinamento para terceiros países,** São Paulo:IPT/JICA.1988.

ZANOTTO, E.D. **Vidro: ciência, tecnologia e emprego no brasil no limiar do terceiro milênio.** In: XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada , Caxambú – MG, 1998.Anais, Caxambú,1998.p.125-130.

ZANOTTO, E.D. **Vidros : Arte, Ciência e Tecnologia de 400 AC a 2000 dC.** Engenharia de Materiais, v.1,n.1,p.33-36,mai/jun/jul,1989.

CAVALCANTI, M.S.L. - **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**

ZANOTTO, E.D; Martins, A.C. **Indústria e pesquisa do setor vidreiro**. Madri: Red Iberoamericana sobre Ciencia y Tecnologia de Materiales Vítreos, 1998.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: Cambridge University Press, 1991.

ZARZYCKI, J. **Les verres et l'état vitreux**. Paris: Mason, 1982.

WANG, Franklin F. Y. **Ceramic fabrication processes**. New York: Academic Press, 1976.

WILEY, J. X-Ray Methods, **Clive whiston, analytical chemistry by open learning**. EUA: John Wiley e Sons, 1987.