

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

RENAN RODRIGUES NASCIMENTO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE GARRAFAS DE VIDRO PULVERIZADAS
EM ÁGUA: EFEITO DA COR NA SOLUBILIDADE

São Paulo
2017

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

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

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE GARRAFAS DE VIDRO PULVERIZADAS
EM ÁGUA: EFEITO DA COR NA SOLUBILIDADE

Monografia apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo
2017

Dedico este trabalho aos meus
familiares, namorada e amigos
que estiveram ao meu lado
durante toda graduação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa por ter me orientado, sempre presente para ensinar e auxiliar, disponibilizando seu tempo e laboratório para a realização deste trabalho.

Agradeço também ao Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo pela disponibilização do laboratório de tratamento de minérios e ao André Silva por me auxiliar em laboratório.

RESUMO

A ausência da reutilização de garrafas de vidro para a formulação de esmaltes cerâmicos se dá em função do desconhecimento de como o vidro pulverizado se comporta quando colocado em água. Visando a reutilização do vidro de garrafa como matéria-prima para a formulação de esmaltes, foi decidido estudar a caracterização do material para tal aplicação. Dessa forma, garrafas brancas, âmbar e verdes foram moídas com a utilização de britadores e moinho de bolas para obtenção de um pó para utilização como amostras com a expectativa de que a única diferenciação dos resultados viessem da composição química devido à cor. Diversas análises destes materiais moídos foram realizadas, como espectrometria de fluorescência de raios X, distribuição do tamanho das partículas, área de superfície específica, massa específica, pH, condutividade e mobilidade eletroforética e titulação da dispersão com solução ácida. Os resultados demonstram que a solubilidade segue a ordem decrescente: branco, verde, âmbar. A dissolução ocorreu em duas etapas para todos os vidros, em que a primeira foi referente à dissolução do Na_2O e formação de hidróxido de sódio elevando o pH para muito básico e em seguida o início da dissolução da rede de SiO_2 . Durante a dissolução há formação de cargas negativas na superfície dos vidros que segue a ordem inversa da solubilidade, ou seja, os mais solúveis apresentam menos carga de superfície. A formação de cargas é de fundamental importância para a fabricação de esmaltes, pois afeta as condições de dispersão do sistema.

ABSTRACT

The lack of glass bottles reuse for formulations of ceramic glazes is due to the lack of knowledge of how pulverized glass behaves when put into water. Aiming this reuse of glass bottles as raw material for formulations of ceramic glazes, it was decided to study the characterization of this material for this application. In that way, white, amber and green glass bottles were ground on crushers and then on ball mill to obtain powder to use as samples with the intent that the only differences become from the color (composition) variation. Some analysis were performed, as: X-Ray fluorescence; particle size distribution; specific surface area; specific mass; pH, electrical conductivity and electrophoretic mobility of the dispersion in function of the time; and also the titration of the dispersion with acid solution. The results show that the solubility follows the decreasing order: white, green, amber. The dissolution occurred in two steps: the first one was the dissolution of Na_2O and the formation of sodium hydroxide, raising the pH to a basic solution and then the beginning of the SiO_2 dissolution. During the dissolution, there's the formation of negatives charges on the surface of the glasses that follows the inverse order of the solubility, that is, the most soluble show less charges on the surface. The formation of charges is of fundamental importance to produce ceramic glazes, since it affects the dispersion's conditions of the solution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tetraedro de sílica, consistindo de íons de silício e oxigênio ^[2]	12
Figura 2 - Rede desordenada de SiO ₄ a partir de unidades de SiO ₂ ^[2]	14
Figura 3 - Arranjo de íons em vidro composto por sódio e sílica ^[2]	15
Figura 4 - Sistema de cores de Munsell ^[3]	17
Figura 5 - Diagrama do sistema de cores complementares ^[4]	18
Figura 6 - Variação do potencial zeta na superfície do vidro em função do pH da solução ^[8]	20
Figura 7 - Garrafas armazenadas após a limpeza.....	22
Figura 8 - Garrafas em estufa.....	23
Figura 9 - Britadora de mandíbulas utilizada na britagem das garrafas.....	24
Figura 10 - Material obtido após a britagem.....	24
Figura 11 - Jarro de moinho de bolas e as esferas de aços utilizadas na moagem.....	25
Figura 12 - Pós obtidos a partir das garrafas moídas (âmbar, verde e branco nesta ordem da esquerda para direita.).....	25
Figura 13 - Distribuição do tamanho de partícula da amostra âmbar.....	33
Figura 14 - Distribuição do tamanho de partícula da amostra verde.....	33
Figura 15 - Distribuição do tamanho de partícula da amostra branca.....	34
Figura 16 - Variação do pH em função do tempo para as amostras de garrafa moída (âmbar, branca e verde).....	36
Figura 17 - Variação da condutividade em função do tempo para as amostras de garrafa moída (âmbar, branca e verde).....	38
Figura 18 - Variação do pH da solução que contém a amostra em função do volume de solução ácida adicionado.....	39
Figura 19 - Variação da mobilidade eletroforética em função do pH.....	40
Figura 20 - Variação da condutividade elétrica em função do pH.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Determinação das massas das amostras utilizadas para preparação da suspensão.....	29
Tabela 2 - Porcentagem em massa de cada composto presente em cada uma das amostras de garrafa moída (âmbar, verde e branca). Resultados obtidos a partir de espectometria de fluorescência de raios x.	31
Tabela 3 - Distribuição do tamanho das partículas das amostras de garrafa moída (âmbar, verde e branca) a partir da técnica de difração laser.	34
Tabela 4 - Área de superfície específica para as amostras de garrafa moída (âmbar, verde e branca), obtidas a partir da técnica de difração laser.	34
Tabela 5 - Massa específica das amostras de garrafa moída (âmbar, verde e branca) obtidas a partir de picnometria.	35
Tabela 6 - Colorimetria das amostras. Parâmetros L, a e b.	35

SUMÁRIO

1. Introdução	9
2. Revisão da literatura.....	10
2.1. Composição do vidro.....	10
2.1.1. Sílica.....	10
2.1.2. Feldspatos.....	11
2.1.3. Óxido de cálcio e de magnésio	11
2.2. Estrutura dos vidros.....	12
2.3. Cor em vidros.....	15
2.3.1. Métodos de definição de cor.....	16
2.4. A solubilização do vidro em água.....	18
2.4.1. Influência da composição	18
2.4.2. Mecanismo de solubilização	19
2.5. Mobilidade eletroforética	20
3. Materiais e métodos	22
3.1. Secagem em estufa.....	22
3.2. Britagem	23
3.3. Moagem em moinho de bolas	24
3.4. Separação Magnética	25
3.5. Fluorescência de raios X (análise química)	26
3.6. Difração a laser (distribuição do tamanho das partículas e área de superfície específica).....	27
3.7. Picnometria a hélio (massa específica)	27
3.8. Colorimetria	28
3.9. Amplitude sônica eletrocinética (ESA).....	28
3.10. Variação do pH e condutividade em função do tempo.....	29
3.11. Variação do pH, condutividade e mobilidade eletroforética a partir da titulação potenciométrica com ácido nítrico.....	29
4. Resultados e discussões.	31
4.1. Espectometria de fluorescência de raios x	31
4.2. Distribuição do tamanho das partículas e área de superfície específica.	32
4.3. Massa específica.....	35
4.4. Colorimetria	35
4.5. pH e condutividade em função do tempo.....	36
4.6. Titulação com solução ácida	39
5. Conclusão	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

1. Introdução

Atualmente menos da metade das garrafas de vidro são reutilizadas ou recicladas para a produção de outras garrafas de vidro ou para a produção de outros objetos de vidro, sendo a outra metade descartada e podendo levar mais de 4 mil anos para se decompor. Dentre diversas possíveis aplicações para reutilização que ainda não estão sendo exploradas, a falta de conhecimento de como o vidro pulverizado se comporta quando colocado em água impede a reutilização de garrafas de vidro na formulação de esmaltes cerâmico, sendo esta, portanto, a motivação deste estudo.

2. Revisão da literatura

2.1. Composição do vidro

Os vidros possuem composições que envolvendo diversos óxidos e metais. As matérias-primas utilizadas na composição do vidro podem ser definidas pelas suas funções, sendo separadas em: vitrificantes, que formam a estrutura do vidro; fundentes, que auxiliam na determinação de propriedades como a temperatura de transição vítrea; estabilizantes, que permitem que o vidro seja mais inerte; afinantes, que permitem manipular a homogeneização do vidro; e os colorantes, que promovem a cor nos vidros e serão partes do objeto de estudo. Desde a descoberta do vidro foram produzidas diferentes composições que alternam entre seus constituintes e também na proporção de cada constituinte, entretanto, em geral, o vitrificante é o responsável pela maior quantidade na composição de um vidro, seja ele sodo-cálcico, borossilicato, ou outros.

2.1.1. Sílica

A sílica (SiO_2) é um dos óxidos mais abundantes na crosta terrestre, ocorrendo na natureza como pedra, areia, quartzo e outras diversas formas, e é um dos componentes mais utilizados na indústria, sendo o componente mais importante na produção de vidros e cerâmicas. É composto pelos dois elementos mais abundantes na terra, silício e oxigênio. Quando pura, suas formas cristalográficas mais comuns sob pressão atmosférica são estruturas minerais: quartzo, forma termodinamicamente estável, encontrado em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares; tridimita e cristobalita, que são metaestáveis sob condições ambientais, sendo menos encontradas em depósitos naturais quando comparados ao quartzo^[1]. A grande parte da sílica comercial provém das areias que são mineradas em depósitos de sedimentos não consolidados, como praias, arenitos ou quartzito, além disso há a produção de areia de alta pureza que provém de pegmatita e cristais naturais de quartzo hidrotermicamente depositados.

A sílica comercialmente é chamada de areia, quartzo, pedra, ou então quando classificada de 200 a 325 “mesh”, é conhecida como “flour”. Esta sílica “flour” é utilizada em esmaltes cerâmicas como um óxido vitrificante. As resistências ao

choque térmico, ao ataque químico e desgaste mecânico permitem que os minerais e os vidros de sílica sejam utilizados em uma variedade de produtos refratários como tijolos e fornos, entretanto suas propriedades ópticas permitem aplicações eletrônicas e ópticas quando em alta pureza^[1].

2.1.2. Feldspatos

Os feldspatos são os minerais mais comuns encontrados na crosta da terra e são componentes primários de praticamente quase todas as rochas, sendo classificados por composição e parte de sua composição é utilizada na produção de vidros. Consistem em alumínio, sílica, potássio, sódio e cálcio, como contaminante. A composição comum do feldspato sódico comercial é entre 5% e 7% de Na_2O e 19% de Al_2O_3 , enquanto os potássicos possuem ao menos 10% de K_2O e 18% de Al_2O_3 . A maior diferença entre o feldspato sódico e o feldspato potássico é econômica, entretanto algumas considerações do processo, como a relação desejada entre sódio e potássio do produto final, podem ser definitivas^[1].

São muito utilizados em vidros, em pequenas quantidades, como fonte de alumina, permitindo o aumento da durabilidade do vidro e principalmente a retardar a devitrificação ou seja, abaixar o ponto de fusão, se caracterizando como um fundente. As produções de vidros e cerâmicas resultam no maior consumo de feldspato, em torno de 85% a 90% da produção global de feldspato^[1].

Em comparação aos outros fundentes, os feldspatos possuem uma vantagem pois são mais baratos, puros e fusíveis, além de em sua composição possuírem constituintes formadores de vidro.

2.1.3. Óxido de cálcio e de magnésio

Cálcio e magnésio são dois elementos alcalinos amplamente utilizados na indústria de vidros como estabilizantes, sendo ambos encontrados comumente na natureza em combinação com carbono e oxigênio (calcita e dolomita, rochas sedimentares comuns encontradas geralmente em todas as regiões da terra). Estes estabilizantes são utilizados para tornar os vidros mais inertes quimicamente e termicamente, diminuindo sua solubilidade e aumentando seu ponto de fusão^[1].

A estrutura dos carbonatos de cálcio provindos da calcita forma cristais hexagonais, enquanto uma dolomita que possui uma proporção de cálcio e magnésio de 1:1 possui uma estrutura muito parecida com a dos carbonatos de cálcio, porém com camadas alternadas de carbonato e cátions. A quantidade de carbonato de cálcio e de carbonato de magnésio variam de 10% a 13% dependendo da aplicação do vidro^[1].

2.2. Estrutura dos vidros

A estrutura básica dos silicatos é o SiO_4 tetraédrico, sendo um silício o átomo central possuindo quatro átomos de oxigênio em sua volta, estando todos em contato. O ângulo de ligação entre dois átomos de oxigênio é $109^\circ 28'$, onde a distância da ligação entre um átomo de silício e um de oxigênio é de $0,160\text{nm}$ ($1,60\text{\AA}$), e o comprimento da aresta do tetraedro de SiO_4 é $0,262\text{nm}$ ($2,62\text{\AA}$), como é possível verificar na Figura 1^[2].

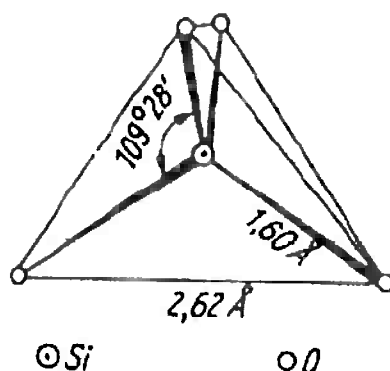


Figura 1 - Tetraedro de sílica, consistindo de íons de silício e oxigênio^[2].

Ao longo do último século, muitas teorias foram definidas para a estrutura do vidro. Em 1903, Tammann, um dos primeiros a se preocupar com a estrutura dos vidros, a considerou como um líquido fortemente subrefrigerado, que até certo ponto pode-se concordar a partir de interpretações obtidas posteriormente com a utilização de raios x. Goldschmidt desenvolveu regras empíricas para a formação de vidros a partir de seus estudos. Ele definiu uma relação de 0,2 a 0,4 entre os raios de cátion e os raios de ânion como uma condição para a formação do vidro, condição esta que ocorre nos casos de formadores de rede como SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , etc^[2].

Entretanto, a teoria que trouxe uma grande mudança no conhecimento sobre a estrutura nos vidros partiu de Zachariasen e foi reforçada pela difração de raios x de Warren, sendo conhecida como “random network theory” representada na Figura 2. Esta teoria define que os vidros de sílica formam tetraedros que são conectados irregularmente formando redes tridimensionais a partir de unidades que possuem baixo número de coordenação, isto explicaria o enorme aumento de viscosidade após o resfriamento. De acordo com esta teoria, há regras para a formação de uma rede tridimensional, as quais os formadores de rede como SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2S_3 seguem:

Um óxido tende a formar um vidro caso ele forme facilmente grupos poliédricos como suas menores unidades de estrutura^[2].

- a) Poliedros não devem compartilhar mais que um vértice.
- b) Ânions não devem se ligar a mais que dois átomos centrais de um poliédro. Portanto, em vidros simples os ânions tendem a formar pontes entre dois poliédros.
- c) O número de vértices de um poliédro deve ser menor que seis.
- d) Pelo menos três vértices de um poliédro devem estar conectados com o poliédro vizinho.

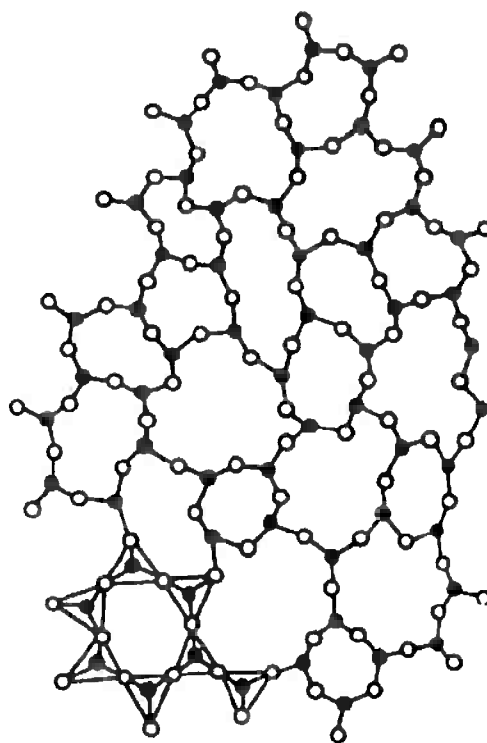


Figura 2 - Rede desordenada de SiO_4 a partir de unidades de SiO_2 ^[2].

Zachariasen ainda classificou os cátions em um vidro como^[2]:

- a) Formadores de rede, como o Si, B, P, Ge, As, Be, V, com números de coordenação geralmente igual a 3 ou 4.
- b) Modificadores de rede, como o Na, K, Ca, Ba, Li, com números de coordenação geralmente maior que 6.
- c) Intermediários, que podem reforçar a formação da rede (número de coordenação 4) ou enfraquecer a rede (números de coordenação de 6 a 8), mas não podem formar vidro por si só.

Esta classificação é exemplificada na Figura 3.

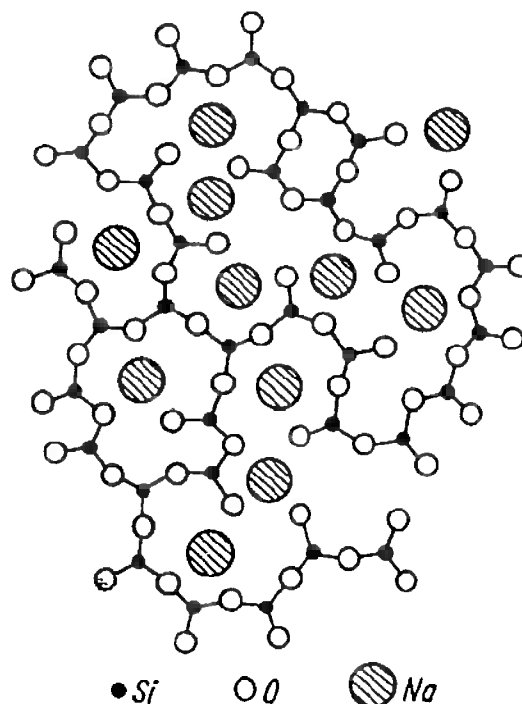


Figura 3 - Arranjo de íons em vidro composto por sódio e sílica^[2].

Um grande número de propriedades podem ser explicadas por esta teoria, ao menos para vidros convencionais, porém ela não se aplica a todos sistemas vítreos. A teoria cinética da formação do vidro se tornou mais satisfatória, incluindo todos os sistemas vítreos, entretanto a teoria de Zachariasen-Warren continua aplicável e mais válida em muitos casos^[2].

2.3. Cor em vidros

A cor é muito familiar a todos pois as pessoas sempre estão expostas a ela, portanto, sua descrição deve ser feita relacionando a percepção humana. Considerando isto, a formação da cor requer três componentes: a fonte de luz, o objeto iluminado, e um modo para detectar a cor do objeto (no caso dos humanos, o sistema composto pelo cérebro e o olho). Para haver um padrão na definição das cores, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE) possui fontes de luz padrões. Uma destas fontes é uma lâmpada de filamento de tungstênio de 100 watt, conhecida como "CIE Source A". CIE também especificou "CIE Illuminant D₆₅", que possui uma maior aproximação a distribuição de energia da luz natural^[3].

Quando a luz atinge um objeto, podem ocorrer os seguintes fenômenos^[3]:

- a) Transmissão, onde a luz passa através do objeto, sendo isto raro quando o objeto é um esmalte cerâmico, como qualquer outra cerâmica.
- b) Reflexão, ocorre quando há uma variação no índice de refração ao longo do trajeto da luz.
- c) Absorção, ocorre quando uma parte da luz com determinado comprimento de onda é absorvido pelo objeto e transformado em uma onda fora do espectro visível (calor). No caso de ocorrer absorção parcial, o material aparecerá colorido, mas caso toda a luz seja absorvida, o material será preto e opaco.
- d) Por último, a luz pode ser espalhada, fenômeno que é causado quando a luz atinge pequenas partículas com índices de refração diferentes do resto do material. Parte da luz é absorvida e reemitida com o mesmo comprimento de onda, entretanto assumem diferentes direções de propagação. Quando ocorre muito espalhamento, o material pode se tornar opaco.

2.3.1. Métodos de definição de cor

Métodos de definição de cor são utilizados para descrever as cores quantitativamente, considerando fatores de natureza física e da percepção humana.

Um dos métodos de definição de cor consiste em três variáveis, luminosidade, matiz (ou tonalidade) e saturação, formando um sistema tridimensional, chamado espaços de cores. Este espaço de cores é fisicamente representado pelo sistema Munsell, que consiste em uma coleção de amostras pintadas para representar intervalos iguais da percepção visual de acordo com as amostras, como pode se verificar na Figura 4. Neste sistema, a luminosidade varia de acordo com a altura, a matiz varia em volta da circunferência e a saturação varia em função do raio^[3].

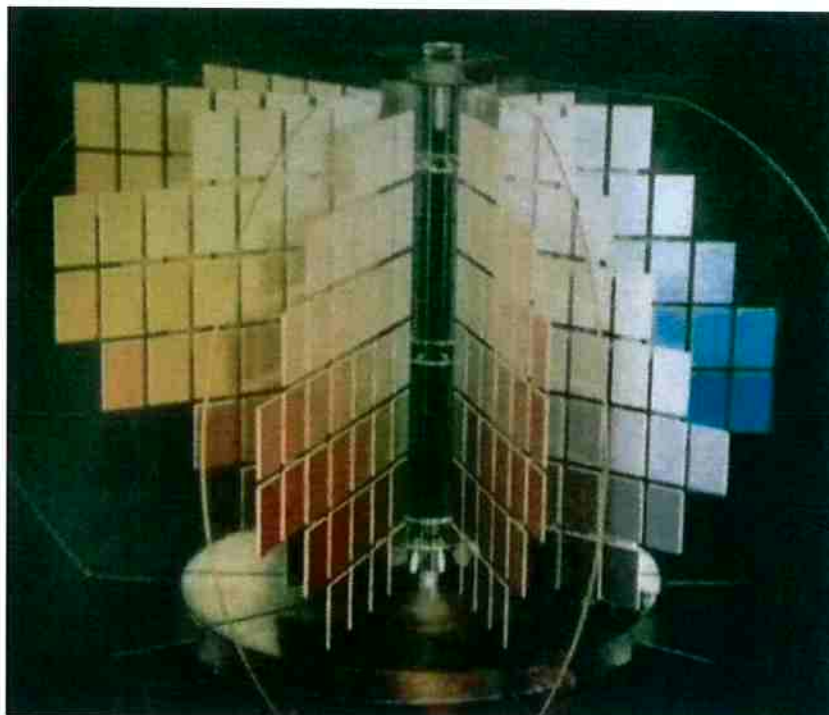


Figura 4 - Sistema de cores de Munsell^[3].

O sistema L^* , a^* , b^* , é o sistema mais utilizado que é baseado em fontes de luz padrões e observadores padrões, permitindo assim a utilização de equipamentos para obtenção de definições numéricas. Este sistema é baseado no conceito de coordenadas de cores complementares, desenvolvido considerando que humanos possuem apenas dois sensores, um para as cores verde e vermelha e outro para as cores azul e amarelo, sendo que uma cor não pode ser vermelha e verde ou azul e amarela ao mesmo tempo, entretanto pode ser vermelha e amarela, obtendo-se o laranja por exemplo. Neste sistema, estas quatro cores são quantizadas e são expressas por meio de variáveis, onde o a^* representa o vermelho quando positivo e verde quando negativo, já o b^* representa amarelo quando positivo e azul quando negativo. Já a variável L^* representa a luminosidade. O diagrama na Figura 5 representa o sistema de cores complementares de forma tridimensional^[3].



Figura 5 - Diagrama do sistema de cores complementares^[4].

A medição da cor pode ser feita basicamente por três técnicas diferentes, produzindo os números L^* , a^* e b^* : Luz branca inalterada, colorimetria e espectrofotometria, sendo que neste último é possível se definir as faixas nas quais se quer fazer a análise, facilitando o processo. O método a ser utilizado deve ser bem definido para não ocasionar a falta de informação ou excesso de custo no resultado final, dependendo da quantidade a ser analisada, se são necessários valores absolutos ou apenas diferenças de cor (neste caso a colorimetria poderia ser útil, pois ela mede a diferença entre cores).

2.4. A solubilização do vidro em água

2.4.1. Influência da composição

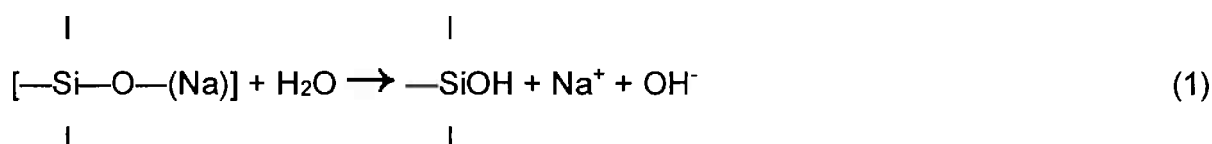
A solubilidade dos vidros é fortemente influenciada pela presença de Na_2O na composição, que é dissolvido em água formando íons Na^+ e OH^- . Este é o óxido que tem o maior efeito na diminuição da tensão de superfície do vidro ^{[5][6]}.

Outro óxido que tem grande influência é o dióxido de enxofre. A presença do enxofre leva a reação deste com o sódio, formando sulfato de sódio e diminuindo sua solubilidade em água e aumentando a resistência química de sua superfície^[5].

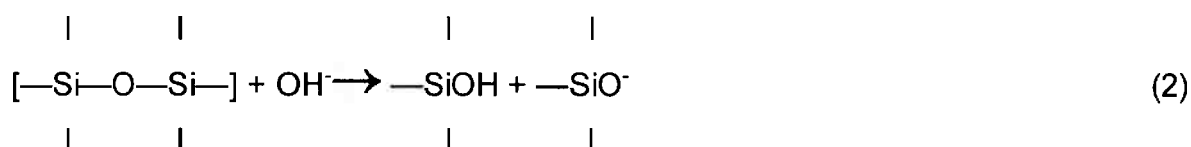
2.4.2. Mecanismo de solubilização

O mecanismo de solubilização dos vidros é definido a partir da presença do sódio, silício e de suas interações com a água. A literatura consultada não apresentou variações dos mecanismos, e todos aparentam estar baseados na variação do pH durante sua solubilização.

A literatura indica que inicialmente quando a amostra entra em contato com a água ocorre a reação do óxido de sódio com a água (hidrólise) na interface havendo a quebra da ligação do sódio com o oxigênio. Este oxigênio dissocia a molécula de água para satisfazer seu campo de força com um íon de hidrogênio, formando Na^+ e OH^- em solução como é possível verificar na equação (1)^[5].



Em seguida, ocorre a reação (2) onde as ligações muito fortes de Si—O—Si são quebradas pela presença de OH^- que são consumidos formando $\text{Si—OH} + \text{SiO}^-$.



Além disto, o oxigênio novamente tende a dissociar a molécula de água para satisfazer seu campo de força, e devido as reações (2) e (3), este é considerado um processo autocatalítico pelo papel que o OH^- exerce, sendo consumido em uma reação (2) e produto da outra (3)^[5].



2.5. Mobilidade eletroforética

A mobilidade eletroforética é o fenômeno de partículas carregadas se movimentando em um líquido estacionário devido à aplicação de um campo elétrico externo.

Um dos mecanismos mais comuns de geração de carga superficial que ocorre em sistemas minerais, óxidos, silicatos e sais, é a formação e subsequente dissociação de grupos ácidos na superfície destes. Nesta dissociação, pode haver a formação de íons determinadores de potencial, como H^+ e OH^- , se definindo como ponto de carga zero a atividade do íon presente na solução que resulte em carga superficial nula do material. A presença destes, influencia como as partículas irão ser afetadas pelo campo elétrico externo, e portanto, sua mobilidade^[7].

Além da mobilidade eletroforética, o potencial eletrocinético (ou potencial zeta) das partículas dispersas em solução pode ser determinado a partir da medida das velocidades de migração eletroforética de finos em diversos valores de pH. O potencial zeta indica a magnitude da repulsão ou atração eletrostática entre as partículas.

A variação do potencial zeta em função do pH para vidros foi estudada por Yongan Gu e Dongqing Li. Os resultados, na Figura 6, obtidos mostram que o potencial zeta é sempre negativo em função do pH e diminui para pH ácido.

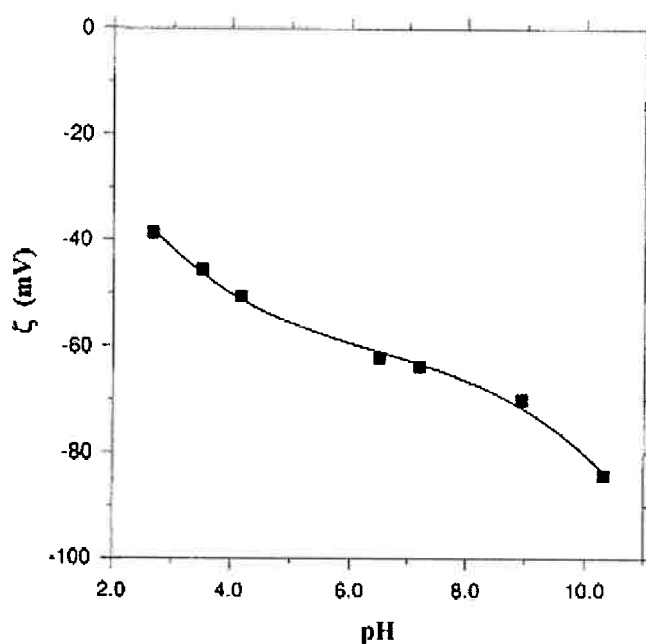


Figura 6 - Variação do potencial zeta na superfície do vidro em função do pH da solução^[8].

A partir deste resultado, os autores interpretam que há uma pequena variação do potencial zeta devido a adsorção dos íons H^+ , e tratam o potencial zeta negativo independente do pH como um resultado inesperado, até pelo fato do ponto isoelétrico não ter sido atingido^[8]. Estes resultados são sustentados pelo o que também foi obtido por Sanders, que mediu o potencial zeta de partículas de vidro para uma faixa de pH de 2 até 11 e obteve apenas potenciais zetas negativos^[9].

3. Materiais e métodos

Para a parte experimental deste trabalho foram utilizadas como matéria-prima garrafas de vidro, que foram utilizadas anteriormente para armazenar vinho, cerveja e suco, possuindo cores verde, âmbar e também transparentes (branca).

As garrafas foram estocadas após sua utilização e antes de serem utilizadas em nosso estudos, limpas internamente e tiveram retiradas suas etiquetas e rótulos, garantindo que não houvessem resíduos de cola que pudessem interferir no processo de moagem, como pode se verificar na Figura 7.



Figura 7 - Garrafas armazenadas após a limpeza.

3.1. Secagem em estufa

Para garantir que as garrafas estariam sem umidade que pudesse acarretar em uma aglomeração indevida atrapalhando a moagem, as garrafas foram colocadas em estufas durante 2 dias a 50°C, como é possível verificar na Figura 8.



Figura 8 - Garrafas em estufa.

3.2. Britagem

Inicialmente as garrafas foram separadas por cor e posteriormente quebradas em baldes separadamente pois devido ao seu tamanho não era possível utilizar uma britadora diretamente, considerando as britadoras disponíveis. Em seguida, o material obtido (Figura 9) foi britado uma britadora de mandíbulas da marca Furlan, modelo BM 2010, RPM 380, resultando em um material menor, como pode se ver na Figura 10.

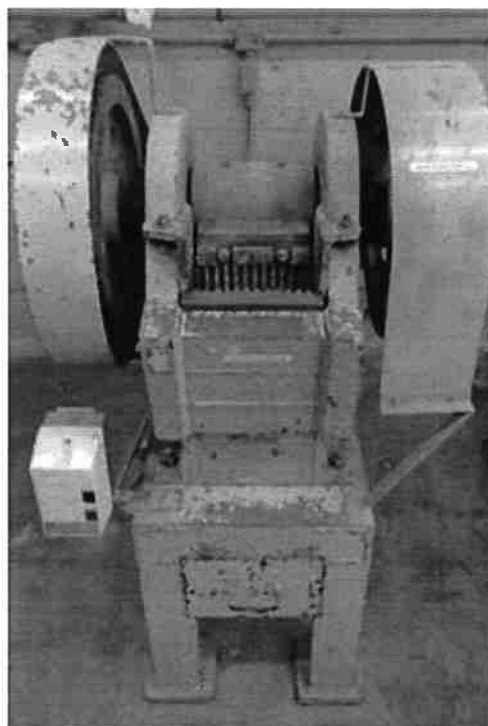


Figura 9 - Britadora de mandíbulas utilizada na britagem das garrafas.

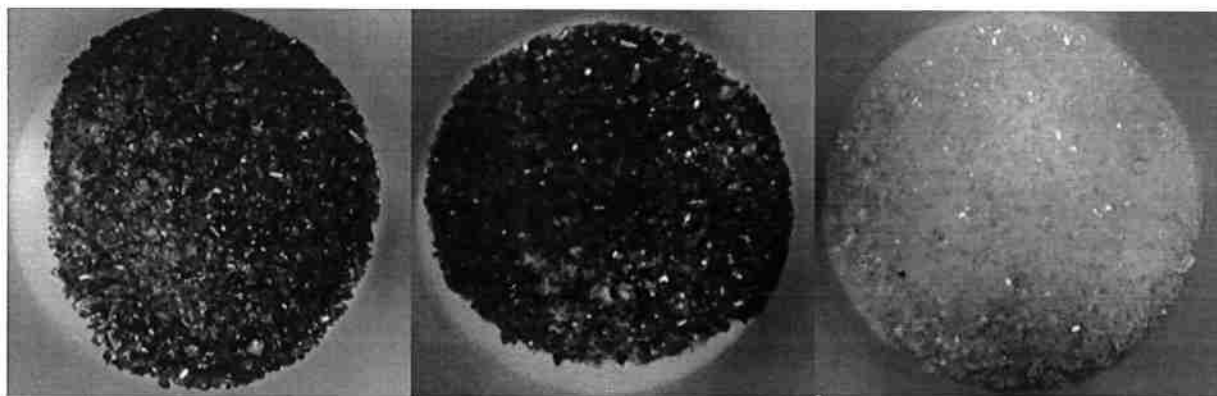


Figura 10 - Material obtido após a britagem.

3.3. Moagem em moinho de bolas

Após a britagem, os pedaços das garrafas já possuíam o tamanho ideal para serem moídos. A moagem foi feita em um moinho de bolas a seco, em um jarro de 10cm de raio interno e 45cm de altura, com carga de esferas de aço de diferentes tamanhos, como mostrado na Figura 11.

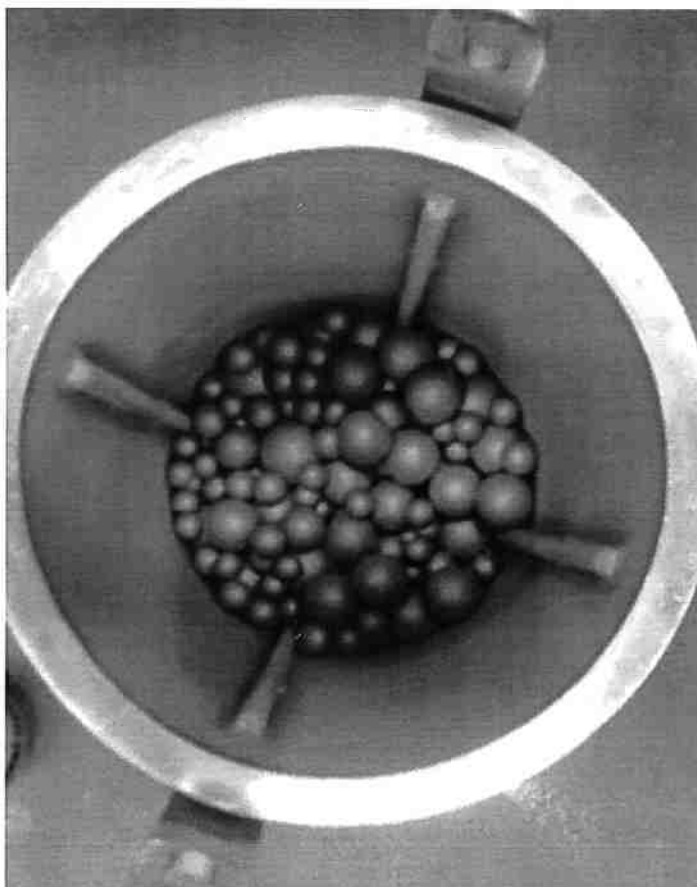


Figura 11 - Jarro de moinho de bolas e as esferas de aço utilizadas na moagem.

Cada uma das amostras do vidro de garrafa foram moídas durante 30 minutos, com uma velocidade de rotação de 41 RPM, em seguida a amostra retirada foi peneirada com peneiras de 100 MESH, e foi feito a moagem do material resultante durante mais 15 minutos. Ao final o material foi peneirado com peneiras de 270 MESH e embalado, como mostrado na Figura 12.



Figura 12 - Pós obtidos a partir das garrafas moídas (âmbar, verde e branco nesta ordem da esquerda para direita.)

3.4. Separação Magnética

Por fim, antes de ser direcionado as análises em laboratório, o material obtido foi direcionado a uma separação magnética em um separados com imã de terras

raras em uma esteira em baixa velocidade, para garantir que os possíveis contaminantes que estavam no material fossem retirados, entretanto devido ao tamanho das partículas e sua aglomeração, a separação magnética a seco não pode ser realizada com sucesso, e portanto, considerando que durante todo o processo para se obter o material final, este não foi exposto a contaminações, as análises foram realizadas tendo-se em mente que a presença de contaminantes é possível.

3.5. Fluorescência de raios X (análise química)

A fluorescência de raios X tem por objetivo determinar a fração dos elementos presentes na amostra, identificando quase todos elementos existentes com alta exatidão e até baixas concentrações (ordem de ppm), sendo realizada em um espectrômetro de FRX. Esta técnica é muito utilizada pois é rápida quando comparada a outras análises químicas, pode não ser destrutiva (não causando alterações na amostra), pode ser realizada em pós, metais, cerâmicos, plásticos ou líquidos, e seus resultados podem ser gerados a partir de uma análise qualitativa (varredura), semiquantitativa ou quantitativa^[10].

A espectrometria fluorescência de raios x funciona a partir de uma fonte de radiação de elevada energia (gama ou X) que provoca a excitação dos átomos presentes na amostra a ser analisada. O átomo absorve esta energia e promove elétrons a níveis mais energéticos, passando de estado fundamental para o estado excitado. Para voltar ao estado fundamental, o átomo excitado emite energia, permitindo que o elemento seja identificado e quantificado, já que esta energia é específica para cada elemento^[10].

As amostras então foram enviadas ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da EPUSP para serem submetidas a esta análise química. Os teores foram determinados em amostra prensada na calibração STD-1, relativa a análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Bruker, modelo S8 Tiger. A perda ao fogo (PF) foi efetuada a 1.020°C por 2h. Os valores expressos foram normalizados a 100%.

3.6. Difração a laser (distribuição do tamanho das partículas e área de superfície específica)

A técnica de espalhamento em baixo-ângulo de radiação laser, também conhecida como difração a laser, é um dos métodos mais utilizados para medida de distribuição de tamanhos de partícula na faixa de 0,1 μm até 2000 μm , sendo este um dos motivos de sua popularidade, uma faixa dinâmica ampla, além de sua precisão, facilidade de uso e adaptabilidade para amostras de várias formas^[10].

A técnica é realizada a partir de um feixe de luz que incide na amostra e gera diferentes padrões angulares da luz espalhada pelas partículas de tamanhos diferentes. Estes padrões são característicos do tamanho de partícula, e a partir de uma análise matemática destes padrões o espalhamento de luz fornece uma medida exata da distribuição de tamanho^[11].

Outra característica importante da partícula, a área de superfície específica, relacionada pela área de superfície da partícula e sua massa, depende fundamentalmente da distribuição do tamanho de partículas, portanto esta característica também foi obtida a partir deste resultado^[12].

As amostras então foram enviadas ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da EPUSP para análise da distribuição do tamanho das partículas e área de superfície específica a partir da técnica de difração a laser utilizando o equipamento Mastersizer 2000 – Malvern, tendo como meio de dispersão água deionizada, velocidade da bomba de 2500 rpm.

3.7. Picnometria a hélio (massa específica)

A técnica de picnometria a hélio baseia-se na relação entre a massa e o volume de um material e na propriedade característica do gás hélio de preencher todos espaços, até poros^[13]. Nesta técnica, a amostra é colocada em uma câmara selada de volume conhecido e exposta ao gás hélio sob diferentes pressões, eliminando assim eventuais vapores e gases adsorvidos. Posteriormente, este gás é vazado para um recipiente de volume pré determinado. As pressões de ambas câmaras são medidas antes e após o experimento, determinando-se o volume da amostra que permite definir a densidade a partir da massa já conhecida^{[14][15]}.

As amostras então foram enviadas ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da EPUSP para determinação da massa específica. A determinação da massa específica foi realizada por picnometria com instrusão de gás Hélio, em equipamento da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340, com 10 ciclos de purga. As amostras foram previamente secas em estufa à 105°C por 12 horas.

3.8. Colorimetria

As amostras foram prensadas em pastilhas de 1 cm de diâmetro. Para a realização da colorimetria foi utilizado um colorímetro que funciona por comparação das cores, calibrando com as cores preta e branca e posteriormente medindo os parâmetros L, a e b para cada uma das amostras.

3.9. Amplitude sônica eletrocinética (ESA)

Pós cerâmicos e meios líquidos podem interagir resultando em diferentes fenômenos que podem ser utilizados na caracterização da superfície. Uma das características que pode ser estudada é a formação de cargas elétricas superficiais, sua magnitude e sinal, que permitem um melhor entendimento da adsorção específica de íons e moléculas^[14].

Um campo elétrico aplicado a uma suspensão de partículas induz um movimento devido à carga elétrica superficial presente na suspensão. A diferença de densidade entre partículas sólidas e o líquido solvente faz com que o movimento oscilatório resultante transfira momento para a solução e promova geração de uma onda sonora, efeito conhecido como amplitude sônica eletrocinética^{[16][17]}.

As amostras foram submetidas a esta análise no laboratório do Prof. Dr. Douglas Gouvêa no departamento de materiais e metais da EPUSP, utilizando o ESA 9800 – Zeta Potential Analyzer (Matec Applied Sciences). O equipamento teve suas calibrações realizadas com Ludox para o ESA (10% do volume em solução aquosa, a partir de uma suspensão de 50 wt. % em água, para ESA = - 5.36mPa*M/V a uma temperatura de 25°C), a condutividade foi calibrada com uma solução de condutividade de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a uma temperatura de 25°C, e o pH foi calibrado a partir de soluções tampão de pH 4, 7 e 10.

As amostras foram preparadas a partir da suspensão dos pós (3% do volume da solução final determinados a partir de sua massa e densidade, como indicado na Tabela 1) em 223 ml de água destilada.

Tabela 1 - Determinação das massas das amostras utilizadas para preparação da suspensão.

Amostra	Volume total da solução (mL)	Volume (%)	Densidade (g/cm³)	Massa (g)
Branca	230	3%	2,47	17,0264
Verde	230	3%	2,48	17,1175
Âmbar	230	3%	2,49	17,1885

3.10. Variação do pH e condutividade em função do tempo

O equipamento ESA também foi utilizado para medição da variação do pH e condutividade em função do tempo para as amostras, de acordo com as descrições acima.

3.11. Variação do pH, condutividade e mobilidade eletroforética a partir da titulação potenciométrica com ácido nítrico.

Titulações potenciométricas também foram realizadas com solução de ácido nítrico (HNO₃) 2 mol, permitindo obter a variação da condutividade elétrica em função do pH quando este tende a ser ácido, a variação do pH em função do volume de ácido adicionado e a variação da mobilidade eletroforética em função do pH.

A mobilidade eletroforética é medida a partir de um potencial elétrico aplicado à solução, no qual as cargas elétricas tendem a se mover ao eletrodo de carga contrária, mais rapidamente conforme maior o campo elétrico aplicado e maior a carga elétrica da partícula.

Os dados obtidos foram tratados para se obter a mobilidade eletroforética dinâmica a partir da equação:

$$\mu = \frac{ESA}{\phi \Delta \rho c},$$

Onde:

μ – Mobilidade eletroforética dinâmica

ϕ - Fração volumétrica de sólidos dispersos no solvente

$\Delta\rho$ – Diferença de densidade entre a partícula e o solvente

C – velocidade do som no solvente

4. Resultados e discussões.

4.1. Espectometria de fluorescência de raios x

As amostras foram submetidas a análise química e suas composições estão expostas na Tabela 2.

Tabela 2 - Porcentagem em massa de cada composto presente em cada uma das amostras de garrafa moída (âmbar, verde e branca). Resultados obtidos a partir de espectrometria de fluorescência de raios x.

Amostra	Âmbar	Verde	Branca
SiO₂ (%)	69,7	68,4	69,9
Na₂O (%)	13,4	13,4	13,3
CaO (%)	12,1	12,4	13,5
Al₂O₃ (%)	1,73	2,26	1,44
MgO (%)	0,954	1,11	0,359
Fe₂O₃ (%)	0,672	0,74	0,343
K₂O (%)	0,514	0,868	0,228
PF (%)	0,41	0,29	0,51
SO₃ (%)	0,065	0,027	0,214
TiO₂ (%)	0,065	0,068	<0,001
SrO (%)	0,064	0,06	0,058
BaO (%)	0,057	0,049	<0,001
Cr₂O₃ (%)	0,047	0,242	0,027

Todas amostras apresentam frações próximas de SiO₂ (formadores de rede), Na₂O e K₂O (modificadores de rede), CaO e MgO (estabilizadores). Há uma diferença entre a fração de alumina presente nas amostras, o que pode levar a

alterações dos resultados das análises de solubilidade devido à grande estabilidade química da alumina.

A maior diferenciação da composição entre as amostras provém dos pigmentos responsáveis pelas cores. As presenças do ferro e do enxofre são as responsáveis pela coloração âmbar e como pode-se identificar na Tabela 2, estão presentes. A coloração verde pode ser obtida a partir da presença de ferro e cromo, ambos presentes em altas frações na amostra. Por último, a amostra branca não apresenta fração representativa de pigmentos, entretanto é possível observar uma pequena fração de ferro que justifica a cor esverdeada das bordas de vidros transparentes.

Entretanto, é possível verificar que a composição possui muito mais ferro do que deveria, sendo provável a ocorrência de contaminação, provavelmente durante o processo de moagem quando foram utilizadas esferas de aço. Para evitar esta contaminação poderiam ter sido utilizadas esferas de cerâmica.

4.2. Distribuição do tamanho das partículas e área de superfície específica.

As amostras foram submetidas a análise de distribuição do tamanho das partículas e área de superfície específica, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 3 e nas Figuras 13, 14 e 15.

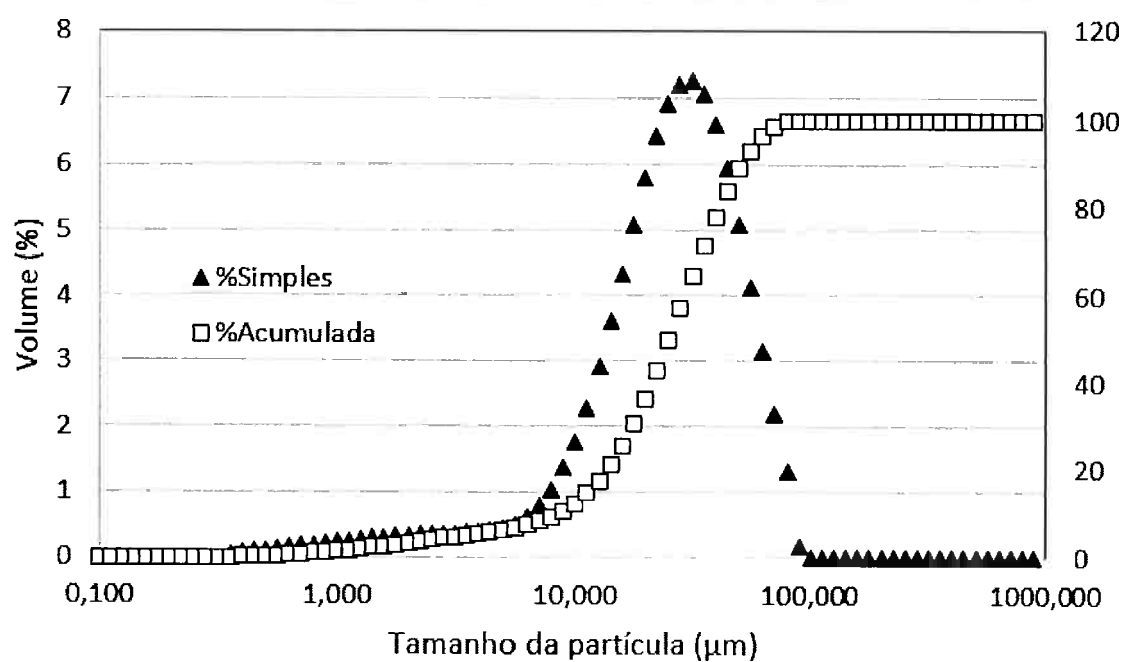


Figura 13 - Distribuição do tamanho de partícula da amostra âmbar.

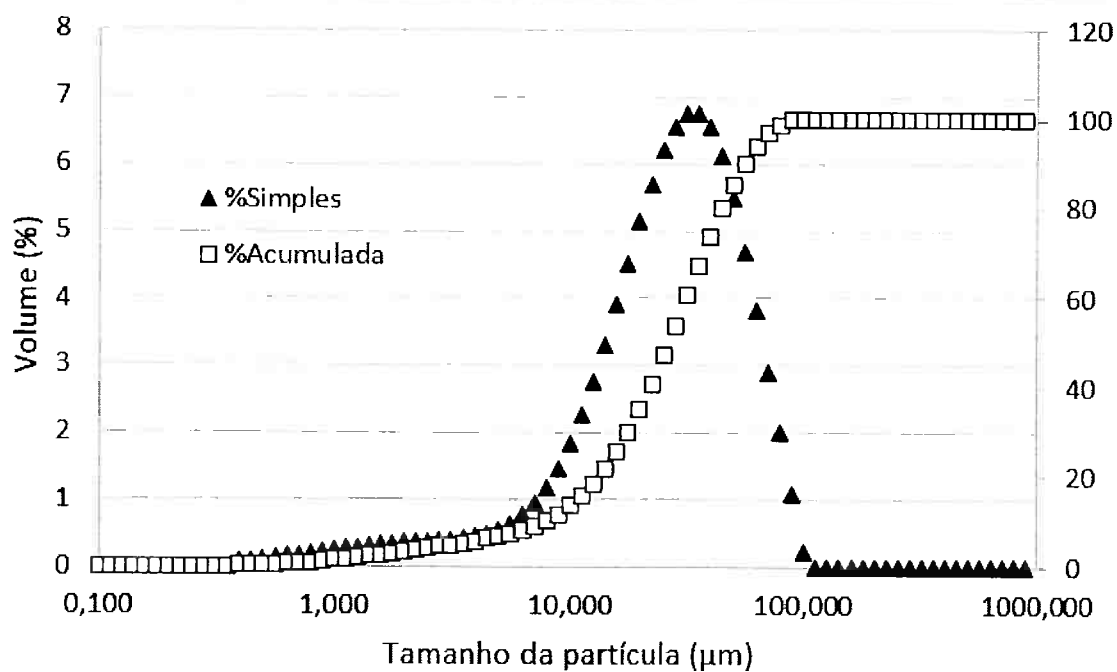


Figura 14 - Distribuição do tamanho de partícula da amostra verde.

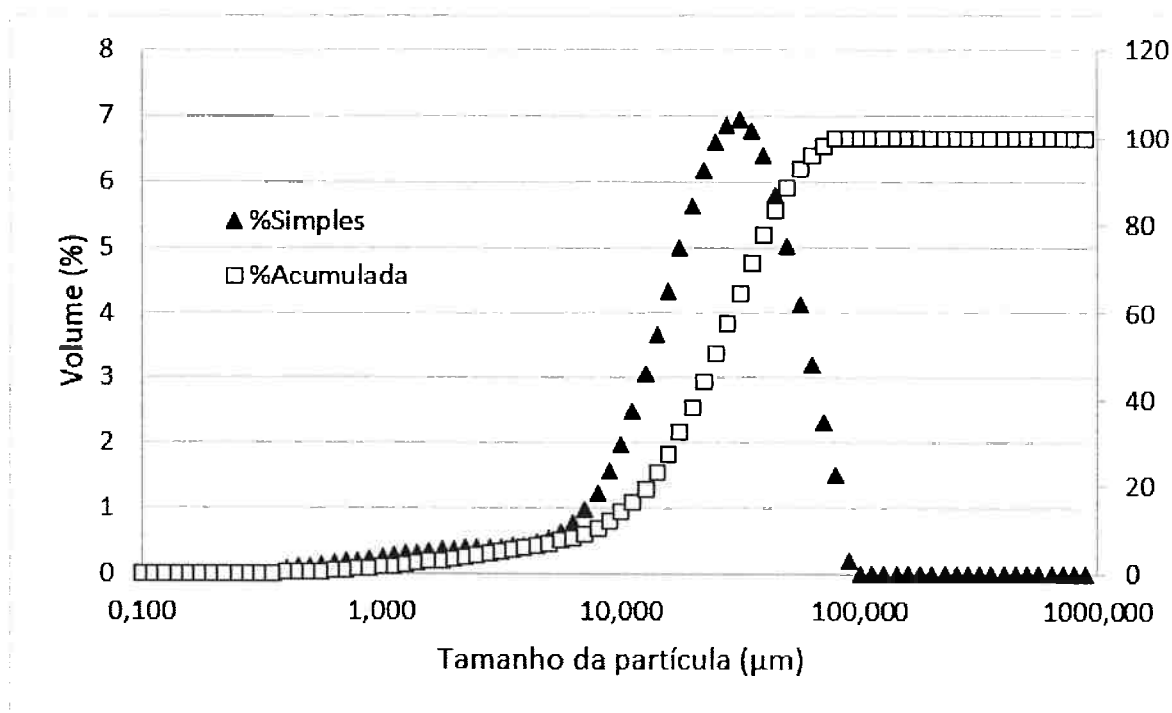


Figura 15 - Distribuição do tamanho de partícula da amostra branca.

Tabela 3 - Distribuição do tamanho das partículas das amostras de garrafa moída (âmbar, verde e branca) a partir da técnica de difração laser.

Amostra	Âmbar	Verde	Branca
d(0,1)(μm)	8,4	7,8	7,7
d(0,5)(μm)	25,2	26,5	24,8
d(0,9)(μm)	51,5	56,3	52,1

É possível verificar na Tabela 3 os diâmetros de partícula definidos para uma porcentagem acumulada de 10%, 50% e 90%. A técnica também forneceu a área de superfície específica para cada uma das amostras, presentes na Tabela 4.

Tabela 4 - Área de superfície específica para as amostras de garrafa moída (âmbar, verde e branca), obtidas a partir da técnica de difração laser.

Amostra	Âmbar	Verde	Branca
Área de superfície específica (m^2/g)	0.54	0.53	0.55

As amostras possuem distribuições de tamanhos de partículas e áreas de superfícies muito próximas, portanto estas propriedades não devem gerar diferenças nos resultados de outras análises.

4.3. Massa específica

As amostras foram submetidas a análise de massa específica (por picnometria) e foram realizadas 10 determinações, as quais resultaram nas médias e desvios padrão expostos na Tabela 5.

Tabela 5 - Massa específica das amostras de garrafa moída (âmbar, verde e branca) obtidas a partir de picnometria.

Amostra	Massa específica (g/cm ³)	
	Média	Desvio padrão
Âmbar	2,4911	0,0017
Verde	2,4808	0,0006
Branca	2,4676	0,0005

As massas específicas apresentadas na Tabela 4 são próximas, portanto estas não devem causar diferenças nos resultados de outras análises.

4.4. Colorimetria

A colorimetria foi realizada apenas para confirmar as cores das garrafas utilizadas e confirmar a análise química realizada. Os resultados estão expostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Colorimetria das amostras. Parâmetros L, a e b.

	L*	a*	b*
Âmbar	85,60	-0,31	8,36
Verde	85,79	-1,15	5,49
Branca	89,16	-0,02	1,59

Os resultados confirmam a análise química, já que a partir da Figura 5, do diagrama de sistema de cores complementares, verificamos que o branco deve

possuir parâmetros a e b próximos a zero e $L > 0$, o verde deve possuir a negativo e b positivo e o âmbar (próximo ao amarelo), deve possuir um b positivo e um a próximo a zero.

4.5. pH e condutividade em função do tempo.

Utilizando o ESA, foi realizada a medição do pH e da condutividade elétrica das três amostras, obtendo-se os resultados expostos na Figura 16 e 17.

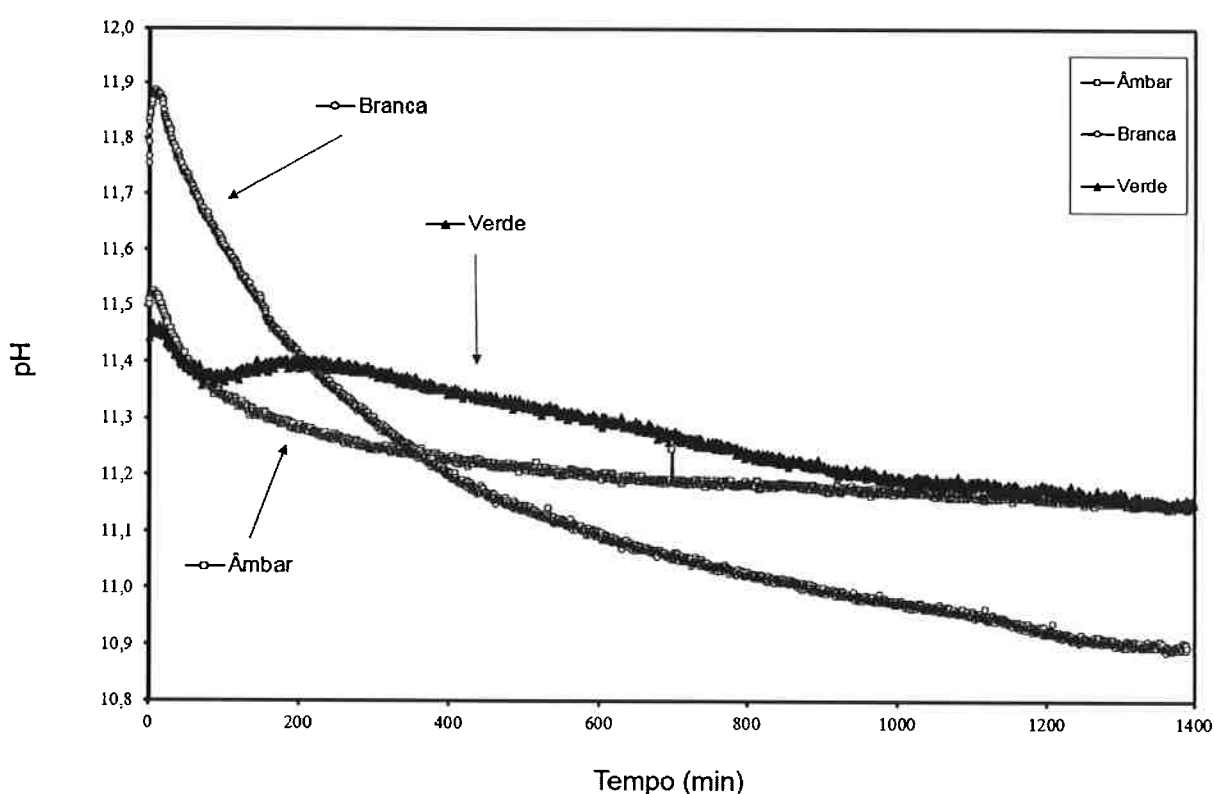
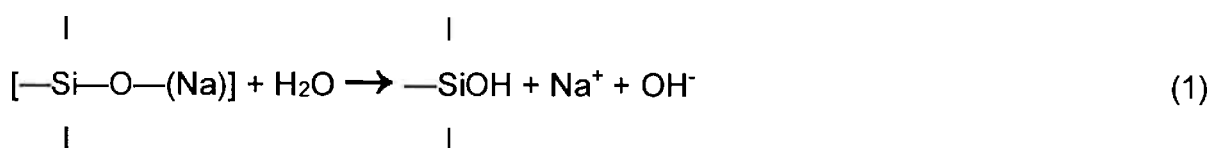
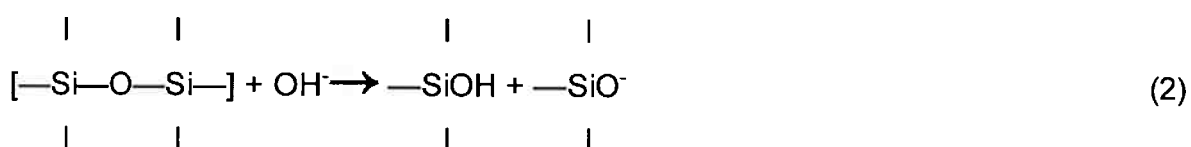


Figura 16 - Variação do pH em função do tempo para as amostras de garrafa moída (âmbar, branca e verde).

Como citado anteriormente, a literatura indica que inicialmente quando a amostra entra em contato com a água, ocorre a reação do sódio com a água (hidrólise) na interface havendo a quebra da ligação do sódio com o oxigênio. Este oxigênio dissocia a molécula de água para satisfazer seu campo de força com um íon de hidrogênio, formando Na^+ e OH^- em solução como é possível verificar na equação (1)^[5]. Isto é o que provavelmente faz com que o pH tenha um pico inicial (possível verificar em todas curvas na Figura 14) saltando de 5,7 (pH médio inicial da água entre as três medidas) para acima de 11.



Em seguida, a literatura indica que ocorre a reação (2) onde as ligações muito fortes Si—O—Si são quebradas pela presença de OH⁻ que são consumidos formando Si-OH+ SiO⁻.



Além disto, outra reação (3) passa a ocorrer, tendendo a manter o pH constante. Porém, isto não é verificado nos resultados apresentados, pois o pH tende a diminuir.



Não foi possível determinar o comportamento diferenciado da amostra verde dos 100 aos 200 minutos, podendo ser atrelado a diferente composição química ou as condições do método.

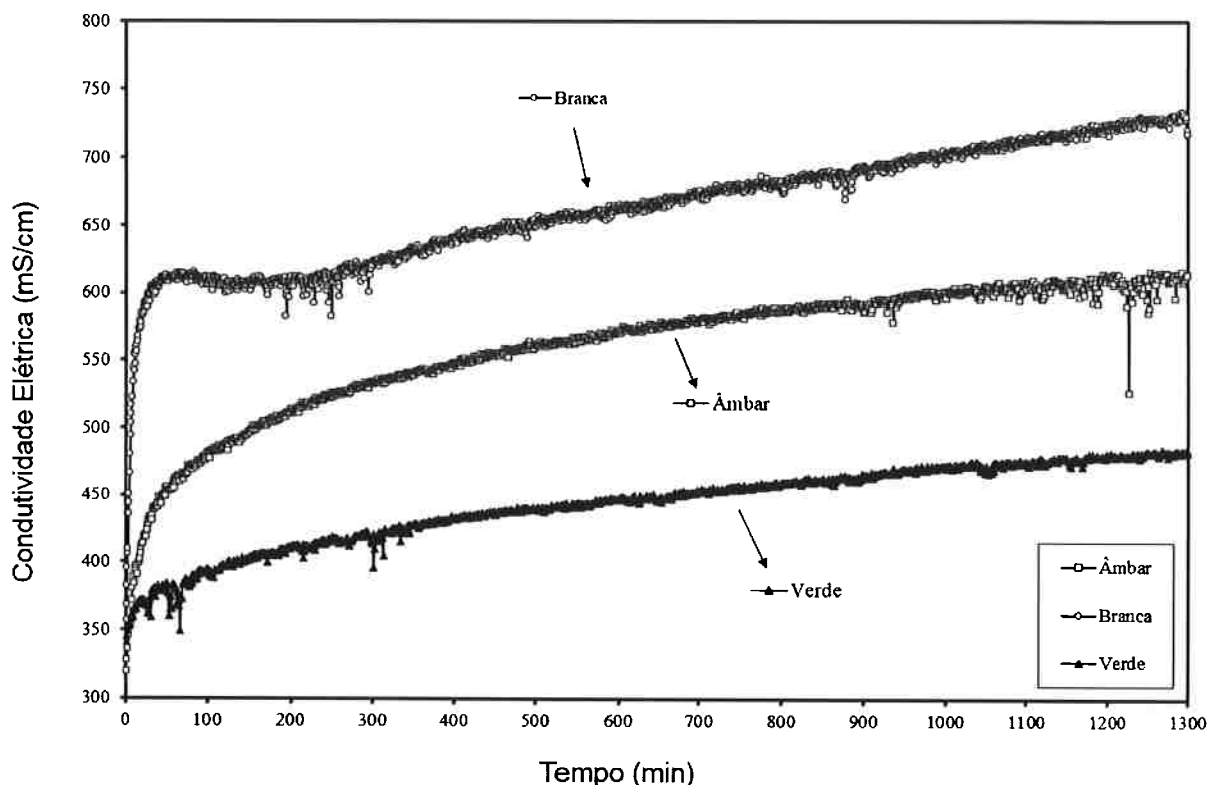


Figura 17 - Variação da condutividade em função do tempo para as amostras de garrafa moída (âmbar, branca e verde)

Alguns pontos relevantes podem ser observados a partir da análise destes dois gráficos presentes nas Figuras 16 e 17:

- É possível verificar uma rápida variação da condutividade elétrica e do pH no início provavelmente devido aos íons que se formam. Considerando que quanto maior for a dissolução do vidro formando Na^+ e OH^- , maior é o pH e a condutividade elétrica da solução, podemos concluir que as amostras tem solubilidade crescente na seguinte ordem: verde, âmbar e branca; sendo a solubilidade da amostra verde e âmbar não distantes.
- A variação negativa da condutividade elétrica que a amostra branca sofre dos 50 aos 300 minutos aparenta estar relacionada a um consumo mais intenso de OH^- considerando que esta amostra apresenta uma diminuição rápida do pH neste mesmo intervalo (Figura 14). Este consumo mais intenso não foi determinado, podendo estar atrelado a composição ou ao método.
- Ao final das três reações mencionadas, há a formação de uma hidroxila para cada íon de sódio que não está mais associado a sílica. A literatura diz que a presença do OH^- torna este processo auto-catalítico, já que a hidroxila

participa da dissolução contínua do SiO_2 (2) e ao mesmo tempo é produto da formação de hidróxidos de silício (3), tendendo a manter o pH constante^[5], entretanto o resultado apresentado diverge pois o pH tende a diminuir.

4.6. Titulação com solução ácida

Utilizando o ESA também foi realizada a medição da mobilidade eletroforética e da condutividade elétrica a partir da titulação de solução ácida. A variação do pH em função do volume de solução ácida está presente na Figura 18.

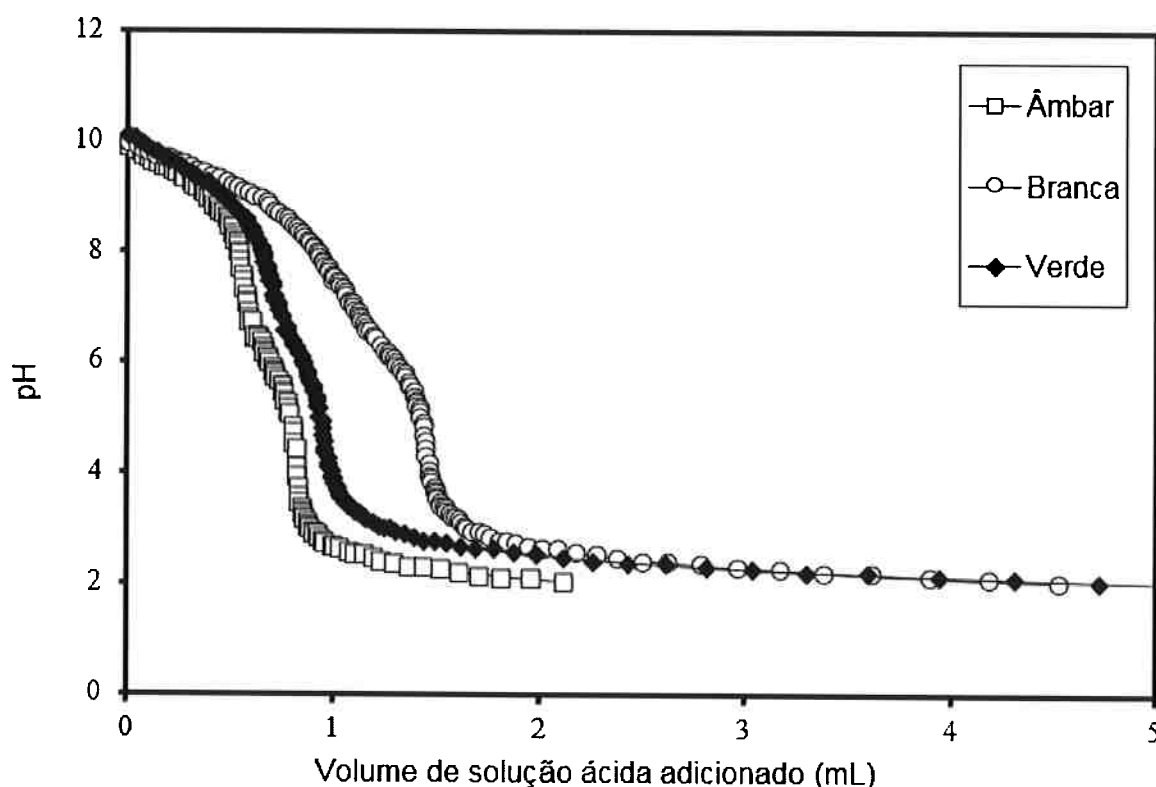


Figura 18 - Variação do pH da solução que contém a amostra em função do volume de solução ácida adicionado.

Na Figura 18 percebe-se que a amostra branca é a última a atingir o pH mínimo, outro modo de evidenciar que é a amostra que sofre a maior dissolução e, portanto, formação de OH^- , sendo necessários mais íons H^+ para neutralizar a solução e torná-la ácida.

A variação da mobilidade eletroforética em função do pH está presente na Figura 19.

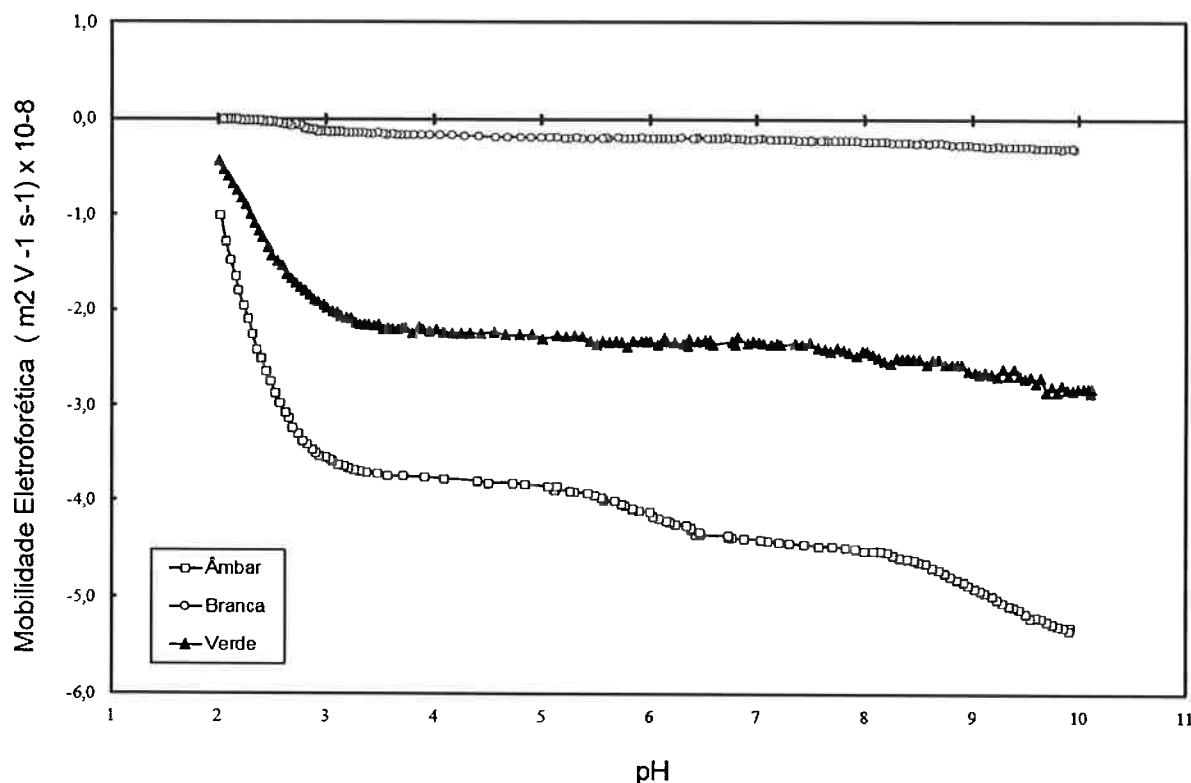


Figura 19 - Variação da mobilidade eletroforética em função do pH.

A partir da Figura 19 é possível a interpretação de que o H^+ não é um íon de adsorção específica, nestes casos, pois não ocorre a formação de carga superficial positiva, ou neutralização, com a diminuição do pH para nenhum dos vidros estudados. Os vidros âmbar e verde desenvolvem carga negativa superficial espontaneamente, enquanto que para o vidro branco quase não ocorre a formação de carga.

Estes resultados contrariam o que é apresentado na literatura, pois a partir do mecanismo de dissolução proposto, a superfície não deveria apresentar carga, entretanto fica explícita a carga negativa que a superfície desenvolve. O que se pode observar é que o mecanismo proposto aparenta considerar apenas resultados de pH e condutividade, enquanto que resultados como a carga superficial aparentam não terem sido estudados.

Uma outra possibilidade de mecanismo de dissolução que serviria para explicar estes resultados obtidos seria a solubilidade do Na_2O a partir da reação com H_2O , deixando a superfície negativa (O^-) e se dissociando em meio aquoso em 2Na^+ e 2OH^- , explicando a carga da superfície negativa e o aumento inicial do pH, e como o H^+ não é adsorvido na superfície, esta continua negativa.

A variação da condutividade elétrica em função do pH está representada na Figura 20.

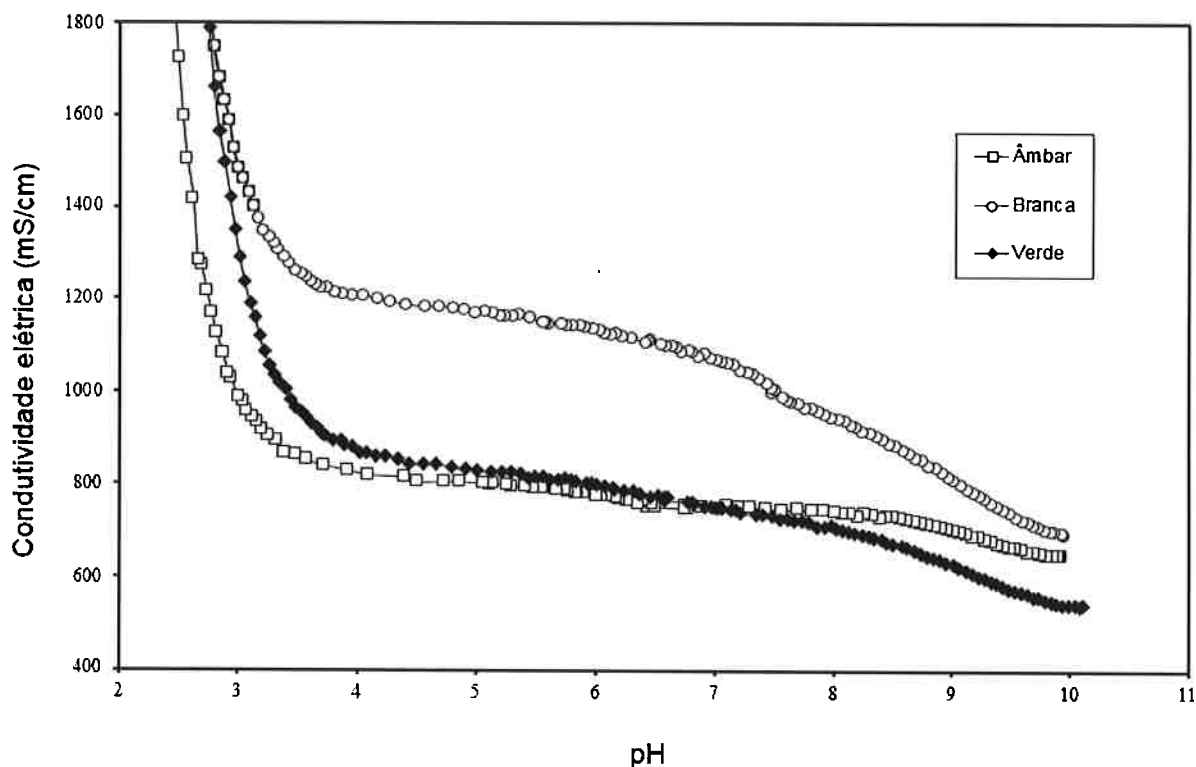


Figura 20 - Variação da condutividade elétrica em função do pH.

Como se pode verificar na Figura 20, com a adição de HNO_3 , ocorre a dissociação em H^+ e NO_3^- , o H^+ é neutralizado pela presença de OH^- em solução, o que deveria levar a uma diminuição da condutividade, mas a presença de NO_3^- leva a um pequeno aumento da condutividade. Ao ter todo OH^- neutralizado pela presença de H^+ , podemos observar um rápido aumento na condutividade, provavelmente devido a presença de íons H^+ em solução, entretanto tendo o mecanismo proposto em mente, estes não são adsorvidos pela superfície por não haver grande afinidade com O^- , mantendo a carga superficial negativa. Contudo, ao atingir um pH próximo a 3, ocorre um aumento da mobilidade eletroforética, que aparenta ser função do aumento da força iônica do meio (H^+) que comprime a dupla camada elétrica devido à neutralização do meio, e não devido aos fenômenos de adsorção.

5. Conclusão

Os resultados obtidos nos permitem afirmar que as principais diferenças observadas na solubilização, condutividade, comportamento do pH e mobilidade eletroforética, provêm das variações na composição de cada uma das amostras.

Considerando as variações do pH e condutividade em função do tempo e da variação do pH em função do volume de ácido adicionado, podemos concluir que a ordem crescente de solubilidade segue: amostra verde, âmbar e branca, sendo muito pequena a diferença entre a verde a âmbar e até alterando em função do pH.

Além disto, os resultados da condutividade, mobilidade eletroforética e pH nos permite questionar o atual mecanismo de solubilização proposto em diversas literaturas, já que a variação negativa do pH após um tempo não é explicada e há uma contradição do que se espera da carga superficial, cabendo, portanto, a sugestão de um novo mecanismo.

Da mesma forma, de acordo com estes resultados, estes resultados sugerem que a utilização de vidros moídos na preparação de esmaltes cerâmicos pode ser complexa, pois os vidros possuem solubilidades diferentes entre si, e ao mesmo tempo possuem formação de cargas elétricas superficiais muito distintas. Por exemplo, vidros âmbar são facilmente dispersos espontaneamente, enquanto os vidros brancos sedimentam com grande facilidade, o que afetaria a reologia do esmalte cerâmico.

Portanto, estes resultados trazem importantes reflexões, entretanto nem todas puderam ser esclarecidas quanto ao seu comportamento, pois seria necessário mais tempo e mais ensaios, logo, podendo este servir de base para novos estudos, sendo deixado como sugestão para próximos trabalhos entender a influência dos diferentes compostos presentes em cada uma das amostras na variação do pH e condutividade e confirmar a ocorrência do novo mecanismo proposto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SINTON, CHRISTOPHER. "Raw materials for glass and ceramics: sources, process, and quality control". New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2006. 356p.
- [2] VOGEL, WERNER. "Chemistry of glass". Michigan: The American Ceramic Society, 1985. 325p.
- [3] EPPLER, RICHARD. "Understanding glazes". Ohio: The American Ceramic Society, 2005. 326p.
- [4] Measuring color using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L*a*b*. HunterLab. Virgínia, p. 2, 2012.
- [5] HOLLAND, LEWIS. "The properties of glass surfaces". London: Chapman and Hall, 1966.
- [6] BOURHIS, ERIC. "Glass: Mechanics and Technology".Aubervilliers: WILEY-VCH, 2007.
- [7]LIMA, ROSA M. F. andda Luz, José A. M. "Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais". Rio de Janeiro: CETEM, 2007.Cap 29.
- [8] GU, YONGAN and LI, DONGQING. "The zeta potential of glass surface in contact with aqueous solutions". Journal of Colloid and Interface Science, University of Alberta, 2000,v. 226, p. 328-339.
- [9] SANDERS, R. S.; CHOW, R. S. and MASLIYAH, J. H., Journal of Colloid Interface Science, University of Alberta, 1995,v. 174, p. 230.
- [10] BRITO, SILVIO LUIZ. "Síntese, caracterização e modificação superficial de nano partículas de Titanato de Bário produzidas pelo método Pechini". 2009, Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [11] HOLTER, F. JAMES.; SKOOG, DOUGLAS A.; CROUCH, STANLEY R. "Princípios de Análise Instrumental".6º edição. São Paulo: Artmed,2009.
- [12] ALLEN, T. "Particle size measurement: Surface area and pore size determination". 5º edição. Cambridge: Chapman & Hall Ltd, 1997.
- [13] WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology; Micromeritics Instrument Corporation: USA, 1997
- [14]MARCOS, PAULO JORGE BRAZÃO. "Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO₂ sintetizados pelo método de

Pechini.2006, Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[15] SHIELDS, J. E.; "Porosity, density, and surface area measurements – Engineered Materials Handbook Volume 4: Ceramics and Glasses". ASM International, 1991.

[16] HUNTER, R. J.; "Recent developments in the electroacoustic characterization of colloidal suspensions and emulsions." Coll. And suf. A: Phys. Chem. Eng. Asp., 1998.

[17] MONCHO, A.; MARTÍNEZ-LOPEZ, F.; HIDALGO-ÁLVAREZ, R.; "Comparative study of theories of conversion of electrophoretic mobility into zeta-potential." Coll. And. Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp., 2001.