

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PMT-596 Trabalho de formatura II



**Obtenção de cerâmica a partir de
porcelana e vidro reciclados**

Aluno: Kleber Lanigra Guimarães

Orientador: Douglas Gouvêa

Data: 30/11/00

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. PORCELANA.....	02
2.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	03
2.1.1. MATÉRIAS-PRIMAS ARGILOSAS.....	04
2.1.2. MATÉRIAS-PRIMAS NÃO ARGILOSAS.....	05
2.2. PROCESSO DE QUEIMA.....	07
3. VIDROS.....	10
3.1. MATÉRIAS-PRIMAS DE MAIOR IMPORTÂNCIA.....	12
3.1.1. AREIA.....	12
3.1.2. CALCÁRIO.....	13
3.1.3. FELDSPATO E SIENITA.....	14
3.1.4. BARRILHA.....	15
3.1.5. SULFATO DE SÓDIO.....	15
3.1.6. NITRATO DE SÓDIO.....	16
3.2. MATÉRIAS-PRIMAS SECUNDÁRIAS.....	16
3.2.1. ACELERADORES DE FUSÃO.....	16
3.2.2. AGENTES DE REFINO.....	16
3.2.3. CORANTES.....	17
3.2.4. CACOS DE VIDRO.....	17
4. METODOLOGIA DE TRABALHO E OBJETIVOS.....	18
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	18
5.1. PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	18
5.1.1. MATERIAL: PORCELANA BRANCA.....	18
5.1.2. MATERIAL: VIDRO BRANCO.....	20
5.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	20
5.2.1. DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	21
5.2.2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE TEÓRICA.....	22
5.3. PREPARAÇÃO / CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES.....	23
5.4. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (PASTILHAS).....	25
5.5. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO FINAL OBTIDO.....	26
5.5.1. ANÁLISE VISUAL.....	26
5.5.2. ANÁLISE MICROESTRUTURAL / ANÁLISE QUÍMICA.....	28
5.5.3. AVALIAÇÃO DO GRAU DE DENSIFICAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	32
6. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	44
7. BIBLIOGRAFIA UTILIZADA.....	46

LISTA DE TABELAS

↻ TABELA 1 – MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA FABRICAÇÃO DE PORCELANAS.....	04
↻ TABELA 2 – COMPOSIÇÃO TÍPICA DE VIDROS.....	11
↻ TABELA 3 – FORMULAÇÃO TÍPICA DE VIDROS.....	11
↻ TABELA 4 – RELAÇÃO DE DADOS PARA OBTENÇÃO DOS VALORES DE DENSIDADE TEÓRICA.....	23
↻ TABELA 5 – RELAÇÃO DE DADOS PARA PREPARAÇÃO DAS TRÊS FORMULAÇÕES.....	24
↻ TABELA 6 – DENSIDADE TEÓRICA EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DOS COMPONENTES	38
↻ TABELA 7 – DENSIDADE APARENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	39
↻ TABELA 8 – %POROSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	39
↻ TABELA 9 – RETRAÇÃO / EXPANSÃO VOLUMÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	40
↻ TABELA 10 – ÁREA ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	40

LISTA DE FIGURAS

⊞ FIGURA 01 – TAMANHO DE PARTÍCULA X % DE OCORRÊNCIA (MATÉRIAS-PRIMAS).....	22
⊞ FIGURA 02 – TAMANHO DE PARTÍCULA X % DE OCORRÊNCIA (FORMULAÇÕES A, B, C).....	25
⊞ FIGURA 03 – FORMULAÇÃO B ($T_{QUEIMA}=1100^{\circ}\text{C}$) – FORMAÇÃO DE BOLHAS.....	27
⊞ FIGURA 04 – FORMULAÇÃO C ($T_{QUEIMA}=1000^{\circ}\text{C}$) – FORMAÇÃO DE “ILHAS”	27
⊞ FIGURA 05 – FORMULAÇÃO C ($T_{QUEIMA}=1100^{\circ}\text{C}$) – FORMAÇÃO DE BOLHAS.....	28
⊞ FIGURA 06 – FORMULAÇÃO C (A VERDE) – MEV (AUMENTO: 1200X)	30
⊞ FIGURA 07 – FORMULAÇÃO C (A VERDE) – MAPEAMENTO.....	30
⊞ FIGURA 08 – FORMULAÇÃO C ($T_{QUEIMA}=1000^{\circ}\text{C}$) – MEV (AUMENTO: 1200X).....	31
⊞ FIGURA 08 – FORMULAÇÃO C ($T_{QUEIMA}=1000^{\circ}\text{C}$) – MAPEAMENTO.....	31
⊞ FIGURA 10 – FORMULAÇÃO C ($T_{QUEIMA}=800^{\circ}\text{C}$) – MEV (AUMENTO: 1200X).....	32
⊞ FIGURA 11 – DIÂMETRO DE POROS X VOLUME DE INTRUSÃO (FORMULAÇÃO A).....	35
⊞ FIGURA 12 – DIÂMETRO DE POROS X VOLUME DE INTRUSÃO (FORMULAÇÃO A).....	35
⊞ FIGURA 13 – DIÂMETRO DE POROS X VOLUME DE INTRUSÃO (FORMULAÇÃO B).....	36
⊞ FIGURA 14 – DIÂMETRO DE POROS X VOLUME DE INTRUSÃO (FORMULAÇÃO B).....	36
⊞ FIGURA 15 – DIÂMETRO DE POROS X VOLUME DE INTRUSÃO (FORMULAÇÃO C).....	37
⊞ FIGURA 16 – DIÂMETRO DE POROS X VOLUME DE INTRUSÃO (FORMULAÇÃO C).....	37
⊞ FIGURA 17 – TEMPERATURA X DENSIDADE APARENTE.....	41
⊞ FIGURA 18 – TEMPERATURA X %POROSIDADE.....	41
⊞ FIGURA 19 – TEMPERATURA X RETRAÇÃO / EXPANSÃO VOLUMÉTRICA.....	42
⊞ FIGURA 20 – TEMPERATURA X ÁREA ESPECÍFICA.....	42

1 INTRODUÇÃO

O elevado índice de plasticidade intrínseca das argilas e dos sistemas que as contém e, por conseguinte, a facilidade de modelamento de objetos propiciaram a fabricação de potes há mais de quatorze séculos atrás. Anteriormente às técnicas automatizadas de conformação mecânica implantadas no início do século vinte, peças de cerâmica eram manualmente conformadas. Os primeiros misturadores foram apresentados por volta de 1925, sendo que os misturadores automatizados só se tornaram de utilização comum por volta de 1940. Os diversos segmentos da indústria cerâmica absorveram essa tecnologia emergente de forma desigual. Sem dúvida podemos dizer que o segmento de revestimentos cerâmicos (pisos e azulejos) foi a que mais aproveitou toda esta tecnologia. Atualmente o processo de fabricação de pisos e azulejos é totalmente mecanizado, sobrando como atividades para os seres humanos apenas a manutenção dos equipamentos e algumas etapas de inspeção do produto final. No entanto, outros segmentos, como por exemplo a fabricação de vasos sanitários, pouco conseguiram absorver desta tecnologia, sendo um motivo para tal a elevada complexidade das formas a serem produzidas.

Juntamente com o desenvolvimento da automatização deve caminhar o aprimoramento do controle do processo. Anteriormente à automatização, não eram incomuns perdas na produção total de até 60%. Hoje em dia este valor gira em torno de 15 a 20%. Quando se fala em perda na produção trata-se desde o total descarte da peça até um possível reaproveitamento como segunda ou terceira linha. Algumas empresas, como por exemplo a Deca, trabalham única e exclusivamente com a primeira linha e portanto todas as peças reprovadas no controle de qualidade são descartadas. Os maiores índices de produtividade atual podem ser justificados por um maior conhecimento e entendimento dos fatores que controlam características como reologia e plasticidade do corpo cerâmico. Com a implantação da automatização tornou-se necessário a fabricação de peças que possuísem maior rigidez, plasticidade controlada através da adição de dispersantes – proporcionam redução da viscosidade (ex.: K_2CO_3 , Na_2CO_3 e Na_2SiO_3) e maior empacotamento de partículas.

O desenvolvimento dos fornos e a utilização destes da forma mais racional possível também contribuíram para o aumento da produtividade. Tomando-se como exemplo peças cerâmicas de pequeno porte, tínhamos que a queima nos fornos era feita de forma não freqüente, já que dependia diretamente do nível de produção para o preenchimento do mesmo, e além do que, os ciclos de queima duravam cerca de alguns dias. O combustível primário utilizado era a lenha. Com o progresso da indústria este ciclo de queima pôde ser reduzido para intervalos de tempo próximos de uma hora⁽¹⁾.

2 PORCELANA

A grande maioria das peças fabricadas em porcelana é conformada pelo processo de colagem. O processo consiste basicamente da preparação de uma barbotina, do preenchimento de um molde, do esvaziamento do mesmo e da obtenção de um produto com a forma imposta pelo molde.

A preparação da barbotina apresenta-se como uma etapa essencial para possibilitar a obtenção de um produto final de qualidade. Pode ser definida como sendo uma suspensão do tipo coloidal, que deve apresentar as seguintes características:

- ✓ Elevada fluidez, possibilitando o preenchimento total do molde, em especial para o caso de trabalho com formas muito complexas e cheias de detalhes.
- ✓ Elevada capacidade de perda de água, ocasionando a deposição de material particulado sólido sobre as paredes do molde e possibilitando alta produtividade.

As características da barbotina são dependentes de fatores tais como: distribuição de tamanho de partículas, fração volumétrica de sólidos, geometria das partículas e perturbações impostas a suspensão, como por exemplo, tensões de cisalhamento, campo gravitacional, campos elétricos, efeitos hidro-dinâmicos, gradientes térmicos e efeitos Brownianos. O domínio de forças atrativas entre as partículas em suspensão ocasiona o fenômeno conhecido como floculação. A formação de flocos implica numa alteração significativa da reologia, mudando por completo o comportamento da barbotina quanto ao preenchimento do molde e deposição de material em suas paredes. A adição de defloculantes apresenta-se como uma medida corretiva nesta situação. O inverso também pode ocorrer, sendo assim necessária a adição de floculantes para correção do comportamento da suspensão^(7,8).

Os moldes utilizados neste processo de conformação são fabricados a partir de gesso calcinado. A absorção de água por parte do molde se dá devido à ação de capilaridade. Tal fenômeno implica na formação das paredes da peça a ser conformada, sendo que quanto maior o intervalo de tempo, maior a espessura de parede obtida. É interessante destacar que a deposição deste material nas paredes internas do molde se dá através de adsorção e não de decantação. Sendo assim, é possível a obtenção de peças em que a espessura das paredes laterais é a mesma do fundo.

Atingida a espessura de parede desejada, verte-se o molde de maneira a esvaziá-lo. Uma vez esvaziado o molde, observa-se que a peça permanece retida em seu interior. Deixa-se o conjunto secando por algum tempo, sendo que ocorrem perdas de água tanto para o molde quanto para o ar que preenche o interior da peça. Esta perda implica em contração e conseqüente destacamento da peça do interior do molde.

É desejável que a peça obtida apresente as seguintes características:

- ✓ Distribuição uniforme referente à composição química e mineralógica, tamanho de partículas e densidade em uma escala de tamanho relevante ao produto em questão.
- ✓ Densidade a verde a mais elevada possível.
- ✓ Facilidade de remoção do molde.
- ✓ Elevada resistência a verde.
- ✓ Bom acabamento superficial.
- ✓ Capacidade de ser manuseada após ser retirada do molde.
- ✓ Contração uniforme e de preferência mínima possível.

Dentre as características desejáveis apresentadas acima, temos que algumas são favorecidas quando da utilização de suspensões contendo flocos, e outras quando da utilização de suspensões completamente defloculadas^(2,3).

Dentre as vantagens do processo de colagem podemos destacar: possibilidade de fabricação de peças apresentando complexidade de forma (desmembramento do molde em partes que se juntam para formar a peça) e fabricação em pequena escala de peças, sem que haja a necessidade de grandes investimentos em ferramental para a fabricação de moldes metálicos, normalmente utilizados em processos de prensagem. Dentre as desvantagens podemos destacar a limitação referente à fabricação de cerâmicas avançadas devido ao alto grau de homogeneidade requerido.

Após o processo de secagem, a peça está pronta para ser submetida ao processo de queima. Durante a queima ocorre a sinterização, fenômeno este responsável pela densificação do corpo cerâmico e fortemente influenciado pelas suas características composicionais e estruturais.

O processo de colagem apresenta-se como uma técnica bem difundida, que encontra larga aplicação no setor de cerâmicas brancas, em especial na fabricação de utensílios para cozinha.

2.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Porcelanas são consideradas como sendo sistemas triaxiais devido ao fato de sua composição básica ser composta de argila, feldspato e quartzo. O quartzo pode ser substituído pela alumina com o intuito de se obter um aumento na resistência mecânica da peça já queimada, e o feldspato pode ser substituído pela sienita possibilitando redução da temperatura de queima e aumento do teor de álcalis presentes na fase vítrea. Abaixo segue uma tabela apresentando as principais matérias-primas (maior importância) que compõem as porcelanas com as principais impurezas contidas (↗ Tabela 1).

🔗 **Tabela 1: Matérias-primas utilizadas na fabricação de porcelanas.**

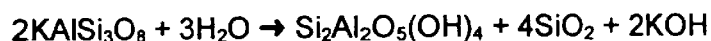
Matéria-prima	Composição Nominal	Impurezas mais comuns
"Ball Clay"	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Quartzo, TiO_2 , Fe_2O_3
Caulim	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Montmorilonita, Quartzo
Feldspato sódico	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	K_2O , CaO , MgO , Quartzo
Feldspato potássico	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Na_2O , CaO , MgO , Quartzo
Sienita	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	CaO , MgO , Quartzo
Alumina	Al_2O_3	Na_2O
Quartzo	SiO_2	TiO_2 , Fe_2O_3

Outra matéria-prima importante, porém para a qual se dá menos atenção no processo de manufatura da porcelana, é a água utilizada para a preparação da dispersão. A água utilizada normalmente contém uma variedade bem ampla de cátions, incluindo Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ . Variações nas quantidades destes íons implicam em flutuações no comportamento da suspensão quanto a reologia e plasticidade.

2.1.1 MATÉRIAS-PRIMAS ARGILOSAS

O termo argila refere-se a uma porção da matéria-prima responsável pela plasticidade e pela resistência a verde durante os vários estágios de conformação necessários para a fabricação de uma peça de porcelana. Podem também, contribuir substancialmente para a coloração da peça já queimada.

A caulinita, mineral argiloso mais comum, apresenta-se estruturalmente como sendo um empilhamento de camadas de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ e $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ que se superpõem alternadamente⁽⁴⁾. Sendo assim, a fórmula teórica apresentada para este mineral é $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, freqüentemente expressa por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Minerais argilosos têm sua formação a partir da decomposição de rochas de origem feldspática através de processos geológicos; a seqüência típica de reação ocorrida com o feldspato potássico⁽⁵⁾ é apresentada a seguir:



A remoção do potássio é essencial para a formação de um mineral contendo camadas alternadas superpostas (1:1), sendo que se não o for dará origem a um mineral do tipo (2:1).

As diferenças químicas e mineralógicas existentes entre os caulins e as "ball clays" são mínimas, sendo que ambas são cauliniticas por natureza e apresentam como principais impurezas o quartzo, óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de titânio (TiO_2)⁽⁶⁾. O quartzo apresenta-se como impureza principal e os outros dois óxidos como impurezas secundárias. Uma

diferença a ser destacada entre os dois minerais é a retirada do quartzo, por via úmida, no caso do caulim, enquanto que no caso das “ball clays” esta prática não é recomendada. Outra diferença que também merece destaque é o tamanho de partícula. No caso das “ball clays” o tamanho de partícula menor proporciona uma maior plasticidade, fator este que pode determinar sua preferência em relação ao caulim dependendo-se da complexidade de forma a ser produzida e do nível de automação aplicado.

A presença de matéria orgânica em quantidade considerável nas “ball clays” proporciona uma coloração escura ao mineral. Esta coloração torna-se predominante mesmo após ter sido preparada a suspensão, mas o tratamento térmico posterior (queima) possibilita a eliminação destas impurezas e a obtenção de um produto final de coloração branca.

Os caulins também contêm como impurezas comuns os minerais montmorilonita e smectita. A montmorilonita apresenta como característica a facilidade de incorporação de água e também de alguns íons, o que acaba por ocasionar um espaçamento irregular entre as camadas anteriormente citadas. A presença de montmorilonita e smectita tem impacto direto sobre a plasticidade e a reologia, mas a verdadeira extensão desta contribuição ainda se apresenta como uma incógnita. Comercialmente, é muito raro o conhecimento mineralógico completo de uma argila, algo que não se torna problemático desde que os diversos lotes utilizados na produção não apresentem variações muito significativas.

A morfologia dos minerais argilosos é responsável por características como, por exemplo, elevada área específica superficial ($18\text{-}30\text{ m}^2/\text{g}$) quando comparada com outros pós com tamanho de partícula similar. O diâmetro médio das partículas é em torno de $0,3$ a $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Acredita-se que o elevado valor de área específica, aliado à morfologia característica de empilhamento alternado de camadas implique na plasticidade intrínseca de sistemas aquosos que contenham argila.

A caulinita apresenta diversos graus de cristalinidade e um argumento muito apoiado atualmente defende a idéia de que quanto menor o grau de cristalinidade, maior o potencial de plasticidade do sistema e menos comum a ocorrência de substituição iônica⁽⁵⁾. No entanto, o grau de cristalinidade é um parâmetro pouco utilizado para caracterização e seleção de materiais argilosos pela indústria cerâmica.

2.1.2 MATÉRIAS-PRIMAS NÃO ARGILOSAS

Dentre as matérias-primas não argilosas destacam-se dois grupos distintos que correspondem aos fundentes e aos elementos de preenchimento.

Historicamente, o fundente mais utilizado na fabricação de porcelanas tem sido o feldspato potássico⁽⁴⁾. Tal mineral raramente é encontrado em sua forma pura, apresentando albita (feldspato sódico) e anortita (feldspato cálcico) como principais impurezas.

Em diversas formulações comerciais o feldspato vem sendo substituído pelo mineral sienita e os resultados obtidos com tal substituição são a redução da temperatura de queima e o aumento do teor de álcalis presentes na fase vítrea⁽⁵⁾. A sienita apresenta uma relação álcali:silica superior (4:9) quando comparada ao feldspato (1:6), e uma relação álcali:alumina equivalente. O diâmetro médio das partículas gira em torno de 45µm.

Os elementos de preenchimento correspondem à fração de material que apresenta maior tamanho de partícula e devido a este fato tendem a servir para diversas funções. Proporcionar resistência à fratura durante a etapa de secagem e formar um tipo de esqueleto (rede) capaz de abrandar deformação plástica ocorrente na etapa de queima são algumas destas funções.

O quartzo é o material mais comumente utilizado como elemento de preenchimento na fabricação de peças de porcelana e, além de desempenhar esta função, ainda se mostra essencial para o desenvolvimento microestrutural através da dissolução da sílica na fase vítrea. O tamanho de grão de quartzo é essencial para a formação do corpo cerâmico, e atualmente a maioria dos processos comerciais para a fabricação de porcelana utilizam um tamanho de grão médio de 63µm. A não dissolução de parte da sílica pode acarretar decréscimos de resistência mecânica devido à ocorrência da transformação indesejável de quartzo-β para quartzo-α quando atingida a temperatura de 573°C durante o processo de resfriamento.

A alumina calcinada pode ser utilizada em substituição ao quartzo para evitar esta transformação de fase indesejada e possibilitar melhorias com relação à resistência mecânica. A taxa de dissolução da alumina quando comparada a da sílica é muito inferior devido ao baixo valor de solubilidade apresentado. A diferença de custo representativa desta substituição é muito elevada, o que a torna inviável, exceto em situações particulares de aplicação.

Tanto os fundentes como os elementos de preenchimento são considerados não plásticos pelo fato de não apresentarem plasticidade intrínseca. Devido ao elevado tamanho médio de partículas quando comparado às argilas, tem-se que estes materiais são responsáveis por formação de rede (esqueleto) que proporciona sustentação ao corpo cerâmico, redução da viscosidade da dispersão^(7,8) e aumento da densidade de empacotamento, aumentando a resistência a verde e reduzindo a possibilidade de ocorrência de trincas. Maior plasticidade pode ser obtida utilizando-se pequena quantidade de água⁽⁵⁾.

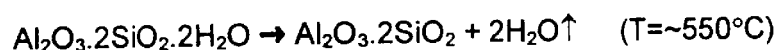
No cotidiano da indústria é de prática comum a caracterização destas matérias-primas para obtenção de informações como área superficial específica, distribuição de tamanho de partículas, composição química, características mineralógicas e algumas outras informações através de testes específicos. Estes resultados contêm muitas informações, mas necessitam estar atrelados a outras ferramentas para poderem ser correlacionados a dados de manufatura como por exemplo taxa de refugo, performance do processo e qualidade do produto final produzido.

2.2 PROCESSO DE QUEIMA

Temperatura, tempo e atmosfera do forno são parâmetros que afetam diretamente as reações químicas e o desenvolvimento microestrutural, e por consequência devem ser controlados de maneira prudente e consciente para obtenção das propriedades finais desejadas. Processos de queima envolvendo ciclos mais curtos têm apresentado muita aceitação e cada vez mais vêm ganhando aplicação industrial⁽¹⁾. O motivo desta aprovação baseia-se no fato da utilização racional da energia possibilitando uma redução de custos considerável.

A sequência das reações químicas ocorrentes durante o processo de queima de uma peça de porcelana é dependente do tipo de matéria-prima utilizada. Ignorando a remoção de espécies químicas não ligadas, como por exemplo água e componentes orgânicos, e tomando-se como exemplo um sistema típico argila-quartzo-feldspato, podemos apresentar as seguintes etapas:

(1) A desidratação do caulim possibilitando a formação do metacaulim⁽⁵⁾ ocorre a temperaturas próximas de 550°C. A reação química representativa deste processo é:

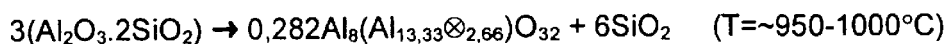


A taxa de desidratação (processo endotérmico) é diretamente proporcional a área superficial do caulim⁽⁹⁾. Além das alterações químicas, observa-se também uma reorganização estrutural. O alumínio, coordenado de forma octaédrica no caso do caulim, passa a apresentar uma coordenação de forma tetraédrica no caso do metacaulim.

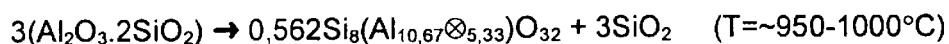
(2) A transformação de quartzo- α para quartzo- β ocorre a temperatura de 573°C. Tal transformação implica em determinada variação de volume, porém tal fenômeno tem poucas consequências devido ao fato do reticulado apresentar considerável flexibilidade e possibilitar uma acomodação das tensões que estão sendo introduzidas.

(3) A temperaturas entre 700 e 1000°C ocorre a formação da sanidina, produto homogêneo resultante da mistura entre os feldspatos sódico e potássico. Aparentemente a temperatura de formação é dependente da relação sódio-potássio.

(4) A temperaturas entre 950 e 1000°C ocorre a transformação do metacaulim em uma estrutura do tipo espinélio e a formação de sílica amorfa livre⁽⁵⁾. A reação química representativa deste processo é:



ou



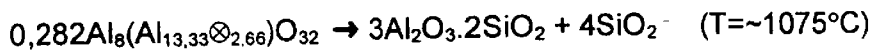
onde $\otimes$ representa uma lacuna. Os produtos esperados destas reações são uma fase do tipo γ -alumina ($0,282\text{Al}_8(\text{Al}_{13,33} \otimes_{2,66})\text{O}_{32}$) e um aluminossilicato com estrutura do tipo espinélio ($0,562\text{Si}_8(\text{Al}_{10,67} \otimes_{5,33})\text{O}_{32}$), além de sílica livre amorfa. A estrutura exata da fase espinélio continua controversa e a literatura apresenta evidências conflitantes relativas a existência de ambas as fases. O papel exato da fase espinélio na sequência de reações e no desenvolvimento microestrutural ainda não foi determinado.

(5) A sílica amorfa liberada durante a decomposição do metacaulim é altamente reativa, possivelmente contribuindo para a formação de eutético a temperaturas próximas de 990°C, conforme sugerido por Schüller⁽¹⁰⁾. Lundin, no entanto, sugere que a sílica amorfa se transforme diretamente para cristobalita a temperaturas próximas de 1050°C. A pequena quantidade de cristobalita presente em peças de porcelana manufaturada indica a linha de raciocínio seguida por Schüller como sendo mais plausível.

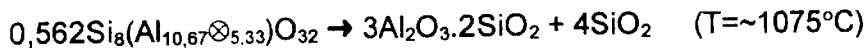
Observando-se o diagrama de fases do sistema de interesse podemos determinar a temperatura referente ao ponto eutético. No caso do sistema argila-quartzo-feldspato potássico a temperatura encontrada é de 990°C, enquanto que no sistema argila-quartzo-feldspato sódico é de 1050°C⁽¹¹⁾. A ocorrência de fase líquida a temperaturas reduzidas (presença de feldspato potássico) é benéfica para a redução da temperatura de queima. Também, a presença de albita como impureza no feldspato potássico pode reduzir esta temperatura de formação do líquido em até 60°C⁽⁵⁾.

(6) Os corpos de porcelana apresentam dois caminhos distintos de evolução da fase mulita, o primário e o secundário. A fonte e a temperatura exata de formação destas duas fases ainda continuam em discussão. No entanto, sendo o espinélio anteriormente citado

uma fase de não equilíbrio (instabilidade), tem-se a transformação do mesmo em mulita a temperaturas acima de 1075°C⁽⁵⁾. As reações químicas que descrevem esta conversão são:



ou



Os primeiros estudos sobre a estrutura cristalina dos aluminosilicatos indicaram a estrutura da mulita como sendo idêntica a da silimanita, ou seja, um reticulado cristalino do tipo ortorrômbico. Estudos mais recentes, no entanto, indicam que a forma estável dos aluminosilicatos formados a temperaturas elevadas (>1000°C) e pressão atmosférica realmente corresponde a mulita, mas a literatura ainda apresenta algumas dúvidas ainda não resolvidas como por exemplo a fusão congruente ou incongruente da mulita. Outros estudos indicaram também que a homogeneidade química é essencial para a formação da mulita a baixas temperaturas.

(7) A temperaturas próximas de 1200°C tem-se o início da transformação do quartzo em cristobalita. A dissolução da sílica, até então observada, deixa de ocorrer devido ao fato da existência de uma saturação.

(8) A temperaturas superiores a 1200°C ocorre o crescimento, com geometria prismática, dos cristais de mulita por entre os vazios existentes entre os grãos de feldspato.

(9) Com o início do resfriamento e até que seja alcançada a temperatura de transição vítrea, tem-se deformação plástica e relaxação (acomodação espacial) da fase vítrea, o que contribui para evitar a introdução de tensões residuais. Abaixo da temperatura de transição vítrea passam a ser introduzidas tensões residuais na peça de porcelana pelo fato de existir uma incompatibilidade quanto à expansão térmica entre as fases vítreas e as cristalinas (exemplos: mulita e quartzo e em alguns casos alumina e cristobalita).

(10) Ao ser alcançada a temperatura de 573°C observa-se a transformação de quartzo-β para quartzo-α, reação esta que resulta em um decréscimo do volume da partícula de quartzo de aproximadamente 2%⁽¹²⁾. Tal fenômeno pode produzir tensão suficiente para causar o trincamento da matriz vítrea e dos grãos de quartzo. A severidade de trinca é função do tamanho da partícula de quartzo e da taxa de resfriamento.

(11) Finalmente, a transformação de cristobalita-β para cristobalita-α ocorrida a temperatura entre 225 e 250°C, causa uma variação volumétrica de aproximadamente 5%.

Sendo a barreira de ativação energética mais elevada, tem-se que a transformação da cristobalita é menos severa se comparada a do quartzo⁽¹²⁾.

3 VIDROS

A etapa de formulação do vidro define as diversas proporções em que as diferentes matérias-primas devem ser adicionadas para que se possa obter um produto final com a composição e propriedades desejadas. As propriedades finais apresentam-se como sendo exigências do consumidor que normalmente vêm expressas em especificações. Diversas opções de formulação, ou uma única, são modeladas de forma a atender as exigências do cliente. No caso de mais de uma possibilidade, a seleção entre uma ou outra opção é feita levando-se em conta fatores tais como: custos de material e transporte, disponibilidade e características do material em si (composição química e distribuição do tamanho de partículas). Não devem ser descartadas considerações de como ocorrerá a fusão, o refino e a homogeneização.

As condições de óxido-redução atuantes sobre o banho contido no forno apresentam forte influência sobre as taxas de fusão e de refino. Sendo assim, atualmente apresenta-se como prática comum a tentativa de previsão e controle dessas condições ainda na etapa de formulação. Com este propósito foi desenvolvido um procedimento de cálculo, o qual baseia-se tanto em resultados teóricos quanto empíricos. A cada matéria-prima adicionada é designado um valor que representa sua influência relativa sobre a total característica de óxido-redução do vidro. A partir destes valores e da formulação do vidro chega-se então a um valor único que pode ser alterado de forma consciente a fim de se obter um estado de óxido-redução otimizado⁽¹³⁾. Pequenas adições de sulfato de sódio e/ou carbono são feitas com o intuito de se alcançar a situação desejada. Utilizando este processo, torna-se possível o controle do total de SO_3 que sofrerá dissolução no vidro e o total de Fe_2O_3 que sofrerá redução dando origem a ferro metálico.

A tabela abaixo apresenta composições típicas de vidros utilizados na fabricação de frascos e vidros planos (**↗ Tabela 2**). Logo em seguida, está apresentada uma formulação típica (**↗ Tabela 3**) de modo a obter um produto final com composição química dentro das limitações especificadas⁽¹⁴⁾.

Após a seleção da matéria-prima e a formulação do vidro, restam as etapas de pesagem, mistura e carregamento do forno. Atualmente estas etapas apresentam elevado grau de automatização, restando para o ser humano apenas algumas funções de supervisão do processo. Todas implicam em armazenamento, manuseio e transporte de materiais, sendo assim deve-se tomar cuidado ao extremo com relação à possibilidade de ocorrência

de segregação. O fato das etapas estarem dispostas de forma sequencial no tempo faz com que o efeito total resultante seja cumulativo.

📌 **Tabela 2: Composição típica de vidros**

Óxidos	Vidro utilizado na fabricação de frascos e recipientes (%)	Vidro utilizado na fabricação de vidros planos (%)
SiO ₂	71,0 – 73,0	72,8 – 73,2
Al ₂ O ₃	1,0 – 3,0	0,1 – 0,2
Fe ₂ O ₃	0,04 – 0,06	0,10 – 0,14
CaO	10,0 – 11,0	8,55 – 8,85
MgO	0,1 – 1,0	3,85 – 4,00
Na ₂ O	13,0 – 14,0	13,65 – 13,85
K ₂ O	0,1 – 1,0	0,01 – 0,04
SO ₃	0,2	0,25 – 0,30

📌 **Tabela 3: Formulação típica de vidros**

Matéria-prima	(%)	Convenção industrial baseada em 1000 lb. de areia	(%)	Convenção industrial baseada em 1000 lb. de areia
Areia	65,3	453,6 kg	73,0	453,6 kg
Calcário	18,6	129,2 kg	5,6	34,8 kg
Dolomita	—	—	18,6	115,6 kg
Feldspato	10,9	75,7 kg	—	—
Carbonato de sódio	22,3	154,9 kg	22,6	140,4 kg
Sulfato de sódio	0,6	4,2 kg	1,3	8,1 kg
Carbono	0,04	0,3 kg	0,08	0,5 kg
Total	117,74	817,8 kg	121,25	753,4 kg
Rendimento	85,0		82,4	

A ocorrência ou não de segregação está intimamente relacionada com os métodos utilizados para armazenamento, manuseio e transporte e também com características intrínsecas dos materiais utilizados. A movimentação das matérias-primas dentro da indústria se dá com o auxílio de esteiras (vibração intensa atuante) e de leitos fluidizados (força gravitacional atuante). Características como distribuição de tamanho de grãos,

densidade, lubrificação superficial e tendência de armazenar cargas estáticas quando aliadas a estes tipos de sollicitação impostas pelos equipamentos utilizados podem ocasionar a segregação.

É desejado que o carregamento do forno seja feito com material misturado da maneira mais homogênea possível. Tal exigência baseia-se no fato de que o forno, de certa forma, representa um segundo misturador, onde as partículas se movimentam com o auxílio de correntes de convecção decorrentes da existência de um gradiente térmico. Uma pré-mistura de forma adequada impõem menor sollicitação ao forno, e há uma maior tendência de obtenção de um produto final com as propriedades desejadas.

Algumas soluções foram encontradas para evitar ou pelo menos minimizar a ocorrência de segregação. Dentre elas destacam-se a adição de água ou de soda cáustica, sendo que a primeira apresenta-se como prática mais comum. Para que esta opção apresente-se como realmente eficaz, é necessário que a água adicionada recubra totalmente a superfície das partículas. Deve-se levar em conta também a reatividade da água com o carbonato de sódio. Tal reação implica na formação de hidratos, sendo que há uma preferência pela formação do mono-hidrato, pelo fato da necessidade de menores adições de água. Apesar da reação de hidratação apresentar-se como sendo exotérmica, existe a necessidade de pré-aquecimento das matérias-primas para que reste um excedente de calor responsável pela estabilização do mono-hidrato. Caso esta situação não seja atingida, ocorrerá a formação de hepta- ou deca-hidratos que serão responsáveis pela absorção de água e formação de um bloco sólido.

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS DE MAIOR IMPORTÂNCIA

3.1.1 AREIA

A sílica (SiO_2), mineral natural de maior abundância, ocorre na natureza de diversas formas, sendo que para a indústria de vidros a de maior interesse e significância é o quartzo. A sílica atua como um formador de vidro na fabricação destes materiais.

São feitas algumas exigências com relação à composição química deste mineral para que este seja considerado de qualidade e apto de aplicação na indústria. São exigidos um teor mínimo de SiO_2 igual a 99% (para aplicações específicas este valor pode chegar a até 99,5%) e um teor máximo de Fe_2O_3 igual a 0,03%. Outras impurezas como minerais refratários pesados, cromo e níquel podem ser particularmente prejudiciais. Estes elementos podem formar defeitos discretos que são responsáveis pelo descarte da peça produzida. Outra exigência refere-se a distribuição do tamanho de partículas. Dá-se

preferência a uma distribuição em que não mais que 5 a 10% das partículas fiquem retidas na peneira de 40 mesh e não mais que 5 a 10% passem pela peneira de 140 mesh.

Estas exigências anteriormente citadas apresentam certa flexibilidade, e portanto é uma prática comum a realização de estudos do tipo custo-benefício para decidir entre duas ou mais opções.

Pode-se optar, por exemplo, entre utilizar uma areia com tamanho de partícula superior que tenha de ser trazida de uma localização mais distante, ou uma com tamanho de partícula inferior, trazida de localização mais próxima, que implique em custos adicionais referentes à redução da vida útil do forno e aumento do material particulado produzido. Quanto menor o tamanho de grão de areia utilizado, maior a facilidade para ocorrência da fusão.

Outra decisão a ser tomada faz referência a composição química da areia utilizada. Pode-se optar entre utilizar uma areia de maior pureza (maior preço), ou uma de menor qualidade levando-se em conta a necessidade da adição de outros elementos como, por exemplo, selênio e cobalto para mascarar a coloração devido à presença de Fe_2O_3 .

3.1.2 CALCÁRIO

Dependendo-se do teor de MgCO_3 contido, são feitas classificações que separam os calcários em três grupos distintos. Elevado teor de cálcio (CaCO_3) implica na designação calcita; a presença de MgCO_3 em quantidades inferiores a 46% ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) implica na designação calcário dolomítico e a presença de MgCO_3 em quantidade igual a 46% (teórico) implica na designação dolomita.

A indústria de vidros dá preferência para a utilização deste material na forma de carbonato. A utilização diretamente do óxido ainda apresenta algumas limitações em seu uso. O aquecimento do carbonato, sob condições controladas, provoca sua decomposição dando origem ao óxido e provocando a liberação de gás carbônico (CO_2). A liberação do gás carbônico provoca agitação do banho, fenômeno este que contribui para o alcance de uma melhor homogeneidade térmica. Os óxidos produzidos (CaO e MgO) atuam como fundentes contribuindo para uma aceleração da fusão da sílica. Aumento do teor de óxido de magnésio em relação ao de óxido de cálcio implica, para o caso de vidros do tipo sílica-soda-cal, em maior fusibilidade, redução da tendência de devitrificação e extensão do intervalo de trabalho (tempo necessário para que o vidro se torne rígido). Esta é uma das razões pelas quais se limita a quantidade de MgO na fabricação de peças nas quais são empregadas técnicas de conformação de alta velocidade.

As exigências da indústria quanto a composição química referem-se a um teor mínimo de 96% de CaCO_3 com sílica e MgCO_3 como principais impurezas. Para o caso da

utilização da dolomita exige-se um teor de CaCO_3 variando entre 52 e 54% e um teor de MgCO_3 entre 40 e 46%. É desejável um baixo teor de ferro, com Fe_2O_3 inferior a 0,10%. Não é aconselhável a presença de sílica (impureza) com tamanho médio de partículas superior ao da areia utilizada. De uma maneira geral é desejada uma homogeneidade quanto ao tamanho de partículas das matérias-primas utilizadas.

Um fenômeno muito importante que deve ser levado em consideração quando da utilização de calcário em elevadas temperaturas é a decrepitação. Decrepitação corresponde a uma liberação de energia, de certa forma descontrolada e podendo até mesmo acarretar explosão, decorrente da liberação de gás carbônico e água quimicamente ligados. O fenômeno pode ocorrer a partir de temperaturas de 400°C e sua severidade é ditada pelo tamanho das partículas do material utilizado. O resultado mais comum da ocorrência deste fenômeno é a produção de finos que preenchem o interior e reduzem a vida útil do forno.

3.1.3 FELDSPATO E SIENITA

O feldspato apresenta-se como sendo uma fonte de alumina. A alumina utilizada na fabricação de vidros têm como principais funções a redução do coeficiente de expansão, a melhoria da resistência a tração e a contribuição para obtenção de melhorias quanto a resistência a abrasão e quanto ao ataque químico proporcionado por substâncias como ácidos no produto acabado⁽¹⁴⁾.

O feldspato dificilmente encontra-se em sua forma mais pura na natureza, sendo que as principais impurezas contidas neste mineral são óxidos de cálcio, magnésio, potássio e ferro. De uma maneira geral este material contém teores de sílica entre 60 e 70%, teores de alumina entre 18 e 23% e quantidades variadas de impurezas como CaO , MgO , Na_2O e K_2O dependendo dos minerais presentes. Os teores de óxido de ferro admissíveis geralmente são limitados a 0,10%.

A alumina apresenta-se como sendo um produto de elevado valor agregado em comparação aos outros materiais utilizados na formulação do vidro. A escolha de sua utilização ou não depende de fatores como preço, disponibilidade e fusibilidade. Problemas relacionados a fusão da sílica surgem quando da utilização de feldspato com tamanho de partícula superior em comparação ao da areia utilizada. Nas décadas de 60 e 70 foi deixada de lado a utilização da alumina com o intuito de redução de custos, mas a partir do final da década de 80 tornou-se novamente prática comum a adição de alumina na fabricação de vidros planos com o intuito de proporcionar maior resistência a intempéries e extensão da vida útil.

3.1.4 BARRILHA

O carbonato de sódio (Na_2CO_3) apresenta-se como sendo o terceiro principal constituinte na fabricação de vidros do tipo sílica-soda-cal, além de representar a principal fonte de obtenção de Na_2O . O óxido de sódio atua como um fundente, reduzindo a temperatura necessária para fusão da sílica.

O carbonato de sódio pode ser encontrado na natureza ou sintetizado a partir da reação entre sal (NaCl) e calcário (CaCO_3), tendo como subproduto o cloreto de cálcio (CaCl_2). A utilização, na fabricação de vidros, de carbonato de sódio sintetizado apresenta certa limitação devido ao teor relativamente elevado de NaCl presente. O cloreto de sódio apresenta-se como sendo um produto volátil que contribui para o aumento do volume de fumos produzidos, reduzindo a vida útil do forno devido à ocorrência de ataque químico aos tijolos refratários que compõem o forno. Já o material encontrado na natureza apresenta-se como sendo consideravelmente puro. São encontrados teores de Na_2CO_3 próximos de 99,5%, teores de ferro próximos de algumas partes por milhão, teores de NaCl inferiores a 0,05% e teores de Na_2SO_4 inferiores a 0,25%.

Uma distribuição de tamanho de partículas típica deste material utilizado implica em retenção de não mais que 5 a 10% em peneira de 30 mesh e passagem de não mais que 10% em peneira de 140 mesh.

3.1.5 SULFATO DE SÓDIO

Este material apresenta-se como sendo um acelerador de fusão da sílica. Em condições apropriadas o sulfato de sódio e o carbonato de sódio formam um eutético que se funde a temperatura inferior se comparada a de cada material isoladamente, dando origem a um líquido de fluidez elevada que percorre por entre e dissolve os grãos de sílica.

O sulfato de sódio pode ser encontrado em sua forma natural ou pode ser obtido como subproduto das reações de produção do cromo metálico ou do rayon. A exigência realizada pela a indústria refere-se a uma pureza de no mínimo 99%, sem a presença de impurezas que sejam particularmente detrimenais.

O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pode, em algumas situações, substituir o sulfato de sódio na formulação do vidro. O sulfato de cálcio reage com o carbonato de sódio (Na_2CO_3), originando como produtos o sulfato de sódio (Na_2SO_4) e o carbonato de cálcio (CaCO_3). A utilização do gesso implica em redução da quantidade de calcário necessária como fonte de CaO .

As principais impurezas contidas referem-se a cloretos, óxido de magnésio, sílica, alumina e ferro. A escolha entre um ou outro material é função da disponibilidade e do custo envolvido.

3.1.6 NITRATO DE SÓDIO

O nitrato de sódio apresenta-se como sendo um agente oxidante responsável pela estabilização e pelo mantimento da cor desejada.

O material utilizado apresenta pureza considerável, estando presente apenas uma pequena quantidade de impurezas. Corresponde ao material de menor ponto de fusão dentre os utilizados na formulação de vidros do tipo sílica-soda-cal e portanto não são feitas muitas exigências referentes a granulometria do material utilizado. De uma forma geral o nitrato de sódio é adicionado tendo granulometria bem superior se comparada aos outros materiais utilizados.

A maior dificuldade ligada a utilização do nitrato de sódio refere-se a armazenagem do produto. A elevada afinidade por água impede o mantimento em estoque por longos períodos de tempo sem que sejam tomadas precauções quanto à secagem do produto.

3.2 MATÉRIAS-PRIMAS SECUNDÁRIAS

3.2.1 ACELERADORES DE FUSÃO

Para o desempenho desta função são utilizados sulfatos, óxido de lítio ou fluoreto de cálcio (CaF_2). Dentre estes o sulfato de sódio é o mais extensivamente utilizado.

Estudos específicos indicam que pequenas adições de óxido de lítio (LiO_2), em torno de 0,1 a 0,2%, são capazes de reduzir a temperatura de operação e aumentar consideravelmente a vida útil do forno⁽¹⁴⁾. No entanto a utilização do óxido de lítio ainda não se apresenta como prática comum. O fluoreto de cálcio deixou de ser extensivamente utilizado devido ao fato da liberação de flúor (produto nocivo) como subproduto.

3.2.2 AGENTES DE REFINO

São materiais utilizados com o intuito de reduzir a formação de sementes e bolhas, que posteriormente podem se transformar em defeitos. Para o desempenho desta função são utilizados sulfatos, arsênio, antimônio, fluoretos, fosfatos ou cloretos. O processo de refino depende de fatores como viscosidade, composição química, características das matérias-primas utilizadas e condições de óxido-redução do banho. Esta etapa apresenta-se como sendo de elevada complexidade.

A combinação de sulfato de sódio com um agente redutor representa o sistema de refino mais comum ocorrente em vidros do tipo sílica-soda-cal. Escória, a base de cálcio, alumínio e silício, proveniente como subproduto da fabricação de aço apresenta-se como sendo o agente redutor mais utilizado. O motivo de sua eficiência baseia-se nos elevados teores de carbono e enxofre contidos. Além de atuar como agente de refino, também contribui como fonte de material para formação de outros óxidos. A principal contra-indicação referente à utilização deste material apoia-se no fato da presença excessiva de impurezas.

Arsênio, antimônio e fluoreto de cálcio também se apresentam como agentes de refino efetivos, mas têm sua utilização limitada devido aos riscos que estes impõem para a saúde dos seres humanos.

3.2.3 CORANTES

Corantes e descolorantes incluem materiais como selênio, óxido de cobalto, óxido de ferro, dióxido de manganês, compostos a base de terras-raras, níquel, cobre, cádmio e compostos a base de cromo. O sistema de descoloração mais utilizado envolve o uso de selênio e cobalto com as funções de mascarar o azul e o amarelo (verde) imposto aos vidros devido à presença de óxido de ferro como impureza. O tom rosa do selênio complementa o amarelo imposto pelo óxido de ferro e o tom azulado do cobalto produz um acinzentado neutro para o olho humano.

3.2.4 CACOS DE VIDRO

A produção de vidros implica numa taxa de refugo devido à ocorrência de deformação permanente, presença de defeitos discretos ou até mesmo quebra do produto final produzido. Este produto, ao invés de simplesmente descartado, pode ser reutilizado na fabricação de vidro. Este rejeito deve ser cuidadosamente processado com o intuito de remoção de metais, cerâmicas e outros possíveis contaminantes antes de ser introduzido na etapa de formulação do vidro⁽¹⁵⁾.

Apesar da porcentagem de cacos de vidro utilizada na manufatura poder variar desde 0 até 100%, tem-se que os melhores resultados são obtidos quando são utilizadas quantidades que variam entre 30 e 60%. O tamanho dos cacos de vidro utilizados apresenta-se como sendo um fator muito importante, e dimensões superiores ao tamanho das partículas dos outros componentes utilizados parecem atuar de forma mais efetiva na fusão de todo o conjunto.

4 METODOLOGIA DE TRABALHO E OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo analisar a viabilidade da fabricação de cerâmica, com qualidade, a partir de materiais rejeitados pelas indústrias de porcelana e vidro. A utilização dos dois materiais em conjunto tem como principal meta a verificação da possibilidade de redução da temperatura de queima. Aliada ao baixo custo das matérias-primas, esta redução da temperatura de sinterização implicaria em uma diminuição significativa do custo total envolvido na produção da peça cerâmica.

Contato com empresas possibilitou a obtenção da matéria-prima para realização do trabalho. As peças de porcelana (pirex e xícaras) foram cedidas pela empresa Porcelanas Teixeira, enquanto que o vidro, na forma de cacos, foi cedido pela empresa Cebrace.

O trabalho visa abranger desde a preparação (moagem e seleção granulométrica) e caracterização das matérias-primas até a fabricação de corpos de prova para avaliação e discussão dos resultados. O acompanhamento dos resultados obtidos será feito através do emprego de técnicas experimentais como: **análise visual**, **porosimetria de mercúrio** e **microscopia eletrônica de varredura**. A utilização destas diversas técnicas e em conjunto visa possibilitar a explicação de algum comportamento ou fenômeno específicos observados.

A obtenção de diversos resultados para possibilitar uma comparação e uma posterior discussão basear-se-á na fabricação de diversas pastilhas variando-se a fração volumétrica de vidro e porcelana presentes. Basear-se-á também na variação da temperatura de queima (500 – 1200°C), com o intuito de se estabelecer a temperatura de tratamento adequada em função da formulação utilizada. Deseja-se também determinar qual formulação, dentre as analisadas, apresenta-se como sendo a mais indicada para a obtenção das características desejadas (cor, retração volumétrica, porcentagem de porosidade, homogeneidade).

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Objetivos: *Obtenção de material particulado apresentando uma faixa específica de granulometria e contendo o mínimo possível de impurezas, que de alguma maneira possam vir a comprometer o desempenho do produto final.*

5.1.1 MATERIAL: PORCELANA BRANCA

Etapa 01: Limpeza superficial das peças cerâmicas com auxílio de um pano seco para possibilitar a remoção de impurezas presentes devido ao tempo e às condições de armazenamento.

Etapa 02: Passagem (1x) das peças cerâmicas através de um britador de mandíbulas com o intuito de fragmentação das mesmas em cacos menores, possibilitando posterior continuidade do processo de cominuição.

Características do equipamento utilizado		
Modelo: BM 2010		
Rotação	Potência	Abertura de saída
380 rpm	7,5 CV	mínima permitida

Etapa 03: Passagem (2x) dos cacos obtidos através de um moinho de rolos.

Características do equipamento utilizado		
Modelo: MR 2515		
Rotação	Potência	Abertura entre rolos
350 rpm	6,0 CV	0,60 mm

Etapa 04: Peneiramento do material obtido, sendo utilizado para tal uma peneira com abertura de 28 mesh (0,59 mm). A fração retida na peneira foi repassada pelo moinho de rolos e novamente submetida ao processo de separação granulométrica. Em média apresentou-se um índice de rendimento do processo de 2/3(passante):1/3(retido).

Etapa 05: Passagem do material obtido através de um separador eletromagnético de rolos induzidos com o intuito de possibilitar a remoção de limalhas de aço possivelmente desprendidas dos equipamentos anteriormente utilizados. Esta etapa apresenta-se como essencial pelo fato do ferro contribuir com mudanças indesejadas e significativas de cor do produto final.

Características do equipamento utilizado		
Bobina	Alimentador vibratório	Corrente circulante
100% da máxima voltagem permitida	55% da máxima voltagem permitida	3,1 A

Etapa 06: Moagem a seco do material obtido, sendo utilizado para tal um moinho de bolas. Optou-se pela utilização de esferas de alumina como carga e foi adotado um tempo de moagem de 40 minutos.

Etapa 07: Peneiramento do material obtido, sendo utilizado para tal uma peneira com abertura de 150 mesh (0,105 mm). A fração retida na peneira foi repassada pelo moinho de bolas e novamente submetida ao processo de separação granulométrica. Em média apresentou-se um índice de rendimento do processo de 1/3(passante):2/3(retido).

5.1.2 MATERIAL: VIDRO BRANCO

Etapa 01: Secagem do material (conforme recebido) com o intuito de eliminar umidade presente devido às condições de armazenamento na própria empresa. Para tal optou-se pela utilização de uma estufa, sendo estipulado um tempo de 18 horas a uma temperatura aproximada de 110°C.

Etapa 02: Moagem a seco do material, sendo utilizado para tal um moinho de bolas. Optou-se pela utilização de esferas de alumina como carga e foi adotado um tempo de moagem de 45 minutos.

Etapa 03: Peneiramento do material obtido, sendo utilizado para tal uma peneira com abertura de 200 mesh (0,074 mm). A fração retida na peneira foi repassada pelo moinho de bolas e novamente submetida ao processo de separação granulométrica. Em média apresentou-se um índice de rendimento do processo de 1/3(passante):2/3(retido).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Objetivos: *Levantamento de características e propriedades particulares dos dois materiais utilizados, que de alguma forma sejam necessárias para posterior formulação de três composições distintas ou até mesmo interpretação de resultados obtidos.*

5.2.1 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Técnica utilizada: Espalhamento laser de baixo ângulo (princípios de funcionamento)

Feixe de luz proveniente de um laser obtido a partir de uma mistura gasosa hélio-neônio incide diretamente sobre a janela de uma câmara através da qual se dá a circulação de uma dispersão contendo o material particulado, o qual deseja-se determinar a distribuição granulométrica. Exigências comuns acerca deste feixe utilizado são que ele se apresente colimado, monocromático e possua um diâmetro controlado de 18 mm.

A incidência do feixe sobre a câmara implica em interação entre o mesmo e as partículas dispersas. Por interação entende-se espalhamento da luz. Como regra geral podemos dizer que partículas pequenas ocasionam grande espalhamento, enquanto que partículas grandes implicam em pequeno espalhamento. Com o intuito de evitar a ocorrência de aglomerações e por consequência deturpação dos resultados obtidos, estão disponíveis alguns recursos como por exemplo agitação e ultra-som. Como recurso complementar pode ser adicionado um dispersante, normalmente hexametáfosfato de sódio.

A passagem através da câmara implica em desvio de parte do feixe, ao passo que uma parte complementar mantém seu percurso inalterado. Estas duas frações incidem sobre um conjunto de lentes que atua de certa forma como um filtro, direcionando a luz que não foi desviada para uma fenda (condução para fora do sistema óptico) e conduzindo o restante para o detector. O monitoramento da quantidade de luz que deixa o sistema óptico permite a determinação da concentração volumétrica de amostra.

O detector é composto de 31 anéis concêntricos com raios diferenciados capazes de detectar uma quantidade limitada de ângulos sólidos de espalhamento (necessidade de escolha adequada do conjunto de lentes). A incidência de uma quantidade determinada de energia sobre região específica do detector possibilita a captação e o envio de um sinal elétrico interpretado pelo computador e transformado em valor de porcentagem da quantidade de material situada dentro de uma faixa de tamanho de partículas.

A possibilidade de aplicação desta técnica depende do grau de solubilidade e do nível de distinção de propriedades ópticas (Índice de refração) do material particulado em relação ao meio de dispersão.

Os resultados encontrados estão apresentados a seguir:

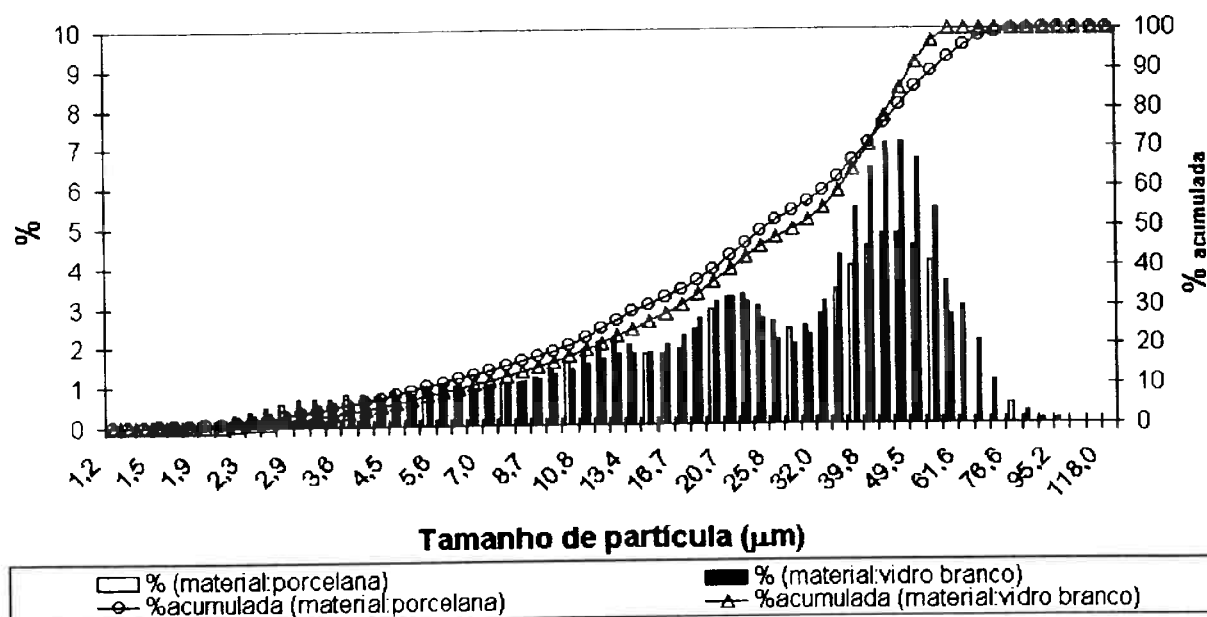


Figura 1: Distribuição granulométrica comparativa entre os dois materiais utilizados como base das formulações

Analisando-se as curvas obtidas podemos chegar às seguintes conclusões:

✓ Apesar da distribuição granulométrica do material “vidro branco” estar compreendida numa faixa de tamanho de partículas mais estreita (justificativa: malha utilizada na etapa de separação), podemos observar a ocorrência com maior frequência, em comparação ao material “porcelana”, da fração de material contida no intervalo de 34,40 até 61,60 μm .

✓ O comportamento acima descrito é responsável pelo fato do tamanho médio de partícula do material “vidro branco” apresentar-se superior quando comparado ao do material “porcelana”.

5.2.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE TEÓRICA

Levando-se em conta a necessidade de formulação das composições em termos de fração volumétrica dos dois constituintes, notamos a necessidade da determinação da densidade teórica dos dois materiais utilizados. Para tal, foi aplicado o “método de Arquimedes”, sendo montado um aparato experimental bem simples utilizando os seguintes equipamentos: proveta graduada, funil de vidro, haste metálica com garra e uma balança. Desejando-se a obtenção de resultados com maior precisão, sugere-se a utilização de um picnômetro.

Os resultados encontrados estão apresentados a seguir:

📁 **Tabela 4: Relação de dados para obtenção dos valores de densidade teórica**

$m_{\text{sólido}}$ (g) $\sigma = \pm 0,005\text{g}$	$V_{\text{água}}$ (ml) $\sigma = \pm 0,05\text{ml}$	ΔV (ml) $\sigma = \pm 0,05\text{ml}$	ρ (g/ml)
Material: porcelana branca (-150#)			
3,99	6,00	1,80	2,22
4,00	6,00	1,90	2,11
4,02	6,00	1,90	2,12
			$\rho_{\text{teórica(porcelana)}} = 2,15 \text{ kg/l}$
Material: vidro branco (-200#)			
3,99	6,00	1,60	2,49
3,98	6,00	1,60	2,49
3,98	6,00	1,70	2,34
			$\rho_{\text{teórica(vidro branco)}} = 2,44 \text{ kg/l}$

5.3 PREPARAÇÃO/CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

Objetivos: Obtenção de três formulações distintas contendo respectivamente 5, 10 e 20% em volume de vidro branco, e o restante de porcelana. A opção de trabalho com diferentes porcentagens de vidro visa a obtenção de uma maior gama de resultados, possibilitando uma posterior comparação.

A etapa de preparação das formulações abrange desde os cálculos e pesagem das quantidades de material a serem misturados, até a moagem (via úmida) e obtenção de um produto com granulometria especificada. Para a realização do processo de redução do tamanho de partículas, optou-se pela utilização de um moinho de bolas carregado com cilindros de alumina. Dentre as possíveis variáveis estipulou-se um tempo de moagem de 24 horas, uma rotação equivalente a 20% da máxima permitida pelo equipamento e um preenchimento do volume útil do jarro correspondente a 60% em volume de água deionizada e os 40% restantes de material sólido. Por volume útil do jarro entenda 50% do volume total do moinho menos o volume ocupado pelos elementos de moagem.

Com o auxílio de uma balança e considerando-se que a densidade da água seja igual a 1 kg/l, pudemos determinar o volume útil do jarro como sendo igual a 440 ml. De acordo com a proporção anteriormente estabelecida podemos fixar um volume de água para

carregamento do moinho igual a 264 ml. Os 176 ml restantes devem, portanto, ser preenchidos com a mistura de pós (na correta proporção) para obtenção das formulações desejadas.

✎ **Tabela 5: Relação de dados para preparação das três formulações**

FORMULAÇÃO	$m_{\text{porcelana}}$ (g)	$m_{\text{vidro branco}}$ (g)	m_{total} (g)
A (95%porcelana/5%vidro)	359,48	21,47	380,95
B (90%porcelana/10%vidro)	340,56	42,94	383,50
C (80%porcelana/20%vidro)	302,72	85,89	388,61

Uma vez terminado o processo de moagem, temos que o produto obtido deve ser submetido ao processo de secagem. Para tal, optou-se pela utilização de uma estufa, sendo estipulada uma temperatura de aproximadamente 90°C e um tempo indeterminado (suficiente para a completa remoção da umidade). O processo de secagem implicou na aglomeração do material e considerando-se que o produto obtido representa uma mistura de dois pós com densidades diferentes (apesar de próximas), devemos levar em conta a possibilidade de ocorrência de segregação devido atuação da força gravitacional. Com o intuito de contornar estes dois problemas optou-se pela aplicação de processo de homogeneização, sendo utilizado para tal um moinho de bolas (moagem a seco) e tendo sido estabelecido um tempo de 1 hora.

Dando continuidade a etapa de caracterização, optou-se pela determinação das curvas de distribuição granulométrica das três formulações com o intuito de possibilitar a justificativa de algum comportamento observado em etapa posterior de prensagem das pastilhas.

Os resultados encontrados estão apresentados a seguir:

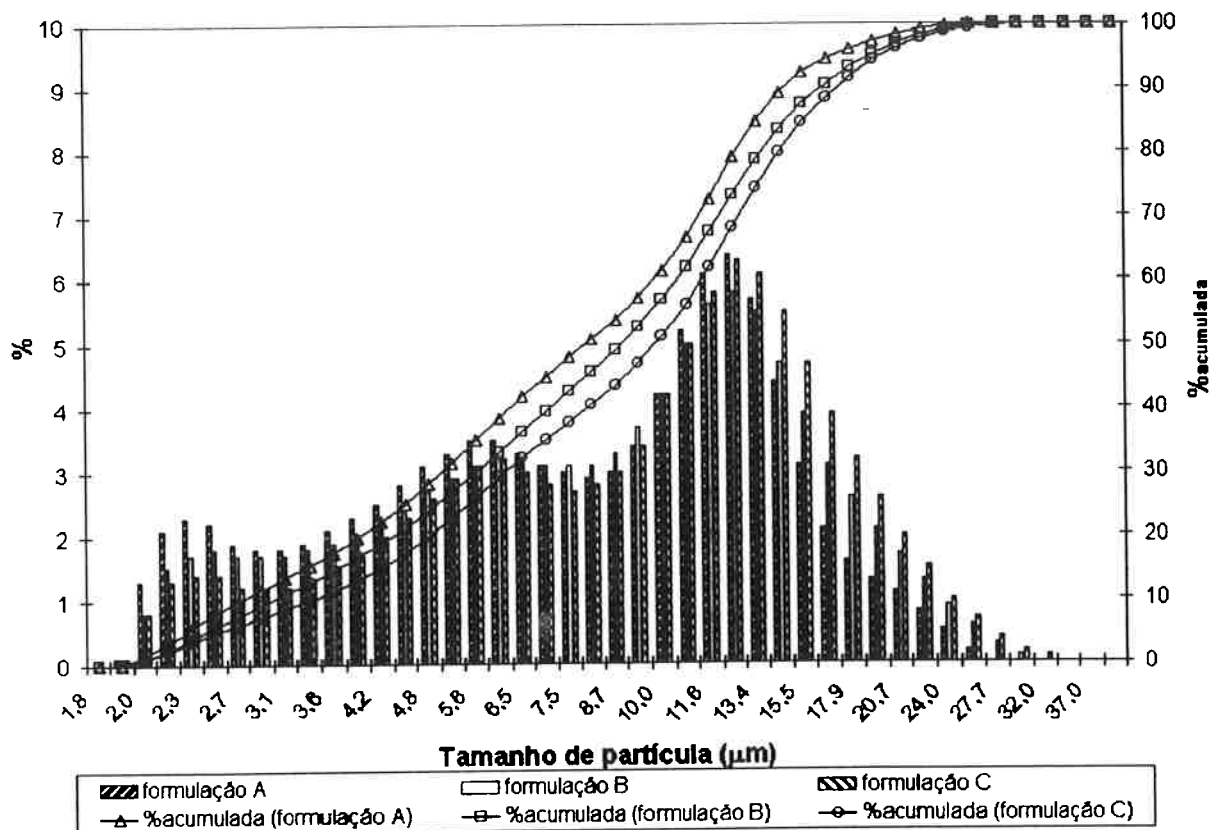


Figura 2: Comparação entre as distribuições granulométricas das três formulações utilizadas

Analisando-se as curvas obtidas podemos chegar às seguintes conclusões:

✓ O aumento do teor de vidro contido nas formulações implica no deslocamento para a direita das curvas de distribuição granulométrica. Este deslocamento significa um aumento do tamanho médio de partículas (comportamento aceitável e justificado se a análise dos dados for feita em conjunto com os dados apresentados na Figura 1).

5.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (PASTILHAS)

Objetivos: Obtenção de corpos de prova (pastilhas) padronizados para a realização de queima a diversas temperaturas, possibilitando posterior caracterização e comparação dos produtos obtidos.

Optou-se pela utilização de uma matriz apresentando diâmetro de 4,0 cm. Isto implica em uma seção transversal de aproximadamente 12,57 cm². Padronizando-se a massa de material utilizada em 7,00 g e adotando-se uma carga aplicada de ¼ t/cm² foram prensadas 10 pastilhas de cada formulação. Observou-se uma maior dificuldade para a

prensagem de pastilhas das formulações que apresentam maior conteúdo de vidro. Com o intuito de resolver este problema adotou-se como solução a adição de pequena quantidade de água (1 a 2% em massa) para atuação como ligante.

Realizou-se então a queima destas pastilhas variando-se a temperatura desde 500 até 1200 °C, em intervalos de 100 °C. Utilizou-se um forno elétrico do tipo mufla, sendo que foram adotados os seguintes parâmetros: taxa de aquecimento de 5 °C/minuto, estabilização no patamar máximo de temperatura durante 4 horas e resfriamento não controlado no interior do próprio forno.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO FINAL OBTIDO

Objetivos: *Avaliação de propriedades essenciais com a finalidade de se estabelecer um par de variáveis (formulação / temperatura de queima) capaz de otimizar as características desejáveis. Interpretação e entendimento de algum fenômeno ou comportamento, específico ou generalizado, observados.*

5.5.1 ANÁLISE VISUAL

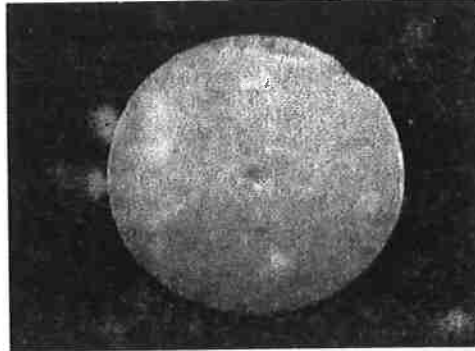
Formulação A (95% porcelana / 5% vidro branco)

- ✓ Consolidação (não desprendimento de partículas devido a simples passagem do dedo sobre a amostra) da pastilha obtida somente com temperaturas de queima iguais ou superiores a 1000°C.
- ✓ Preservação da cor branca até temperaturas de queima iguais ou inferiores a 1000°C. Escurecimento gradativo das amostras submetidas a temperaturas mais elevadas, sendo observada uma migração para a cor cinza.
- ✓ Não foram identificadas “ilhas” (aglomeração de material vítreo) em nenhuma temperatura.
- ✓ Foram encontradas bolhas superficiais em amostra submetida a temperatura de 1150°C (vitrificação).

Formulação B (90% porcelana / 10% vidro branco)

- ✓ Consolidação da pastilha obtida somente com temperaturas de queima iguais ou superiores a 1000°C.
- ✓ Preservação da cor branca até temperaturas de queima iguais ou inferiores a 1000°C. Escurecimento gradativo das amostras submetidas a temperaturas mais elevadas, sendo observada uma migração para a cor cinza.

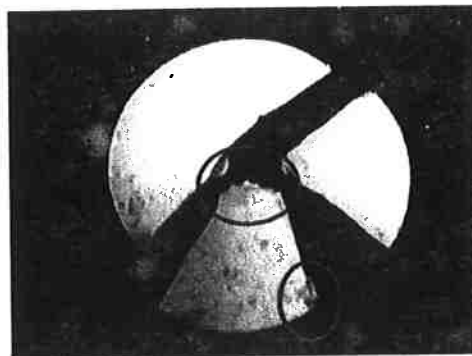
- ✓ Identificadas “ilhas” (aglomeração de material vítreo) em pequena quantidade nas amostras submetidas a 1000°C.
- ✓ Foram encontradas bolhas superficiais em amostra submetida à temperatura de 1100°C (vitrificação). (■ Figura 3)



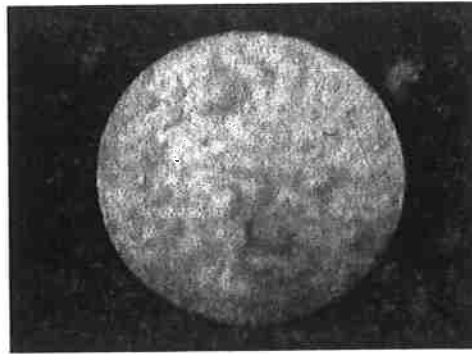
■ Figura 3: Formulação B ($T_{\text{queima}} = 1100^{\circ}\text{C}$) - Ocorrência de bolhas superficiais.

Formulação C (80% porcelana / 20% vidro branco)

- ✓ Consolidação da pastilha obtida somente com temperaturas de queima iguais ou superiores a 800°C.
- ✓ Preservação da cor branca até temperaturas de queima iguais ou inferiores a 900°C. Escurecimento gradativo das amostras submetidas a temperaturas mais elevadas, sendo observada uma migração para a cor cinza.
- ✓ Identificadas “ilhas” (aglomeração de material vítreo) em quantidade considerável nas amostras submetidas a 900 e 1000°C. Observado também um aumento gradativo tanto do tamanho quanto da quantidade (distribuição) das “ilhas”. (■ Figura 4)
- ✓ Foram encontradas bolhas superficiais em amostra submetida a temperatura de 1100°C (vitrificação). (■ Figura 5)



■ Figura 4: Formulação C ($T_{\text{queima}} = 1000^{\circ}\text{C}$) - Ocorrência de “ilhas”.



☛ Figura 5: Formulação C ($T_{\text{queima}} = 1100^{\circ}\text{C}$) - Ocorrência de bolhas superficiais.

5.5.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL / ANÁLISE QUÍMICA

Técnica utilizada: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Análise de energia dispersiva (princípios de funcionamento)

Elétrons são acelerados na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões aplicadas de 1 a 30 kV. Estas lentes obrigam um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) a atingir a superfície da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada similar a uma tela de televisão.

A incidência do feixe de elétrons sobre a superfície da amostra propicia a ocorrência de uma série de eventos. Parte do feixe é refletida pela superfície da amostra, parte é absorvida e o restante é transmitido. Os diversos tipos de elétrons refletidos e os elétrons absorvidos são utilizados em microscopia eletrônica de varredura. Os raios X são utilizados para identificar e quantificar os elementos presentes. Resumidamente, os sinais mais utilizados são os seguintes:

- ✓ Elétrons secundários: baixa energia, 50 eV, emergem de uma profundidade de 100 a 200 Å. Sua emissão depende sensivelmente da topografia da superfície da amostra e apresenta imagem com boa profundidade de foco para aumentos entre 10 e 100.000x.
- ✓ Elétrons retroespalhados: apresentam imagem com menor resolução que os elétrons secundários; são refletidos principalmente por colisões elásticas, de uma profundidade entre 300 e 400 Å. Têm energia alta, podendo ser aproximadamente igual à do feixe incidente. Indicado para aumentos de até 2.000x.
- ✓ Elétrons absorvidos: correspondem à fração dos elétrons primários que perdem toda sua energia na amostra, constituindo a chamada corrente de amostra.

✓ Raios X: são utilizados na microanálise do material. De acordo com a Lei de Moseley, a energia dos fótons emitidos do volume irradiado da amostra é proporcional ao número atômico.

A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar, mas aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a emissão e coleta dos elétrons, comparados com o tempo de varredura, são desprezíveis, havendo assim uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da amostra e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo.

A opção pela utilização da microscopia eletrônica de varredura (MEV) baseia-se na possibilidade de análise de superfícies irregulares com uma boa profundidade de foco, desde que a superfície se apresente boa condução de eletricidade e estabilidade quando submetida a vácuo. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor (metalização).

A identificação dos raios X emitidos pela amostra pode ser feita através da medição de sua energia por meio de detetores do estado sólido, como por exemplo silício com uma camada de lítio difundido. Esses detetores requerem o uso de nitrogênio líquido e são extremamente sensíveis à contaminação de superfície, por isso devem estar fechados em recipiente com janelas de berílio, sob vácuo.

Neste espectrômetro a difração não é envolvida. Os vários comprimentos de onda da radiação emitida pela amostra são separados com base nas suas energias, utilizando-se o contador Si(Li) e um analisador de amplitude multicanal (MCA). Este contador produz pulsos com alturas proporcionais à energia do feixe incidente. Os pulsos são classificados pelo MCA, segundo suas alturas.

Desejando-se realizar uma verificação da evolução microestrutural do sistema, em complemento a uma verificação do grau de homogeneidade da mistura dos pós cerâmicos, optou-se pela análise da formulação contendo maior fração de vidro presente (formulação C). Uma vez feita a seleção do material a ser analisado, foi feita também uma escolha de temperaturas de queima particulares capazes de fornecer as informações desejadas. Optou-se pela análise das pastilhas a verde e queimadas a 800 e 1000°C. A pastilha queimada a 800°C foi selecionada em função de representar a primeira temperatura acima da temperatura de amolecimento do vidro (730°C), enquanto que a queimada a 1000°C foi escolhida em função da ocorrência marcante de segregação (formação das "ilhas") possivelmente dos dois materiais utilizados.

Os resultados encontrados estão apresentados a seguir:

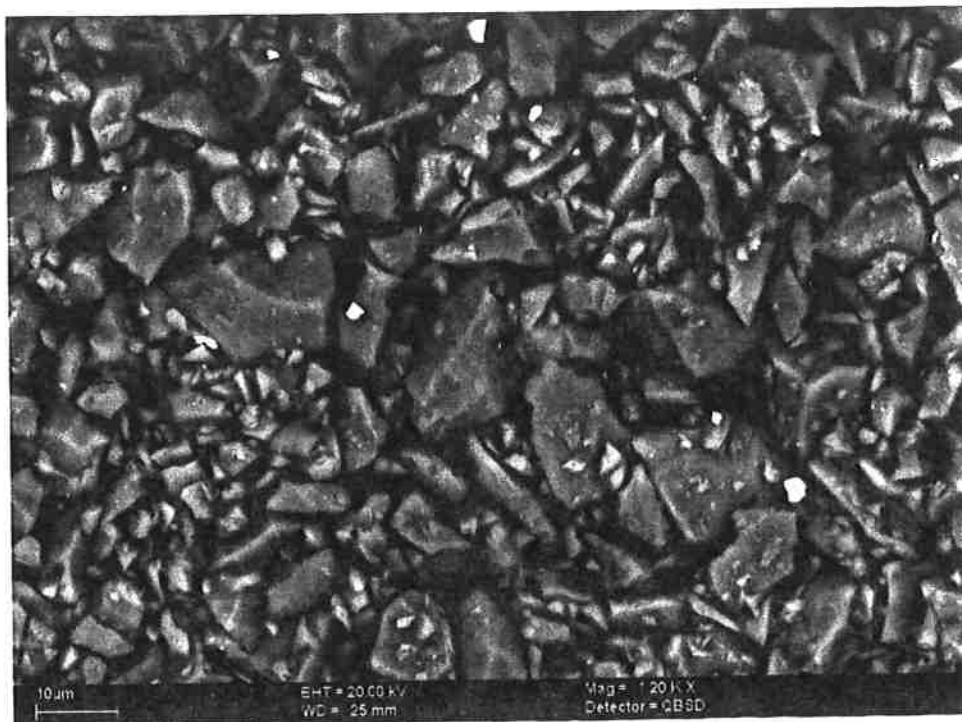


Figura 6: MEV (1200x) – amostra a verde.

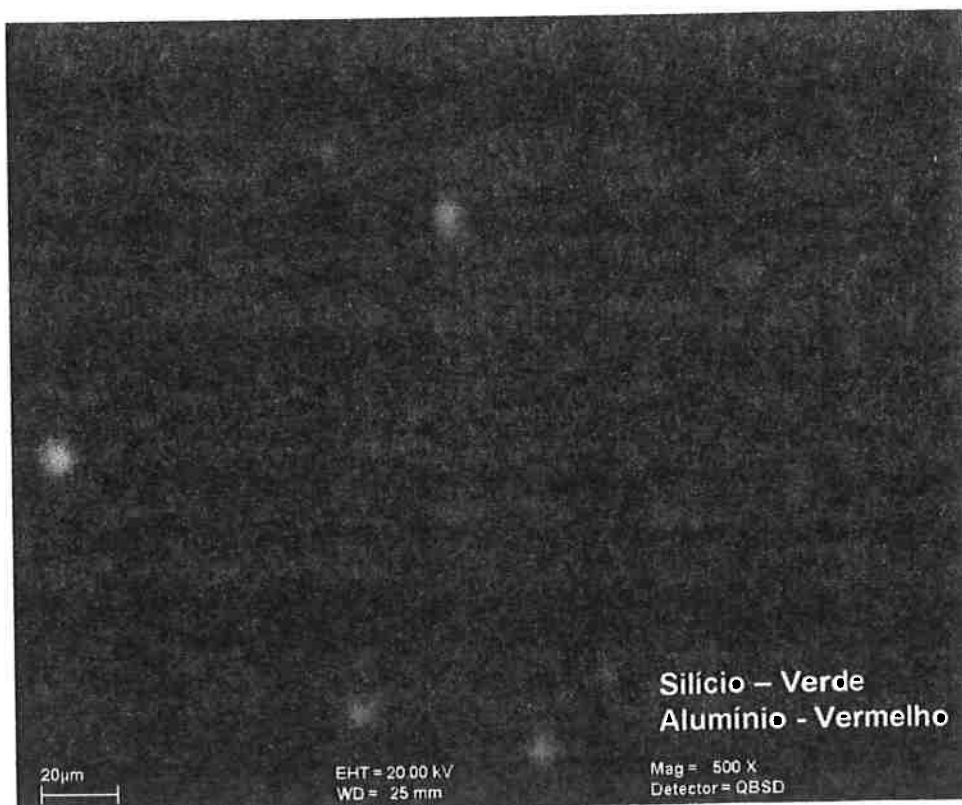


Figura 7: Mapeamento da amostra a verde.

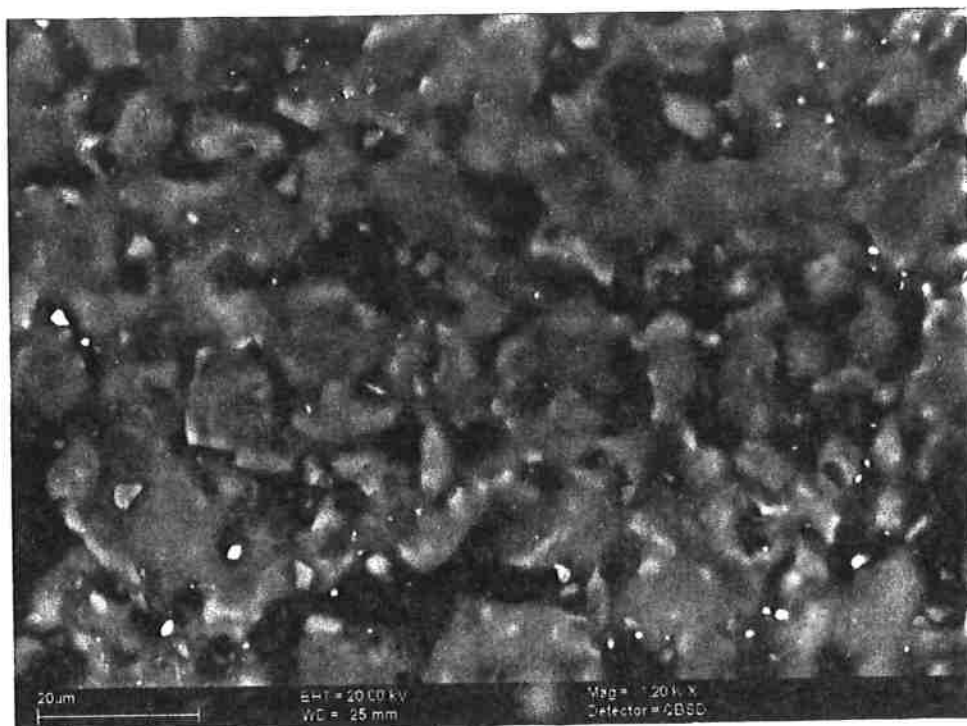
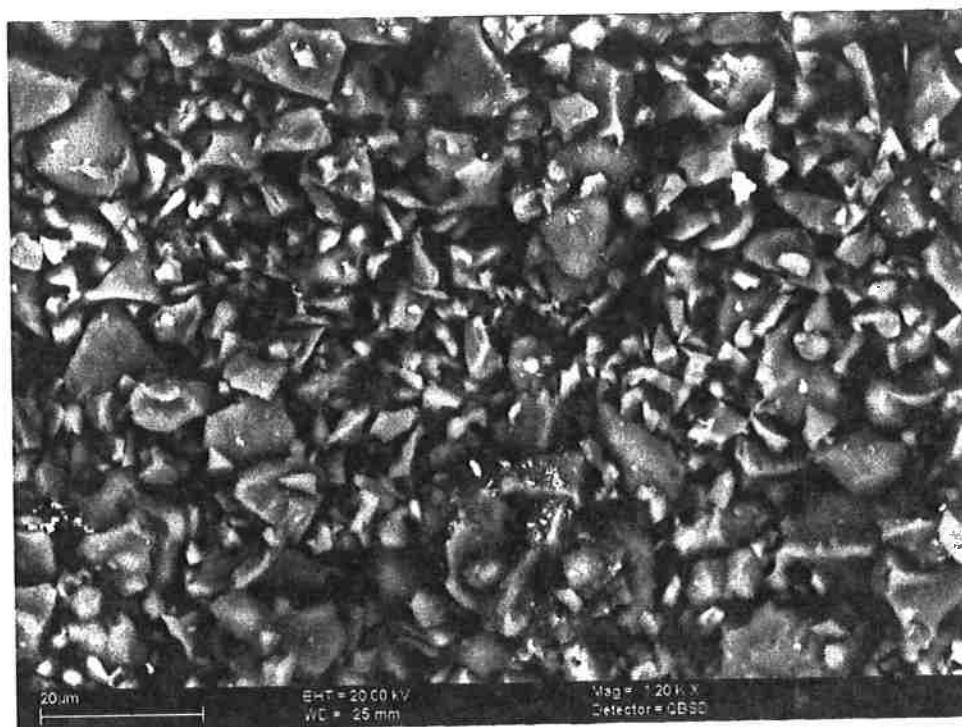


Figura 8: MEV (1200x) – $T_{\text{queima}} = 1000^{\circ}\text{C}$



Figura 9: Mapeamento da amostra queimada a 1000°C .



☛ Figura 10: MEV (1200x) – $T_{\text{queima}} = 800^{\circ}\text{C}$

Analisando os resultados acima apresentados podemos concluir que:

✓ A mistura de pós cerâmicos utilizada apresenta-se homogênea, e portanto a hipótese de formação das “ilhas” devido à ocorrência de segregação durante a etapa de preparação das formulações, em especial após a etapa de secagem do material, pode ser descartada.

✓ A microestrutura referente à amostra queimada a 1000°C apresenta diferença muito significativa quando comparada às outras duas, indicando a ocorrência de amolecimento do vidro e molhamento das partículas de porcelana.

5.5.3 AVALIAÇÃO DO GRAU DE DENSIFICAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Técnica utilizada: Porosimetria de mercúrio (princípios de funcionamento)

Ao longo da aplicação de um ciclo determinado de pressão, é possível que se faça o monitoramento da quantidade de mercúrio capaz de penetrar a amostra a ser analisada. O ciclo de pressão aplicada pode ser desmembrado em três estágios distintos.

O primeiro estágio pode ser descrito como sendo a realização de vácuo até aproximadamente 20 $\mu\text{m Hg}$ (considerando o tempo de equilíbrio estipulado). O principal objetivo desta etapa corresponde à preparação da amostra para posterior contato com o mercúrio. Por preparação entende-se remoção de algum teor de umidade ou até mesmo impurezas presentes. A criação do vácuo contribui também para a selagem do penetrômetro, possibilitando posterior aplicação de pressão.

O segundo pode ser descrito como sendo a aplicação de pressão até um patamar de 30 psi, seguido da despressurização da câmara até a pressão ambiente. O principal objetivo desta etapa corresponde ao preenchimento do penetrômetro com o mercúrio e a eventual detecção de poros com dimensões elevadas. Os dois estágios acima descritos são realizados no interior da câmara de baixa pressão (pressurização através da injeção de nitrogênio) e são realizados em sequência, sem que haja a necessidade de intervenção do operador.

O terceiro e último estágio pode ser descrito como sendo a compilação dos dados até então obtidos e prosseguimento da aplicação de pressão até um patamar de 60.000 psi, seguido da despressurização da câmara até a pressão ambiente. O principal objetivo desta etapa corresponde à detecção de poros com dimensões reduzidas. O estágio acima descrito é realizado no interior da câmara de alta pressão (pressurização através da atuação de um pistão interagindo com um fluido hidráulico). É essencial a remoção de bolhas de ar presentes no fluido, devido à diferença de compressibilidade existente entre o ar e o óleo utilizado.

O monitoramento da quantidade de mercúrio capaz de penetrar a amostra é feito através do acompanhamento da variação de volume de mercúrio presente no capilar. Esta variação de volume é calculada indiretamente a partir de uma medida de condutividade elétrica, uma vez que o capilar atua como um circuito elétrico onde os contatos são representados pelo revestimento metálico e pelo mercúrio que preenche a coluna. Para a obtenção de medidas representativas é essencial que a variação do volume de mercúrio na coluna esteja compreendido entre um mínimo de 10% e um máximo de 90% do volume total do capilar. Para tal deve-se optar pela seleção correta do penetrômetro a ser utilizado. A escolha consciente do penetrômetro a ser utilizado consiste da estimativa da porcentagem de porosidade presente na amostra, da conversão para volume de uma massa conhecida de amostra (aplicação do valor de densidade aparente) e da imposição de que o volume de poros presente (estimado) corresponda a 50% do volume total do capilar.

Fornecendo-se os valores da massa da amostra, massa do penetrômetro vazio, massa do conjunto, densidade do mercúrio na temperatura de realização do ensaio, volume de calibragem do penetrômetro, tensão superficial do mercúrio e ângulo de contato, toma-se possível a obtenção de resultados como porcentagem de porosidade presente na amostra, densidade teórica e densidade aparente. Além disto é possível a obtenção de curvas de volume de intrusão x diâmetro de poros, volume de intrusão cumulativo x diâmetro de poros, volume de intrusão x pressão aplicada e volume de intrusão cumulativo x pressão aplicada.

A relação que possibilita a conversão dos dados de pressão em diâmetro de poros corresponde à equação de Washburn, que está apresentada a seguir:

$$D = \frac{-4 \cdot \gamma \cdot \cos \varphi}{P}$$

onde, D = diâmetro de poros

γ = tensão superficial do mercúrio

φ = ângulo de contato entre a amostra e o mercúrio

P = pressão aplicada

A análise da distinção de comportamento (histerese) das curvas obtidas durante a intrusão e a extrusão do mercúrio permite que sejam feitas considerações acerca do formato do poro. Tendo em vista o que foi acima descrito podemos dizer que a técnica se apresenta bem completa, sendo a maior limitação a impossibilidade de detecção de poros fechados.

Os resultados encontrados estão apresentados a seguir:

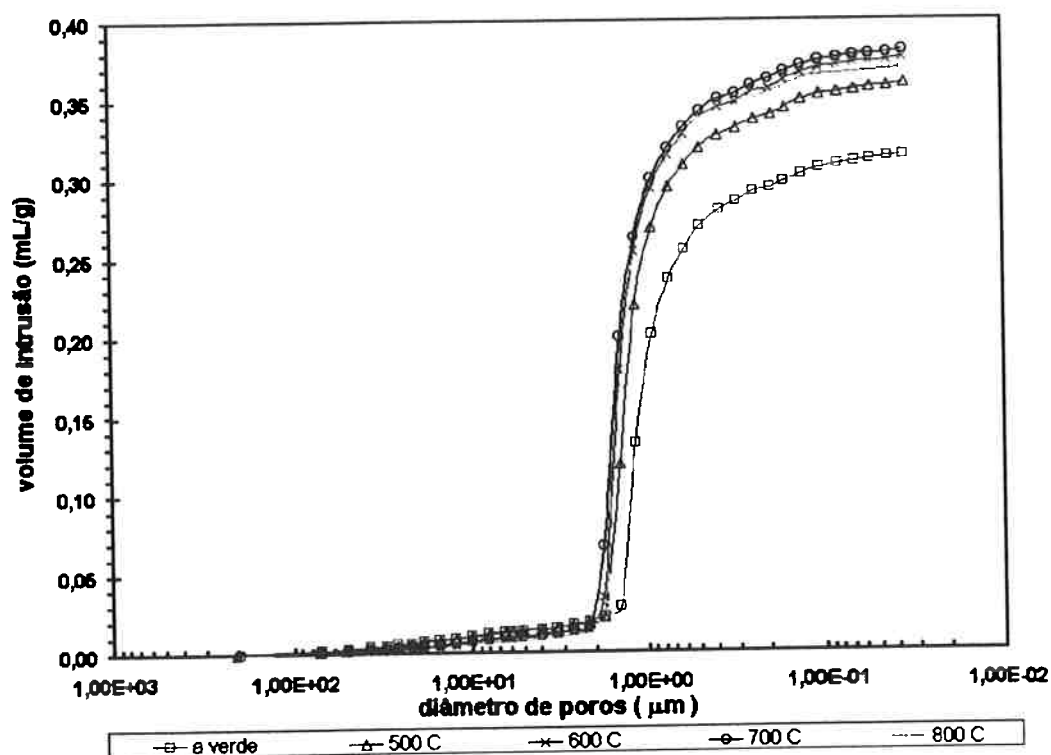


Figura 11: Diâmetro de poros x Volume de intrusão (formulação A)

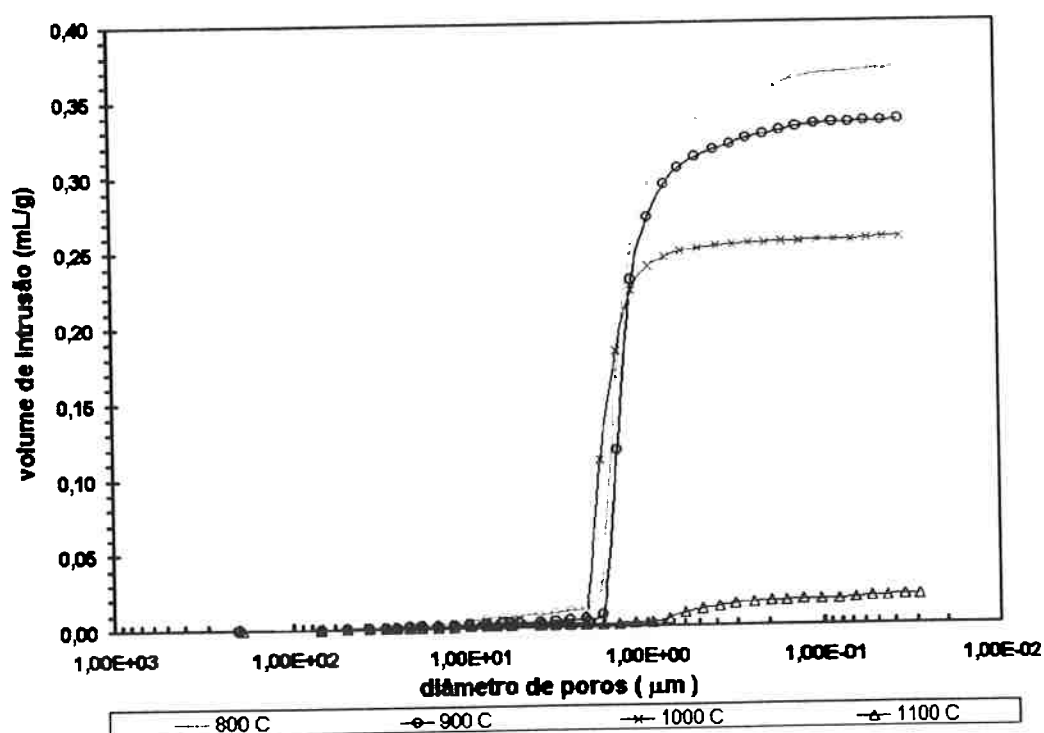


Figura 12: Diâmetro de poros x Volume de intrusão (formulação A)

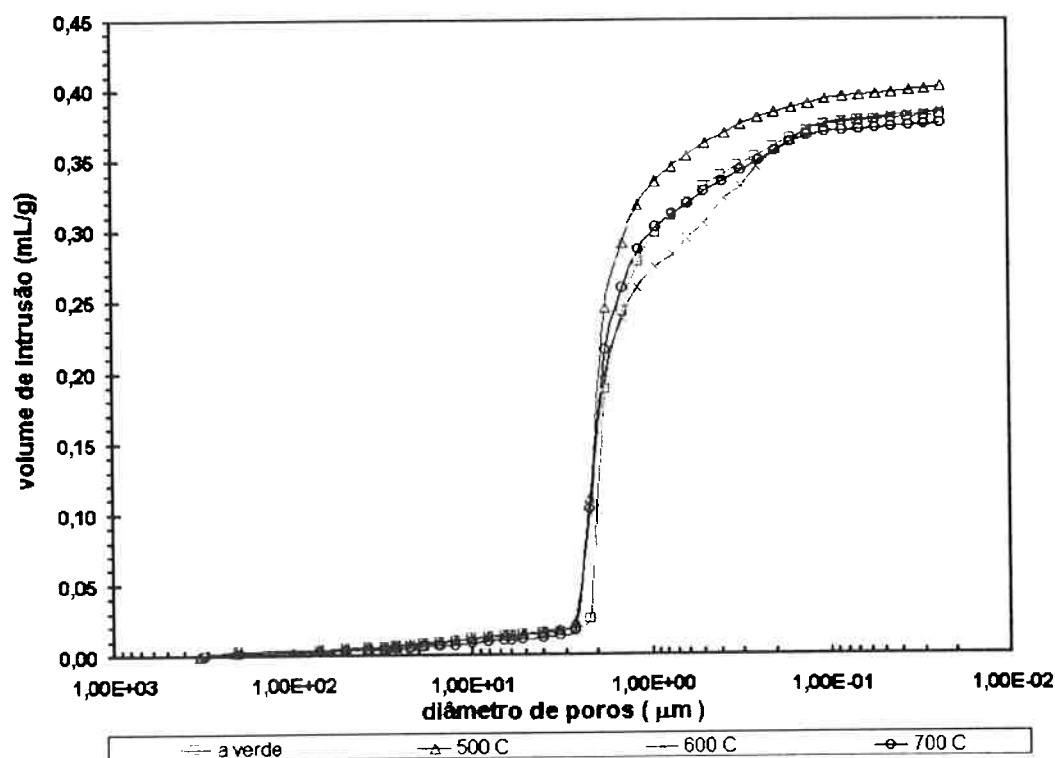


Figura 13: Diâmetro de poros x Volume de intrusão (formulação B)

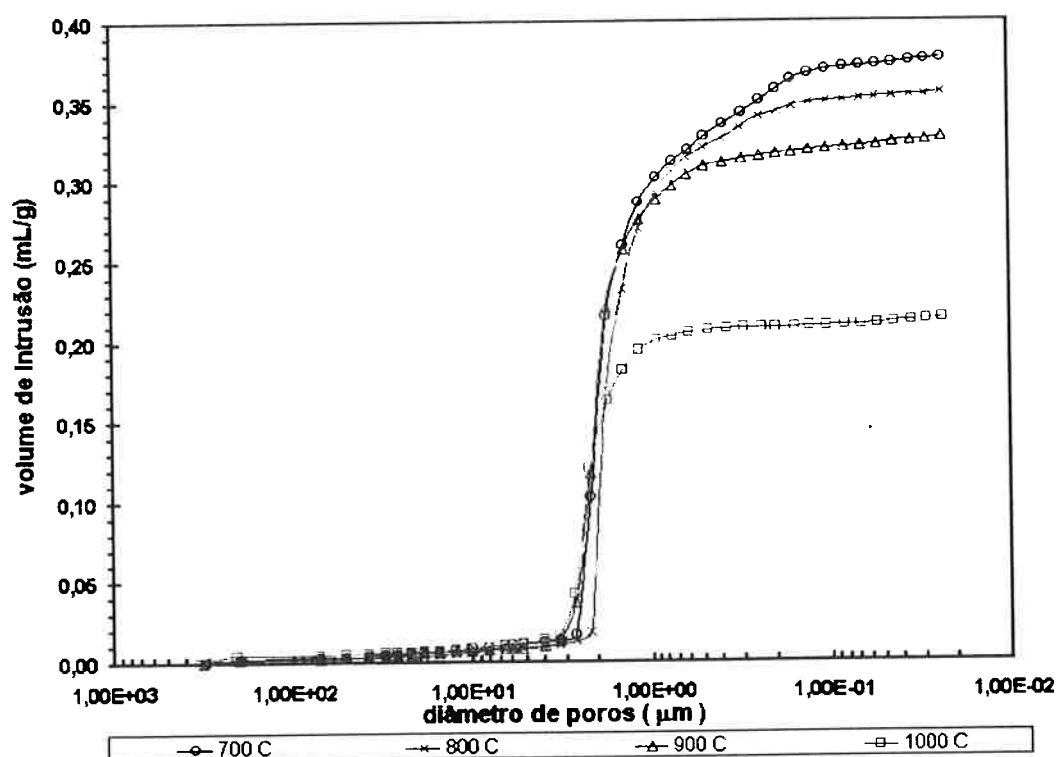


Figura 14: Diâmetro de poros x Volume de intrusão (formulação B)

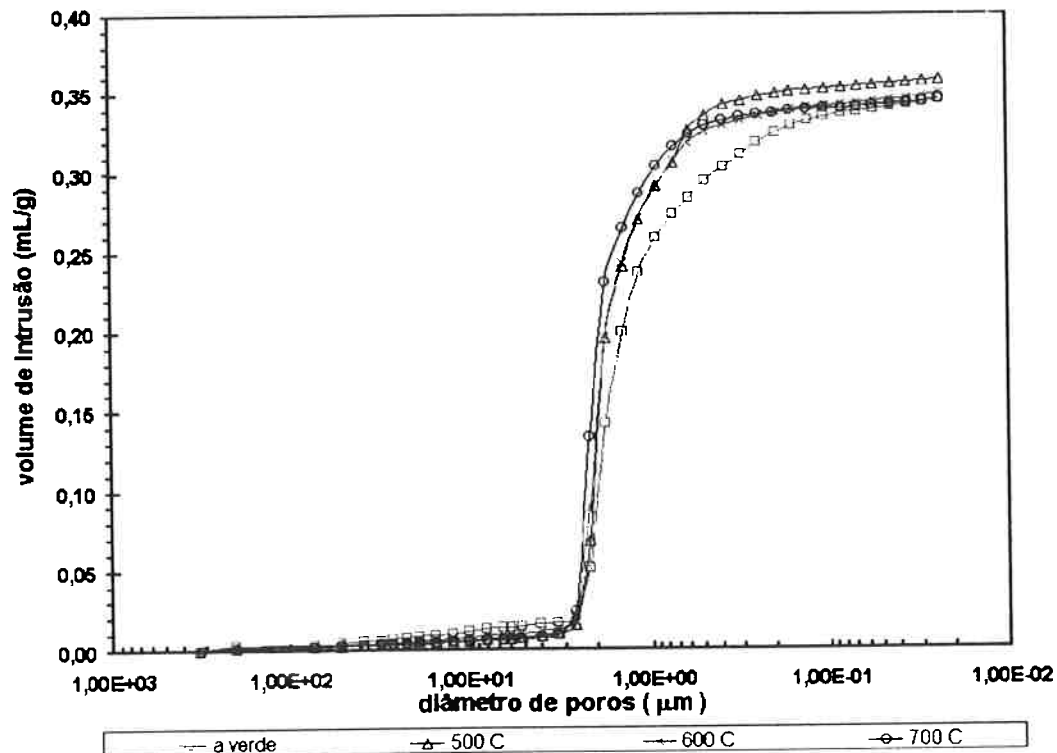


Figura 15: Diâmetro de poros x Volume de intrusão (formulação C)

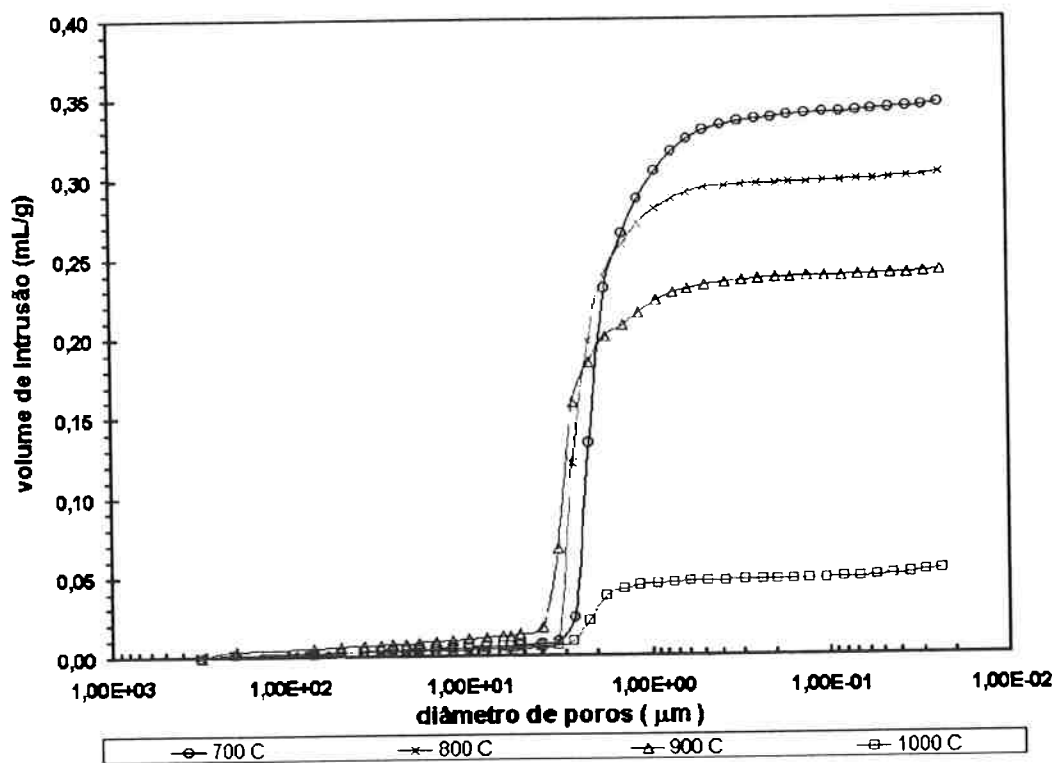


Figura 16: Diâmetro de poros x Volume de intrusão (formulação C)

De acordo com os resultados obtidos com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura podemos concluir que a mistura de pós utilizada na fabricação das pastilhas apresenta-se homogênea. A consideração de homogeneidade implica em pequena ou nenhuma variação do valor de densidade teórica do material, quando considerados lotes diferentes.

Os resultados obtidos através da porosimetria de mercúrio, no entanto, não apresentaram este comportamento. Os valores de densidade teórica apresentaram uma oscilação sem que houvesse obediência a nenhuma regra. Tal variação pode ser justificada se levarmos em conta a ocorrência de fenômenos como acomodação e compressibilidade do mercúrio. Considerando-se a utilização de corpos de prova em alguns casos não consolidados e com superfície bem irregular (maior dificuldade para acomodação), torna-se plenamente aceitável este comportamento.

Com o intuito de corrigir estes resultados optou-se pela aplicação de método de correção que desconta as regiões das curvas onde se dá a ocorrência destes dois fenômenos previamente citados. A partir desta correção, determinou-se um novo volume total de intrusão, e fixando-se o valor da densidade teórica (aplicação da regra das misturas) (↗ Tabela 6) puderam ser recalculados os valores de densidade aparente (↗ Tabela 7) e porcentagem de porosidade (↗ Tabela 8).

↗ Tabela 6: Densidade teórica em função da fração volumétrica dos componentes

Densidade teórica (g/cm ³)		
Formulação A (95%porcelana/5%vidro)	Formulação B (90%porcelana/10%vidro)	Formulação C (80%porcelana/20%vidro)
2,16	2,18	2,21

Os valores de densidade aparente e porcentagem de porosidade podem ser calculados a partir das equações apresentadas abaixo:

$$\rho_{aparente} = \frac{\rho_{teórica}}{1 + \left(\rho_{teórica} \cdot V_{total}^{intrusão} \right)}$$

$$\%_{porosidade} = \left(1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{teórica}} \right) \cdot 100$$

onde, $V_{total}^{intrusão}$ = volume máximo de mercúrio capaz de penetrar a amostra (valor corrigido) dividido pelo valor da massa da amostra.

📄 Tabela 7: Densidade aparente em função da temperatura (📊 Figura 17)

Temperatura (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)		
	Formulação A (95%porcelana/5%vidro)	Formulação B (90%porcelana/10%vidro)	Formulação C (80%porcelana/20%vidro)
a verde	1,25	1,19	1,26
500	1,22	1,16	1,23
600	1,19	1,18	1,24
700	1,19	1,20	1,25
800	1,20	1,23	1,33
900	1,26	1,27	1,44
1000	1,40	1,48	1,98
1100	2,08	-----	-----

📄 Tabela 8: %porosidade em função da temperatura (📊 Figura 18)

Temperatura (°C)	%porosidade		
	Formulação A (95%porcelana/5%vidro)	Formulação B (90%porcelana/10%vidro)	Formulação C (80%porcelana/20%vidro)
a verde	42,4	45,4	43,1
500	43,8	46,7	44,1
600	44,9	45,6	43,6
700	45,2	45,1	43,2
800	44,4	43,6	39,9
900	42,0	41,6	34,6
1000	35,7	31,9	10,2
1100	4,1	-----	-----

Os valores de retração/expansão volumétrica podem ser calculados a partir da equação apresentada abaixo:

$$\%_{\text{volumétrica}} = \frac{\rho_{\text{aparente(verde)}}^{-1} - \rho_{\text{aparente(T)}}^{-1}}{\rho_{\text{aparente(verde)}}^{-1}}$$

Valores negativos indicam a ocorrência de expansão volumétrica, ao passo que valores positivos indicam a ocorrência de contração ou retração volumétrica.

🔗 Tabela 9: Retração/Expansão volumétrica em função da temperatura (📊 Figura 19)

Temperatura (°C)	Retração / expansão volumétrica (%)		
	Formulação A (95%porcelana/5%vidro)	Formulação B (90%porcelana/10%vidro)	Formulação C (80%porcelana/20%vidro)
500	-2,5	-2,4	-1,7
600	-4,5	-0,3	-0,9
700	-5,1	0,6	-0,1
800	-3,7	3,2	5,4
900	0,6	6,6	13,0
1000	10,3	19,9	36,6
1100	39,9	-----	-----

Os valores de área específica podem ser calculados a partir da equação apresentada abaixo:

$$\Delta A = -4 \cdot \cos \varphi \cdot \frac{\Delta V}{\bar{D}}$$

onde, ΔV = volume de poro incremental.

$\bar{D}$ = diâmetro médio de poros.

🔗 Tabela 10: Área específica em função da temperatura (📊 Figura 20)

Temperatura (°C)	Área específica (m ² /g) ^(*)		
	Formulação A (95%porcelana/5%vidro)	Formulação B (90%porcelana/10%vidro)	Formulação C (80%porcelana/20%vidro)
a verde	1,84	1,84	1,81
500	1,56	1,46	1,25
600	1,56	1,44	1,14
700	1,56	1,31	1,06
800	1,55	1,25	0,73
900	1,28	0,88	0,50
1000	0,80	0,48	0,10
1100	0,14	-----	-----

^(*) Os valores de área específica correspondem aos calculados pelo software que acompanha o equipamento utilizado (Micromeritics Autopore III). Para a realização dos cálculos o software assume que os poros apresentam geometria cilíndrica e que o ângulo de contato entre o mercúrio e a amostra corresponde a -180°.

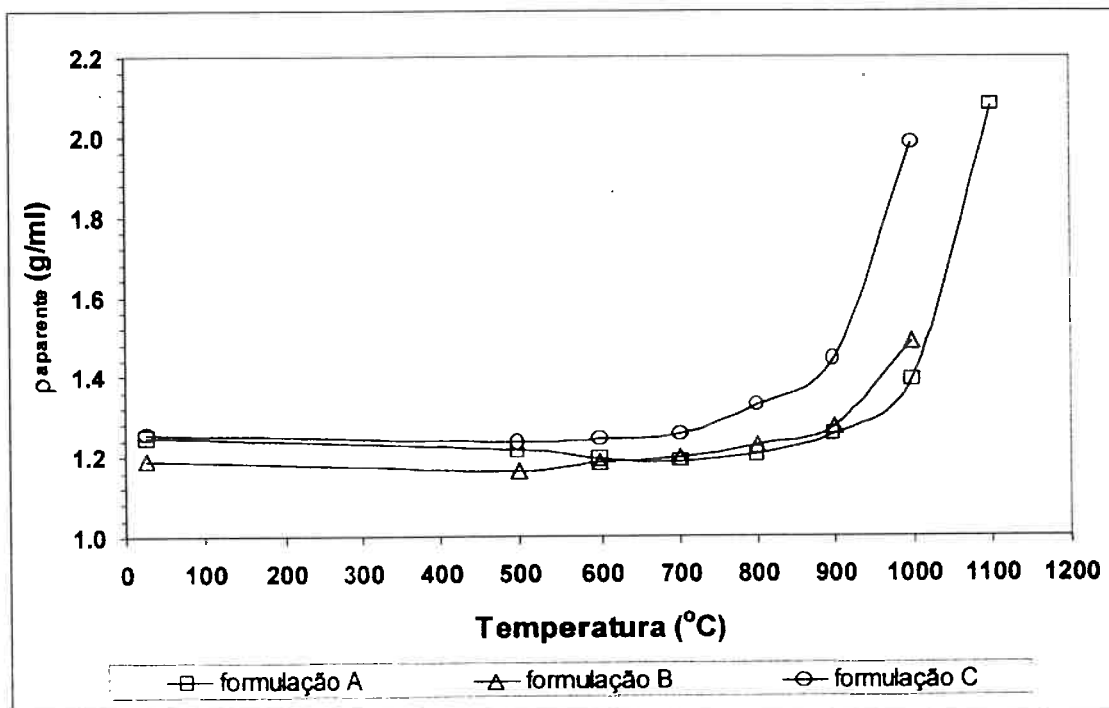


Figura 17: Temperatura x Densidade aparente (formulações A, B e C)

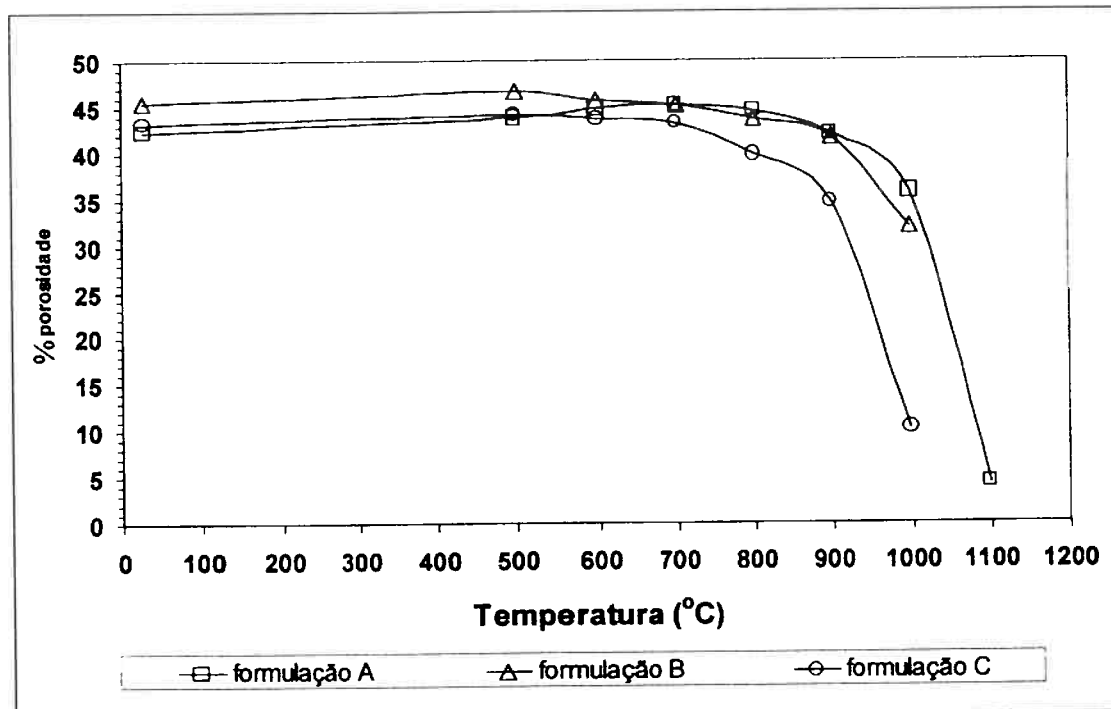


Figura 18: Temperatura x % porosidade (formulações A, B e C)

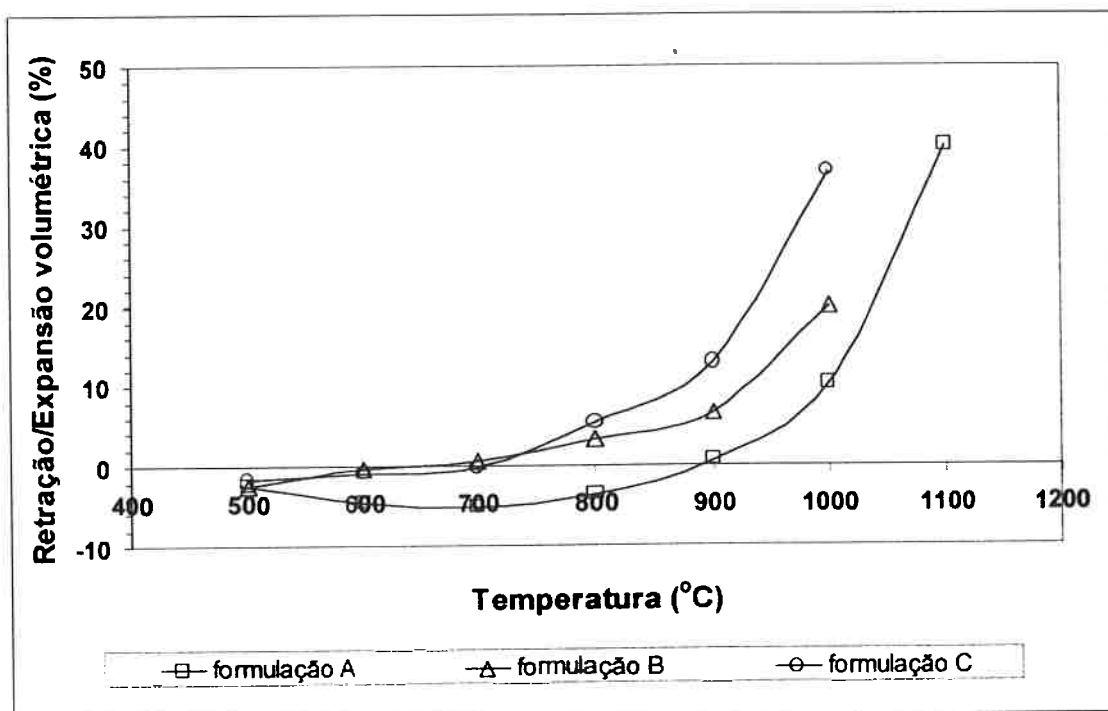


Figura 19: Temperatura x Retração/Expansão volumétrica (formulações A, B e C)

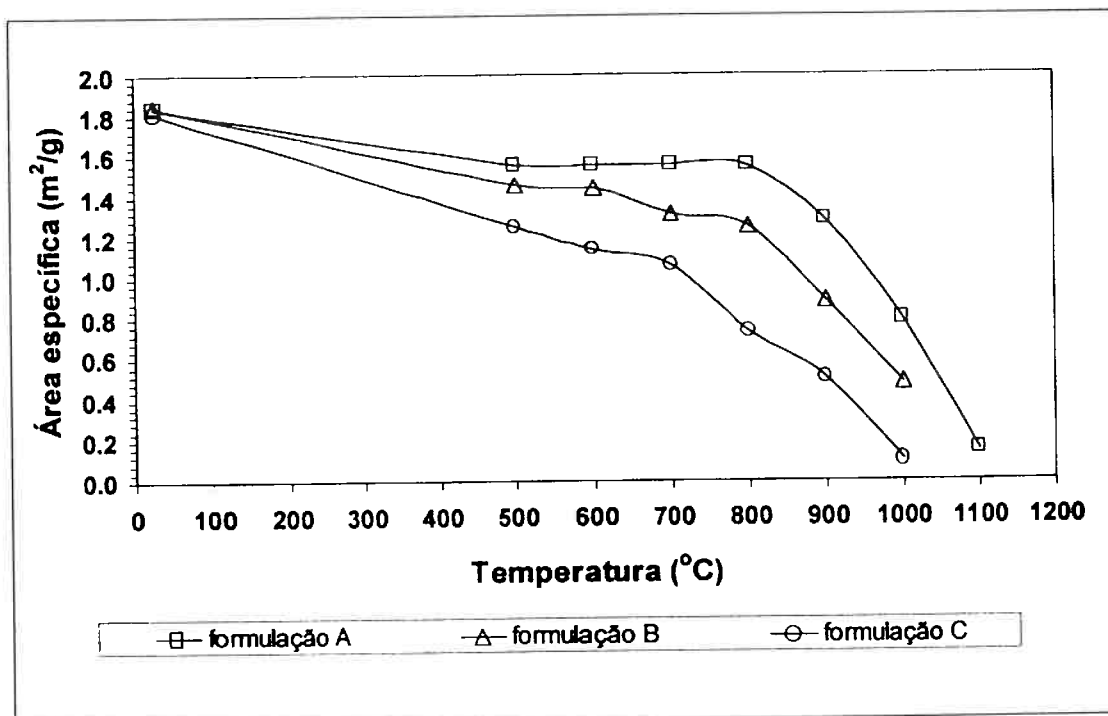


Figura 20: Temperatura x Área específica (formulações A, B e C)

Observando-se os resultados obtidos podemos verificar a ocorrência de uma expansão volumétrica quando a queima das amostras é feita a temperaturas mais reduzidas. Por temperaturas mais reduzidas entendem-se temperaturas de até 700°C para os casos das formulações B e C e temperaturas de até 800°C para o caso da formulação A. O acréscimo de volume gerado pode ser justificado se levarmos em conta a contribuição de diversos fatores:

- ✓ O coeficiente de expansão linear do vidro utilizado é de aproximadamente $8,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (valor consideravelmente elevado).
- ✓ Existe a possibilidade de existência de um teor residual de quartzo proveniente do material "porcelana". A transformação quartzo- α para quartzo- β ocorre a temperaturas próximas de 573°C e pode ocasionar uma expansão volumétrica de até 2%.
- ✓ A transformação cristobalita- α para cristobalita- β ocorre a temperaturas próximas de 250°C e pode ocasionar uma expansão volumétrica de até 5%.

O resfriamento de forma não controlada e não limitada impedem a reorganização da estrutura, proporcionando a introdução de tensões residuais e ocasionando a ocorrência de expansões volumétricas.

Considerando-se que a formulação A corresponde à que possui maior fração de porcelana presente, é esperada a ocorrência de expansões volumétricas mais severas.

Ao ultrapassarmos a temperatura de 730°C começa a atuar um outro mecanismo responsável pela ocorrência de densificação do material. A temperatura acima citada corresponde à temperatura de amolecimento do vidro. Com o acréscimo da temperatura verifica-se um aumento da fluidez do vidro e por conseqüência da capacidade de migração por entre as partículas que compõem o sistema. O molhamento destas partículas aliado ao fenômeno de contração volumétrica decorrente do processo de resfriamento ocasiona a ocorrência de densificação do material.

Considerando-se que a formulação C corresponde à que possui maior fração de vidro presente, é esperada a ocorrência com maior eficiência do processo de densificação.

Os processos de densificação e expansão volumétrica atuam de forma competitiva e para se determinar o resultado final é necessário que seja feito um balanço entre as contribuições dos dois mecanismos. Para o caso específico da formulação A ($T_{\text{queima}} = 800^\circ\text{C}$) podemos verificar a ocorrência de expansão volumétrica. Apesar da temperatura de queima apresentar-se como sendo superior à temperatura de amolecimento do vidro, temos que a fração de vidro presente (limitada) não se apresenta capaz de provocar o suficiente molhamento e posterior arraste das partículas ocasionando a densificação. Podemos

concluir do balanço acima citado que a contribuição fornecida pelo mecanismo de densificação não é suficiente para superar a contribuição fornecida pelo mecanismo de expansão volumétrica.

Podemos observar que o acréscimo de temperatura aliado à presença de fração crescente de vidro implica em maior eficiência do processo de densificação. No entanto, não devemos nos esquecer que esta mesma combinação implica em redução da temperatura limite de trabalho. Por temperatura limite de trabalho entende-se a máxima temperatura abaixo da qual não se observa a ocorrência de fenômenos como vitrificação (surgimento de bolhas) e formação de “ilhas” (aglomeração de material vítreo) (■ Figura 3, ■ Figura 4, ■ Figura 5).

6 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

De acordo com as atividades realizadas na etapa de elaboração da parte prática deste presente trabalho fica comprovada a possibilidade de:

- ✓ Moagem, tanto do material “porcelana” quanto do material “vidro branco”, e obtenção de material particulado apresentando intervalo de tamanho de partículas especificado.
- ✓ Obtenção de um produto de moagem isento de contaminações (limalhas de aço) provenientes dos equipamentos utilizados, através da aplicação da técnica de separação magnética (a seco).
- ✓ Mistura dos dois materiais (porcelana e vidro branco) e obtenção de um produto homogêneo (isento de segregação).
- ✓ Prensagem de pastilhas posteriormente submetidas ao processo de queima e obtenção de um produto final denso, compacto e apresentando considerável resistência mecânica. Para tal foi determinada uma temperatura ideal de trabalho em função da porcentagem de vidro presente na formulação.

Levando-se em conta a função estética desempenhada por peças de porcelana, torna-se completamente inadmissível a presença de heterogeneidades que comprometam o desempenho visual do produto. É desejável também a obtenção de um produto denso, compacto e apresentando considerável resistência mecânica, propriedades estas que possibilitam o manuseio do produto durante sua aplicação.

Considerando-se os requisitos acima listados, podemos concluir que a formulação mais indicada corresponde à que contém a menor fração volumétrica de vidro presente (formulação A – 95% porcelana / 5% vidro branco). A escolha desta formulação, no entanto, implica na necessidade de trabalhar a temperaturas mais elevadas, em torno de 1100°C, para obtenção das características desejadas.

Um efeito colateral decorrente da necessidade de se trabalhar a temperaturas mais elevadas corresponde ao escurecimento das amostras, sendo observada uma migração para tonalidades da cor cinza. Muito provavelmente a ocorrência deste fenômeno se deu devido à utilização de forno elétrico para realização da queima das peças. A nível industrial, é comum a utilização de fornos a gás, prática esta capaz de assegurar a integridade de cor das peças queimadas. Uma possível solução para o problema encontrado seria o controle da atmosfera do forno.

Para se determinar a viabilidade econômica do processo de reciclagem da porcelana ficam pendentes alguns tópicos como por exemplo:

- ✓ Avaliação detalhada dos benefícios trazidos pela redução da temperatura de queima e pela substituição da matéria-prima em contraposição à possível necessidade de aquisição de equipamentos e ao fato de estarem sendo implantadas novas etapas na sequência de produção das peças.
- ✓ Análise detalhada das possíveis variáveis (tempo) do ciclo de queima.
- ✓ Análise das necessidades para preparação de uma barbotina (seleção consciente do dispersante a ser utilizado) e análise das diversas variáveis que controlam o processo de colagem.
- ✓ Investigação quanto a outros materiais que possam ser adicionados à formulação com o intuito de reduzir ainda mais a temperatura de queima.

7 BIBLIOGRAFIA UTILIZADA

- ¹ T. Manfredini, L. Pennisi – “Recent Innovations in Fast Firing Process”; pp. 213-223 in *Science of Whitewares*. Edited by V. Henkes, G. Onoda, and W. Carty. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1996.
- ² R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment - Processing of Ceramics Part I*, pp. 153-189, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996.
- ³ “Forming and Predensification, and Nontraditional Densification Processes – Slip Casting (Section 3)”, pp. 153-161 in *Ceramics and Glasses*, Vol. 4 Engineered Materials Handbook, ASM International, Metals Park, OH, 1991.
- ⁴ W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*; pp. 78-79, 532-540. Wiley, New York, 1976.
- ⁵ W. M. Carty, U. Senapati, “Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behavior”, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [1] 3-20 (1998).
- ⁶ P. S. Powell, “Ball Clay Basics”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 75 [6] 74-76 (1996).
- ⁷ F. S. Ortega, V. C. Pandolfelli, J. A. Rodrigues, D. P. F. de Souza, “Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas – Parte 1: Fundamentos”, *Cerâmica* 43 (279) JAN/FEV (1997).
- ⁸ F. S. Ortega, V. C. Pandolfelli, J. A. Rodrigues, D. P. F. de Souza, “Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas – Parte 2: Mecanismos de Estabilidade Eletrostática e Estérica”, *Cerâmica* 43 (280) MAR/ABR (1997).
- ⁹ H. B. Johnson, F. Kessler, “Kaolinite Dehydroxilation Kinetics”, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 [4] 199-204 (1969).
- ¹⁰ B. Sonuparlak, M. Sarikaya, I. A. Aksay, “Spinel Phase Formation during 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series” *J. Am. Ceram. Soc.* 70 [11] 837-842 (1987).
- ¹¹ E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie; Fig. 407 (p. 156; $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$) e Fig. 501 (p. 181; $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$) in *Phase Diagrams for Ceramists*. Edited by M. K. Reser. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964.
- ¹² F. Singer, S. S. Singer, *Industrial Ceramics*, pp. 9-12, 167-169, 236-264, 393-399, 430-478, Chapman and Hall, London, U.K., 1963.
- ¹³ P. M. DiBello, “Controlling the Oxidation State of a Glass as a Means of Optimizing Sulfate Usage in Melting and Refining”, *Glass Technology* Vol. 30 [5], OCT 1989.
- ¹⁴ W. R. Prindle, P. S. Danielson, J. W. Malmendier, “Glass Processing (Section 6)”, pp. 377-384 in *Ceramics and Glasses*, Vol. 4 Engineered Materials Handbook, ASM International, Metals Park, OH, 1991.
- ¹⁵ F. DeNapoli, W. Kilpatrick, “Effective Beneficiation of Recycled Cullet for Use in Glass Container Furnaces”, *Ceram. Bull.* Vol. 67 [11] 1798-1801 (1988).