

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

ARALDO AUGUSTO TISQUE DOS SANTOS

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE VIDRO DE PARA-BRISA EM MASSA DE
PORCELANA SILICOSA E ALUMINOSA

PONTA GROSSA
2012

ARALDO AUGUSTO TISQUE DOS SANTOS

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE VIDRO DE PARA-BRISAS EM MASSA DE
PORCELNA SILICOSA E ALUMINOSA

Dissertação apresentada para
obtenção do título de mestre na
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Área de Engenharia e Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

Ponta grossa
2012

Catálogo na Fonte
Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S237e Santos, Araldo Augusto Tisque dos
Estudo da incorporação de vidro de para-brisa em massa de porcelana
silicosa e aluminosa / Araldo Augusto Tisque dos Santos. Ponta Grossa, 2012.
83 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto.

1. Vidro laminado. 2. Porcelana. 3. Sinterização. I. Chinelatto, Adilson
Luiz. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais. III. T.

CDD:620.144

ARALDO AUGUSTO TISQUE DOS SANTOS

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE VIDRO DE PÁRA-BRISAS EM MASSA DE
PORCELANA SILICOSA E ALUMINOSA

Dissertação apresentada para a obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 08 de agosto de 2012.

Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto - Orientador
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof. Dr. Daniel Thomazini
Doutor em Engenharia Elétrica
Universidade Federal Itajubá

Prof. Dr. Alfredo José Zara
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Dedico aos meus pais, esposa, filhos e a todos que sempre estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Adilson Luiz Chinelatto por todo tempo dedicando e suas contribuições com seu conhecimento e suas orientações.

A todos os professores do programa, em especial a professora Dr.^a Adriana Scoton Antônio Chinelatto.

Aos meus amigos Rafael, Josiane e Cristiane, Eleomar, Marcio pelo seu companheirismo.

A todos os meus colegas de mestrado.

Ao programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais.

Ao Milton pela ajuda com o ensaio de flexão em três pontas.

A todos os funcionários, professores e amigos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Resumo

O vidro não é um material biodegradável, causando um problema ambiental quando o mesmo é descartado. Entretanto é um material que pode ser 100% reciclado, ou até mesmo reutilizado, mas o vidro laminado (vidro de para brisas) não é aceito para a reciclagem, isto por se tratar de um vidro de baixa granulometria e também pela dificuldade de separar o vidro do filme polimérico, sendo que este tipo de vidro composto por duas ou mais camadas de vidro unidas por uma ou mais camadas de um polímero chamado de polivinil butiral (PVB). Assim se torna necessário encontrar meios alternativos que permitam a reciclagem desse material. Nessa dissertação foi estudada a possibilidade da incorporação do vidro laminado nas massas cerâmicas de porcelana aluminosa e silicosa, substituindo o feldspato que atua como fundente nessas duas massas cerâmicas. O objetivo dessa pesquisa é de verificar as mudanças que a incorporação do vidro de para brisas causa na fase vítrea da porcelana aluminosa e silicosa e os reflexos que essas mudanças apresentam nas propriedades cerâmicas. Para isso foi escolhido duas granulometrias de vidro laminado, sendo uma fina e outra grosseira e adicionadas à massa cerâmica nas quantidades de 5%, 10% e 15%, em peso substituindo a mesma quantidade de feldspato. Os pós dessas misturas foram prensados e sinterizados em três temperaturas diferentes. As porcelanas sinterizadas foram então caracterizadas através de medidas de porosidade aparente, densidade aparente, absorção de água, módulo de ruptura por flexão de três pontas, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As composições de porcelana aluminosa e silicosa que foram introduzidos o vidro laminado de granulometria fina apresentaram resultados muito próximos aos das de composição sem adição de vidro laminado.

Palavras-chave: vidro laminado, porcelana, sinterizadas.

Abstract

The glass is not a biodegradable material, which causes an environmental problem when it is discarded. However, it is a material that can be 100% recycled, or even re-used, but the laminated glass (glass windshields) is not accepted for recycling, this because it is a glass of low particle size and also by the difficulty of separating the glass polymer film, while this type of glass consisting of two or more layers of glass held together by one or more layers of a polymer called polyvinyl butyral (PVB). Thus it is necessary to find alternative means which allow recycling. In this thesis was studied the possibility of incorporating laminated glass in the ceramic bodies of siliceous and aluminous porcelain, replacing feldspar which acts as a flux these two ceramic bodies. The objective of this research is to verify the changes that the incorporation of glass windshields because the glassy phase of siliceous and aluminous porcelain and reflections that these changes have on the ceramic properties. Was chosen for this particle sizes of two glass laminate, and a thin, rough and added to another ceramic body in amounts of 5%, 10% and 15%, by weight replacing the same amount of feldspar. The powders of these mixtures were pressed and sintered at three different temperatures. Sintered porcelains were characterized through measurements of porosity, bulk density, water absorption, modulus of rupture by three point bending, X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS). The compositions siliceous and aluminous porcelain were introduced laminated glass of finer showed very similar results to those of composition without addition of laminated glass.

Keywords: laminated glass, porcelain, sintered.

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.1	Análise Granulométrica das matérias-primas.....	37
Figura 5.2	Espectro de difração de raios X da argila.....	39
Figura 5.3	Espectro de difração de raios X do feldspato.....	40
Figura 5.4	Espectro de difração de raios X do quartzo.....	40
Figura 5.5	Espectro de difração de raios X da alumina.....	41
Figura 5.6	Espectro de difração de raios X do Caulim.....	41
Figura 5.7	Micrografia de MEV das matérias-primas feitas com elétrons secundários.....	43
Figura 5.8	Densidade Aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana aluminosa pura e as contendo 5% de vidro laminado.....	45
Figura 5.9	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana aluminosa pura e contendo 5% de vidro laminado.....	46
Figura 5.10	Resultados da resistência mecânica em função da temperatura de sinterização obtidos para composição de porcelana aluminosa pura e contendo 5% de vidro laminado.....	47
Figura 5.11	Densidade Aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana aluminosa pura e as contendo 10% de vidro laminado.....	48
Figura 5.12	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições aluminosas pura e contendo 10% de vidro laminado.....	49
Figura 5.13	Resultados da resistência mecânica em função da temperatura de sinterização obtidos para composição de porcelana aluminosa pura e contendo 10% de vidro laminado.....	50
Figura 5.14	Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição aluminosa pura e as contendo 15% de vidro laminado.....	51
Figura 5.15	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição aluminosa pura e as contendo 15% de vidro laminado.....	51

Figura 5.16	Módulo de Ruptura em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição aluminosa pura e as contendo 15% de vidro laminado.....	52
Figura 5.17	Micrografia das porcelanas aluminosas puras e com a substituição de 5% de vidro com granulometria 60 # e 325 #, sinterizadas a 1200°C.....	53
Figura 5.18	Micrografia das porcelanas aluminosas puras e com a substituição de 15% de vidro com granulometria 60 # e 325 #, sinterizadas a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários.....	54
Figura 5.19	Micrografia da porcelana aluminosa de composição pura. Imagens feitas com elétrons secundários (SE) e com elétrons retroespalhados (BSE).....	55
Figura 5.20	Micrografia da porcelana aluminosa de composição com 5% de vidro laminado 60 #. Imagens feitas com elétrons secundários.....	56
Figura 5.21	Micrografia da porcelana aluminosa de composição com 5% de vidro laminado 325 #. Imagens feitas com elétrons secundários (SE) e com elétrons retroespalhados (BSE).....	56
Figura 5.22	Micrografia da porcelana aluminosa de composição com 15% de vidro laminado 60 #. Imagens feitas com elétrons secundários (SE) e com elétrons retroespalhados (BSE).....	57
Figura 5.23	Micrografia da porcelana aluminosa de composição com 15% de vidro laminado 325 #. Imagens feitas com elétrons secundários (SE) e com elétrons retroespalhados (BSE).....	57
Figura 5.24	Espectro de difração de raio X amostras de porcelana aluminosa e contendo 5% de vidro laminado 60 # e 325 #, sinterizadas a 1200°C.....	58
Figura 5.25	Espectro de difração de raio X das amostras de porcelana aluminosa e contendo 5% de vidro laminado 60 e 325 #, sinterizadas a 1200°C.....	59
Figura 5.26	Espectro de difração de raio X amostras de porcelana aluminosa pura e contendo 15% de vidro laminado 60 # e 325 #sinterizadas a 1200°C.....	60

Figura 5.27	Módulo de ruptura em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana silicosa pura e as com 5% de vidro laminado.....	62
Figura 5.28	Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição silicosa pura e as com 5% de vidro laminado.....	63
Figura 5.29	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição silicosa pura e as com 5% de vidro laminado.....	63
Figura 5.30	Módulo de ruptura em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana silicosa pura e as com 15% de vidro laminado.....	64
Figura 5.31	Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana silicosa pura e as com 15% de vidro laminado.....	65
Figura 5.32	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana silicosa pura e as com 15% de vidro laminado.....	66
Figura 5.33	Micrografia das porcelanas silicosas de composição pura e contendo 5% vidro laminado, sinterizada a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários.....	67
Figura 5.34	Micrografia das porcelanas silicosas de composição pura e contendo 15% de vidro laminado, sinterizada a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários.....	68
Figura 5.35	Micrografia da porcelana silicosa de composição pura, sinterizada a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários.....	69
Figura 5.36	Micrografia da porcelana silicosa de composição contendo 5% vidro laminado 60 # e 325 #, sinterizadas a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários.....	70
Figura 5.37	Micrografia da porcelana silicosa de composição pura e de composição contendo 5% vidro laminado 325 # e sinterizada a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários.....	70
Figura 5.38	Micrografia da porcelana silicosa de composição pura, da composição contendo 5% de vidro 325 # e da composição contendo 15% vidro laminado 325 #, sinterizadas a 1200°C. . Imagens feitas com elétrons secundários.....	71

Figura 5.39	Espectro de difração de raio X amostras de porcelana silicosa pura e contendo 5% de vidro laminado 60 # e 325 #, sinterizadas a 1200°C.....	72
Figura 5.40	Espectro de difração de raio X amostras de porcelana silicosapura e contendo 15% de vidro laminado 60 # e 325 #, sinterizadas a 1200°C.....	73

Lista de Tabelas

Tabela 4.1	Quantidade percentual de cada matéria-prima utilizada nas composições das porcelanas.....	32
Tabela 5.1	Análise do percentual de massa das matérias-primas.....	36
Tabela 5.2	Tamanho médio de partícula presente nas matérias-primas utilizadas na preparação das massas cerâmicas.....	39
Tabela 5.3	Relação das fases cristalinas encontradas nas matérias-primas por difração de raios X.....	42
Tabela 5.4	Composição das fases vítreas da amostra pura e das amostras com adição de 5% de vidro 325 # e 15% de vidro 325 #. As composições foram medidas por EDS e o resultado é apresentado com porcentagem em peso de óxidos.....	61
Tabela 5.5	Composição das fases vítreas da amostra pura e das amostras com adição de 5% de vidro 325 # e 15% de vidro 325 #. As composições foram medidas por EDS e o resultado é apresentado com porcentagem em peso de óxidos.....	74

SUMÁRIO

1	Introdução.....	14
2	Objetivos.....	16
3	Revisão da Literatura.....	17
3.1	Porcelanas.....	17
3.2	Argilas.....	19
3.3	Caulim.....	20
3.4	Quartz.....	21
3.5	Feldspato.....	21
3.6	Vidro Laminado.....	22
3.7	Sinterização.....	24
3.8	Sinterização via fase líquida.....	24
3.9	Descarte do vidro.....	26
4	Materiais e Métodos.....	28
4.1	Matérias-primas.....	28
4.2	Caracterização das matérias-primas.....	28
4.2.1	Técnicas de caracterização.....	28
4.2.1.1	Distribuição do tamanho de partícula.....	28
4.2.1.2	Fluorescência.....	29
4.2.1.3	Difração de raios X.....	29
4.2.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
4.2.1.5	Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	30
4.3	Composições Estudadas.....	31
4.3.1	Preparação das composições.....	32
4.4	Caracterização dos corpos de prova das composições sinterizadas	33
4.4.1	Ensaio de flexão em três pontos.....	33
4.4.2	Densidade Aparente.....	34

4.4.3	Porosidade Aparentes.....	34
4.4.4	Absorção de Água.....	35
4.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	35
4.4.6	Difração de raios X.....	35
5	Resultado e Discussão.....	36
5.1	Caracterização das matérias-primas.....	36
5.1.1	Fluorescência de raios X.....	36
5.1.2	Análise Granulométrica.....	36
5.1.3	Difratometria de raios X.....	39
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
5.2	Caracterização das amostras sinterizadas.....	44
5.2.1	Porcelanas aluminosas.....	44
5.2.1.2	Microscopia eletrônica de varredura das porcelanas aluminosas.	52
5.2.1.3	Espectro de difração de raios X das porcelanas aluminosas.....	58
5.2.1.4	Espectroscopia por energia dispersiva EDS das porcelanas aluminosas	60
5.2.2.	Porcelanas Silicosas.....	61
5.2.2.1	Micrografia eletrônica de varredura das porcelanas silicosas.....	66
5.2.2.2	Espectro de difração de raios X das porcelanas silicosas.....	71
5.2.2.3	Espectroscopia por dispersiva EDS das porcelanas silicosas.....	73
6	Conclusão.....	75
7	Referência.....	77

1 Introdução

O vidro é um dos materiais mais antigos que se conhece, ele é obtido por meio do resfriamento de uma massa de sílica em fusão que se solidifica pelo aumento de sua viscosidade, sem que ocorra a cristalização de sua estrutura [1]. Ele não é biodegradável, isto é, não é absorvido pela natureza depois de descartado, causando um problema ambiental devido ao acúmulo de seus resíduos nos aterros sanitários [2, 3].

No entanto se trata de um material que pode ser 100% reciclado, ou até mesmo reutilizado. Apesar disso nem todos os tipos de vidro são aceitos para a reciclagem, como exemplo, os vidros planos e laminados.

O vidro laminado é classificado como vidro de segurança, sendo composto por duas ou mais camadas de vidro unidas por uma ou mais camadas de um polímero chamado polivinil butiral (PVB) [4]. Ele foi inventado em 1903 pelo químico francês Edourd Benedictus, sendo utilizado pela primeira vez em máscaras de gás na Primeira Guerra Mundial [5].

Na atualidade esse tipo de material vem sendo utilizado na construção civil e na indústria automobilística (pará-brisas) [2]. No entanto só no Brasil são descartados cerca de 120 mil pára-brisas/mês. Como cada um deles pesa aproximadamente 15 Kg – sendo 14 Kg de vidro e 1 Kg de PVB -, por volta de 1,8 mil toneladas/mês do produto terminam nos aterros sanitários [6].

Assim se torna necessário encontrar meios alternativos viáveis tecnologicamente que permita a reciclagem desse tipo de vidro. Existem vários trabalhos com a proposta de incorporar rejeitos de vidro em azulejos, pisos e porcelanas [7] já que esses produtos apresentam um grande potencial para incorporação de resíduos devido ao seu grande volume de produção e a possibilidade da variação de composições de suas matérias primas.

Entre esses materiais tem-se a porcelana, um produto que se destaca entre os outros produtos cerâmicos devido a sua vitrificação, resistência mecânica, e apresentar baixa porosidade. As matérias primas que geralmente compõem as porcelanas são argilas, caulim, feldspato e quartzo.

Neste trabalho foi estudada a viabilidade da incorporação do vidro laminado de para-brisas substituindo o feldspato na massa de porcelana.

2 Objetivos

- Estudar a viabilidade de incorporar o vidro laminado de para-brisas em massas de porcelana.
- Descobrir qual a quantidade ideal de massa de vidro laminado de para-brisas para incorporação em massas de porcelana;
- Encontrar a granulometria adequada para a incorporação de vidro laminado em massas de porcelana;
- Estudar os efeitos da incorporação do vidro laminado a porcelana e suas propriedades mecânicas.

3 Revisão da Literatura

3.1 Porcelana

A porcelana é um material cerâmico duro e resistente, branco e às vezes translúcido, com porosidade próxima de zero e que é constituída de óxidos do sistema triaxial alumina-sílica-óxido de metais alcalinos, sendo a sua mistura básica composta por caulim, feldspato e quartzo. Na composição da porcelana, as argilas plásticas podem substituir parcialmente o caulim visando aumentar a resistência mecânica a verde e a plasticidade das massas [8, 9].

A argila utilizada na produção de porcelana deve ser caulinítica para que durante a sinterização forneça à massa cerâmica a caulinita que irá se decompor e formar cristais de mulita, ou seja, a mulita primária. O caulim também é utilizado como fonte de caulinita, mas eles não fornecem a plasticidade desejada a massa de porcelana por isso é necessário a adição de argilas plásticas para que se tenha a boa resistência mecânica a verde [10].

O feldspato é utilizado como fundente nas massas de porcelanas sendo utilizado na forma de albita, maior teor de sódio, ou ortoclásio, maior teor de potássio [11]. A calcita e a dolomita podem ser utilizadas para auxiliar o feldspato em sua fusão e reduzir a temperatura de queima, sem alterar o produto final. As porcelanas apresentam uma fase vítrea e uma fase cristalina, onde a viscosidade da fase vítrea e a quantidade de fase cristalina controlam a resistência desses materiais a deformação piropástica, que é a descaracterização da forma do produto ocorrida durante a queima [12].

O quartzo é a matéria-prima da porcelana que apresenta a granulometria mais grosseira, dessa forma ele é o responsável pela diminuição da retração linear durante a secagem. Durante a sinterização o quartzo sofre uma dissolução quando em contato com a fase vítrea. Com a dissolução a fase vítrea fica mais rica em sílica, aumentando sua viscosidade e prevenindo a deformação do corpo, assim pode-se dizer que o quartzo é responsável pela formação do esqueleto das porcelanas por participar de diversas formas na formação das microestruturas. O grande problema associado ao quartzo é que, durante o resfriamento ocorre uma mudança de fase de quartzo $\beta \rightarrow \alpha$ a 573 °C, a qual é acompanhada por uma retração. Esta retração do quartzo gera uma tensão na matriz vítrea, a qual pode gerar trincas que levam a

diminuição da resistência mecânica. Quanto maior o tamanho de grão de quartzo, maior a chance de ocorrer o trincamento e menor será a resistência mecânica. O tamanho mínimo dos cristais de quartzo, que não gera o trincamento é ao redor de 40 μm , entretanto este valor pode variar, dependendo da resistência mecânica da matriz [9, 13].

As reações químicas que ocorrem durante a sinterização são afetadas pela temperatura, duração do processo e da atmosfera do forno, sendo que essas reações por serem muitas vezes lentas, não atingem o equilíbrio [10].

As principais reações são as seguintes:

- Transformação da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$);

Esta reação é endotérmica e libera água estrutural, ocorre a aproximadamente 550 $^{\circ}\text{C}$, sendo acompanhada pela reorganização do alumínio octaédricamente coordenado para um alumínio tetraédricamente coordenado na metacaulinita [14].

- Transformação do quartzo $\alpha \rightarrow \beta$ a 573 $^{\circ}\text{C}$;

Nesta temperatura o quartzo sofre a transformação da forma α para a forma β , entretanto essa transformação não representa um problema nesta fase, pois a deformação é suportada pela plasticidade da massa [9].

- Transformação da metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) para uma estrutura tipo espinélio e uma fase amorfa de sílica livre;

Essa transformação começa a ocorrer quando a temperatura atinge aproximadamente 980 $^{\circ}\text{C}$, então os grupos $(\text{SiO}_4)^{-4}$ e $(\text{AlO}_6)^{+3}$ se combinam formando a estrutura do espinélio Al-Si [10, 15].

- Início da formação da fase líquida;

Ao atingir uma temperatura de aproximadamente 990 $^{\circ}\text{C}$ para o feldspato potássico ou de 1050 $^{\circ}\text{C}$ para o feldspato sódico, a composição atinge o ponto eutético, dando início a fase líquida e o quartzo começa a se dissolver nesta fase aumentando assim a quantidade de sílica que por sua vez provoca a transformação do quartzo em cristobalita [10].

- Formação da mulita a partir da fase do espinélio;

A aproximadamente 1000 °C é iniciada a formação da mulita primária a partir da fase do espinélio e do restante da metacaulinita, sendo que o último é responsável pelo aumento de temperatura e crescimento dos grãos da mulita, ocorrendo a formação da mulita secundária [15, 16].

- Transformação do quartzo $\beta \rightarrow \alpha$;

Durante o resfriamento, em aproximadamente 573 °C ocorre a transformação do quartzo β em quartzo α , o que resulta em uma diminuição do volume dos grãos de 3 a 4% [10].

A intensidade dessas reações ocorre de acordo com a composição utilizada nas massas de porcelana, sendo que são essas reações que determinam as mudanças na microestrutura final da cerâmica. A microestrutura final após a sinterização apresenta grãos grosseiros de quartzo ou alumina misturados a finos cristais de mulita em uma matriz vítrea [17].

As propriedades mecânicas são determinadas na microestrutura final das porcelanas pelos poros residuais e pelos cristais de quartzo. Na massa cerâmica o material fundente tem a função de diminuir a temperatura de sinterização e formar a fase líquida, para que sejam preenchidas as cavidades do material cerâmico, assim eliminando a porosidade [17].

As porcelanas ricas em quartzo são chamadas de porcelanas silicosas, que são as mais utilizadas como isoladores elétricos de baixa tensão. Quando é substituído o quartzo por alumina tem-se as porcelanas aluminosas. Esta substituição é realizada para se obter uma melhor resistência mecânica [9].

3.2 Argilas

As argilas são constituídas por aluminossilicatos, podendo haver a ocorrência de outros minerais associados a sua composição como quartzo, feldspatos, micas, óxidos, hidróxidos de ferro, hidróxidos de alumínio, carbonatos e também matéria orgânica [18].

Propriedades como plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas

são características que as argilas apresentam na presença de água, isto devido aos argilominerais presentes em sua composição, sendo que seus principais grupos são a caulinita, illita e esmectitas ou montmorilonita [19].

Esses argilominerais são diferenciados pelo tipo de estrutura e também pelas substituições que podem ocorrer dentro de sua própria estrutura como a do alumínio por magnésio ou ferro, do silício por alumínio ou ferro e a neutralização das cargas residuais que ocorrem pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions [20].

As argilas constituídas em grande parte por caulinita são mais refratárias, porque são constituídas por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), sendo que as demais não possuem essa característica devido a presença de potássio, ferro e outros elementos [21].

Em função principalmente das possibilidades de emprego tecnológico, que são influenciadas pela origem e pela composição mineralógica do material, em muitos casos as argilas recebem designações como: caulins, bentonitas, argilas refratárias, “flint-clays” e “ball clays”.

As argilas utilizadas na produção de porcelana apresentam características plásticas, sendo que as mesmas são compostas por caulinita, illita e esmectida, podendo ainda conter em sua composição quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica. Sendo que a função de tais matérias primas é atribuir a cor clara durante a queima, fornecer plasticidade facilitando a fluidez, atuar como fundente, boa densidade e resistência mecânica [22].

3.3 Caulim

Caulim é definido como sendo uma argila, de granulometria fina, geralmente de cor branca, e de boa inércia química. O mineral do caulim mais comum e mais importante industrialmente é a caulinita, ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), formada por intemperismo ou por alteração hidrotérmica. Os tipos de caulim variam de acordo como suas características físicas: alvura, grau de cristalização, opacidade, viscosidade, forma de partículas etc. Os minerais que mais comumente constituem o caulim que são a caulinita, halosita, diquita e nacrita, têm composições químicas essencialmente similares, porém cada um deles tem diferenças estruturais. O caulim

pode apresentar impurezas coloridas, como, por exemplo, hematita, que deprecia seu valor comercial, se destinado à produção de papel ou produtos cerâmicos de base clara [23].

Quimicamente o caulim é inerte em um ampla faixa de pH, também apresenta um ótimo poder de cobertura e carga, é macio e pouco abrasivo, possui baixas condutividades de calor e eletricidade.

3.4 Quartzo

O óxido de silício na forma cristalina é encontrado na natureza nas formas polimorfas de quartzo, tridimita e cristobalita, sendo que o que vai definir a sua mudança de fase é a variação de temperatura. O quartzo alfa se transforma em quartzo beta a 573 °C, em uma temperatura de 870 °C o quartzo beta se transforma em tridimita, em 1470 °C ocorre a transformação da tridimita em cristobalita até que em 1713 °C é atingido o ponto de fusão [24].

A função do quartzo nas massas de cerâmica branca é pelo controle da dilatação e para ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização, facilitar a secagem e liberação dos gases nesta mesma etapa do processo e também regular a relação entre SiO_2 e Al_2O_3 para a formação da mulita. Quando o quartzo é misturado com argilas que possuam em sua composição calcário a partir de 900 °C ele reage com o CaO formando silicato de cálcio o que contribui para uma maior resistência mecânica [25].

Durante a sinterização de massas cerâmicas que possuem quartzo quando a temperatura atinge aproximadamente 573 °C ocorre uma alteração de tamanho do volume do quartzo, o que provoca um aumento de volume superior a 3%, devido a isso a sua taxa de aquecimento deve ser lenta para que seja evitado o surgimento de trincas [26].

3.5 Feldspato

Os feldspatos atuam como fundente nas massas de porcelana, uma vez que são eles os responsáveis pelas primeiras fases líquidas que aparecem durante a sinterização. Estas fases líquidas contornam as partículas mais refratárias, as quais são aproximadas por meio de forças de tensão superficial que são geradas nos

poros mais finos. Assim, os feldspatos são os responsáveis pelo início do processo de densificação, o que contribui para atingir as propriedades mecânicas desejadas. São ricos em alumina, assim durante a queima pode ocorrer a reação de vitrificação formando vidros sílico-aluminosos, ou formar mulita secundária ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [27].

Os feldspatos são constituídos de silicatos de alumínio e bases alcalinas ou alcalino-terrosas e se cristalizam nos sistemas monoclinicos e triclínicos [19]. Ainda com relação a sua composição os feldspatos podem ser expresso em termos dos sistemas $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (ortoclásio), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (albita) e $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (anortita). Sendo que os componentes entre KAlSi_3O_8 e $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ são conhecidos como feldspatos alcalinos e os componentes da série entre $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$ são os feldspatos plagioclásios [28].

Essas diferentes espécies do grupo dos feldspatos se cristalizam em diferentes temperaturas, entretanto possuem a mesma estrutura cristalina, sendo que são diferenciados por alguns elementos químicos. Os feldspatos alcalinos são os minerais que se cristalizam tardiamente e fazem parte das rochas de profundidade como o granito, corpos batólito, e pegmatitos e constituem o ortoclásio, microclínio e albita. Os minerais que se cristalizam primeiramente estão associados aos minerais de alta temperatura, são eles a sanidina e anortita [29].

Na indústria cerâmica os grupos de feldspato mais utilizados são a albita e os feldspatos de potássicos (microclínio e ortoclásio) [30]. Na indústria do vidro o feldspato fornece a alumina, para aumentar a aplicabilidade do vidro fundido, melhorando o produto final e dando uma estabilidade química maior, inibindo a tendência de devitrificação.

3.6 Vidro Laminado

O vidro é definido como sendo um sólido amorfo que não apresenta a longas distâncias, qualquer ordem dos grupos iônicos, ou seja, não apresenta uma estrutura cristalina e também exibe um comportamento de transição vítrea em uma determinada faixa de temperatura [30].

As principais matérias-primas que são usadas na fabricação de vidro podem ser classificadas em vitrificantes, fundentes e estabilizantes. O primeiro como o próprio nome sugere é utilizado para dar a característica vítrea ao material, o mais

usado é a sílica, também são usados o anidrido bórico e o anidrido fosfórico. Os fundentes possuem a finalidade de facilitar a fusão da massa, e são compostos químicos que forneçam óxido de sódio ou óxido de potássio, sendo a principal matéria-prima é a barrilha, Na_2CO_3 . Já os estabilizantes possuem a função de impedir que o vidro composto de sílica e álcalis seja solúvel, são os óxidos de cálcio, óxido de magnésio e óxido de zinco [4].

O vidro laminado é composto por no mínimo duas camadas de vidros soda-cal ligadas por um filme polimérico o polivinilbutiral (PVB) [4]. Este filme polimérico é colocada entre as camadas de vidro e comprimida e então autoclavando em torno de quatro horas a $140\text{ }^\circ\text{C}$ sob uma pressão de $0,827\text{ MPa}$, este tratamento transforma o PVB em uma camada adesiva clara e rígida [31].

Os vidros de soda-cálcicos possuem cerca 72% de SiO_2 e ainda são incluídos na composição dos fluxos estabilizantes no lugar do fluxos alcalinos que são modificadores de rede utilizados para reduzir a viscosidade do vidro, essa substituição é feita para reduzir a solubilidade dos vidros de silicatos alcalinos mantendo assim a facilidade de fusão. O óxido estabilizante mais usado é o de cálcio, muitas vezes junto com o óxido de magnésio. A composição desse tipo de vidro esta normalmente entre 8 a 12% de óxido de cálcio e de 12 a 17% de óxido alcalino. Se este vidro possuir excesso de cálcio ele terá tendência a devitrificar durante o processo de produção. Caso o mesmo contenha pouco cálcio ou alto teor alcalino este vidro terá baixa durabilidade química. Usualmente uma pequena quantidade de alumina (0,6 a 2,5%) é adicionada na formulação para aumentar a durabilidade química característica que está relacionada com a dureza do vidro. Entretanto nem os melhores vidros podem ser considerados totalmente inertes uma vez que sofrem alterações superficiais quando em contato com uma solução aquosa, sendo que os vidros são muito resistentes a soluções ácidas e levemente básicas sendo a única exceção o ácido fluorídrico [1].

Os vidros laminados apresentam algumas vantagens como relação ao vidro plano comum, sendo que quando um vidro laminado é quebrado este permanecerá aderido ao PVB, assim tornando este vidro mais seguro. A camada de PVB produz um amortecimento das ondas sonoras [30]. Tais características fazem com que este tipo de material seja utilizado na construção civil como vidro de segurança e também

na indústria automobilística como para-brisas [31]. Nos últimos anos alguns automóveis também utilizam os vidros laminados em suas janelas laterais com o propósito de aumentar a segurança dos ocupantes em caso de acidentes [32].

3.7 Sinterização

Sinterização é o processo no qual um corpo cerâmico verde, ou seja, um agregados de pós compactados, são submetidos a um tratamento térmico transformando-se em um corpo sólido, via mecanismo de transporte de massa que em geral ocorre em escala atômica [33]. Os dois principais processos de sinterização são o via estado sólido e via fase líquida.

3.8 Sinterização via fase líquida

A principal diferença entre a sinterização via estado sólido e a via fase líquida é a diminuição do tempo e da temperatura que ocorre devido a presença de uma fase líquida no processo, sendo que a formação desta fase é devido a pela fusão de uma das matérias-primas da composição [34,35]. O que provoca uma diminuição no custo do processo, sendo que também é utilizada em sistemas que apresentam dificuldade de densificar, como materiais cerâmicos com caráter covalente elevado [36,37].

Para se realizar a sinterização via fase líquida é necessário que no mínimo um dos componentes da composição tenha ponto de fusão baixo, ou forme ponto eutético de temperaturas de fusão baixo, assim atuando como fundente e provocando um aumento na taxa de densificação da cerâmica. Para que a sinterização via fase líquida ocorra produzindo uma boa densificação, o líquido deve proporcionar molhabilidade da fase sólida pelo líquido e solubilidade dos elementos da fase sólida no líquido [34].

A molhabilidade depende do balanço das energias interfaciais, sendo que comparando o interior de um material com a superfície a última sempre possuirá um maior energia. A energia de superfície é uma propriedade intrínseca de cada material que é definida como um aumento da energia livre no sistema por unidade de nova área superficial criada [33]. Assim quando um líquido é colocado sobre um sólido, a superfície do líquido é conformada de maneira a minimizar todas as energias interfaciais existentes no sistema [34, 38].

A solubilidade do sólido no líquido ou a solubilidade do líquido no sólido se difere apenas pelo fluxo de massa, sendo que a solubilidade do líquido no sólido é definida como um líquido que é absorvido pelo sólido devido a difusão. Assim uma alta solubilidade do líquido no sólido leva a formação de uma fase líquida transiente durante a sinterização. Desta maneira a sinterização via fase líquida a solubilidade do sólido no líquido deve ser alta, enquanto a solubilidade do líquido no sólido deve ser baixa. Quanto maior a solubilidade do sólido no líquido melhor é a densificação por sinterização [34].

A sinterização por fase líquida ocorre em três estágios, rearranjo, solução-precipitada e coalescência. O rearranjo e molhamento é o processo que ocorre logo após a formação da fase líquida, sendo que esse estágio é responsável pelo rearranjo das partículas sólidas devido a ação de forças capilares exercidas pelo líquido. Nesse estágio ocorre um reempacotamento das partículas ajudando na densificação, assim há uma minimização da energia do sistema, a fase líquida migra preferencialmente para as regiões com capilares menores, que possuem uma maior energia por unidade de volume [34].

O estágio de dissolução precipitação é responsável pela coalescência dos grãos e pela densificação, via acomodação de grão permitindo o ajuste de crescimento de grãos para um preenchimento dos espaços vazios dos materiais. Este estágio é composto por dois eventos que ocorrem de maneira simultânea, sendo a solução definida com a dissolução sólida no líquido e a precipitação é o produto da dissolução precipitando nos grãos existentes. Neste estágio de sinterização a densificação depende da transferência de massa através do líquido e a porosidade e a quantidade de grãos diminuem enquanto o tamanho dos grãos cresce com o tempo, isto porque os grãos menores são consumidos pelos maiores [34].

A coalescência ou estágio final é caracterizado pela coalescência, não havendo apreciável contribuição para a densificação, ocorrendo o efeito “Ostwald ripening”, onde os grãos coalescem devido a minimização da energia superficial, havendo uma precipitação na superfície dos grãos grandes [33, 34].

3.9 Descarte do vidro

Em 2001 a porcentagem de vidro reciclado no Brasil era de 15%, em 2003 esse percentual subiu para 45% em 2007 atingiu atualmente o valor de 47%, sendo que em nosso país são produzidos 890.000 toneladas de embalagens de vidro. O restante é simplesmente descartado criando um acúmulo de resíduos nos aterros sanitários [39, 40]. Quando comparamos a reciclagem do vidro com as matérias-primas utilizadas para produzir o vidro, o primeiro apresenta um consumo que pode variar de 4% a 32% a menos de energia, 20% na redução da poluição do ar, e 50% na redução de consumo de água [41].

Com relação ao vidro laminado utilizado para fabricação do vidro de para-brisas no Brasil são descartados aproximadamente 120.000 pára-brisas/mês, sendo que cada um deles é composto por aproximadamente 14 kg de vidro e 1 kg de PVB, assim mensalmente 1,8 mil toneladas de vidro laminado são acumulados em aterros sanitários e em um ano serão 21,6 mil toneladas [6].

A grande maioria das usinas de reciclagem e processamento de vidro não reaproveitam os vidros de para-brisas por dois motivos: a dificuldade em separar o vidro do filme polimérico (PVB) e por se tratar de um vidro de baixa granulometria, ou seja, o pó de vidro muito fino o qual não pode ser reaproveitado nos fornos das indústrias vidreiras [6].

No Brasil apenas 5% dos vidros de para-brisas danificados anualmente são reciclados. A empresa Autoglass, especializada em vidros e acessórios automotivos é uma das pioneiras dessa atividade de reciclagem com o Projeto Reciglass do Instituto Socioambiental de Educação – IASE, que teve início em 2008 [42, 43,44].

Esse projeto inspirou o Estado do Espírito Santo que sancionou a lei nº 9.013/08, impondo as empresas que trabalha com a venda e instalação de vidros de para-brisas a se responsabilizar com relação ao destino de seus produtos, assim se tornando o primeiro Estado a sancionar uma lei de reciclagem de vidros [42]. A nível nacional está tramitando no Senado Federal o Projeto de Lei do Senado nº 477 de 2009, o qual dispõe sobre a responsabilidade das empresas que tenham em sua atividade a venda e a instalação de vidros automotivos pela destinação final ou pela reciclagem dos produtos inservíveis, ou seja, constitui a responsabilidade das

empresas nas etapas de acondicionamento, disponibilização para coleta, coleta, tratamento e disposição final ambientalmente adequada dos vidros automotivos [45].

4 Materiais e Métodos

4.1 Matérias- primas

As matérias primas utilizadas neste trabalho foram:

- Feldspato São Mateus do Sul;
- Alumina, Calines Alumina, Almatiss, CT 3000 SG, Remetente TecnoSource Com. Ltda;
- Quartzito São Mateus do Sul;
- Argila de Marjú São Mateus do Sul;
- Caulim Campo Alegre;
- Vidro Laminado.

4.2 Caracterização das matérias-primas

A caracterização das matérias-primas foram realizadas por distribuição do tamanho de partícula, análise por difração de raios X, fluorescência de raios x e a morfologia do pó por microscopia eletrônica de varredura.

4.2.1 Técnicas de caracterização

4.2.1.1 Distribuição do tamanho de partícula

Esta técnica de caracterização é realizada para se determinar o tamanho e de distribuição de partícula o que é fundamental para as operações de produção e processamento envolvendo sistemas de materiais particulados. Uma vez que influenciará diretamente, na compactação e também na microestrutura do material, influenciando na resistência mecânica, na densidade e nas propriedades térmicas e elétricas dos produtos acabados. Portanto a sua determinação é uma etapa importante em todos os processos que envolvam materiais na forma de pós, caso realizada incorretamente podem ser geradas perdas econômicas decorrentes de produtos de baixa qualidade [46]. A análise granulométrica foi realizada por meio da técnica de classificação de partículas por difração a laser, sendo o equipamento utilizado o Granulômetro a Laser modelo Cilas 920 Líquido, da UEPG, DEMA. Cada amostra analisada foi dispersa em água, utilizando ultrassom, por um tempo de 60 segundos.

4.2.1.2 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite a análise qualitativa, isto é, identifica os elementos químicos presentes na amostra. E também permite uma análise quantitativa, possibilitando estabelecer a proporção de cada elemento químico presente na amostra [47].

Nesta técnica se utiliza uma fonte de raios X de alta energia, para provocar e excitação dos elétrons presentes nos átomos que constituem a amostra. Os raios x que são emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da amostra através do efeito fotoelétrico. Dessa maneira os elétrons dos átomos da amostra são arrancados e passarão a ocupar as camadas de níveis energéticos superiores. Quando esses elétrons retornam aos seus níveis energéticos iniciais, liberam a energia absorvida em forma de fótons de raios X, sendo a energia correspondente a diferença entre os níveis energéticos. Assim o espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada elemento químico, permitindo que seja identificado [47].

4.2.1.3 Difração de raios x

A difratometria de raios X é a técnica mais indicada na determinação de fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, isto porque na maior parte dos sólidos os átomos se ordenam em planos cristalinos separados por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Quando um feixe de raios X incide em um sólido cristalino, ele interage com os planos atômicos resultando no fenômeno de difração de raios X segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram [48]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

n : é um número inteiro;

λ : é o comprimento de onda dos raios x;

d : é a distância entre os planos cristalinos paralelos responsáveis pela difração;

θ : é o ângulo formado entre os feixes de raios X e os planos cristalinos responsáveis pela difração [48].

O espectro das matérias-primas e das amostras sinterizadas foram obtidos em um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu. Foi utilizada velocidade do goniômetro de 2 graus/minuto, variando 2θ de 5° a 90°. A indexação das fases presentes foi feita utilizando o programa do próprio equipamento.

4.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra. O feixe varre a região da superfície da amostra que esta sendo analisada ponto a ponto, por linhas sucessivas, para isto é guiado por um sistema de bobinas de deflexão. O feixe de elétrons interage com a amostra, a qual emite diversos sinais, dentre eles os elétrons secundários (elétrons de baixa energia gerado a partir de interações inelásticas), elétrons retroespalhados (elétrons de alta energia gerado a partir de interações elásticas) e raios X característicos (gerados a partir das transições eletrônicas). Estes sinais são capturados por detectores específicos e são processados e enviados a um monitor de vídeo, onde a imagem formada será resultado da interação do feixe com a superfície da amostra. Em geral é utilizado como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando com uma faixa de tensão de aceleração de 1 a 50 kV. A diferença de potencial entre este filamento e o ânodo acelera o feixe de elétrons, que é focalizado sobre a amostra por três lentes eletromagnéticas. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons se difunde e constitui um volume de interação que a forma dependerá da tensão de aceleração e do número atômico da amostra [49].

Neste trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Shimadzu modelo SSX-550.

4.2.1.5 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A microanálise química consiste na medida da energia de raios X característicos emitidos de uma região da amostra onde incide o feixe de elétrons.

As linhas de raios X características são específicas do elemento químico da amostra, assim o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento químico que está emitindo a radiação [49].

Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector quase que simultaneamente, mas o processo de medida é rápido e permite analisar as energias de cada fóton simultaneamente. A interpretação dos espectros obtida pelo detector é baseada em dados que contém para cada elemento, as energias de intensidade das raias, assim é possível localizar para cada energia do espectro a lista dos elementos que possuem determinada raia energética [49].

Neste trabalho foi utilizado o Neste trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Shimadzu modelo SSX-550.

4.3 Composições Estudadas

As composições estudadas foram:

Composição porcelana silicosa:

10% argila de Marjú, 25% de caulim, 35% de feldspato, 30% de quartzo.

Composição de porcelana aluminosa:

10% argila de Marjú, 25% de caulim, 35% de feldspato, 30% de alumina.

O vidro laminado, obtido através de uma empresa de substituição de para-brisas foi introduzido na quantidade 5% e 15% substituindo a mesma quantidade de feldspato, os resultados obtidos para a composição contendo 10% de vidro laminado não foi utilizada porque não apresentou resultados satisfatórios. Na composição de porcelana silicosa e substituindo a quantidade de 5%, 10% e 15 % na composição de porcelana aluminosa, sendo que o vidro foi separado do filme de Polivinil Butiral (PVB) utilizando-se a prensagem. O vidro foi então moído e separado em duas granulometrias: uma passante na malha 60 # e retido na malha 100 #, chamada de 60 #, e outra passante em malha 325 #, chamada de 325 #. A tabela 4.1 apresenta as composições estudadas.

Tabela 4.1 - Quantidade percentual em massa de cada matéria-prima utilizada nas composições das porcelanas

Matéria-prima	Porcelana Aluminosa (%)			Porcelanas Silicosas (%)		
	Pura	60 #	325 #	Pura	60 #	325 #
Alumina	30	30	30			
Quartzo				30	30	30
Caulim	25	25	25	25	25	25
Feldspato	35	30;25;20	30;25;20	35	30;20	30; 20
Vidro Laminado	-	5;10;15	5;10;15	-	5;15	5; 15
Argila	10	10	10	10	10	10

Fonte: O autor

4.3.1 Preparação das composições

Os pós de vidro foram introduzidos em quantidades de 5%,10%, 15% em massa a massa de porcelana aluminosa e 5% e 15% a massa de porcelana silicosa em substituição a mesma quantidade de feldspato. A mistura das matérias primas foi feita por mistura mecânica em moinho de bolas onde as matérias primas foram misturadas a úmido e adicionadas uma a uma a partir da matéria prima de menor quantidade por um intervalo de tempo de dez minutos. O tempo total da mistura é de uma hora, utilizando uma relação de 200 g de pó para 100 ml de água deionizada e utilizando 2% em peso de silicato de sódio, como defloculante. A barbotina resultante foi seca em estufa por 24 horas, em seguida granulada em malha de 80 #.

Para o pó atingir resistência mecânica suficiente para manuseio após prensagem, foi utilizada uma umidade de 6%. Para ajustar a umidade do pó, este foi seco em estufa por 24 horas, para se eliminar toda a umidade, em seguida foi adicionada 6% do valor da massa cerâmica em água para atingir a umidade desejada. O pó é então armazenado em saco plástico fechado até ser utilizado para confeccionar as amostras. O tempo de armazenagem foi de no mínimo 24 horas para garantir uma umidade uniforme em todo o volume do pó. Em seguida o pó foi prensado uniaxialmente na forma prismática com comprimento de aproximadamente 60 mm e com uma espessura variando entre 4 e 6 mm, utilizando uma pressão de 70 MPa.

Para sinterizar as barrinhas foi utilizado um forno elétrico no qual foi aplicada uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ por 196 minutos até 1000°C , a partir desse ponto a taxa de variação da temperatura passou a ser de $3,33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e em até 75 minutos atingiu a temperatura de sinterização desejada permanecendo nela por 120 minutos, quanto ao resfriamento o forno foi deixado resfriar naturalmente o que levava em torno de 4 a 6 horas. As temperaturas de sinterização para as porcelanas aluminosas foram de 1150°C , 1200° e 1250°C , para as porcelanas silicosa foram as temperaturas de 1100°C , 1150°C e 1200°C , sendo que para cada temperatura foram confeccionados dez corpos de prova de cada composição. Foram utilizados diferentes temperaturas de sinterização porque as porcelanas aluminosas não suportaram a temperaturas de sinterização de 1250°C , por esse motivo foi necessário utilizar uma temperatura de sinterização mais baixa. O programa de sinterização utilizado foi baseado em um ciclo de queima rápida e que desenvolve bons resultados para as propriedades cerâmicas [50].

4.4 Caracterização dos corpos de prova das composições sinterizadas

Foram estudadas as propriedades mecânicas, físicas e microestrutura dos corpos de prova através de ensaio mecânico de flexão de três pontas para determinar o módulo de ruptura, a densidade aparente, a porosidade aparente, a absorção de água, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Para o cálculo da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água foi utilizada a técnica de Arquimedes [33], em que as amostras sinterizadas foram imersas em água deionizada por no mínimo 24 horas, depois desse intervalo de tempo foi medido o peso imerso (P_i), o peso úmido (P_u), em gramas. Depois de efetuar essas medidas as amostras foram colocadas em uma estufa a 100°C por no mínimo 24 horas e depois foi realizada a medida de peso seco (P_s), em gramas.

4.4.1. Ensaio de Flexão em Três Pontos

As medidas do módulo de ruptura foram realizadas através do ensaio mecânico de flexão em três pontos em uma máquina universal de ensaio marca Shimadzu, modelo AG-I 10 kN. O ensaio foi realizado utilizando 40 mm entre os

apoios das amostras e uma velocidade de aplicação de carga de 1,27 mm/min. Em seguida o módulo de ruptura foi calculado utilizando a equação 4.2 [34].

$$M = 3 \left(\frac{PL}{2bd^2} \right) \quad (4.2)$$

Onde:

M é módulo de ruptura (MPa);

P é a carga de ruptura (N);

L é a distância entre os apoios (mm);

d é a espessura do corpo de prova (mm)

b é a largura do corpo de prova (mm).

4.4.2 Densidade Aparente

Utilizando a técnica de Archimedes o valor da densidade aparente (DA) foi então calculado pela equação 4.3 [33].

$$DA = \left(\frac{P_s}{P_u - P_i} \right) \rho_L \quad (4.3)$$

Onde

PS é a massa seca (g)

PU é a massa úmida (g)

PI é a massa imersa (g)

ρ_L é a densidade do Líquido

4.4.3 Porosidade Aparente

Para calcular a porosidade aparente (PA) foi utilizada a equação 4.4.

$$PA = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) 100 \quad (4.4)$$

4.4.4 Absorção de Água

Para determinar o valor de absorção de água (AA) através da técnica de Arquimedes foi obtido o ganho de massa que o corpo de prova teve ao ficar mergulhando em água a temperatura ambiente por no mínimo 24 horas, então calculado pela equação 4.5 [33].

$$AA = \left(\frac{P_u - P_s}{P_s} \right) 100 \quad (4.5)$$

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por energia dispersiva (EDS)

As amostras observadas via microscopia eletrônica de varredura foram embutidas em enxofre, em seguida foram lixadas na superfície de fratura com uma sequência de lixas 400, 600 e 1200 e depois polidas com alumina de granulometria 0,5µm e 1µm. Então foi realizado um ataque químico com uma solução aquosa de 5% de ácido fluorídrico (HF) por 19 segundos, para que se pudesse observar a microestrutura. Para que as amostras fossem observadas a fim de evitar o efeito de carregamento de elétrons devido se tratar de material isolante elétrico as amostras foram recobertas com ouro. A técnica utilizada para realizar a microanálise por energia dispersiva (EDS) foi a mesma descrita no item 4.2.1.5.

O objetivo da microanálise de varredura foi de realizar a microanálise e de caracterizar a microestrutura das amostras sinterizadas para avaliar a forma, tamanho de poros presentes nos corpos de provas o que influência nas propriedades mecânicas [35].

4.4.6 Difração de raios X

A técnica utilizada para se obter o espectro de raios X das amostras sinterizadas é a mesma descrita no item 4.2.1.3.

5 Resultados e Discussões

5.1 Caracterização das matérias-primas

5.1.1 Fluorescência de raios X

A composição química das matérias-primas utilizadas é apresentada na tabela 5.1:

Tabela 5.1 - Análise percentual em massa das matérias-primas

Óxidos Presentes	Argila Marjú	Alumina	Quartzito	Caulim	Feldspato	Vidro Laminado
SiO₂	59,5	1,0	74,8	51,6	68,0	68,9
Al₂O₃	31,2	99,0	20,8	35,2	17,2	19,0
CaO				6,5	1,2	1,9
K₂O	3,4		1,8	2,4	1,8	2,5
Fe₂O₃	2,7		0,4	1,7	6,3	2,3
SO₃	1,7		1,5	2,1		
TiO₂	1,5		0,7	0,3		0,9
SrO				0,07		
MgO					0,7	1,2

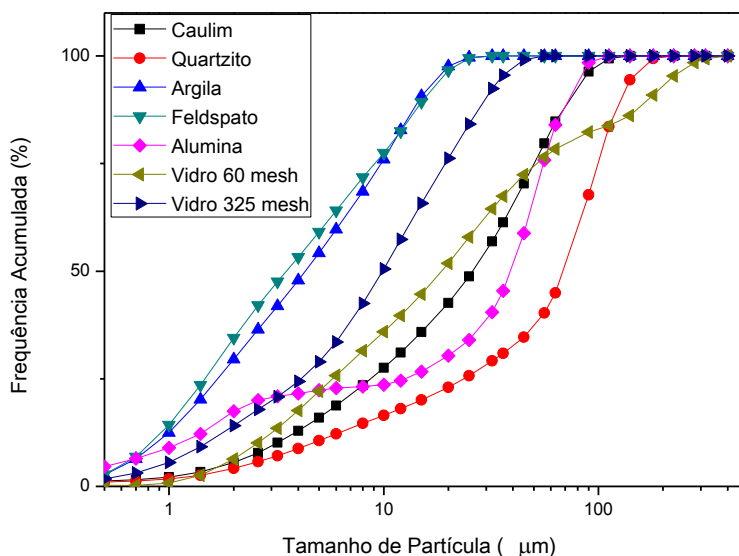
Fonte: O autor

Todas as matérias primas apresentaram como componentes básicos, os óxidos de SiO₂ e Al₂O₃. A análise química mostra que a argila apresenta um certo teor de óxido de ferro. O caulim apresentou uma grande quantidade de óxido de Ca, o que não é comum em caulins e também uma quantidade de óxido de Sr que pode ser considerada alta. O feldspato utilizado é uma albita, o qual é rico em sódio, entretanto o sódio não foi detectado por limitação do equipamento devido ao peso atômico. O feldspato, também apresentou grande quantidade de óxido de ferro e um pouco de óxido de Ca. O quartzito apresentou uma quantidade de óxido de Al.

5.1.2 Análise Granulométrica

A figura 5.1 apresenta os resultados da análise granulométrica das matérias-primas utilizadas.

Figura 5.1 – Análise Granulométrica das matérias-primas



Fonte: O autor

O resultado da análise granulométrica para o caulim mostrou que o mesmo possui 10% do seu volume em granulometria inferior a 3,16 μm , 50% do seu volume em granulometria inferior a 25,95 μm e 90% do seu volume em granulometria inferior a 74,00 μm . O diâmetro médio da amostra foi de 32,77 μm .

Para o quartzito a análise granulométrica para o mostrou que o mesmo possui 10% do seu volume em granulometria inferior a 4,63 μm , 50% do seu volume em granulometria inferior a 68,20 μm e 90% do seu volume em granulometria inferior a 127,78 μm . O diâmetro médio da amostra foi de 67,22 μm .

O feldspato apresentou um resultado no qual 10% do seu volume em granulometria inferior a 0,81 μm , 50% do seu volume em granulometria inferior a 3,52 μm e 90% do seu volume em granulometria inferior a 15,40 μm . O diâmetro médio da amostra foi de 6,06 μm .

O resultado da análise granulométrica para a argila mostrou que o mesmo possui 10% do seu volume em granulometria inferior a 0,86 μm , 50% do seu volume em granulometria inferior a 4,31 μm e 90% do seu volume em granulometria inferior a 14,71 μm . O diâmetro médio da amostra foi de 6,33 μm .

Para o vidro laminado 60 # o resultado da análise granulométrica mostrou que o mesmo possui 10% do seu volume em granulometria inferior a 2,58 μm , 50% do seu volume em granulometria inferior a 18,57 μm e 90% do seu volume em granulometria inferior a 171,56 μm . O diâmetro médio da amostra foi de 50,25 μm .

O vidro laminado 325 # apresentou 10% do seu volume em granulometria inferior a 1,48 μm , 50% do seu volume em granulometria inferior a 9,86 μm e 90% do seu volume em granulometria inferior a 29,74 μm . O diâmetro médio da amostra foi de 13,08 μm .

No gráfico da figura 5.1 é possível observar que o quartzito possui a granulometria mais grosseira, sendo que este resultado está de acordo com a teoria uma vez que o quartzo é matéria-prima responsável pela retração linear que ocorre durante a secagem das porcelanas. A segunda matéria-prima de granulometria mais grosseira é a alumina, o que é um bom resultado uma vez que a alumina substitui o quartzo nas porcelanas aluminosas visando aumentar a resistência mecânica. Para o caulim foi detectada uma granulometria mais grosseira do que a da granulometria da argila de marjúp, o que está de acordo com a literatura já que as argilas são as matérias-primas das porcelanas de menor granulometria sendo que entre elas o caulim é a de maior granulometria. O resultado obtido para o feldspato não foi o esperado, uma vez que ele deveria apresentar uma granulometria mais grosseira comparada à do quartzo. A diferença entre as granulometrias do vidro laminado era esperada para que se pudesse observar a influência dessa característica nas porcelanas.

Os tamanhos médios de partículas para todas as matérias-primas utilizadas são apresentados na tabela 5.2. Pode-se observar que as matérias-primas mais finas são o feldspato e a argila, enquanto a mais grosseira é o quartzito.

Tabela 5.2 - Tamanho médio de partícula presente nas matérias-primas utilizadas na preparação das massas cerâmicas.

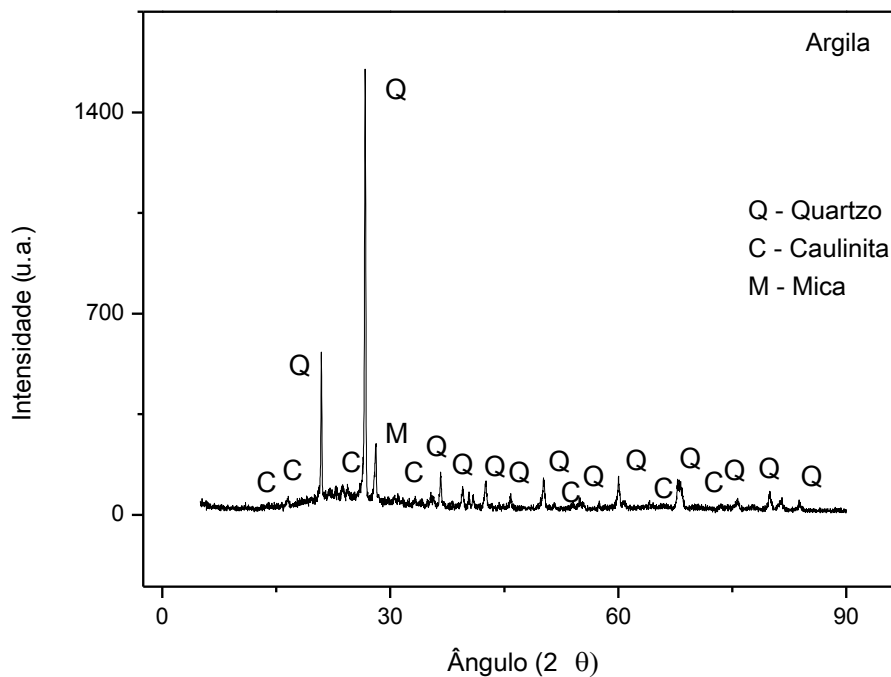
Matéria-prima	Tamanho médio da partícula (µm)
Caulim	32,77
Quartzito	67,22
Argila	6,33
Feldspato	6,06
Alumina	37,29
Vidro Laminado 60 #	50,25
Vidro Laminado 325 #	13,08

Fonte: O autor

5.1.3 Difractometria de Raios X

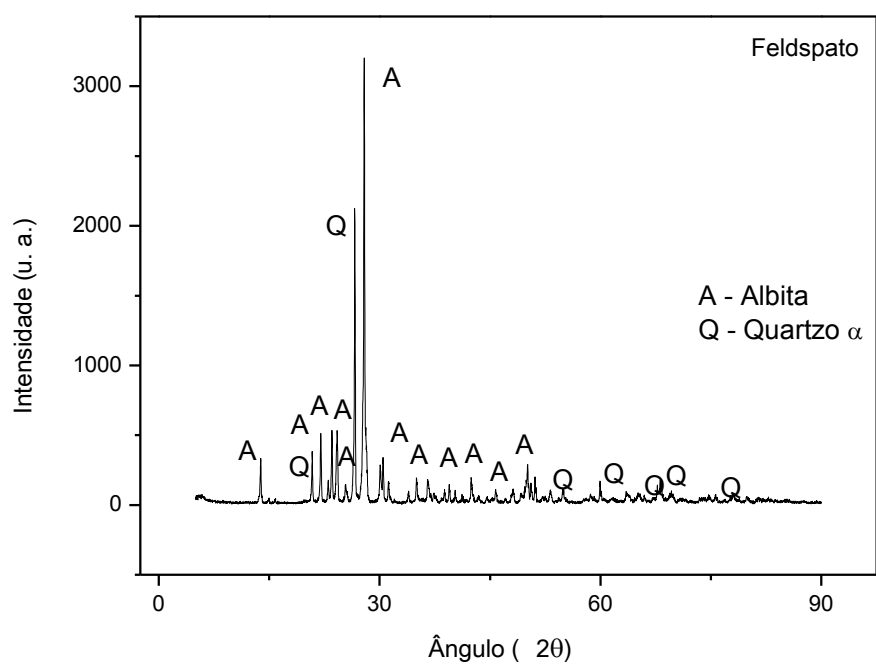
Os espectros de difração de raios X das matérias primas são mostrados nas figuras 5.2, 5.3, 5.4, 5.5. As fases cristalinas detectadas em cada matéria-prima estão apresentadas na tabela 5.3.

Figura 5.2 - Espectro de difração de raios X da argila



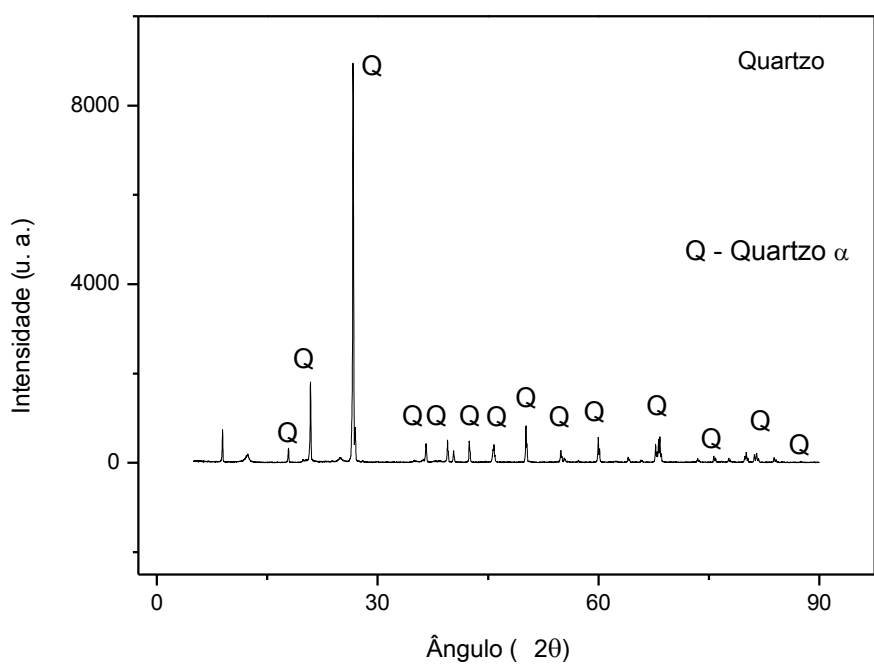
Fonte: O autor

Figura 5.3 - Espectro de difração de raios X do feldspato



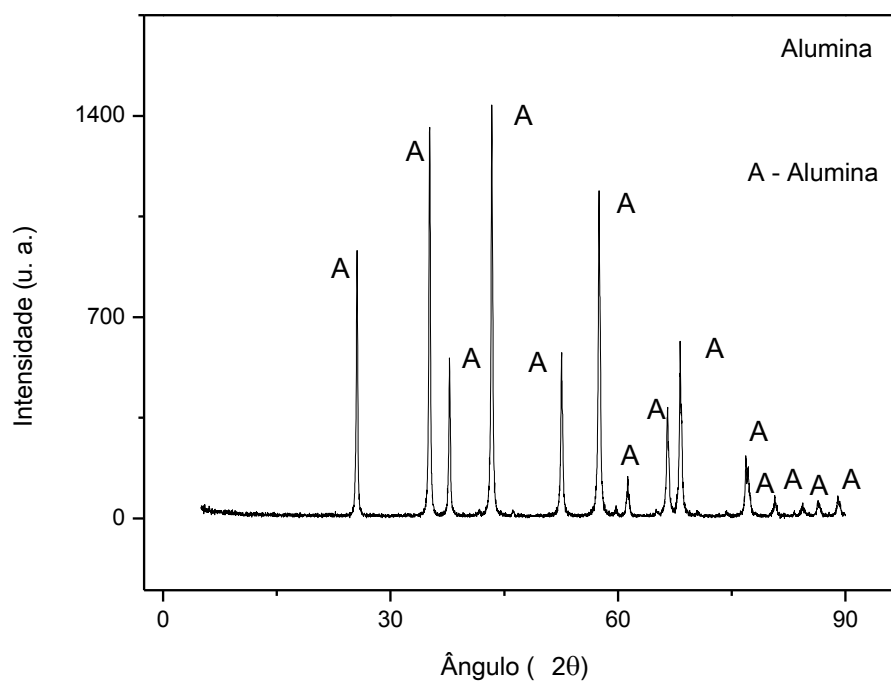
Fonte: O autor

Figura 5.4 - Espectro de difração de raios X do quartzo



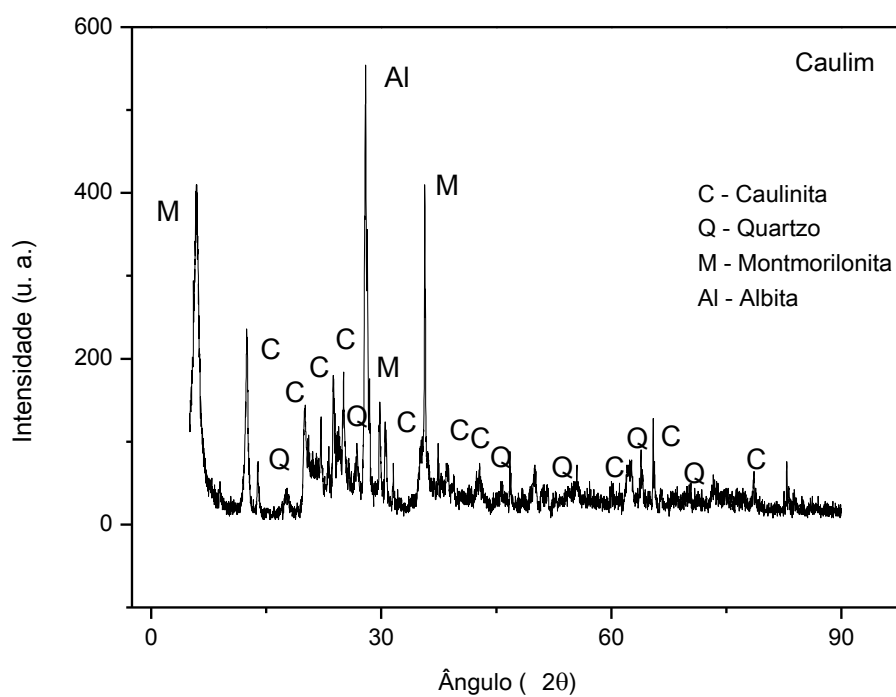
Fonte: O autor

Figura 5.5 - Espectro de difração de raios X da alumina.



Fonte: O autor

Figura 5.6 - Espectro de difração de raios X do Caulim.



Fonte: O autor

Tabela 5.3 - Relação das fases cristalinas detectadas nas matérias-primas por difração de raios X.

Matéria-prima	Minerais encontrados
Argila	Quartzo (SiO_2), Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Mica $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$
Feldspato	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e Quartzo- α (SiO_2)
Quartzito	Quartzo- α (SiO_2)
Alumina	Alumina (Al_2O_3)
Caulim	Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Quartzo- α (SiO_2), Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Montmorilonita ($\text{CaO}_2(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$)

Fonte: O autor

A argila apresentou caulinita, quartzo e também, um pouco de mica, a qual é a provável fonte do óxido de K encontrado na análise química. O feldspato utilizado foi do tipo sódico, composto por albita a qual pode ter parte do Na sendo substituído por Ca, o que justifica a presença de óxido Ca encontrado na análise química. Para a alumina foi encontrado apenas a alumina na sua fase alfa. O Caulim apresentou como fases a albita e a montmorilonita, os quais podem possuir certas quantidade de Ca na sua estrutura, corroborando o resultado de óxido de Ca detectado na análise química.

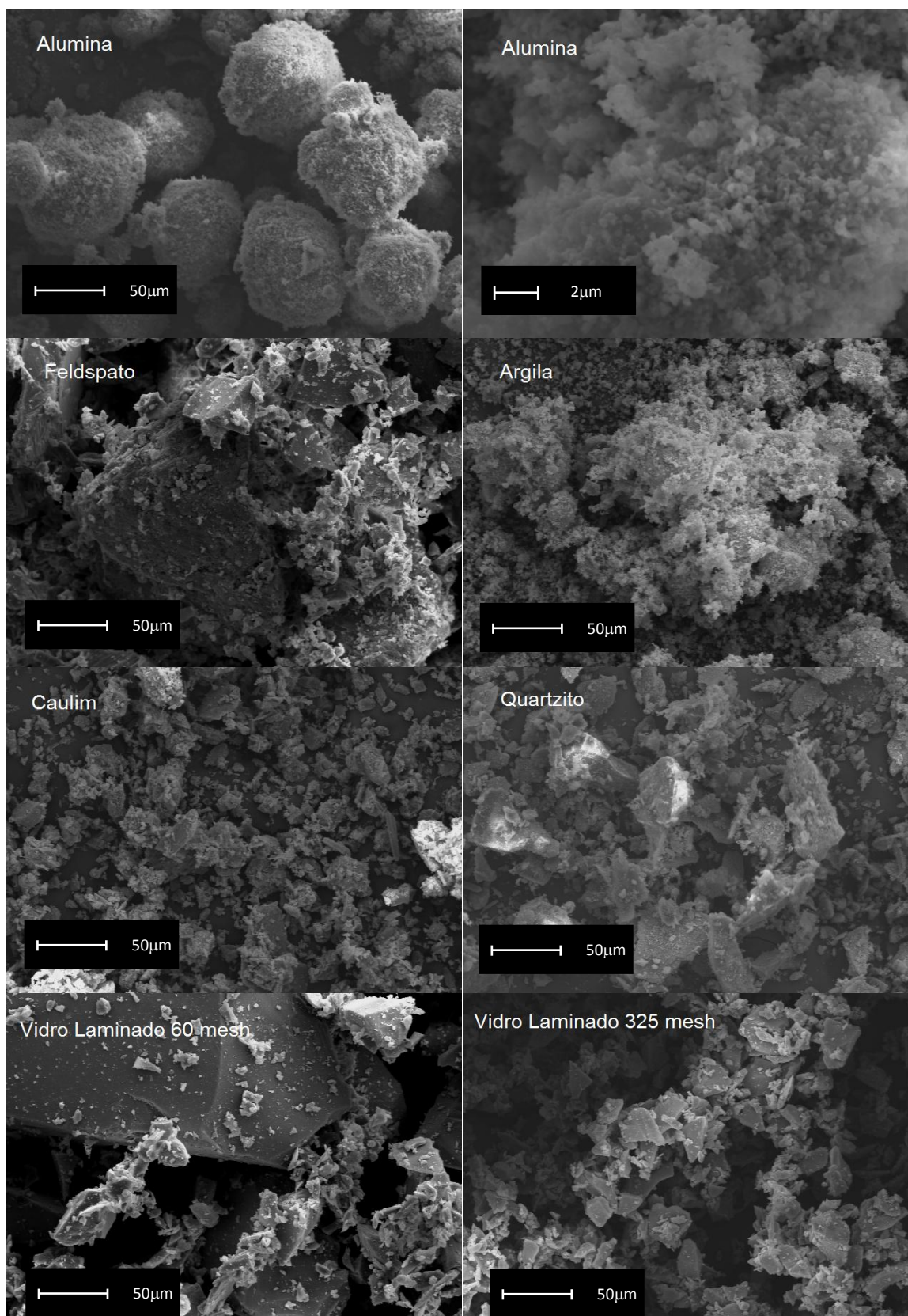
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da microestrutura dos pós utilizados como matérias-primas foi realizada com o objetivo de observar o tamanho e a morfologia das partículas. A figura 5.7 apresenta as micrografias das matérias-primas utilizadas.

Pode-se observar nas micrografias que o tamanho médio das partículas corrobora as medidas feitas pela distribuição granulométrica, com exceção ocorrendo para o feldspato, onde foram detectadas partículas acima de 50 μm . Este efeito ocorreu provavelmente por problemas na amostragem durante a execução da análise granulométrica.

A observação da alumina mostrou que ela é formada por partículas muito finas que formam aglomerados. Os valores de 37 μm detectados na distribuição granulométrica da alumina são referentes ao tamanho dos aglomerados.

Figura 5.7 – Micrografia de MEV das matérias-primas feitas com elétrons secundários



Fonte: O autor

A análise granulométrica da argila mostrou que esta é matéria-prima com as partículas mais finas, depois da alumina, o que pode ser comprovado pelas micrografias.

As partículas de vidro mostraram formas angulares, típicas de fraturas frágeis, que ocorreram durante a moagem deste material. O vidro denominado de vidro 60 # apresentou partículas grosseiras e uma quantidade de partículas muito finas, o que pode ser observado tanto na micrografia quanto na análise granulométrica.

5.2 Caracterizações das Amostras Sinterizados

Foram estudadas 7 composições de porcelanas aluminosas e 5 composições de porcelanas silicosas. As amostras foram separadas em grupos contendo porcelanas com composição pura, porcelanas que foram introduzidas as quantidades de 5, 10 e 15% de vidro laminado com granulometria de 60 # e com granulometria de 325 #, para as porcelanas aluminosas, e porcelanas com composição pura e porcelanas que foram introduzidas as quantidades de 5 e 15% de vidro laminado com granulometria de 60 # e com granulometria de 325 #, para as porcelanas silicosas. Essas amostras foram sinterizadas em três temperaturas diferentes para estudar as alterações em seu comportamento e suas propriedades mecânicas.

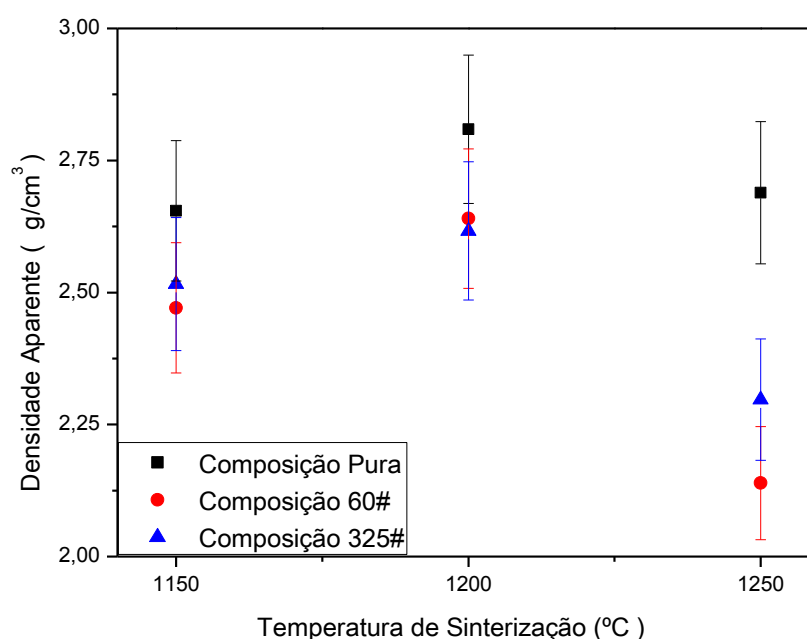
5.2.1 Porcelanas Aluminosas

As amostras de porcelanas aluminosas foram divididas em três grupos sendo um com composição contendo argila, caulim, alumina e feldspato, esta chamada de composição pura. E outros dois com composição contendo argila, caulim, alumina, feldspato e vidro laminado 60 # e vidro laminado 325 #. O vidro laminado foi introduzido na massa cerâmica nas proporções de 5%, 10% e 15%, substituindo o feldspato.

As temperaturas de sinterização das amostras de porcelanas aluminosas foram de 1150°C, 1200°C, 1250°C. Em seguida foi feito o ensaio mecânico de flexão de três pontos, medidas de porosidade aparente, densidade aparente, os valores médios obtidos, foram comparados em relação as amostras de composição pura e as amostras contendo em sua composição o vidro laminado 60 # e 325 #.

A densidade aparente das porcelanas aluminosas são mostradas no gráfico da figura 5.8. As amostras que obtiveram os mais altos valores de densidade nas três temperaturas de sinterização foram as porcelanas aluminosas de composição pura, sendo que o valor de densidade aparente máximo foi obtido a temperatura de 1200°C com o valor de 2,8 g/cm³. As amostras que tiveram o vidro laminado adicionados a suas composições apresentaram resultados aproximadamente semelhantes entre si para densidade aparente, porém menores que os encontrados para a composição pura. Este comportamento inicial de aumento de densidade está relacionado a eliminação da porosidade devido ao processo de densificação que ocorre durante a sinterização.

Figura 5.8 - Densidade Aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana aluminosa pura e as contendo 5% de vidro laminado.



Fonte: O autor

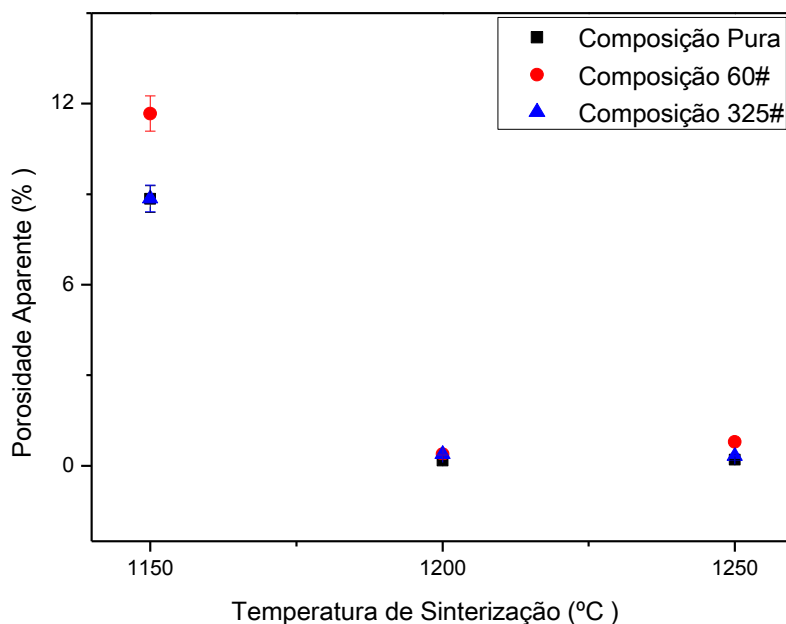
Com o aumento da temperatura de sinterização ocorre a liberação do oxigênio proveniente da decomposição do Fe₂O₃ [7], isto faz gerar uma porosidade fechada devido ao aprisionamento deste gás. Com o aumento da temperatura de sinterização ocorre uma diminuição da viscosidade da fase líquida e que associada a expansão dos gases dentro dos poros fechados, faz com que estes poros

aumentem de tamanho, levando a uma conseqüente diminuição da densidade dos corpos.

A eliminação da porosidade inicial e a formação da porosidade fechada é que acaba por determinar a faixa de temperatura ideal para a sinterização [7]. Na figura 5.8 observa-se que com a introdução do vidro a faixa de temperatura de sinterização ficou mais estreita, além de diminuir a temperatura onde ocorre a máxima temperatura de sinterização. Embora o comportamento das composições com adição de vidro tenha sido parecido, pode-se observar que o aumento do tamanho das partículas de vidro fez a faixa de temperatura ideal de sinterização ficar mais estreita.

Na figura 5.9 observa-se que a porosidade aberta diminui com o aumento da temperatura, ficando abaixo de 1% para temperaturas acima de 1200°C as três composições, mostrando que a porosidade inicial é praticamente eliminada a 1200°C.

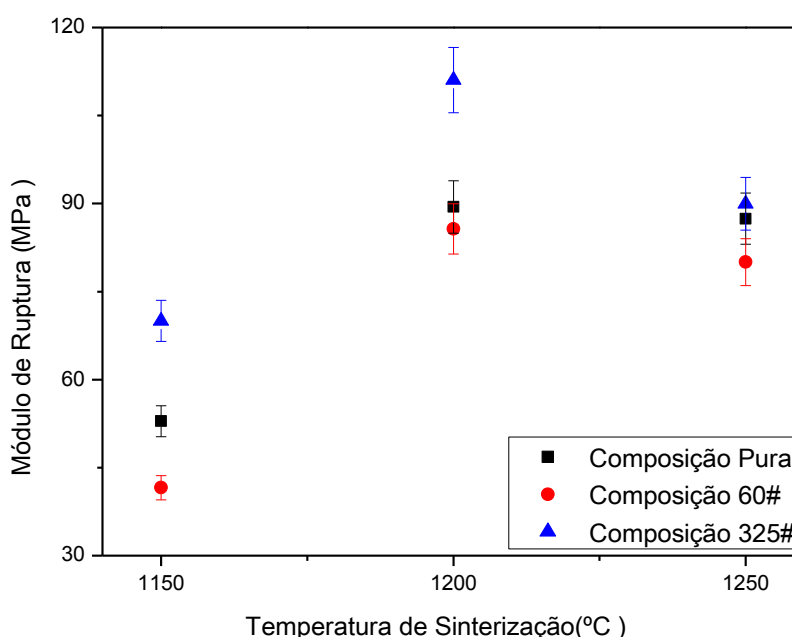
Figura 5.9 - Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana aluminosa pura e contendo 5% de vidro laminado.



Fonte: O autor

Na figura 5.10 são apresentados os resultados de módulo de ruptura para a composição contendo 5% de vidro. As amostras de porcelana aluminosa que foram incorporadas 5% de vidro laminado de 325 # tiveram o maior valor do módulo de ruptura, o qual foi atingido na temperatura de 1200°C com o valor médio de 111,1 MPa. Entretanto a partir desse ponto com o aumento da temperatura o valor do módulo de ruptura diminui convergindo a aproximadamente para o mesmo valor da composição de porcelana aluminosa pura. As amostras de porcelana aluminosa contendo 5% de vidro laminado 60 # foram as que apresentaram os menores valores de módulo de ruptura nas três temperaturas de sinterização. Este resultado mostra que a granulometria das partículas de vidro influencia fortemente os resultados de módulo de ruptura.

Figura 5.10 - Resultados da resistência mecânica em função da temperatura de sinterização obtidos para composição de porcelana aluminosa pura e contendo 5% de vidro laminado



Fonte: O autor

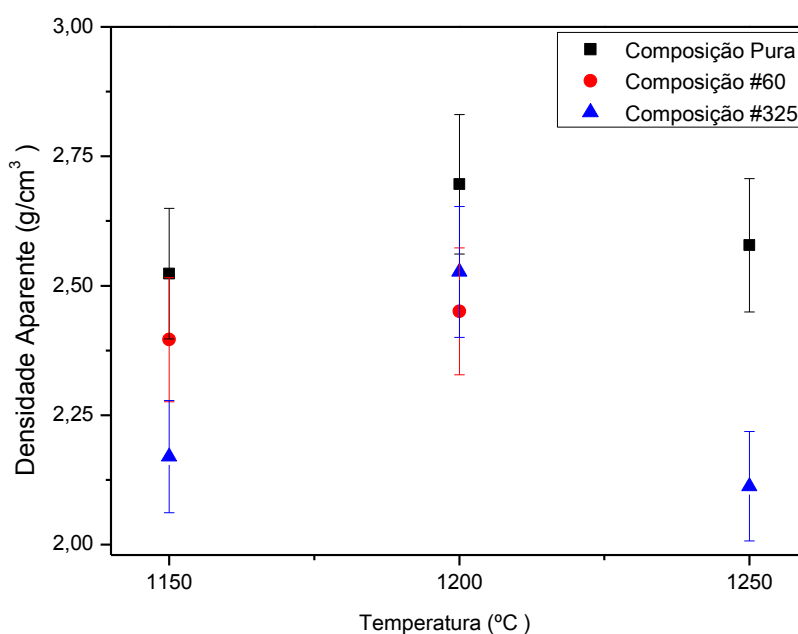
Outro fator que tem forte influência no módulo de ruptura é a porosidade, uma vez que uma menor quantidade de poros provoca um aumento na resistência mecânica. Destes resultados pode-se concluir, também, que a porosidade fechada tem uma influência menor que a da porosidade inicial, já que a queda na densidade foi maior para altas temperaturas que a queda nos valores de módulo de ruptura.

O tamanho e o formato dos poros presentes nas amostras de porcelana aluminosas interferem diretamente na resistência mecânica do material. A porosidade inicial possui poros de formato alongado e irregular, os quais diminuem a resistência mecânica devido ao surgimento de regiões de concentração de tensões nas extremidades desses poros. Entretanto os poros de formato arredondados dissipam as tensões ao longo da superfície dos poros, tendo uma menor influência nos valores de resistência mecânica.

Nas figuras 5.11, 5.12 e 5.13 são apresentados, respectivamente, os resultados da densidade aparente, porosidade aparente e módulo de ruptura em função da temperatura de sinterização das amostras de porcelana aluminosa pura e contendo 10% de vidro laminado.

Nestas figuras é possível observar um comportamento muito semelhante ao apresentado pelas composições com 5% de vidro laminado. Para uma quantidade de 10% de vidro, observa-se que o efeito da granulometria do vidro apresenta uma maior influência na densidade.

Figura 5.11 - Densidade Aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana aluminosa pura e as contendo 10% de vidro laminado.



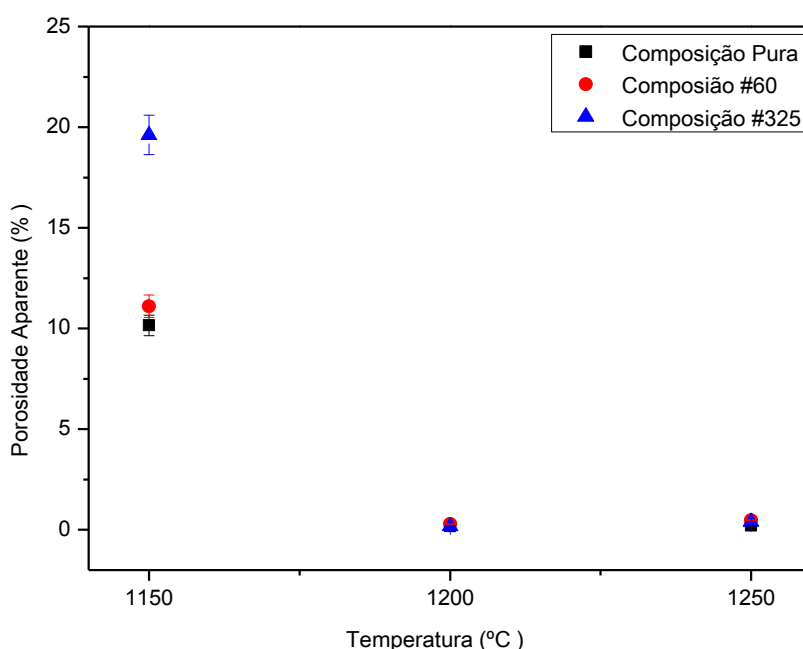
Fonte: O autor

A composição com 10% de vidro 60 # apresentou uma diminuição no valor da temperatura ideal de sinterização e uma maior quantidade de poros fechados a 1250°C que a composição com 10% de vidro 325#.

A porosidade aparente também ficou abaixo de 1% para temperaturas de sinterização maiores que 1200°C.

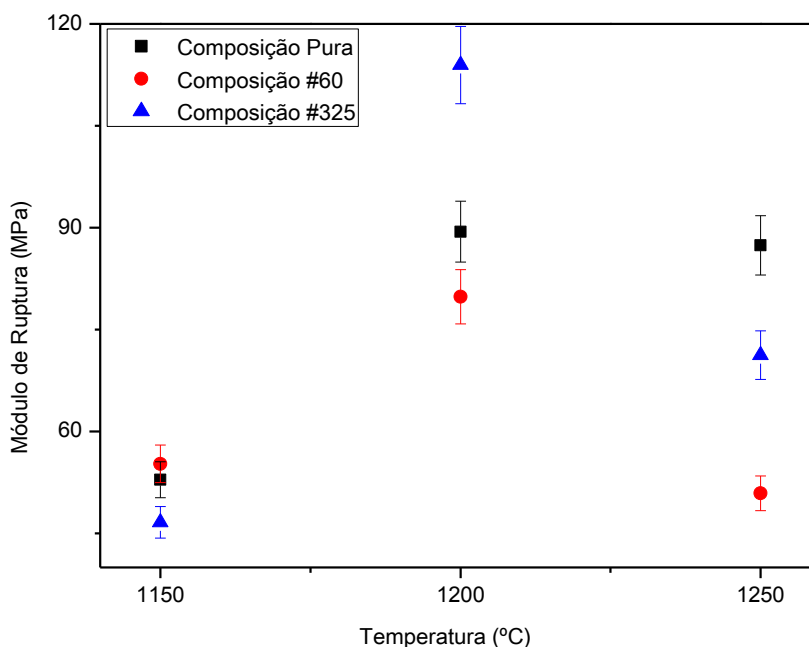
A composição com 10% de vidro 325 # mostrou uma maior variação entre os valores mínimos e máximos para o módulo de ruptura. Enquanto que para a composição com 5% todos os valores ficavam acima dos valores da composição pura, para a composição com 10% somente o valor do módulo de ruptura para 1200°C teve seu valor acima da composição pura. Estes resultados mostram que com o aumento da quantidade de feldspato que foi substituído, ocorreram mudanças no comportamento das propriedades mecânicas em função da temperatura de sinterização.

Figura 5.12 - Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização das composições de porcelana aluminosa pura e contendo 10% de vidro laminado



Fonte: O autor

Figura 5.13 - Resultados da resistência mecânica em função da temperatura de sinterização obtidos para composição de porcelana aluminosa pura e contendo 10% de vidro laminado

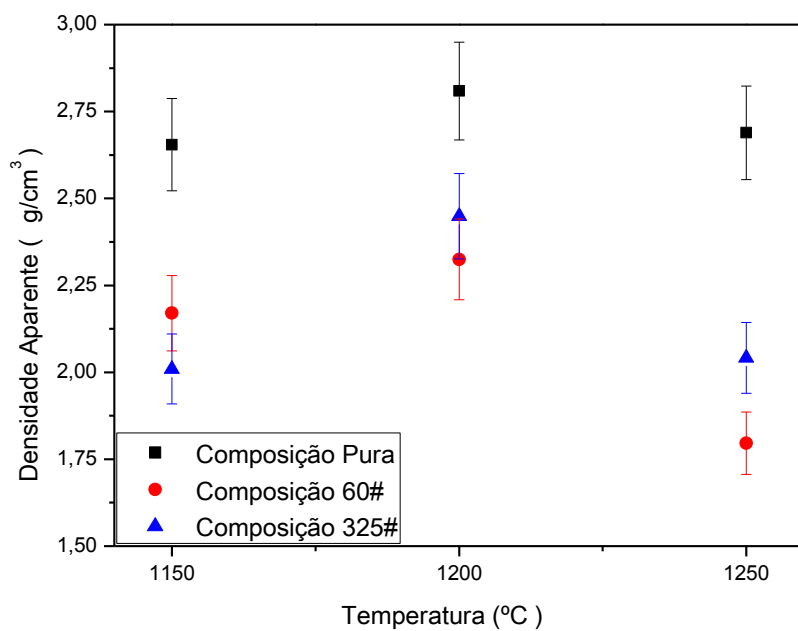


Fonte: O autor

Os resultados das caracterizações para as composições, as quais foram adicionadas 15% de vidro laminado nas granulometrias de 60 # e 325 # a massa cerâmica em substituição a mesma quantidade de feldspato, são apresentados nas figuras 5.14, 5.15 e 5.16.

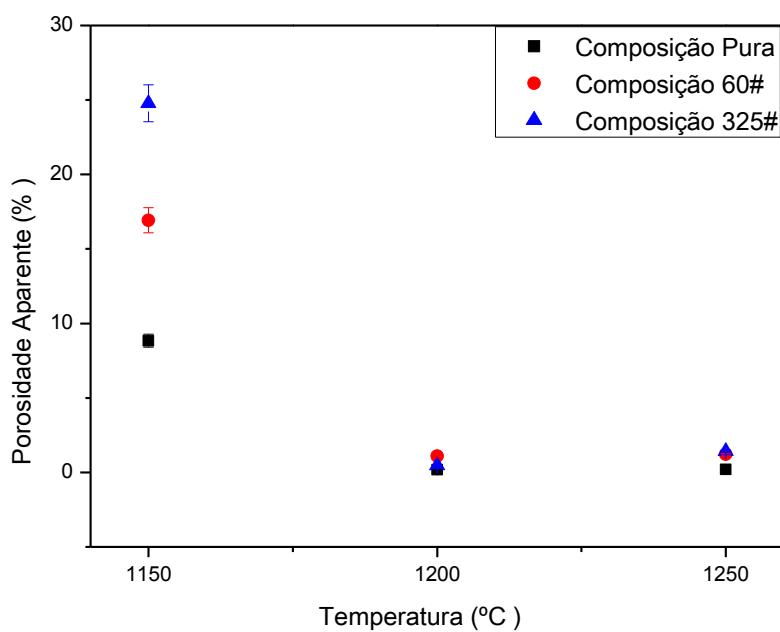
O comportamento da densidade aparente e da porosidade são parecidos com os observados, tanto para a composição com 5%, quanto para a composição com 10% de vidro laminado, mostrando que a composição pura possui os maiores valores de densidade, e que a porosidade aberta é menor que 1%, para temperaturas de sinterização maiores que 1200°C.

Figura 5.14 - Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição aluminosa pura e as contendo 15% de vidro laminado.



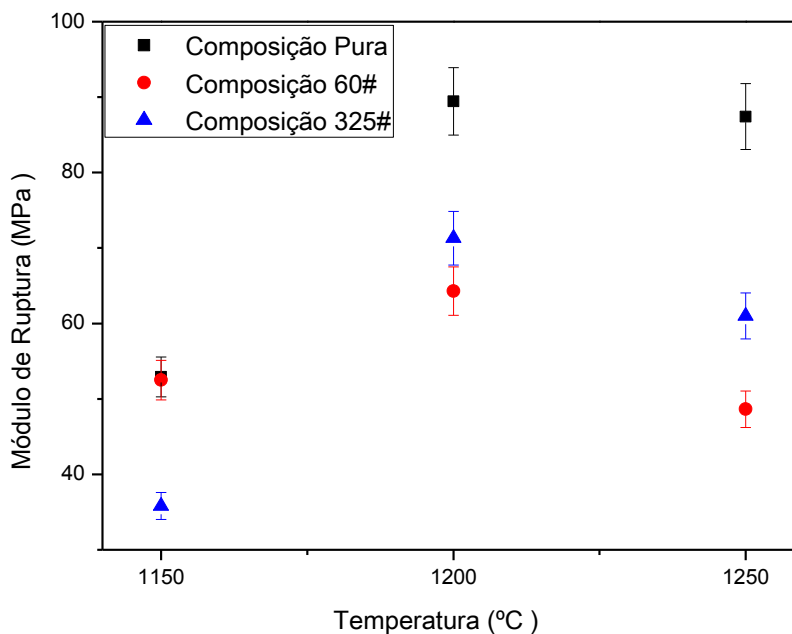
Fonte: O autor

Figura 5.15 - Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição aluminosa pura e as contendo 15% de vidro laminado.



Fonte: O autor

Figura 5.16 - Módulo de Ruptura em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição aluminosa pura e as contendo 15% de vidro laminado



Fonte: O autor

Com a substituição de 15% de feldspato por vidro laminado, o módulo de ruptura, tanto da composição com granulometria 60# quanto a com granulometria de 325# ficaram abaixo dos valores da composição pura. Estes resultados mostram que a mudança no comportamento mecânico, não foi, aparentemente, modificado pela variação de porosidade, uma vez que o comportamento da densidade e porosidade são muito parecidos com os da composição com 10% de vidro laminado. Outros fatores microestruturais estão atuando para modificar as propriedades mecânicas.

5.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura das porcelanas aluminosas

As micrografias realizadas nas amostras de porcelanas aluminosas tiveram como objetivo a observação da quantidade, tamanho e formato de poros e a observação das diferentes fases presentes nas amostras.

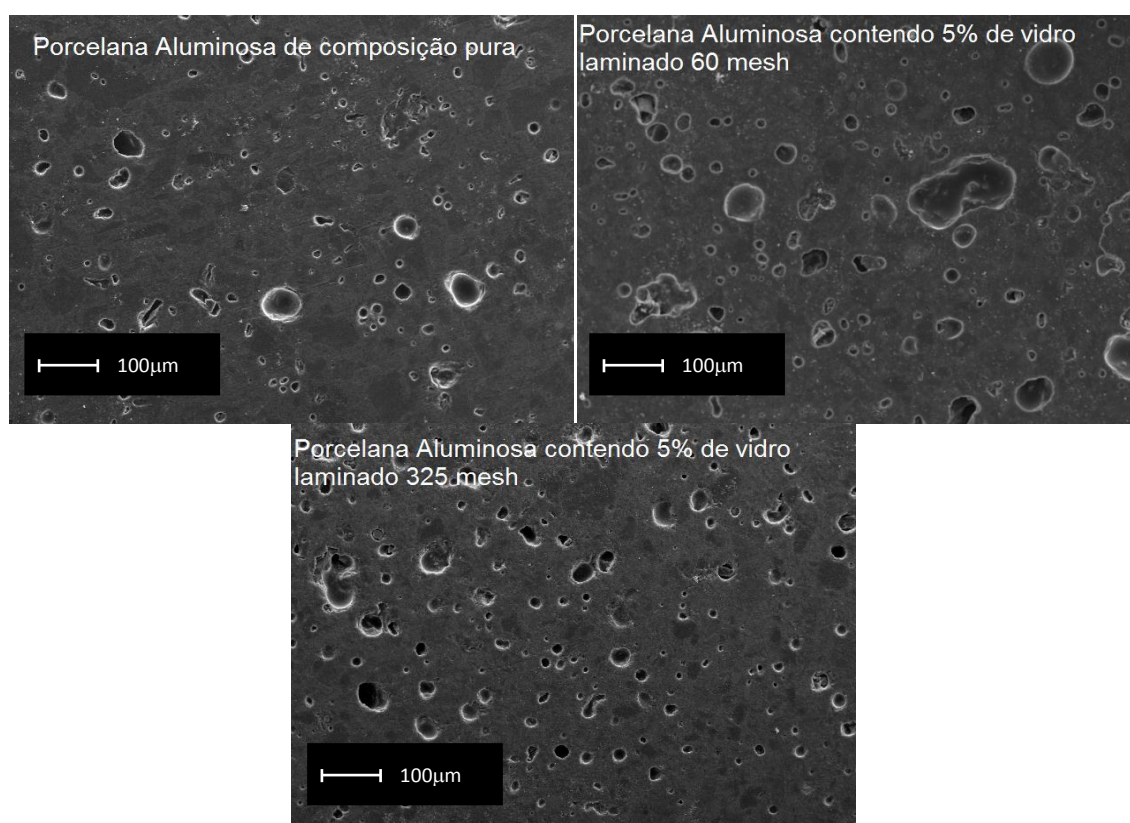
Na figura 5.17 pode-se observar a distribuição e o formato dos poros nas amostras de porcelana aluminosa de composição pura, nas amostras contendo 5% de vidro laminado com 60 # e nas amostras contendo 5% de vidro com 325#, todas sinterizadas a 1200°C. Observa-se que todas apresentaram poros fechados com

formato arredondados, indicando que a porosidade inicial já foi eliminada, restando apenas a porosidade formada pelo aprisionamento de gás, o que corrobora os resultados de porosidade aparente.

Nesta figura é possível observar uma maior porosidade das amostras com a adição de vidro, justificando os maiores valores de densidade encontrados para a composição pura.

Comparando os resultados das composições com a adição de vidro, observa-se que a que possui vidro de 60 # apresenta menos poros, porém, maiores que os encontrado para a composição contendo vidro 325 #. Este aumento do tamanho dos poros é provocado pelo coalescimento dos poros causado pela diminuição de viscosidade da fase líquida durante a sinterização [51].

Figura 5.17 - Micrografia das porcelanas aluminosas puras e com a substituição de 5% de vidro com granulometria 60 # e 325 #, sinterizadas a 1200°C.



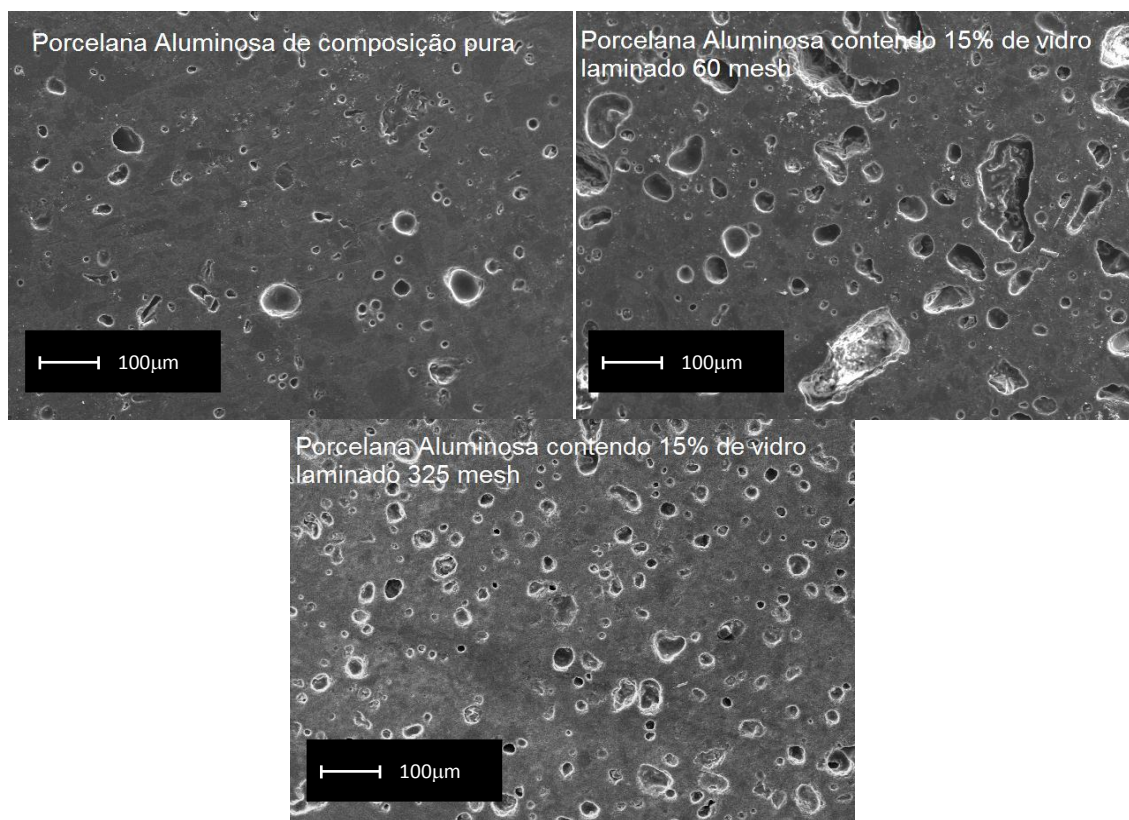
Fonte: O autor.

A figura 5.18 mostra a porosidade da amostra de porcelana aluminosa de composição pura, amostra contendo 15% de vidro laminado com 60 # e amostra contendo 15% de vidro com 325#, todas sinterizadas a 1200°C. Observa-se um aumento da porosidade fechada quando comparada ao da composição com 5% de

vidro. Outro efeito que pode ser observado é o da granulometria do vidro, que embora seja parecido com o observado nas amostras com 5% de vidro, é mais pronunciado na amostra com 15%.

A maior porosidade da amostra com vidro 325 # que a amostra pura, explica o menor valor medido para o módulo de ruptura.

Figura 5.18 - Micrografia das porcelanas aluminosas puras e com a substituição de 15% de vidro com granulometria 60# e 325 #, sinterizadas a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários.



Fonte: O autor

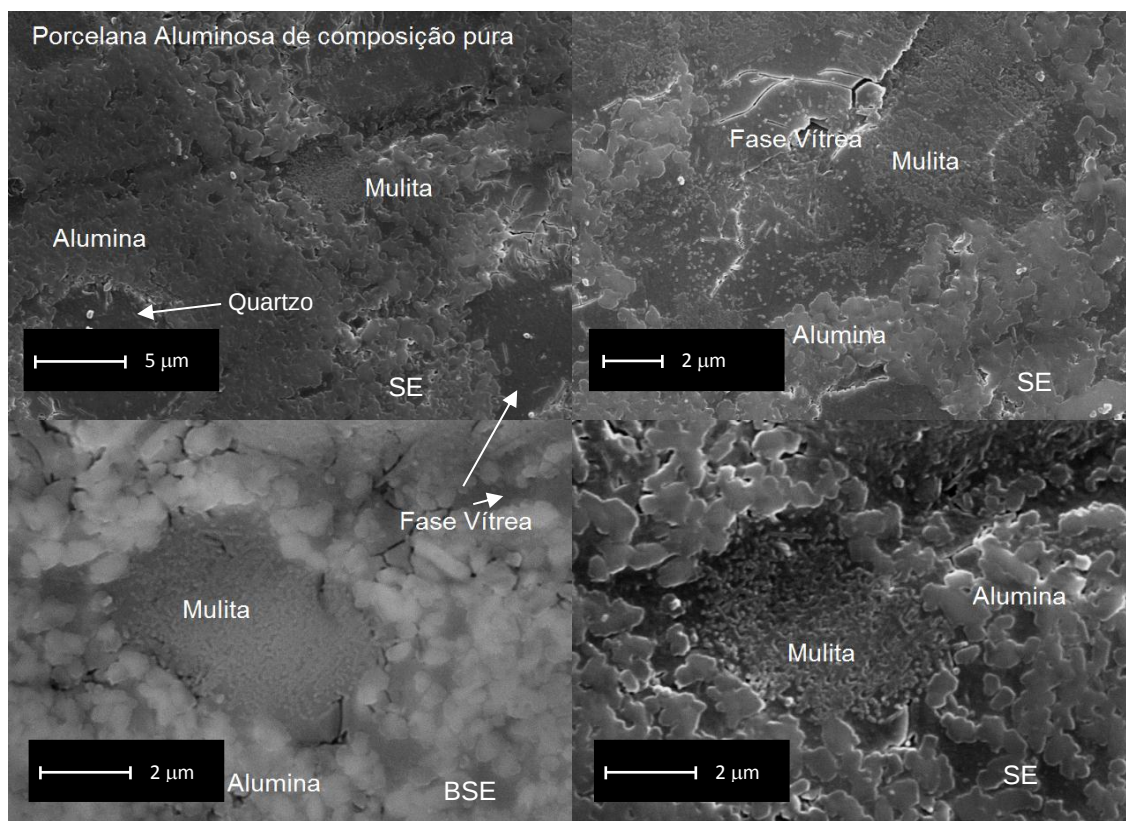
A figura 5.19 mostra detalhes das fases que foram encontradas na amostra pura sinterizada a 1200°C. Como toda porcelana, a microestrutura é muito complexa formada por fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea. Na amostra pura, foram observadas as fases mulita, alumina, quartzo e fase vítrea.

O quartzo é identificado por um tom de cinza mais escuro e normalmente está rodeado por trincas geradas pela transformação da fase $\beta \rightarrow \alpha$ durante o resfriamento. A fase vítrea está envolvendo todas as fases cristalinas e aparece com tons de cinza escuro, um pouco mais claro que o quartzo. Nesta fase foram encontrados muitas trincas. Os cristais de alumina aparecem nos tons mais claros de cinza e de forma aglomerada envolvendo os cristais de mulita primária.

A mulita primária possui o aspecto de um aglomerado de pequenas partículas arredondadas, com tons de cinza mais claros que a fase vítrea e parecido com a

alumina. A diferenciação entre a alumina e a mulita fica mais evidente quando se utiliza a imagem de elétrons retroespalhados, onde a alumina fica com tons de cinza mais claro.

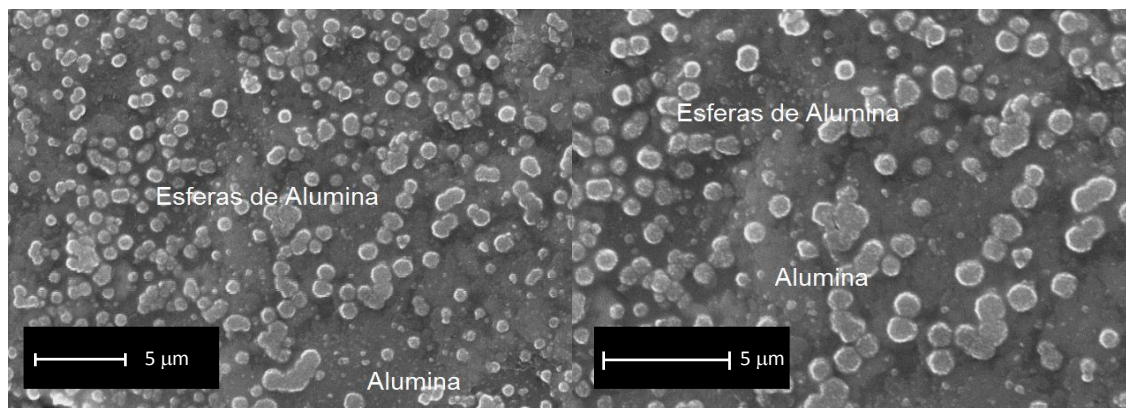
Figura 5.19 - Micrografia da porcelana aluminosa de composição pura, sinterizadas a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários (SE) e com elétrons retroespalhados (RE).



Fonte: O autor

As amostras de porcelana aluminosa as quais foram adicionadas 5% de vidro laminado 60 #, além das fases encontradas na porcelana pura, também foram encontradas uma estrutura de alumina na forma de esferas (figura 5.20). Estas aluminas encontram-se imersas na fase vítrea e misturadas a uma região com alumina aglomerada. Na figura 5.20 a alumina aglomerada pode ser observada em tons de cinza mais escuros que a alumina na forma de esferas.

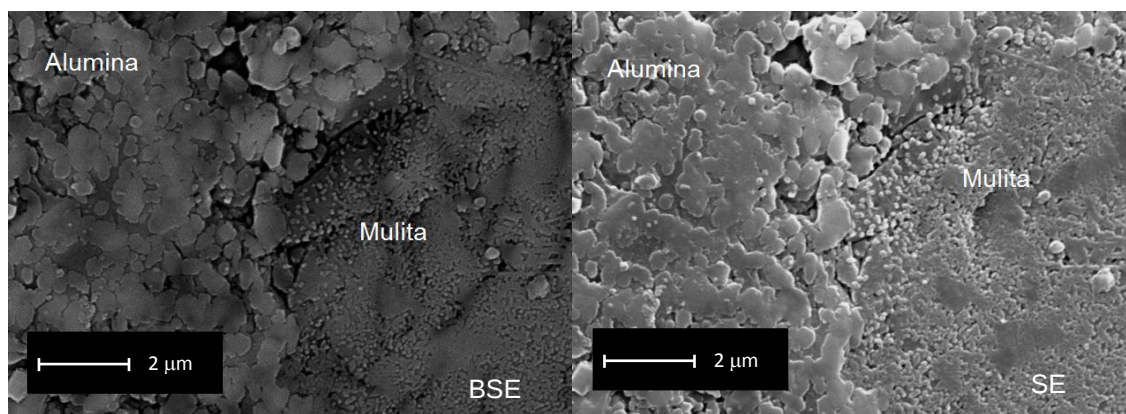
Figura 5.20 - Micrografia da porcelana aluminosa de composição com 5% de vidro laminado 60 #, sinterizadas a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários



Fonte: O autor

Na figura 5.21 esta apresentada a micrografia da amostra de porcelana aluminosa a qual foi adicionado a sua composição 5% de vidro laminado 325 #, a microestrutura observada foi muito parecida com a da composição pura.

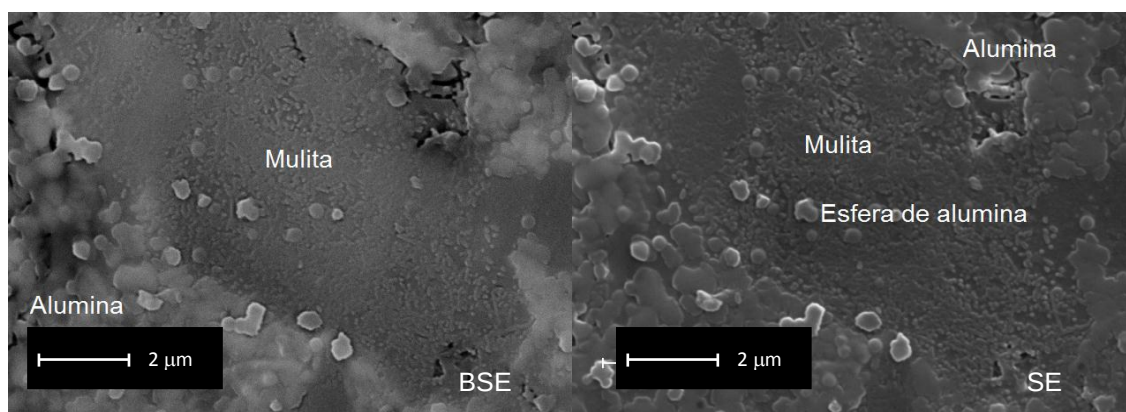
Figura 5.21 Micrografia da porcelana aluminosa de composição com 5% de vidro laminado 325 #, sinterizadas a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários (SE) e com elétrons retroespalhados (BSE)



Fonte: O autor

Nas composições de porcelana aluminosas a qual foi adicionado 15% de vidro laminado 60 #, figura 5.22, além das fases encontradas na composição pura, de maneira similar a composição com 5% de vidro 60 #, foram identificadas as esferas de alumina espalhadas sobre a alumina.

Figura 5.22 - Micrografia da porcelana aluminosa de composição com 15% de vidro laminado 60 #, sinterizadas a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários (SE) e com elétrons retroespalhados (BSE)

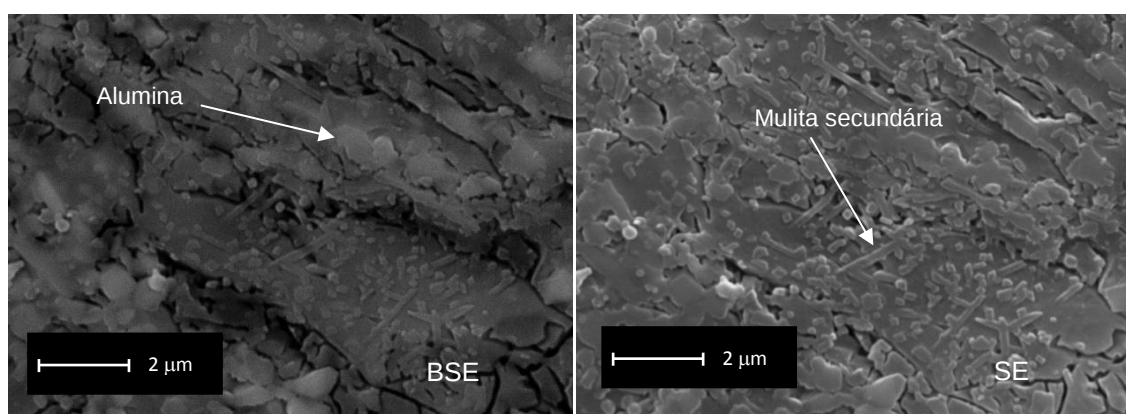


Fonte: O autor

Na figura 5.23 mostra a micrografia da amostra de porcelana aluminosa contendo 15% de vidro laminado 325 # adicionado em sua composição, pode-se observar além das fases identificadas na composição pura, também foi identificada a mulita secundária.

A composição com 15% de vidro 325 mostrou um maior trincamento da fase vítrea, quando comparado com as composições puras e com 5% de vidro 325. Este pode ter sido um dos fatores que levaram ao menor valor de módulo de ruptura em relação a de composição pura.

Figura 5.23 - Micrografia da porcelana aluminosa de composição com 15% de vidro laminado 325 #, sinterizadas a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários (SE) e com elétrons retroespalhados (BSE)



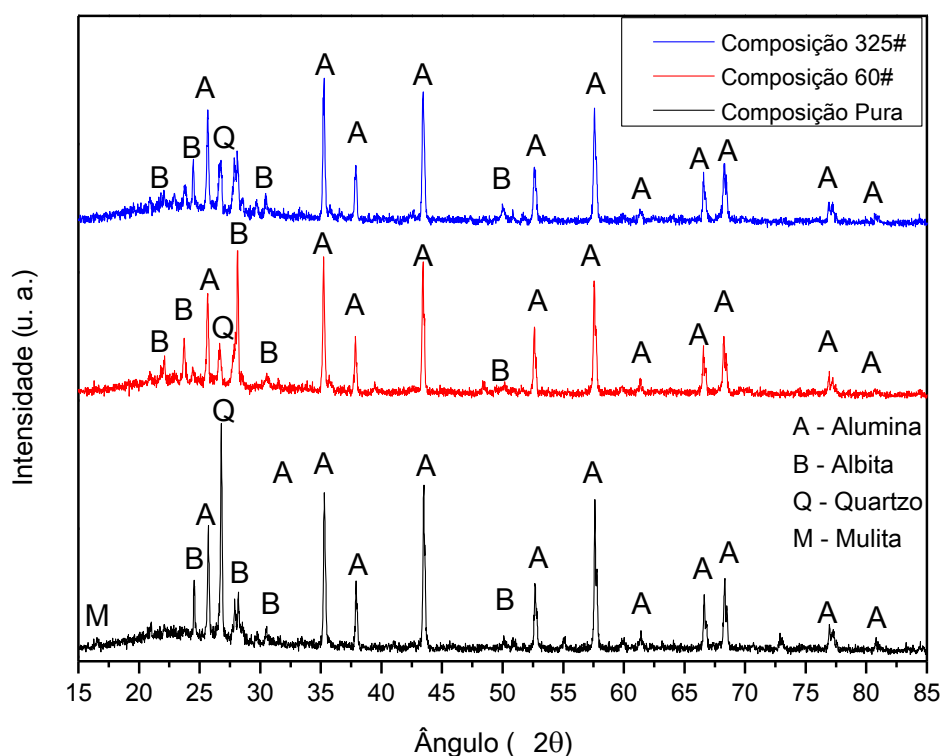
Fonte: O autor

5.2.1.3 Espectro de difração de raios X das porcelanas aluminosas

As figuras 5.24 e 5.25 mostram os espectros de difração de raios X das composições de porcelana aluminosa pura e contendo 5% de vidro laminado. Nos espectros de raios X foram identificadas as fases alumina, quartzo, mulita e albíta.

O quartzo identificado nas amostras de porcelanas aluminosas é proveniente das matérias-primas utilizadas. A fase albíta presente no feldspato apareceu nas amostras sinterizadas, indicando que esta fase não reagiu totalmente nesta temperatura. Pequenas quantidades de mulita foram identificadas em todas as composições, mais intensamente na composição pura.

Figura 5.24 - Espectro de difração de raio X das amostras de porcelana aluminosa e contendo 5% de vidro laminado 60 e 325 #, sinterizadas a 1200°C.



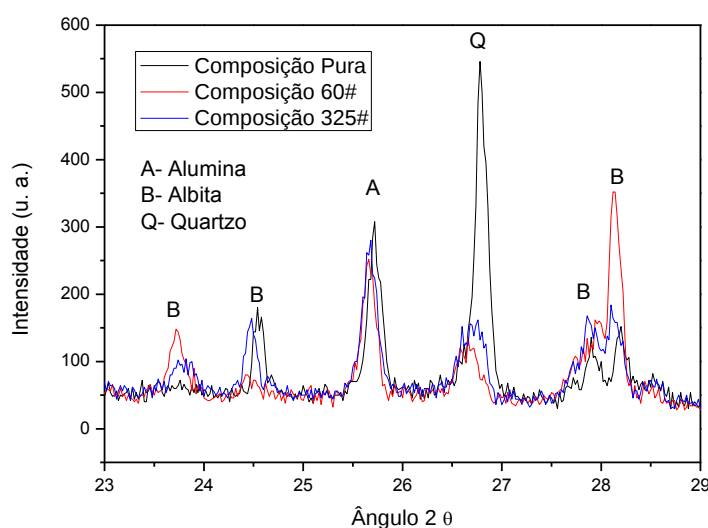
Fonte: O autor

A figura 5.25 mostra detalhes das fases detectadas nesta figura observa-se que a quantidade de quartzo presente na composição pura é maior que a presente nas composições com 5% de vidro. Isto indica que o quartzo se dissolve mais facilmente, a esta temperatura de sinterização, na fase vítrea das composições que

possuem o vidro que na fase vítrea da composição pura. A fase alumina não foi influenciada pela presença do vidro.

A composição com 5% de vidro 60 # apresentou uma variação anômala das intensidades da fase Albita. Como os ensaios foram realizados nas barrinhas e não em amostras moídas, pode estar ocorrendo uma orientação preferencial.

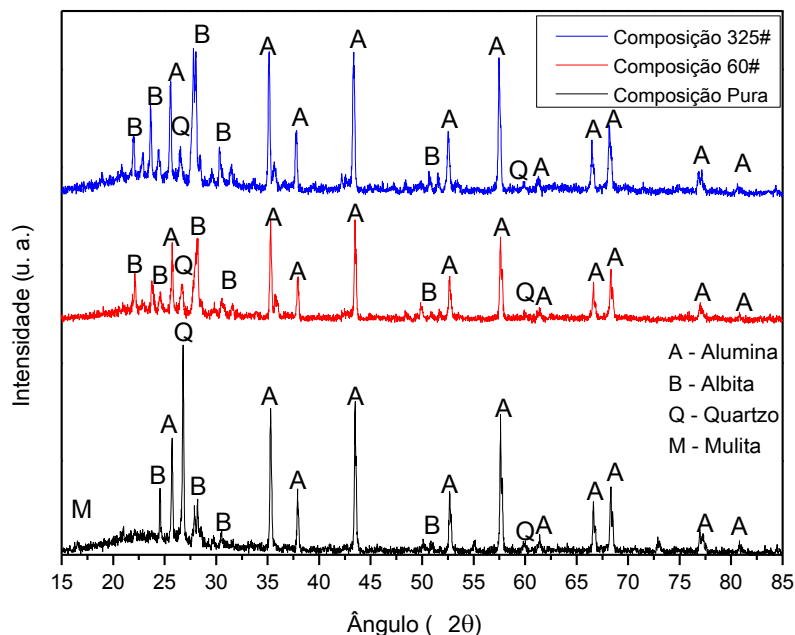
Figura 5.25 - Espectro de difração de raio X das amostras de porcelana aluminosa e contendo 5% de vidro laminado 60 # e 325 #, sinterizadas a 1200°C.



Fonte: O autor

Comparando os espectros da amostra pura com os das amostras contendo 5% e 15% de vidro laminado, figura 5.26, observa-se que o comportamento das fases encontradas são as mesmas. Com exceção da fase quartzo que sofreu uma redução de quantidade com a introdução do vidro na composição. Este resultado indica que a fase vidro foi incorporada apenas na fase vítrea, não alterando as fases cristalinas presentes. A redução do quartzo está associada a dissolução desta fase na fase vítrea o que é comum ocorrer quando a viscosidade da fase vítrea diminui.

Figura 5.26 - Espectro de difração de raio X amostras de porcelana aluminosa pura e contendo 15% de vidro laminado 60 e 325 # sinterizadas a 1200°C.



Fonte: O autor

5.2.1.4 Espectroscopia por energia dispersiva EDS das porcelanas aluminosas

As microanálises foram realizadas na região vítrea das composições pura, com 5% e 15% de vidro 60# e 325# para verificar a composição da fase vítrea. As microanálises foram executadas nas regiões vítreas onde ocorria o trincamento.

Os resultados da tabela 5.4, mostraram que ao se aumentar a quantidade de vidro 325 #, a quantidade de óxido de magnésio e óxido de potássio aumentaram. Estes óxidos atuam como óxidos modificadores de rede, os quais quebram as ligações O – Si diminuindo a viscosidade da fase vítrea durante a sinterização, o que fez aumentar o tamanho dos poros por coalescimento. O aumento das quantidades destes óxidos levaram, também, a uma diminuição da faixa de temperaturas ideais de sinterização. A diminuição quantidade de óxido de silício, juntamente com o aumento da quantidade dos óxidos modificadores de rede reduziram a resistência mecânica da fase vítrea, diminuindo a resistência global da porcelana.

A quantidade de óxido de alumínio aumentou na composição com 5% de vidro 325 # quando comparada com a composição pura. Este óxido atua nos vidros como óxido intermediário o qual tem a função de aumentar a resistência mecânica

de vidros. Desta forma é possível que o aumento da quantidade de óxido de alumínio e a diminuição na quantidade de óxido de sódio tenha contribuído para o aumento do módulo de ruptura das porcelanas com 5% de vidro 325 #. Já para a composição com 15% de vidro 325 # a diminuição da resistência deve ter ocorrido pelo aumento de óxidos modificadores de rede e pela diminuição do óxido de silício.

Tabela 5.4 – Composição das fases vítreas da amostra de porcelana aluminosa pura e das amostras com adição de 5% de vidro 325# e 15% de vidro 325#. As composições foram medidas por EDS e o resultado é apresentado com porcentagem em peso de óxidos.

Óxidos	Quantidade (% em peso)		
	Composição pura	5% 325#	15% 325#
Na₂O	3,69	2,28	3,86
MgO	0,05	0,88	1,22
Al₂O₃	18,67	19,19	18,96
SiO₂	70,24	71,56	68,80
K₂O	1,84	2,21	2,55
CaO	3,16	2,14	1,85
TiO₂	0,37	0,23	0,92
FeO	1,53	1,50	2,25

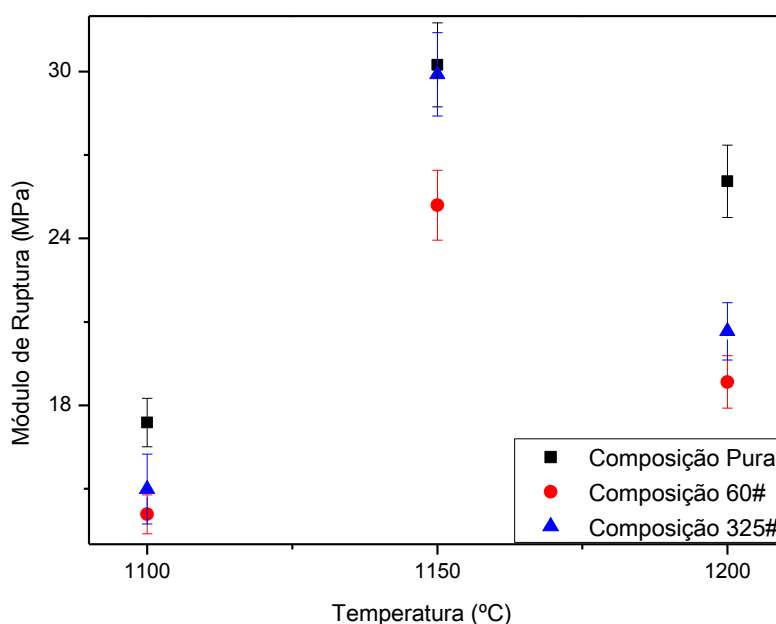
Fonte: O autor

5.2.2 Porcelanas Silicosas

As matérias-primas que utilizadas para as porcelanas silicosas foram argila, caulim, quartzo e o feldspato, sendo que o feldspato foi substituído nas quantidades de 5% e 15% por vidro laminado nas granulometrias de 60 # e 325 #. Assim foram preparadas amostras de porcelanas silicosas puras (sem vidro laminado), amostras de porcelana silicosa com vidro laminado de 60 # e amostras de porcelana silicosa com vidro laminado 325 #, as quais foram sinterizadas nas temperaturas de 1100°C, 1150°C e 1200°C.

De acordo com a figura 5.27 o maior valor para o módulo de ruptura foi de 30,2 MPa, obtido pela amostra de composição pura, sinterizada a 1150°C. O qual foi muito próximo ao da amostra contendo 5% de vidro laminado 325#. Acima de 1150°C os valores de módulo de ruptura diminuem. .

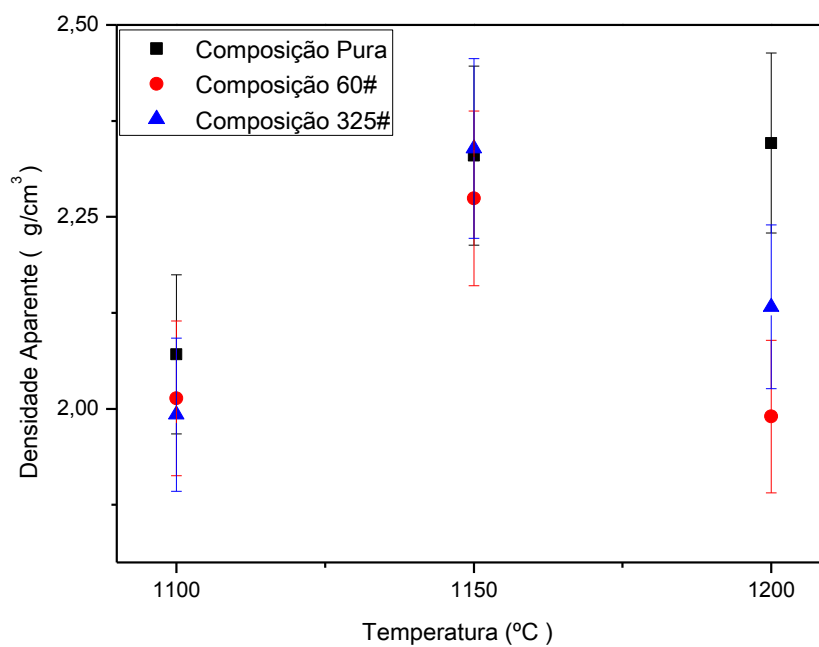
Figura 5.27 - Módulo de ruptura em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana silicosa pura e as com 5% de vidro laminado



Fonte: O autor

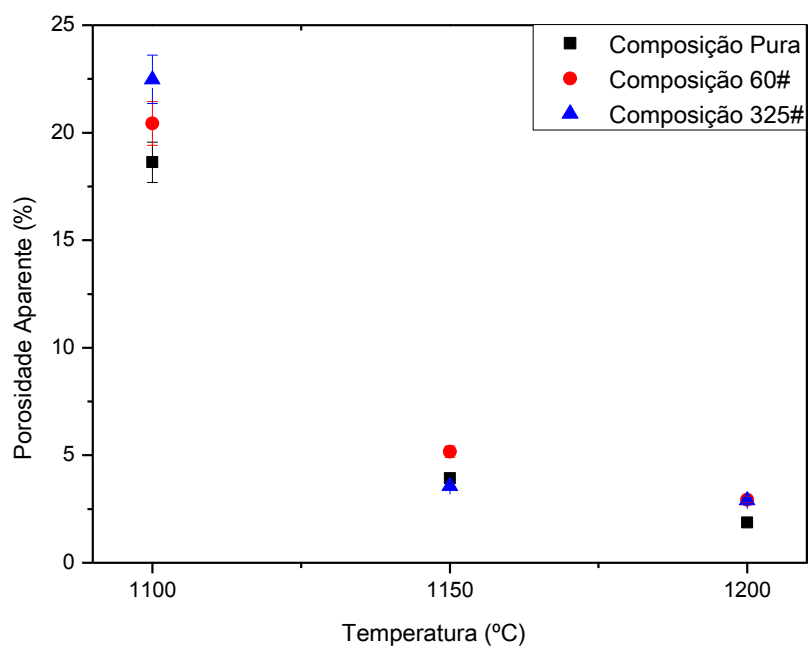
O motivo da diminuição dos módulos de ruptura para temperaturas superiores a 1150°C é o mesmo discutido para as porcelanas aluminosas, ou seja, a formação de poros fechados formados pelo aprisionamento de gás. Os resultados que corroboram esta afirmação são mostrados na figura 5.28, onde são mostrados os valores de densidade aparente em função da temperatura de sinterização e na figura 5.29, onde são mostrados os valores de porosidade aparente.

Figura 5.28 - Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição silicosa pura e as com 5% de vidro laminado.



Fonte: O autor

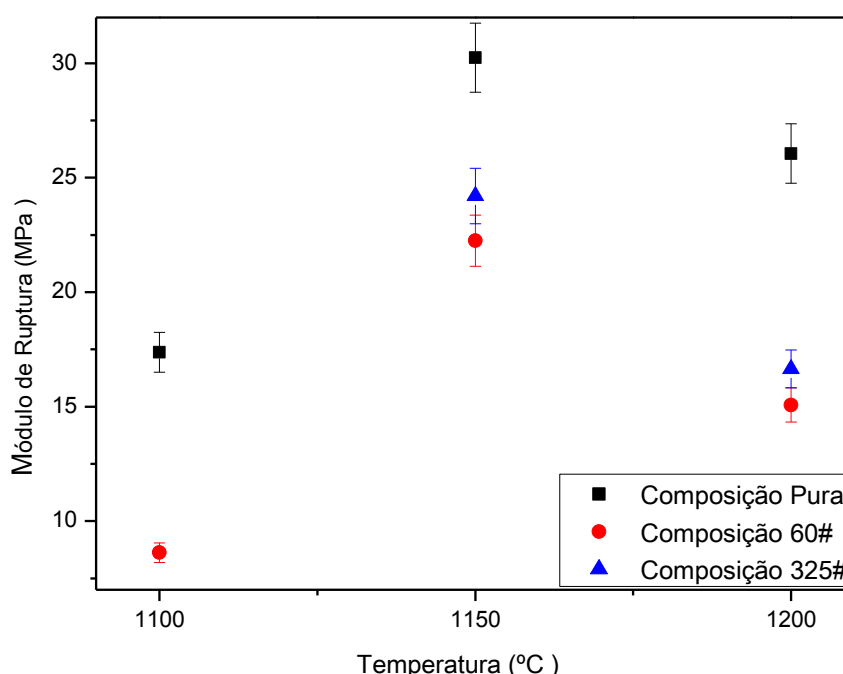
Figura 5.29 - Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição silicosa pura e as com 5% de vidro laminado



Fonte: O autor

O comportamento da resistência mecânica das amostras de porcelana silicosas pura e com 15% de vidro laminado é apresentado no gráfico da figura 5.30. Podemos observar que em nenhuma das temperaturas de sinterização as amostras as quais foi incorporado vidro laminado a sua composição obteve valor superior ou até mesmo próximo aos obtidos pelas amostras de composição de porcelana silicosa pura. A composição com 15% de vidro 325 # apresentou valores de módulo de ruptura maior que as amostras com 15% de vidro 60 #.

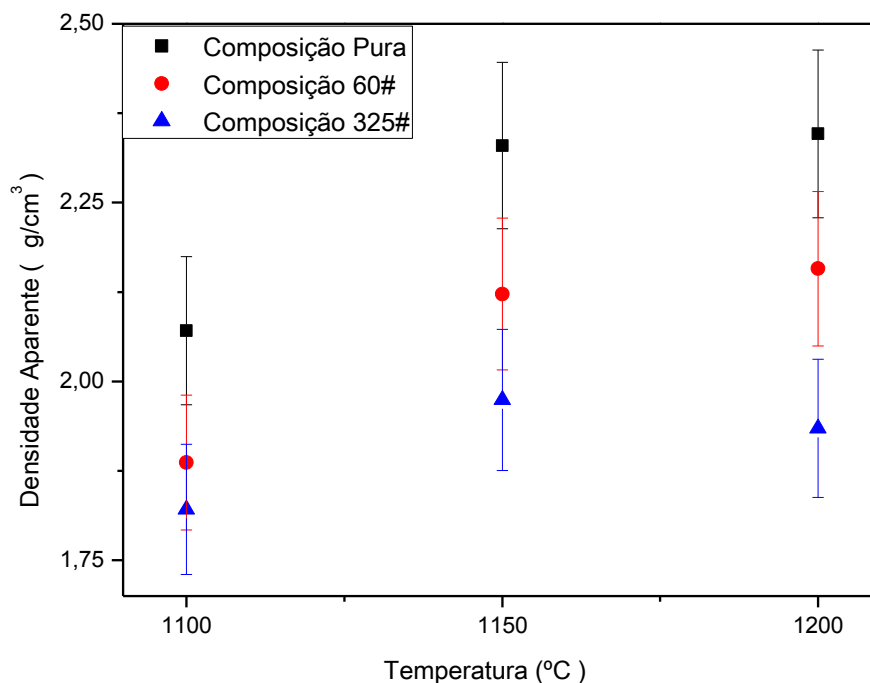
Figura 5.30 - Módulo de ruptura em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana silicosa pura e as com 15% de vidro laminado.



Fonte: O autor

Observando o gráfico da figura 5.31 pode-se perceber a semelhança do comportamento das amostras de porcelanas silicosas da densidade aparente com o comportamento da resistência mecânica, sendo que as amostras de porcelanas de composição pura apresentaram valores superiores aos obtidos pelas amostras de composição contendo 15% de vidro laminado nas três temperaturas de sinterização, confirmando assim a relação da densidade com a resistência mecânica das porcelanas. Nesta figura observa-se, também, que as amostras com composição com 15% de vidro 325 # apresentaram um valor de densidade menor que os encontrados para as amostras com 15% de vidro 60 #.

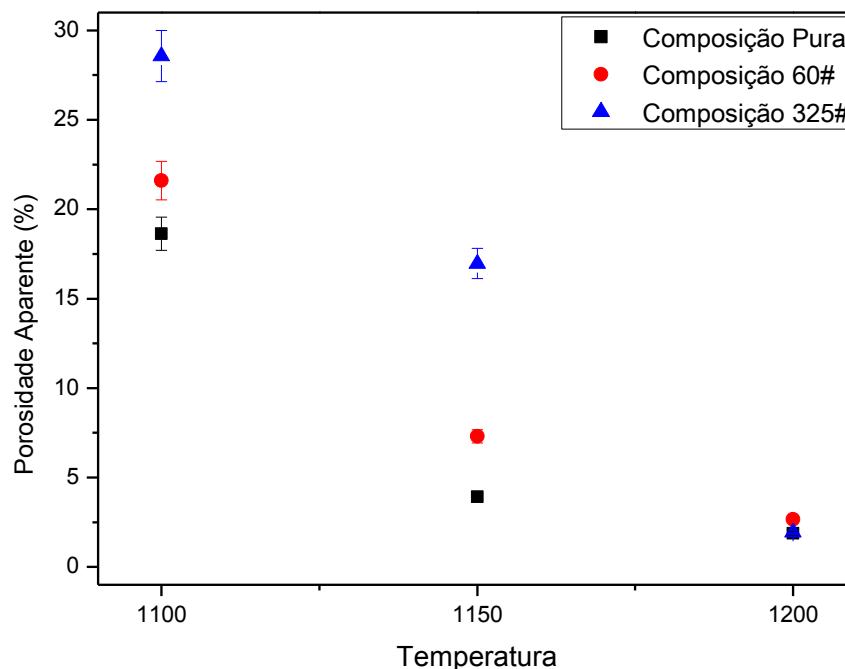
Figura 5.31 - Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana silicosa pura e as com 15% de vidro laminado



Fonte: O autor

As amostras de composição de porcelana pura também apresentaram os menores valores como resultados para a porosidade aparente, figura 5.32, quando comparadas com as amostras de porcelanas contendo 15% de vidro laminado adicionados a sua composição. Tendo como menor valor aproximadamente 1,87% na temperatura de sinterização de 1150°C. A tendência da porosidade aparente dessas amostras coincide com os valores obtidos para a densidade aparente, assim influenciando diretamente nos resultados obtidos para a resistência mecânica das porcelanas estudadas.

Figura 5.32 - Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as amostras com composição de porcelana silícica pura e as com 15% de vidro laminado.

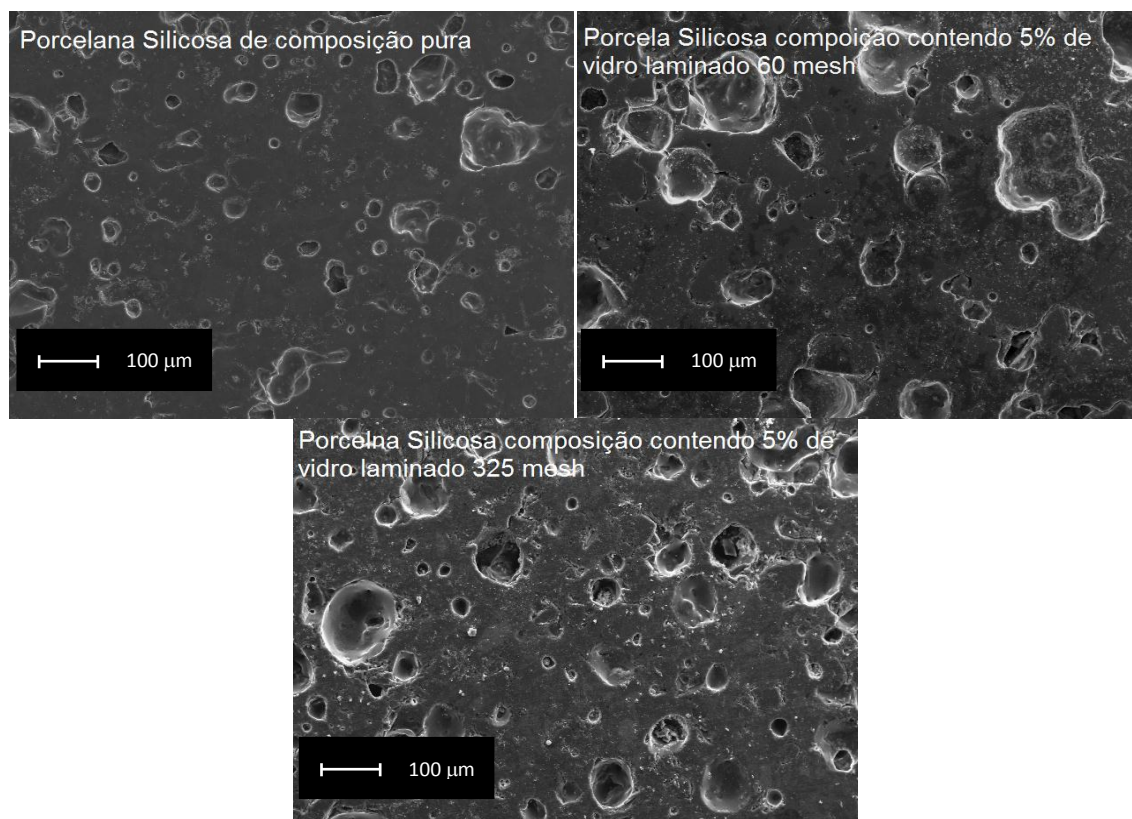


Fonte: O autor

5.2.2.1 Micrografia eletrônica de varredura das Porcelanas Silícicas

Na figura 5.33 é possível observar a porosidade na micrografia das porcelanas sílicas de composição pura e contendo vidro 5% de vidro laminado sinterizadas a uma temperatura de 1200°C. Pode-se observar na composição pura poros arredondados, que são formados devido ao aprisionamento de gases. As micrografias das porcelanas silícicas às quais foram adicionado vidro laminado apresentam poros de formato arredondados com diâmetros maiores do que os poros arredondados apresentados nas micrografias de porcelanas puras. Isto porque ocorreu o coalescimento dos poros nas composições com 5% de vidro.

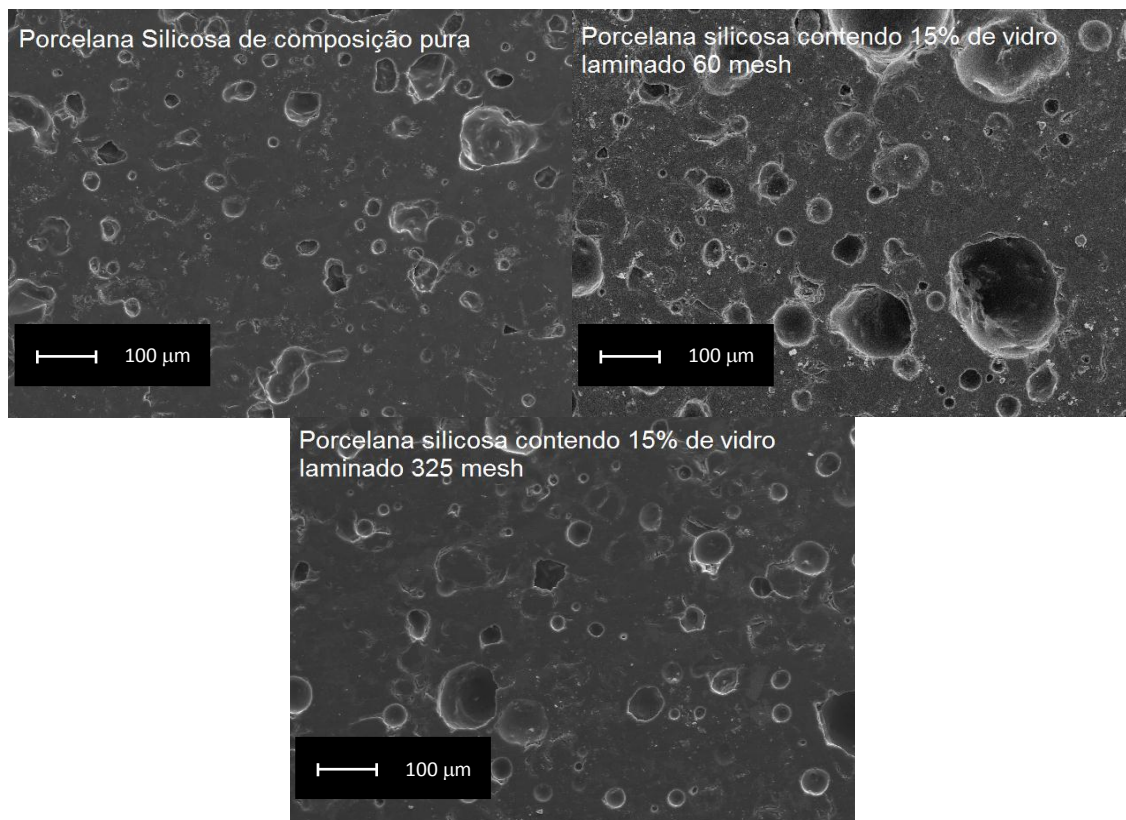
Figura 5.33 - Micrografia das porcelanas silicosas de composição pura e contendo 5% vidro laminado, sinterizada a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários.



Fonte: O autor

A mesma tendência se repetiu com as amostras que foram incorporados 15% vidros laminado 60 # e 325 # a sua massa cerâmica e sinterizados a 1200°C, o que pode ser observado nas figura 5.34.

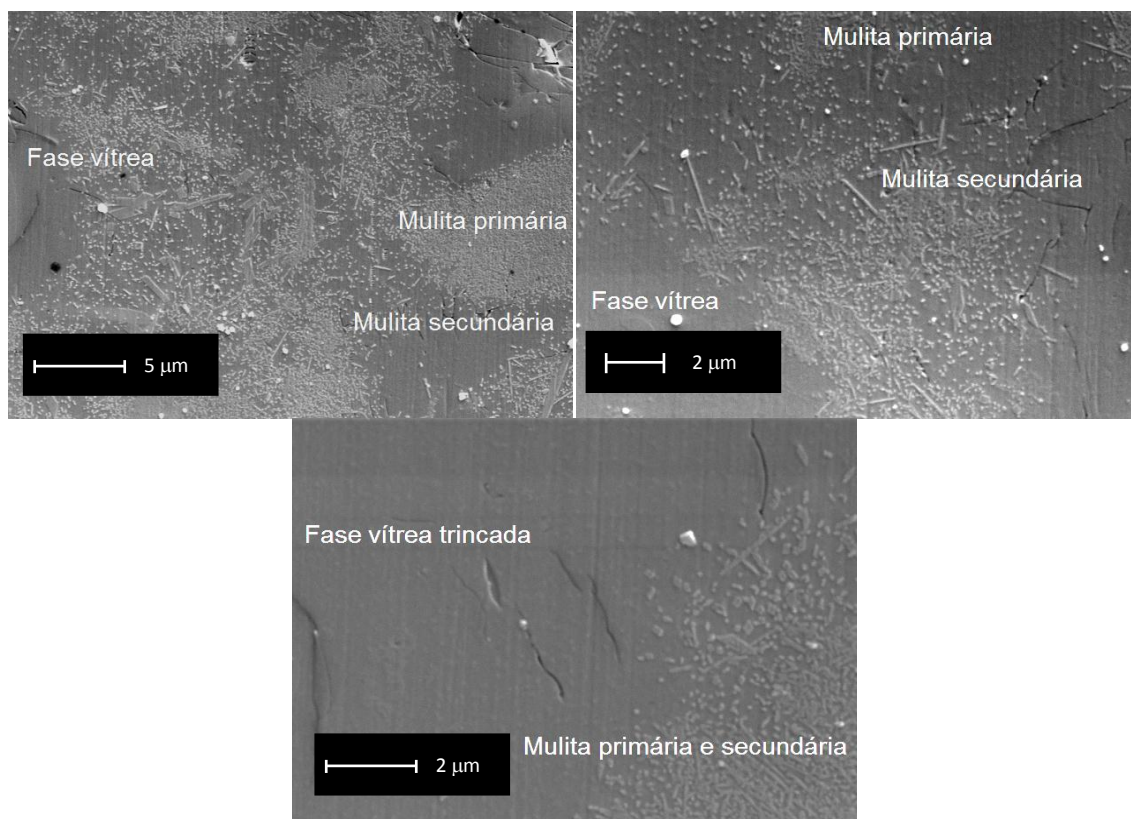
Figura 5.34 - Micrografia das porcelanas silicosas de composição pura e contendo 15% de vidro laminado, sinterizada a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários



Fonte: O autor

Na figura 5.35 esta representada as micrografias das amostras de porcelana silicosa pura sinterizadas a 1200°C, onde é possível identificar a mulita secundária, a mulita primária e a fase vítrea. Na região de fase vítrea é possível observar a presença de pequenas trincas. Nesta composição a quantidade de mulita secundária é maior que a encontrada na composição de porcelana aluminosa, o que corrobora com os resultados de raios X.

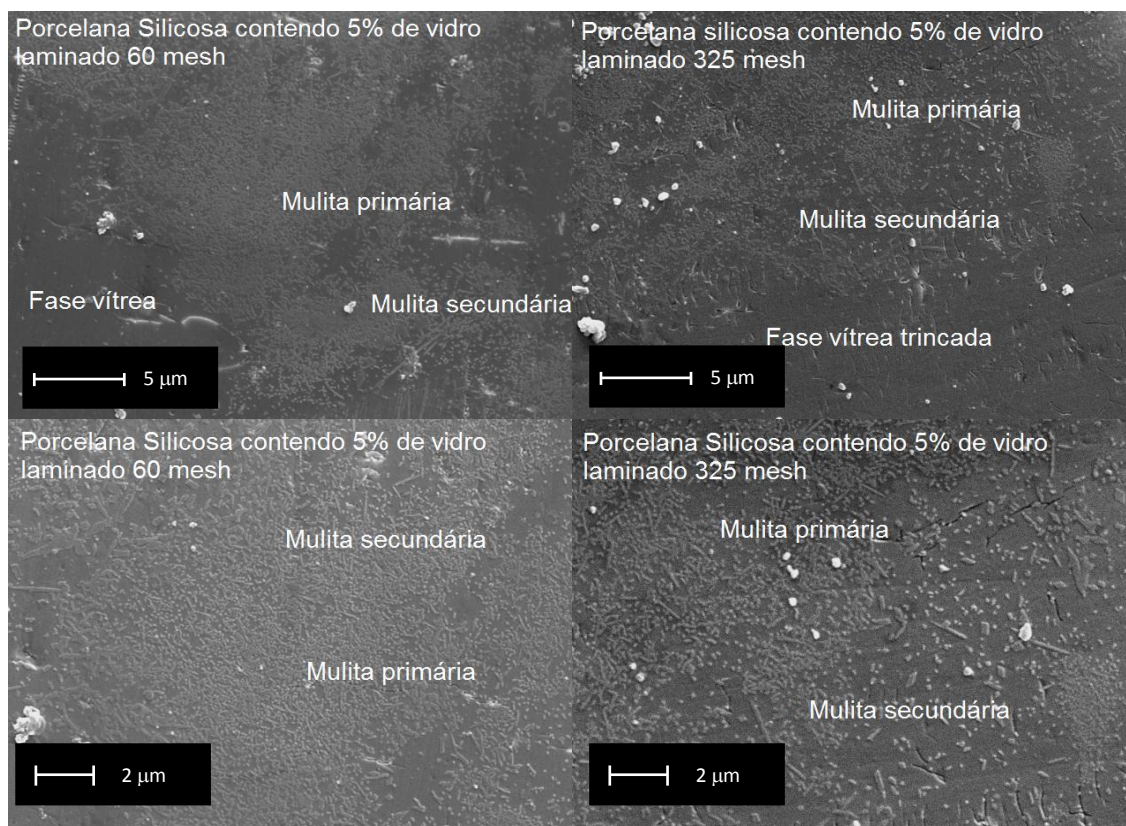
Figura 5.35 - Micrografia da porcelana silicosa de composição pura, sinterizada a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários



Fonte: O autor

Na figura 5.36 são apresentadas as micrografias das amostras de porcelana silicosa a qual foi adicionada 5% de vidro laminado 60 # e 325 #, sinterizadas a 1200°C. Nestas micrografias é possível observar a presença da fase vítrea, mulita primária e secundária. Observa-se que não há diferenças significativas da microestruturas destas composições com a composição pura.

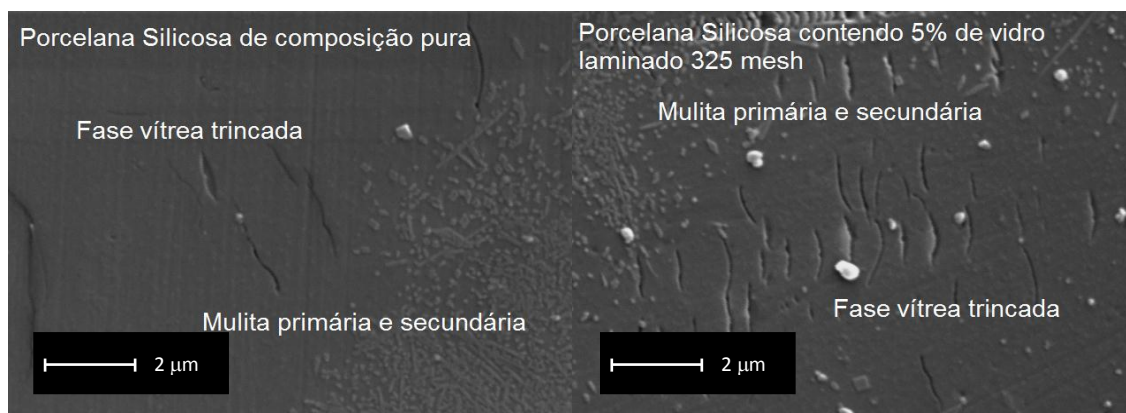
Figura 5.36 - Micrografia da porcelana silicosa de composição contendo 5% vidro laminado 60 # e 325 #, sinterizadas a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários.



Fonte: O autor

Na figura 5.37 pode ser comparado a região de fase vítrea da composição pura com a composição com 5% de vidro 325 #. Observa-se que na composição com adição de vidro ocorre um maior trincamento da fase vítrea.

Figura 5.37 - Micrografia da porcelana silicosa de composição pura e de composição contendo 5% vidro laminado 325 # e sinterizada a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários.

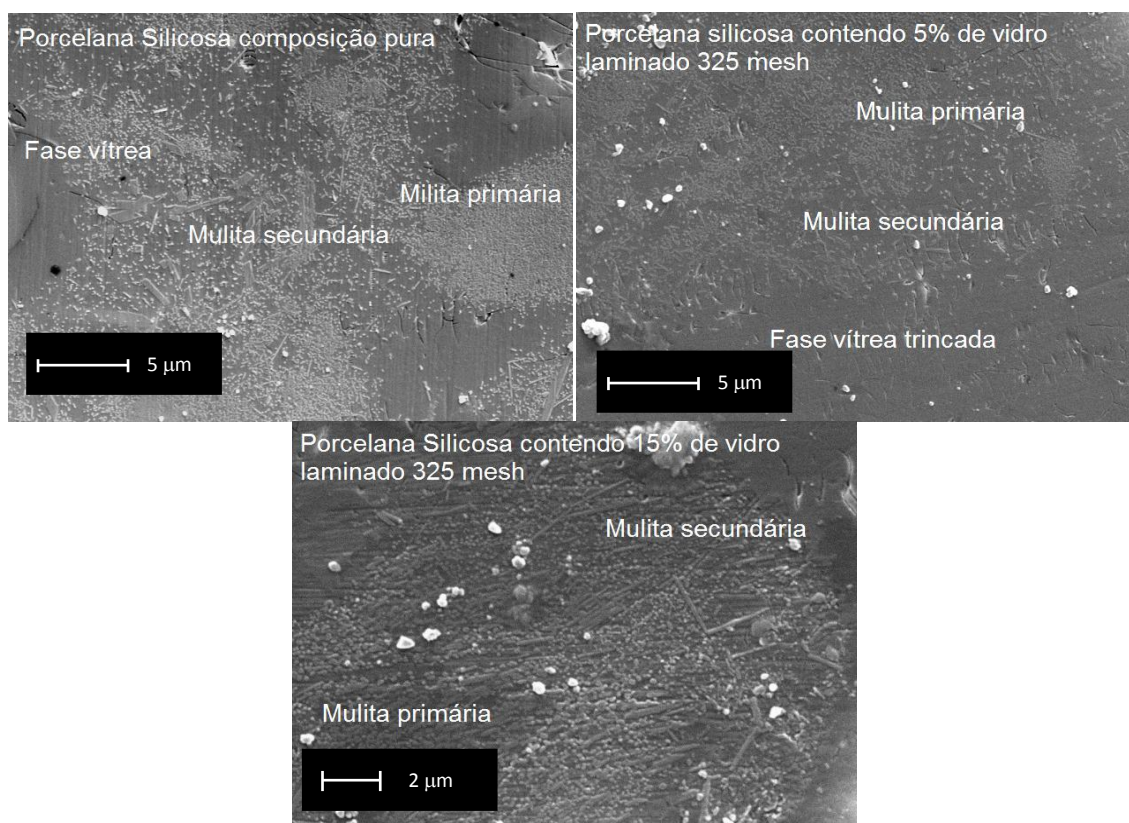


Fonte: O autor

Na figura 5.38 é possível comparar as regiões com mulita para a composição pura, composição com 5% de vidro 325# e composição com 15% de vidro 325 #.

Nesta figura observa-se que não há variações significativas da mulita entre estas composições, entretanto com o aumento da quantidade de vidro, ocorreu uma diminuição na quantidade das regiões com presença de mulita.

Figura 5.38 - Micrografia da porcelana silicosa de composição pura, da composição contendo 5% de vidro 325 # e da composição contendo 15% vidro laminado 325 #, sinterizadas a 1200°C. Imagens feitas com elétrons secundários



Fonte: O autor

5.2.2.2 Espectro de difração de raios x das porcelanas silicosas

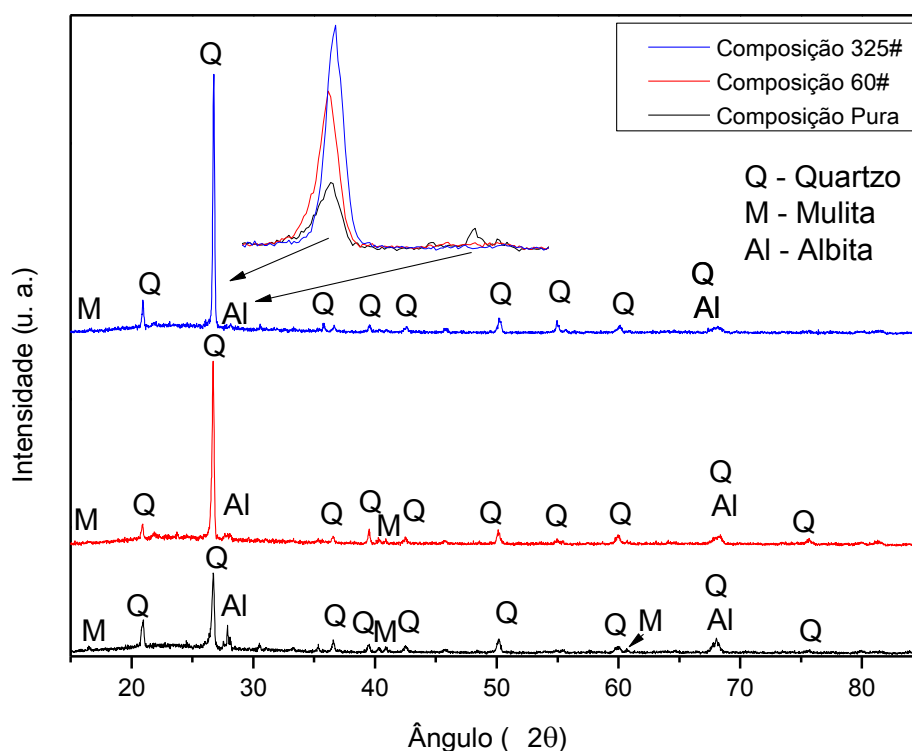
As figuras 5.39 e 5.40 são as representações dos espectros de difração de raios X das composições de porcelana silicosa pura e contendo 5% e 15% de vidro laminado 60 # e 325 #, respectivamente. Nos espectros de raios X foram identificadas as fases cristalinas quartzo, mulita e albita. A fase albita presente nas amostras sinterizadas é proveniente do feldspato utilizado como matéria prima que permaneceu após a sinterização.

No detalhe, da figura 5.39, pode ser observado os picos referentes a fase quartzo e a fase albita. A fase quartzo foi proveniente do quartzito e como não houve alteração da composição, a variação na quantidade de quartzo só pode ser explicada pela dissolução do quartzo na fase vítrea. A composição pura possui a

menor quantidade de quartzo, sendo, portanto, a que teve uma maior dissolução de quartzo.

A albita é proveniente do feldspato, como a quantidade de albita foi diminuída com a introdução de vidro, o pico da fase albita é mais intenso na composição pura.

Figura 5.39 - Espectro de difração de raio X amostras de porcelana silicosa pura e contendo 5% de vidro laminado 60 # e 325 #, sinterizadas a 1200°C

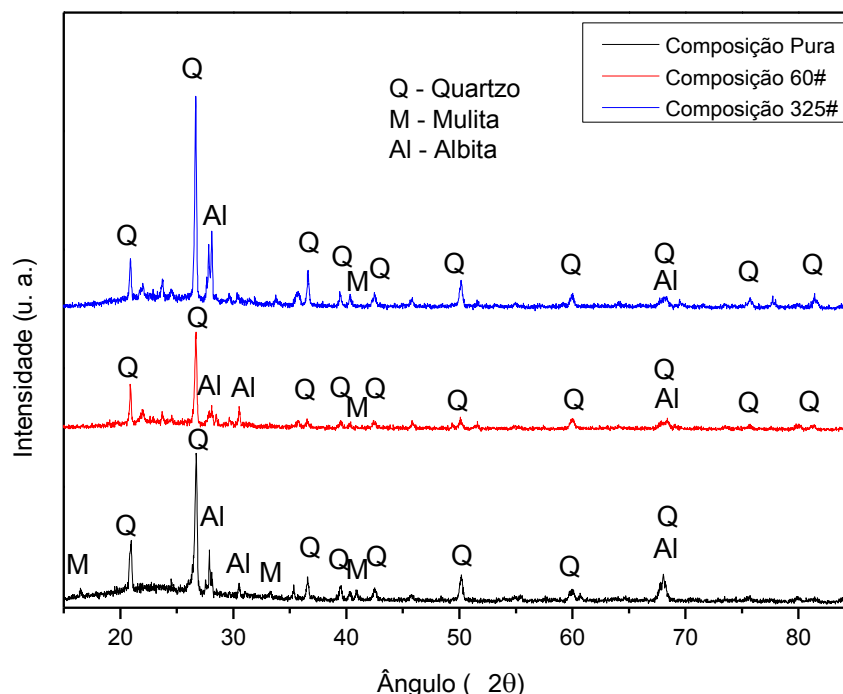


Fonte: O autor

O comportamento observado para o quartzo na composição com 5% de vidro se repetiu com as amostras as quais foram incorporados uma quantidade de 15% de vidro laminado, como pode ser visto na figura 5.40.

Houve um acréscimo na quantidade de albita nas composições com 15% de vidro, mesmo tendo sido diminuída a quantidade de feldspato. Isto pode ter ocorrido, pois o feldspato reage para formar a fase vítrea, como nestas composições com 15% de vidro a quantidade de albita foi maior, é possível que a presença do vidro, nesta quantidade, tenha diminuído a quantidade de albita que foi incorporada a fase vítrea.

Figura 5.40 - Espectro de difração de raio X amostras de porcelana silicosa pura e contendo 15% de vidro laminado 60 # e 325 #, sinterizadas a 1200°C



Fonte: O autor

5.2.2.3 Espectroscopia por energia dispersiva EDS das porcelanas silicosas

As microanálises foram realizadas na região vítrea das composições pura, com 5% e 15% de vidro 60 # e 325 #, para verificar a composição da fase vítrea. As microanálises foram executadas nas regiões vítreas onde ocorria o trincamento.

Os resultados da microanálise da fase vítrea são apresentadas tabela 5.6, Estes resultados são parecidos com os detectados para as porcelanas aluminosas. Eles mostram que ao se aumentar a quantidade de vidro 325 #, a quantidade de óxido de sódio, óxido de magnésio e óxido de potássio aumentaram. O aumento das quantidades destes óxidos levaram, também, a uma diminuição da faixa de temperaturas ideais de sinterização. A quantidade de óxido de silício, juntamente com o aumento da quantidade dos óxidos modificadores de rede reduziram a resistência mecânica da fase vítrea, diminuindo a resistência global da porcelana.

A quantidade de óxido de alumínio aumentou na composição com 5% de vidro 325 # quando comparada com a composição pura. Entretanto, o aumento da

quantidade deste óxido não foi suficiente para compensar a queda na resistência da fase vítrea.

Tabela 5.5 – Composição das fases vítreas da amostra de porcelana silicosa pura e das amostras com adição de 5% de vidro 325 # e 15% de vidro 325 #. As composições foram medidas por EDS e o resultado é apresentado com porcentagem em peso de óxidos.

Óxidos	Quantidade (% em peso)		
	Composição pura	5% 325#	15% 325#
Na₂O	1,68	2,60	3,07
MgO	0,42	0,94	1,02
Al₂O₃	15,67	18,02	17,75
SiO₂	74,43	70,39	70,63
K₂O	1,02	1,77	2,17
CaO	2,45	3,14	2,98
TiO₂	1,15	0,76	0,65
FeO	2,18	2,38	1,73

Fonte: O autor

6 Conclusão

A partir da análise e da discussão dos resultados foi possível chegar as seguintes conclusões:

1 – Porcelanas aluminosas

A introdução de 5% de vidro 325 # aumentou a resistência mecânica da porcelana aluminosa em todas as temperaturas de sinterização estudadas. Como a densidade desta composição ficou menor que a da composição pura, o que foi confirmado pelas micrografias, o aumento da resistência mecânica só pode ser explicado pelo aumento da resistência mecânica da fase vítrea. Este aumento foi provocado pela variação da composição da fase vítrea, o que foi corroborado pelas microanálises da região vítrea. Sendo que nesta fase das porcelanas aluminosas ocorreu a variação dos óxidos de magnésio e de potássio que são óxidos modificadores de rede que quebram as ligações O – Si diminuindo assim a resistência mecânica da fase vítrea, entretanto houve um aumento do óxido de alumínio o qual nos vidros tem a função de aumentar a resistência mecânica. Desta forma o aumento do óxido de alumínio e a diminuição na quantidade de óxido de sódio contribuíram para o aumento da resistência mecânica desta composição.

A introdução de 5% de vidro 60 #, vidro com granulometria mais grosseira, levou a formação de poros maiores os quais diminuiram a resistência desta composição, fazendo-a ficar menor que a da composição sem adição de vidro.

O aumento da quantidade de vidro para 10% fez a resistência mecânica da composição com vidro 325 # ficar maior que a da composição pura, porém apenas na temperatura de 1200°C. Este aumento da quantidade de vidro levou a composição a ter um patamar de queima mais estreito. A introdução de 10% de vidro 60 #, assim como na composição com 5%, também, fez aumentar o tamanho dos poros e levou a uma diminuição da resistência mecânica desta composição.

A introdução de 15% de vidro 325 # fez aumentar a porosidade fechada e com isto levou a uma diminuição da resistência mecânica. O aumento dos óxidos modificadores de rede e a redução do óxido de silício resultaram em uma diminuição da viscosidade da fase vítrea durante a sinterização o que foi responsável pelo aumento da porosidade. Para esta composição de porcelana aluminosa, a resistência mecânica foi influenciada pela porosidade e pela composição da fase vítrea.

Assim a introdução do vidro laminado alterou a composição da fase vítrea, modificando tanto a porosidade quanto a resistência mecânica desta fase. O vidro com granulometria mais grosseira gerou poros maiores que os com granulometria mais fina. Para esta composição é possível então introduzir até 10% de vidro laminado e ainda ter um ganho nos valores de resistência mecânica.

2- Porcelanas silicosas

A introdução de 5% de vidro 325 # praticamente não alterou a resistência mecânica na temperatura de sinterização de 1150°C, porém fez diminuir a faixa de patamar de sinterização desta porcelana. Nesta composição de porcelana, a introdução de vidro, também, fez a porosidade aumentar, como a resistência mecânica não diminuiu, isto indica que a resistência da fase vítrea aumentou, da mesma forma que na porcelana aluminosa.

A introdução de 5% de vidro 60 # levou a formação de poros maiores e com isto a uma diminuição da resistência mecânica o que ocorreu devido a variação da composição da fase vítrea dessas porcelanas.

A introdução de 15% de vidro 325 # não levou a um aumento dos tamanhos dos poros ou da porosidade total, como foi visto nas micrografias, desta forma somente a variação da composição da fase vítrea é que explica a diminuição da resistência mecânica desta composição. Para esta composição de porcelana silicosa, de maneira análoga a que ocorreu na composição de porcelana aluminosa, a introdução do vidro laminado alterou a composição da fase vítrea. A variação de composição fez variar a porosidade e a resistência mecânica desta fase. Para esta composição é possível incorporar até 5% de vidro laminado 325 # sem reduzir os valores de resistência mecânica.

7 Referência

- [1] AKERMAN, MAURO. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. CETEV – Centro Técnico de Elaboração do Vidro – Saint-Gobain Vidros Brasil, 2000. 37p. Disponível em: <<http://www.saint-gobain-cetev.com.br/ovidro/vidro.pdf>>. Acesso em 10 de mar. 2011.
- [2] HALLENSLEBEN, M. L. Polyvinyl compounds, others, in: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5.ed. Weinheim: VHC, 1992 V. A21 p 743 - 758.
- [3] SAUNDERS, K.J. **ORGANIC POLYMER CHEMISTRY: AN INTRODUCTION TO THE ORGANIC CHEMISTRY OF ADHESIVES, FIBRES, PAITS, PLASTICS AND RUBBERS**. 2. Ed. London: Chapman and Hall, 1988. 502 p.
- [4] TRACCI, FÁBIO. **Avaliação de materiais para uso em janelas automotivas de segurança**. 2010, 53 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Automotiva). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [5] ABRAVIDRO. Laminados de camada em camada, eles fazem a força. **O vidro plano**, São Paulo, 429 ed. p 27 – 33, 2008 Disponível em: <http://www.andiv.com.br/downloads/rep-esp/ovidroplano_429_set08-vidros-laminados.pdf> Acesso em: 10 de mar. 2011.
- [6] VARGAS, ISABELLA M.; WIEBECK, HÉLIO. Reciclagem de Vidro Laminado: Utilização dos Vidros de Baixa Granulometria como Carga Abrasiva na Formulação de Vernizes de Alto Tráfego para Pisos de Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, V 17, nº 2, p. 137-144, 2000.
- [7] BRAGANÇA, S.R.; BERGMAN, C.P. Traditional and glass powder porcelain: Technical and microstructure analysis, **J. Eur. Ceram. Soc.**, vol 24, p. 2383-2388, 2004

- [8] RADO, PAUL, **An Introduction to the Technology of Pottery**. 2. ed. Inglaterra: Pergamon Press, Oxford, 1988. 300 p.
- [9] CARTY, W. M., Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior, **J. Am. Soc.**, v. 81, n. 1, p.3 – 20, 1998.
- [10] CHINELATTO, A. L., SOUZA, D. P. F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I – Revisão da literatura. **Cerâmica** **50**, p. 62 - 68, 2008.
- [11] FONSECA, M. R.; PAULA, G. R.; TEIXEIRA, R. A.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A.O. Estudo de Matérias Primas Fundentes In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43, 1999, Florianópolis. **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis, 1999. p 44301 – 44311.
- [12] GOUVÊA, D.; KANEKO, T. T.; KAHN, H. Uso de ossos bovinos calcinados como aditivo de sinterização na fabricação de porcelanas. **Cerâmica** **55**, p. 252-256, 2009.
- [13] C.R. AUSTIN, H.Z. SHOFIELD, N.L. HALDY. Alumina in whiteware. **J. Am. Ceram Soc** **29**, 12, p. 341-354, 1946.
- [14] MACKENZIE, K. J. D. ; BRONW, I. W. M.; MEINHOLD, R. H.; BOWDEN, M. E., Outstanding Problems in the Kailinite – Mullite Resonance: I, Metakaolinite, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 68, n. 6, p. 293 - 297, 1985.
- [15] CHEN, Y. F.; WANG, M. C.; HON, M. H. Phase Transformation and Growth of Mullite in Kaolin Ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2389-2397, 2004.
- [16] IQBAL, Y. LEE, W. E. Microstructural Evolution in triaxial Porcelain. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 3121-3127, 2000.
- [17] CHINELATTO, A. L., **Efeito de terras raras no desenvolvimento da microestrutura e nas propriedades de porcelanas aluminosas**. 2002, 206 f. Tese

(Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

[18] ABREU, S.F. **Recursos Minerais do Brasil**. 2.ed. São Paulo: Edegard Blücher / EDUSP. 1973. 574 p.

[19] GOMES. C. F., **Argilas o que são e para que servem**. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. 457 p.

[20] VELDE, BRUCE; MEUNIER, ALAIN. **The Origino of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks**. 1. ed. Berlin: Springer- Verlag e Heidelberg GMBH & Co. KG, 2008. 420 p.

[21] MARANGON, ANTÔNIO AUGUSTO DOS SANTOS. **Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada**. 2008, 78 f. Dissertação (Mestrado Área de Concentração: Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de Tecnologia) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

[22] MORAES, MARCIO LUIZ VARELA NOGUEIRA de. **Utilização do resíduo de beneficiamento do caulim na produção de Piso Cerâmico tipo porcelanato**. 2007, 153 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal,RN, 2007.

[23] PINHEIRO, PATRICIA GONÇALVES. **Caracterização química, ocorrência e distribuiçã do ferro em minerais do caulim da região do mar de Espanha – MG**. 2002, 150f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

[24] LOBATO, EMÍLIO. **Perfil do Quartzo**. 1. ed. Brasil: Ministério de Minas e Energia, 2009. 32p. Disponível em: < http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P27_RT37_Perfil_do_Quartzo.pdf > Acesso em: 13 abr. 2011.

- [25] REED, J. S. – **Principles of ceramics processing**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 658 p.
- [26] BOSCHI, A.O. Queima de Corpos Cerâmicos I. Mão na Massa, São Paulo, p 20 – 21, 01 ago. 2002.
- [27] MENEGAZZO, A.P.M.; LEMOS, F.L.N.; Paschoal, J.O.A.; GOUVÊIA, D.; J.C.; NÓBREGA, R.S.N. Grés porcelanto. Parte I: uma abordagem mercadológica. **Cerâmica Industrial**, v. 5, 1-10, Setembro/Outubro, 2000.
- [28] ANDRADE, MÔNICA CALIXTO DE; SAMPAIO, JOÃO ALVES; LUZ, ADÃO BENVINDO DA; BUOSO, ALBERTO. Rochas e Minerais para Cerâmica de Revestimento. In: _____. **Rochas & Minerais**. 1. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005. capítulo 27 p. 559-581.
- [29] MINISTERIO DE MINAS DE ENERGIA – MME. **FELDESPATO**. Disponível em:<http://www.pormin.gov.br/informacoes/arquivo/feldspato_propriedades_aplicabilidade_ocorrencias.pdf> Acesso em 02 ago. 2011.
- [30] SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2. Ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005. 291 p.
- [31] GIACOMINI, ELIAN. **Material o Vidro**. 2008, 27f. Dissertação (X Mestrado em Construções de Edifícios Tecnologias de Fachadas). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008.
- [32] VALERA, Ticiane. Sanches. **Reaproveitamento de vidros laminados provenientes de rejeitos industriais e pós-consumo**. 2005, 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [33] KINGERY, W. D. Sintering in the Presence of a Liquid Phase, Editor MIT Press, 235 p, 1957.

[34] GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. 1. ed. N. York: John Wiley & Sons, 1996. 568 p.

[35] LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M., **Ceramic Microstructure**: Property control by processing. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1994. 604 p.

[36] S. L. SIGL, J. H. KLEEBE, Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n. 3, p. 773-776, 1993.

[37] RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 1. ed. N. York: Marcel Dekker Inc, 1995. 770 p.

[38] GOMES, U. U. **Tecnologia dos Pós Fundamentos e Aplicações**. 1. ed. Natal: UFRN Editora Universitária, 1993. 160 p.

[39] ABIVIDRO, 2006, São Paulo. **Anuário ABIVIDRO 2006**, São Paulo: ABIVIDRO, 2006.

[40] CEMPRE. **Preço do Material Reciclável**. Disponível em <www.cempre.org.br>. Acesso em: 15 out.10.

[41] CHAVES, Arthur Pinto; SOUZA, Cleusa Cristina Bueno. Reciclagem de vidros de lâmpadas fluorescentes e de para-brisas . In: Seminário – Reciclagem de Resíduos Sólidos Domiciliares, 2000, São Paulo. **Anais Seminário – Reciclagem de Resíduos Sólidos Domiciliares**. São Paulo: Escola Politécnica USP, 2000.

[42] Instituto Autoglass. **Instituto Autoglass chega ao Ministério Público**. Disponível em: <<http://www.institutoautoglass.org.br/noticias/21/56-instituto-autoglass-chega-ao-ministerio-publico.html>>. Acesso em: 12 jun. 2012.

[43] MOTORPOSICIÓN ATRÁS DO VOLANTE. **Estados criam legislação obrigando reciclagem de vidro automotivo**. Disponível em:

<<http://www.motorpasion.com.br/geral-carros/meio-ambiente/estados-criam-legislacao-obrigando-reciclagem-de-vidro-automotivo/>> Acesso em: 12 jun.2012.

[44] RECICLAVEIS.COM.BR. NOTÍCIAS E DESTAQUES. **Depois de se tornar lei no Espírito Santo, reciclagem de vidros automotivos ganha força em outros Estados.** Disponível em:

<<http://www.reciclaveis.com.br/noticias/00908/0090812lei.htm>>. Acesso em 12 jun. 12.

[45] BRASIL. Senado Federal. **Projeto de Lei do Senado nº 477, de 2009.** nº 47 21 de outubro de 2009. Brasília: Congresso Nacional Disponível em: <<http://www.senado.gov.br/atividade/materia/getPDF.asp?t=67969&tp=1>> Acesso em: 12 jun. 2012.

[46] FARMACOTECNICO, **A Importância da Granulometria.** Disponível em: <<http://farmacotecnico.blogspot.com/2009/04/granulometria.html>> Acesso em: 03 ago. 2011.

[47] DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DE LISBOA. **Fluorescência de Raios-X.** Disponível em: <<http://www.lip.pt/~luis/fr/rx.pdf>>. Acesso em: 03 ago. 2011.

[48] CULLITY, B. D. **Elementets of X-RAY DIFFRACTION.** 3. ed. Massachusetts Addison –Wesley, 1967. 514 p.

[49] DEDAVID, BERENICE ANINA; GOMES, CARMEM ISSE; MACHADO, GIOVANNA. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicação e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** 1. Ed Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60p.

[50] KOBAYASHI, Y.; OHIRA, O.; SATOH, T.; KATO, E.; Compositions for Strengthening Porcelan Bodies in Alumina – Feldspar – Kaolim System, **Br. Ceram. Trans.**, v. 93, n.2, p. 49 – 52, 1994.

[51] Vela, E.; Peiteado, M.; García, F; Calballero, A.C.; Fernández, J.F. Sintering behaviour of steatite materials with barium carbonate flux , **Ceram, Intern.**, v.33, p-1325-1329, 2007.