



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de pós-graduação em Ciência de Materiais

***REAPROVEITAMENTO DE SUBPRODUTO INDUSTRIAL
DE POLIMENTO DE PORCELANATO NO DESENVOLVIMENTO
DE NOVOS MATERIAIS DE INTERESSE DA INDÚSTRIA PARA
REDUÇÃO DE IMPACTO AMBIENTAL***

Por

Andréa de Vasconcelos Ferraz

Recife, Janeiro de 2007

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de pós-graduação em Ciência de Materiais

***REAPROVEITAMENTO DE SUBPRODUTO INDUSTRIAL
DE POLIMENTO DE PORCELANATO NO DESENVOLVIMENTO
DE NOVOS MATERIAIS DE INTERESSE DA INDÚSTRIA PARA
REDUÇÃO DE IMPACTO AMBIENTAL***

Tese submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência de Materiais
como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Doutor em Ciências de
Materiais

Andréa de Vasconcelos Ferraz

Orientador: Petrus Santa Cruz

Recife, Janeiro de 2007

Ferraz, Andréa de Vasconcelos

Reaproveitamento de subproduto industrial de polimento de porcelanato no desenvolvimento de novos materiais de interesse da indústria para redução de impacto ambiental / Andréa de Vasconcelos Ferraz.

Recife : O autor, 2007.

160 folhas : il. fig.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de materiais, 2007

Inclui bibliografia.

1. Ciência de materiais - Cerâmica. 2. Porcelanato 3. Resíduo industrial 4. Sinterização do subproduto do polimento do porcelanato 5. Vidros e fritas cerâmicas. 6. Compósito SIPP/Gesso. Título.

530.4

CDD (22.ed.)

FQ2007-0020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

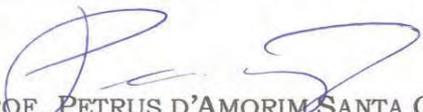
ANDRÉA DE VASCONCELOS FERRAZ

*REAPROVEITAMENTO DE SUBPRODUTO INDUSTRIAL DE POLIMENTO DE PORCELANATOS
NO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS DE INTERESSE NA INDÚSTRIA PARA
REDUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL*

A Banca Examinadora composta pelos Professores Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira (Presidente), Severino Alves Júnior, Benício de Barros Neto, todos da Universidade Federal de Pernambuco; Professoras Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, da Universidade Federal de Campina Grande, e Zélia Soares Macedo, da Universidade Federal de Sergipe, considera a candidata:

() APROVADA COM DISTINÇÃO (X) APROVADA () REPROVADA

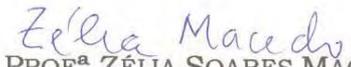
Secretaria do Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos 30 dias do mês de janeiro de 2007.


PROF. PETRUS D'AMORIM SANTA CRUZ OLIVEIRA
PRESIDENTE


PROF. SEVERINO ALVES JÚNIOR
1º EXAMINADOR


PROF. BENÍCIO DE BARROS NETO
2º EXAMINADOR


PROF^a ANA CRISTINA FIGUEIREDO DE MELO COSTA
3º EXAMINADOR


PROF^a ZÉLIA SOARES MACEDO
4ª EXAMINADOR

“Assim implorei e a inteligência me foi dada, supliquei e o espírito da sabedoria veio a mim. Eu a preferi aos cetros e tronos, e avaliei a riqueza como um nada ao lado da Sabedoria. Não comparei a ela a pedra preciosa, porque todo o ouro ao lado dela é apenas um pouco de areia, e porque a prata diante dela será tida como lama. Eu a amei mais do que a saúde e a beleza, e gozei dela mais do que da claridade do sol, porque a claridade que dela emana jamais se extingue. Com ela me vieram todos os bens, e nas suas mãos inumeráveis riquezas.”

Bíblia Sagrada, Livro da Sabedoria, Cap. 7, 7-11

AGRADECIMENTOS

A Deus e a todos que de alguma maneira, pela atenção, pela amizade, ou como parte de seu trabalho, colaboraram na execução deste trabalho.

O presente trabalho só pôde ser realizado mediante a disponibilização dos equipamentos, colaboração e orientação dos pesquisadores e técnicos, aos quais expresso o meu agradecimento.

A todos os professores que contribuíram para o desenvolvimento profissional e científico no Departamento de Química Fundamental (DQF) e no Departamento de Física (DF).

Aos funcionários do DQF, em especial ao pessoal da central analítica: Eliete, Érida, Ricardo como também a Ângela, secretária da pós-graduação, pela dedicação e atenção.

Aos técnicos do DF João Carlos César de Albuquerque, Francisco Rangel e André Bazante pelo apoio técnico.

Medidas de granulometria a laser, dureza e microdureza (Hv) foram realizadas nos laboratórios do ITEP.

Agradeço também a CAPES pela bolsa e suporte financeiro.

***REAPROVEITAMENTO DE SUBPRODUTO INDUSTRIAL
DE POLIMENTO DE PORCELANATO NO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS
MATERIAIS DE INTERESSE DA INDÚSTRIA PARA REDUÇÃO DE IMPACTO
AMBIENTAL***

Resumo

Todo processo industrial gera resíduos, muitas vezes tóxicos e perigosos, não sendo possível simplesmente descartar esses materiais na natureza sem provocar danos à saúde e ao meio ambiente. Na busca da minimização dos problemas ambientais a utilização de rejeitos em processos industriais tem uma grande importância, haja visto que diminui o volume dos depósitos e contribui significativamente para a redução na extração de matéria-prima. Alguns desses rejeitos vêm sendo reciclados, gerando novos produtos.

Esse trabalho teve como objetivo caracterizar o subproduto de polimento de porcelanato (SIPP) de uma indústria local e desenvolver novos materiais a partir do mesmo. Foram inicialmente preparados blocos sinterizados a partir do SIPP. A composição mineralógica do SIPP mostrou a possibilidade do uso do mesmo como produto de partida na preparação de vidros (SIPPBORAX). A partir desses vidros foram obtidas fritas. Finalmente, o SIPP foi usado para formação de um compósito com gesso.

O SIPP e os produtos derivados do mesmo foram caracterizados por difração de raios-X, por análise térmica diferencial (DTA), por fluorescência de raios-X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Palavras-chave: Porcelanato, Resíduo industrial, Sinterização do subproduto do polimento do porcelanato, Vidros e fritas cerâmicas, Compósito SIPP/Gesso.

Abstract

The industrial development experimented in the last decades gave rises to the generation of large amounts of inorganic wastes. Most residues are buried in land-fills, others are stired in hangar, which is a costly and envirinmentally unsatisfactory procedure. In order to overcome the social and environmental problems associated to the generation and disposal of industrial wastes it is necessary to develop a process that allows recycling the wastes through its transformation in useful materials.

In this work we have analyzed a mineralogical composition of porcelain stoneware polishing by-product (SIPP) from a local industry. Initially, syntering blocks were produced starting from SIPP. The mineralogical composition of SIPP allowed be employed as a raw material to produce vitreous materials (SIPPBORAX). This glasses could also be used as raw material for the synthesis of frits. Finally, the SIPP could be used to prepare composite SIPP/gypsum.

These by-products and new products of the SIPP were characterized by X-ray powder diffraction, differential thermal analysis (DTA) and energy dispersive X-ray fluorecence (EDX) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Porcelain stoneware, Industrial wastes, Syntering blocks from by-products of porcelain stoneware polishing by-product, Vitreous materials and frits ceramics, Composite SIPP/gypsum.

Lista de Tabelas

Tabela 01: Capacidade de reciclagem de algumas classes de materiais.

Tabela 1.0: Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios-X.

Tabela 2.1: Composição química (% massa) do SIPP e do Porcelanato sem polimento.

Tabela 3.1: Densidade do SIPP sinterizado.

Tabela 4.1: Composições utilizadas do SIPPNa.

Tabela 4.2: Composição utilizada para o preparo do SIPPBORNA e condições operacionais.

Tabela 4.3: Composição e condições operacionais de alguns composições de preparação do vidro SIPPBORAX.

Tabela 4.4: Análise química do SIPPBORAX 02 por fluorescência de raios-X (% em peso).

Tabela 4.5: Análise química do SIPPBORAX 03 por fluorescência de raios-X (% em peso).

Tabela 4.6: Análise química do SIPPBORAX 04 por fluorescência de raios-X (% em peso).

Tabela 4.7: Análise química do SIPPBORAX 05 por fluorescência de raios-X (% em peso).

Tabela 4.8: Análise química do SIPPBORAX 07 por fluorescência de raios-X (% em peso).

Tabela 4.9: Análise química do SIPPBORAX 09 por fluorescência de raios-X (% em peso).

Tabela 4.10: Identificação das transições ópticas observadas nos vidros SIPPBORAX dopados com íons Eu^{+3} e respectivos comprimentos de onda e energias onde ocorrem.

Tabela 5.1: Valores de absorção de água da cerâmica e da cerâmica com frita.

Tabela 5.2: Análise semi-quantitativa da cerâmica com frita após submetida a água (% em peso).

Tabela 5.3: Resistência química de cerâmica sem frita e com frita.

Tabela 5.4: Microdureza das fritas SIPPBORAX.

Tabela 5.5: Análise semiquantitativa da frita comercial e da frita derivada do SIPPBORAX (% em peso).

Tabela 6.1: Nomenclatura e fórmula química das fases do gesso.

Tabela 6.2: Fatores estudados nos experimentos.

Tabela 6.3: Análise semi-quantitativa gesso (% em peso).

Tabela 6.4: Relações água/gesso e SIPP/gesso e os valores de dureza superficial.

Lista de Figuras

Figura 01: Representação esquemática do ciclo total dos materiais.

Figura 02: Diagrama de fases do sistema binário Al_2O_3 - SiO_2 .

Figura 1.1: Experimento de Laue.

Figura 1.2: Produção de raios-X.

Figura 1.3: A relação entre a diferença de potencial entre os terminais do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzido.

Figura 1.4: Níveis atômicos de energia e emissões de radiação referentes a cada transição.

Figura 1.5: Interferência entre raios a nível atômico.

Figura 1.6: Interferência construtiva entre raios.

Figura 2.1: Diagrama de composição na preparação do porcelanato durante o processo de queima.

Figura 2.2: (a) Material bruto antes da queima; (b) Porcelanato não polido; (c) Polido e aplicado, de diversos tipos; (d) pó do SIPP.

Figura 2.3: Shaker mini-beadbeater.

Figura 2.4: Difratoograma de raios-X do material bruto antes da queima.

Figura 2.5: Difratoograma de raios-X do Porcelanato sem polimento..

Figura 2.6: Difratoograma de raios-X do SIPP.

Figura 2.7: Difratoograma do material bruto antes da queima, do SIPP e do porcelanato sem polimento.

Figura 2.8: Micrografia do material antes da queima.

Figura 2.9: Micrografia do porcelanato pronto.

Figura 2.10: Micrografia do SIPP (em pó).

Figura 2.11: Micrografia do SIPP em forma de pastilha.

Figura 2.12: DTA obtido a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para o SIPP.

Figura 2.13: DTA obtido a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ para o SIPP.

Figura 2.14: Curva de distribuição granulométrica do SIPP.

Figura 2.15 : Espectros vibracionais na região do infravermelho dos pós do porcelanato e do SIPP.

Figura 3.1: Mudanças que ocorrem durante sinterização na microestrutura de um pó compacto: a) Partículas do pó após pressão; b) Partículas coalescem e formam os poros no início da sinterização; c) Durante a sinterização, os poros mudam de tamanho e forma.

Figura 3.2: Fotografias das amostras em diferentes temperaturas de sinterização. Amostras 01, 02, 03 e 04 foram sinterizadas a 900°C durante 1,5 h, 2 h, 3 h e 5 h, respectivamente; Amostras 05, 06 e 07 foram sinterizadas a 950°C durante 2 h, 3 h e 5 h respectivamente; Amostras 08 e 09 sinterizadas a 1000°C durante 1,5 h e 3 horas.

Figura 3.3: Relação entre densidade e tempo de sinterização nas temperaturas de 900°C, 950°C e 1000°C.

Figura 3.4: Retração linear das amostras sinterizadas como função da temperatura de sinterização no período de 5 horas.

Figura 3.5: Micrografias da superfície de amostras do SIPP sinterizado a 850°C por: a) 1,5 h; b) 2 h; c) 5 h; d) 5 h - superfície de fratura.

Figura 3.6: Micrografias da superfície de amostras do SIPP sinterizado a 950°C: a) 1,5 h; b) 2 h; c) 3 h; d) 5 h; e) 5 h - superfície de fratura.

Figura 3.7: Micrografias da superfície de amostras do SIPP sinterizado a 1000°C por: a) 1,5 h; b) 2 h; c) 3 h; d) 5 h; e) 3 h - superfície de fratura; f) 5h - superfície de fratura.

Figura 3.8: XEDS do SIPP sinterizado a 1000°C durante 5 horas.

Figura 3.9: Micrografia do SIPP sinterizado e mapa de distribuição topográfica dos elementos Al, C, Mg, O, Si e Na obtidos por XEDS.

Figura 3.10: Micrografia de outra região do SIPP sinterizado e mapa de distribuição dos elementos Al, C, Mg, Na, Si e O para esta região.

Figura 3.11: Difractogramas de raios-X do SIPP sinterizado durante 5 horas a) 850°C; b) 900°C; c) 950°C, d) 1000°C.

Figura 4.1: Estrutura da sílica a) vítrea; b) cristalina (cristobalita).

Figura 4.2: Estrutura de um vidro, destacando-se a função de cada tipo de cátion.

Figura 4.3: Esquema geral para preparação das amostras.

Figura 4.4: Espectrofotômetro Jobin-Yvon (A); Detalhe do alinhamento da amostra (B).

Figura 4.5: Fotografias das amostras SIPPNa, referentes à Tabela 4.1, em que os materiais foram obtidos a partir da adição de sódio ao SIPP - nas amostras 01, 02, 03, 04, 05, 06, 07, 08 o sódio está na forma de NaCl; nas amostras 10, 11, 12, 13, 14, o sódio é proveniente do NaNO₃; e na amostra 15 se utilizou o Na₂O.

Figura 4.6: Fotografia do SIPPBORNA, preparados segundo a Tabela 4.2.

Figura 4.7: Fotografias das amostras SIPPBORAX, obtidas de acordo com a Tabela 4.3.

Figura 4.8: Difratoogramas de raios-X dos vidros SIPPBORAX.

Figura 4.9: Fotografia da fibra obtida a partir da síntese do SIPPBORAX 11 (amostra 11).

Figura 4.10: Micrografia do SIPPBORAX 02.

Figura 4.11: Micrografia do SIPPBORAX 03.

Figura 4.12: Micrografia do SIPPBORAX 04.

Figura 4.13: Micrografias do SIPPBORAX 05.

Figura 4.14: Micrografia da superfície fraturada do vidro SIPPBORAX 06.

Figura 4.15: Micrografia do SIPPBORAX 07.

Figura 4.16: Micrografia do SIPPBORAX 08.

Figura 4.17: Micrografia do SIPPBORAX 09.

Figura 4.18: Micrografia do SIPPBORAX 10.

Figura 4.19: Espectro de absorção do vidro SIPP- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e do vidro dopado com os íons Eu^{3+} .

Figura 4.20: Programa SpectraLux[®] e a cor do vidro SIPPBORAX calculada a partir de seu espectro de absorção.

Figura 4.21: (a) Espectro de emissão do Eu^{3+} no vidro SIPPBORAX 10; (b) diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} .

Figura 4.22: Micrografia da superfície de fratura do SIPPBORAX 11.

Figura 4.23: Espectros vibracionais na região do infravermelho do SIPPBORAX, SIPPBORAX com európio e SIPP.

Figura 4.24: DTA obtido a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para o vidro SIPPBORAX não dopado.

Figura 4.25: DTA obtido a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ para o vidro SIPPBORAX não dopado.

Figura 4.26: DTA obtido a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para a amostra SIPPBORAX não dopado e SIPPBORAX dopado com íons Eu^{3+} .

Figura 5.1: Tendência das vendas do setor de fritas, esmaltes e pigmentos cerâmicos na Espanha.

Figura 5.2: Aspecto da cerâmica com frita.

Figura 5.3: Cerâmica com frita, imagens da borda e do centro.

Figura 5.4: Cerâmica sem frita após submetida a água e sem submeter a água.

Figura 5.5: (a) Micrografia da cerâmica sem frita; (b) Micrografia da cerâmica sem frita após 21 dias em água.

Figura 5.6: (a) Micrografia da cerâmica com frita sem exposição a água; (c) Micrografia da cerâmica com frita após 21 dias em água.

Figura 5.7: XEDS das cerâmicas com fritas após ser submetida a 21 dias em água; (a) e (b) são dados referentes às partes claras; (c) dados referentes à parte lisa.

Figura 5.8: Micrografia da cerâmica com frita após exposição em ácido cítrico durante 6 horas.

Figura 5.9: XEDS da cerâmica com frita em após exposição durante 6 horas em ácido cítrico. a) ponto 1 (mancha escura); b) ponto 2 (mancha mais clara); c) ponto 3 (parte lisa).

Figura 5.10: Micrografia da superfície da cerâmica com frita após exposição em HCl.

Figura 5.11: XEDS da cerâmica com frita após exposição em HCl: (a) ponto branco; (b) cristal maior; (c) parte lisa.

Figura 5.12: Micrografias das cerâmicas com fritas após exposição ao hidróxido de potássio.

Figura 5.13: XEDS referentes as cerâmicas com fritas após exposição em KOH; a) ponto 1; b) ponto 2; c) ponto 3; d) ponto 4; e) ponto 5.

Figura 6.1: Esquema do ensaio de determinação do tempo de início e fim de pega da DIN 1168.

Figura 6.2: Curva de distribuição granulométrica do gesso

Figura 6.3: Difratoograma de raios-X do Gesso Figura 6.4: Micrografia do gesso (cristais do dihidrato).

Figura 6.5: XEDS do gesso.

Figura 6.6: Micrografias de fratura do compósito SIPP/gesso numa razão em massa de 1:1 e água/gesso (a/g) = 0,4.

Figura 6.7: XEDS do compósito SIPP/gesso numa razão em massa de 1:1 e água/gesso (a/g) = 0,4.

Figura 6.8: Micrografias de fratura do compósito SIPP/gesso numa razão em massa de 1:1 e água/gesso (a/g) = 0,8.

Figura 6.9: XEDS do compósito SIPP/gesso numa razão em massa de 1:1 e água/gesso (a/g) = 0,8.

Figura 6.10: Micrografia do compósito SIPP/gesso (s/g) = 1 e água/gesso (a/g) = 0,4 e mapa de distribuição topográfica dos elementos Al, C, Ca, Na, S, O e Si, obtidos por XEDS.

Figura 6.11: Micrografia do compósito SIPP/gesso (s/g) = 1:1 e água/gesso (a/g) = 0,8 e mapa de distribuição topográfica dos elementos Al, C, Ca, Na, S, O e Si, obtidos por XEDS.

Figura 6.12: Micrografias do compósito SIPP/gesso numa razão água/gesso de 0,4 e 0,5. a) relação SIPP/gesso = 1 e água/gesso = 0,4; b) relação SIPP/gesso = 3 e água/gesso = 0,4; c) relação SIPP/gesso = 3 e água/gesso = 0,6.

Figura 6.13: Micrografia do compósito SIPP/gesso (s/g) = 3:1 e água/gesso (a/g) = 0,4 e mapa de distribuição topográfica dos elementos Al, C, Ca, Na, S, O e Si, obtidos por XEDS.

Figura 6.14: Micrografia do compósito SIPP/gesso (s/g) = 3:1 e água/gesso (a/g) = 0,6 e mapa de distribuição topográfica dos elementos Al, C, Ca, Na, S, O e Si, obtidos por XEDS.

Figura 6.15: Influência da relação água/gesso e do teor de SIPP na dureza superficial.

Figura 6.16: Influência da relação água/gesso nos tempos de (a) início e (b) fim de pega.

Sumário

Introdução Geral.....	1
Referências.....	9
Objetivos.....	10
Estrutura da Tese	12
Cap.1 - Técnicas de Análises Utilizadas.....	14
1.0 Introdução.....	15
1.1 Difração de Raios-X.....	15
1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/ Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X - (XEDS)	20
1.3 Espectroscopia de Absorção eletrônica na região ultravioleta (UV) - visível.....	22
1.4 Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho.....	23
1.5 Espectroscopia de luminescência.....	23
1.6 Análise térmica diferencial (DTA).....	23
1.7 Análise de distribuição do tamanho de partículas	24
Referências.....	26
Cap.2- Caracterização do Subproduto do Polimento do Porcelanato (SIPP), do Material Bruto (MB) e do Porcelanato.....	27
2.0 Introdução.....	28
2.1 Parte Experimental.....	32
2.2 Resultados e Discussões.....	33
2.3 Conclusões.....	40
Referências.....	41
Cap.3- Sinterização do SIPP.....	42
3.0 Introdução.....	43
3.1 Parte Experimental.....	44
3.2 Resultados e Discussões.....	45
3.3 Conclusões.....	58
Referências.....	59
Cap.4- Preparação do Vidro derivado do SIPP.....	60
4.0 Introdução.....	61
4.1 Parte Experimental.....	64
4.2 Resultados e Discussões.....	68
4.3 Conclusões.....	86
Referências.....	87

Cap.5- Preparação de Fritas Derivadas do Vidro SIPPBORAX.....	88
5.0 Introdução.....	89
5.1 Parte Experimental	91
5.2 Resultados e Discussões	92
5.3 Conclusões.....	107
Referências.....	108
Cap.6- Compósito SIPP/gesso	109
6.0 Introdução	110
6.1 Parte Experimental.....	113
6.2 Resultados e Discussões.....	115
6.3 Conclusões.....	130
Referências.....	131
Cap.7- Considerações Finais.....	133
Considerações Finais.....	134
Cap.8- Perspectivas.....	136
Perspectivas.....	137
Anexo	138

INTRODUÇÃO GERAL

Introdução Geral

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais. Define-se como poluição qualquer alteração física, química ou biológica que produz modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora do meio¹.

O desenvolvimento industrial nas últimas décadas tem aumentado a quantidade dos rejeitos inorgânicos, levando à promulgação de leis ambientais que visam limitar e controlar o impacto ambiental e ao uso de depósitos de lixo, através do desenvolvimento de novas técnicas de reciclagem capazes de utilizar esses rejeitos dentro de um novo mercado de produtos reutilizáveis. Consequentemente, a reciclagem de subprodutos e rejeitos provenientes de processos industriais tem se tornado uma questão urgente para um futuro próximo.

Materiais que são inertes em seu meio ambiente são candidatos à reciclagem. Outra vertente importante é a da substituição de produtos sintéticos por componentes biodegradáveis, bem como a compostagem de lixo urbano e reciclagem de materiais (Figura 01). A Tabela 01 apresenta a capacidade de reciclagem de cinco categorias de materiais de engenharia².

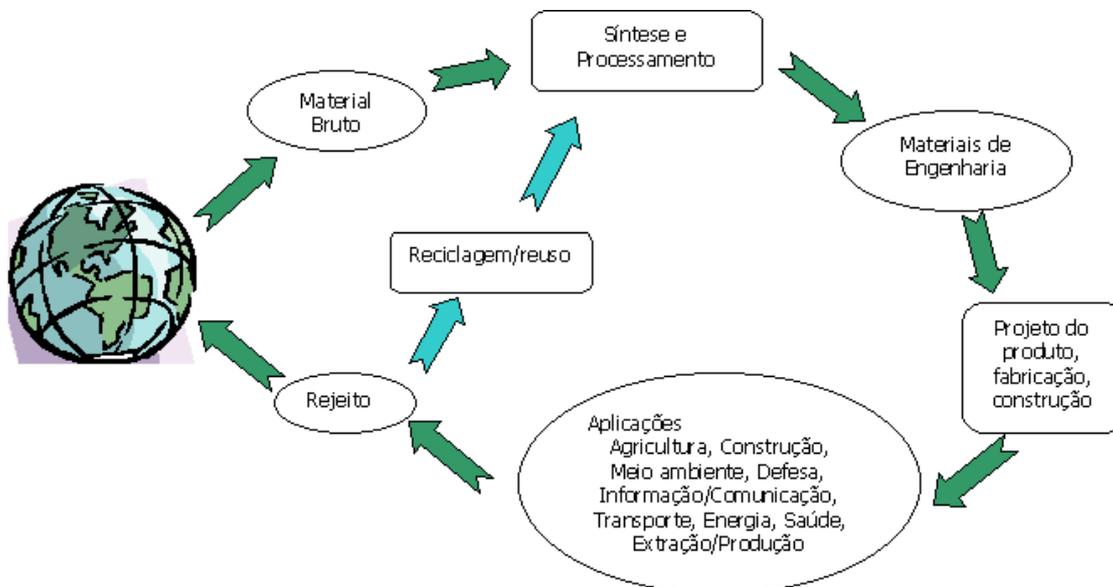


Figura 01: Representação esquemática do ciclo total dos materiais

Entre os metais, as ligas de alumínio constituem um excelente exemplo de reciclagem, sendo o consumo de energia necessário para realização desse processo pequeno em comparação com a energia gasta na sua produção (média Brasil = 14,8 Mwh/t de alumínio produzido)².

Recipientes de vidro, como também latas de alumínio, apresentam processos de reciclagem bem conhecidos. A fabricação de recipientes de vidro incorpora uma combinação de vidro reciclado e matéria-prima (areia, carbonato de sódio e de cálcio), e o uso do vidro reciclado provê aumento na velocidade de produção e reduz a emissão de poluição.

Em contraste com os vidros e polímeros, a reciclagem de produtos cerâmicos, em geral, não é economicamente viável. Este comportamento está relacionado à reorganização estrutural que esta categoria de material sofre durante seu processamento.

Tabela 01: Capacidade de reciclagem de algumas classes de materiais ²

Categoria	Capacidade de Reciclagem
Metais	<ul style="list-style-type: none"> • Muitas ligas comerciais são recicláveis (Exemplo: ligas de ferro); • Alumínio é altamente reciclável (Exemplo: latas de alumínio);
Cerâmicas e vidros	<ul style="list-style-type: none"> • Cerâmicas cristalinas, geralmente, pouco recicláveis; • Recipientes de vidro altamente recicláveis;
Polímeros	<ul style="list-style-type: none"> • Polímeros termorrígidos, em geral, não são recicláveis; • Elastômeros são, geralmente, difíceis de reciclar; • Polímeros termoplásticos, em geral, são difíceis de reciclar.
Compósitos	<ul style="list-style-type: none"> • Reciclagem normalmente impraticável.
Materiais cerâmicos não-convencionais	<ul style="list-style-type: none"> • Importância da reciclagem de subprodutos de processamento

Dentre dos materiais classificados nas categorias listadas na Tabela 01, os materiais não-convencionais se destacam por se caracterizarem pelas propriedades específicas relacionadas às

finalidades para as quais eles foram projetados, e não às características composicionais ou microestruturais. Os porcelanatos constituem um bom exemplo nesta classe de materiais, pois apesar de serem composicionalmente semelhantes aos materiais cerâmicos, as propriedades que caracterizam este tipo de material, como dureza, coeficiente de expansão e absorção de umidade, diferem bastante das que caracterizam as cerâmicas convencionais. Essas características são, em geral, decorrentes da forma de processamento desses materiais. No caso do porcelanato, a pressão aplicada durante o processamento constitui um dos fatores mais importantes para a obtenção das propriedades que o caracterizam.

Um material cerâmico pode ser descrito como “qualquer produto, composto por matérias-primas inorgânicas (sejam essas naturais ou sintéticas), que de um estado de pó, é transformado, por meio de queima, num material sólido, possuindo uma estrutura cristalina e/ou vítrea”³. Em geral, trata-se de um material policristalino, podendo apresentar ou não uma fase vítrea dispersa. Partindo-se desta abordagem genérica, é possível descrever a composição básica de uma cerâmica estrutural³:

- Materiais argilosos, como alumino-silicatos hidratados - são aqueles que dão suficiente plasticidade para se obter uma forma definida. Além de oxigênio, eles são constituídos basicamente de Al, Si e traços de Ca, Fe, Ti;
- Materiais fundentes, como feldspatos e outros, produzem, por queima, fases vítreas que agem como aglutinantes entre as partículas e promovem reações sólido - sólido. Tais materiais são alumino-silicatos com teores significativos de Na, K, Ca, além de Al e Si;
- Outros materiais (inertes) como talco, quartzo, pirofilita, calcários e outros, que servem para conferir propriedades particulares resultantes de suas estruturas mineralógicas e composições químicas; possuem principalmente Si, Ca, Mg;
- Aditivos, principalmente para melhorar a reologia das suspensões aquosas. Podem ser inorgânicos ou orgânicos, e são introduzidos na massa em pequenas quantidades, geralmente menos de 1%.

A produção de placas de revestimentos cerâmicos requer uma seqüência de etapas físico-químicas para que os produtos adquiram as propriedades desejadas, como, por exemplo, maior resistência mecânica. Dos estágios desse processo de produção, a pressão de compactação e o

estágio de queima são os mais importantes, e o resultado desse último depende, fundamentalmente, da composição da massa do corpo cerâmico³. Após o desenvolvimento da queima rápida (biqueima e monoqueima), que prevaleceu no final do século XX, precisamente no final dos anos 70, na Itália, e em boa parte dos anos 80, a segunda grande revolução no setor cerâmico deu-se com a concepção do grés-porcelanato. A palavra “porcelanato” adicionada ao substantivo “grés”, originada do francês “grès” (arenito), é a chave para definir e entender em que consiste esse produto, um material que surgiu na década de 80 e que, na opinião de muitos, representa uma nova fronteira em materiais estruturais⁴⁻⁷.

A introdução da porcelana na Europa promoveu uma revolução científica e tecnológica no Século XVIII, que veio acompanhada de intrigas palacianas, espionagem industrial e interesses econômicos. Revisando a história do desenvolvimento tecnológico da porcelana na Europa pode-se concluir que existiam vários tipos de porcelana e, ainda que se tratasse de uma denominação muito genérica, a porcelana mais difundida era a denominada “triaxial”, obtida a partir de quartzo, feldspato e caulim. Conseqüentemente, e em sentido estrito, “grés porcelanato” seria formulado com critérios de composição muito semelhantes ao da porcelana: mistura de areias de quartzo ou feldspatos e argilas com um alto teor de caulim. Com relação à microestrutura, a maior parte das porcelanas triaxiais é formada por uma rede tridimensional de cristais alongados e extremamente pequenos de uma fase denominada mulita (que é um silicato de alumínio cristalizado), por um vidro feldspático que aglomera as cristalizações de mulita uniformemente desenvolvidas, o que se consegue com temperaturas de queima superiores a 1200-1300°C⁴⁻⁷.

A formulação do feldspato ou do fundente adequado geralmente é feita com areias feldspáticas, garantindo a formação de uma fase vítrea, a qual atua como aglomerante da fase mulítica e é fundamental na elaboração de um grés porcelanato. Deste ponto de vista, e quanto à sua microestrutura, o grés porcelanato está muito próximo ao que se conhece como material vitrocerâmico⁴⁻⁸.

A produção de cerâmicas não esmaltadas com absorção de água próximo a zero para pequenos formatos não é exatamente uma novidade. Esses produtos eram normalmente recomendados para uso em áreas comerciais e industriais, com pouquíssimas opções de cores.

A substituição dos tradicionais fornos-túnel por fornos a rolo, permitindo a fabricação de produtos com grandes formatos (acima de 1 m²), deu início a uma grande revolução no setor de cerâmica tradicional⁴. Um outro grande avanço neste setor foi a transformação do grés porcelanato

em um material de características modernas, apresentando competitividade e versatilidade resultantes do processo de polimento e da introdução de técnicas de decoração.

O desenvolvimento desse tipo de produto foi de grande significado, pois estendeu o uso da cerâmica para locais de domínio das pedras naturais, que possuem uma resistência a abrasão mais elevada do que produtos cerâmicos esmaltados.

Estes materiais se assemelham à pedra natural tendo, porém, inúmeras características que superam o desempenho do mármore, granito, pedra São Tomé, etc. O grés porcelanato destaca-se das pedras naturais nos seguintes aspectos⁴:

- Maior resistência química: adequado ao uso em laboratório e indústrias;
- Maior resistência a manchas: é impermeável, com maior facilidade de limpeza, não havendo desenvolvimento de manchas de umidade;
- Maior resistência à abrasão: recomendável para áreas de alto tráfego;
- Maior semelhança a materiais naturais (granitos, mármore, etc);
- Maior resistência mecânica: permite menor espessura e maior facilidade de transporte e manuseio;
- Maior facilidade de aplicação: Mesmo processo de aplicação de cerâmicas convencionais.

Os materiais são formulados a partir de pastas cerâmicas na composição do ponto eutético⁹, permitindo a formação de uma fase líquida abundante em temperaturas mais baixas, favorecendo o crescimento de cristais, principalmente de mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), Figura 02.

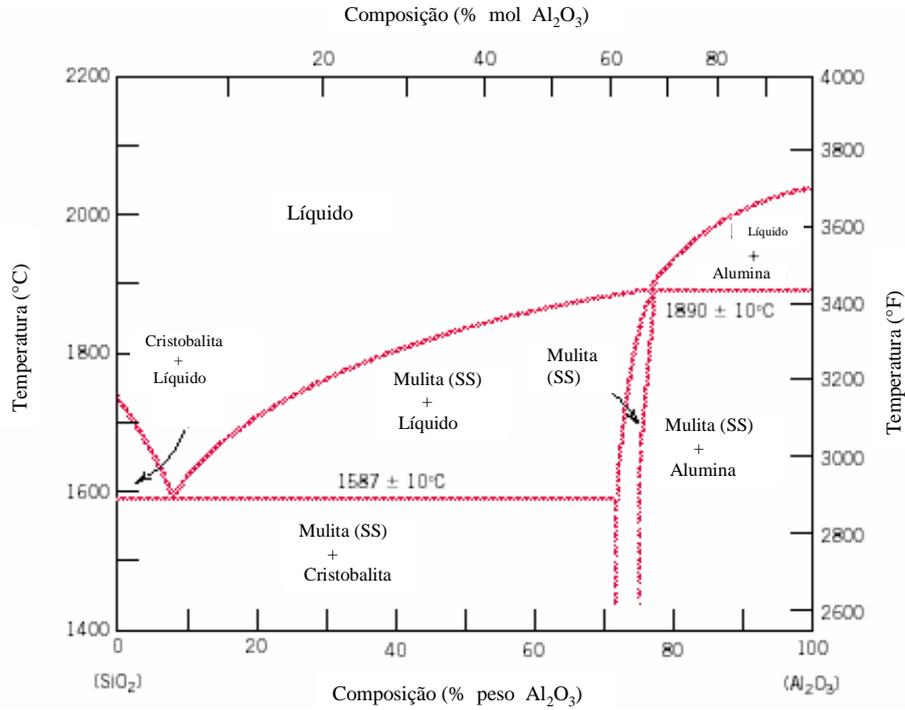


Figura 02: Diagrama de fases do sistema binário Al₂O₃ - SiO₂⁹

Em 1980 a concepção de porcelanato *stoneware* foi introduzida no setor dos materiais estruturais. Atualmente este produto pode substituir diversos materiais naturais por apresentar diferentes formas de pigmentação. A Itália foi o primeiro país a produzir este tipo de material, e na Espanha a produção de porcelanato *stoneware* cresceu muito durante os anos recentes. Estes materiais têm se tornado de grande interesse na indústria, resultando em um número crescente de pesquisas na área^{10,11}.

O porcelanato *stoneware*, ou simplesmente porcelanato, é extremamente duro e possui porosidade desprezível. É produzido a partir de uma relação adequada de argila caulinita, feldspato e quartzo, sob alta pressão, no intervalo de temperatura de 1200 e 1230°C⁶. O porcelanato apresenta-se de forma monolítica, sendo um corpo compacto, que apresenta uma fase vítrea, a qual permite obter uma porosidade residual próxima a zero (característica dos porcelanatos), possuindo assim uma absorção de água também próxima de zero. A microestrutura do porcelanato confere alta resistência a tensões, choque térmico e impacto⁶.

Atualmente o porcelanato pode ser comercializado sem polimento ou polido. As indústrias de porcelanato enfrentam dificuldades para manejar a enorme quantidade de resíduos proveniente do polimento dos mesmos.

Devido à alta dureza, o polimento do porcelanato é feito por processo semelhante ao polimento de pedras naturais, impedindo a incorporação dos subprodutos na composição da massa de base, pois incorporam material abrasivo que podem danificar os moinhos, por exemplo. Esses subprodutos são potencialmente poluentes, devido principalmente à baixa granulometria, podendo causar problemas respiratórios ou, se espalhados no solo, impedir a aeração do mesmo.

Diante de volumes consideráveis destes subprodutos, encontrar aplicações para reaproveitamento dos rejeitos industriais no lugar de descartá-los é a melhor opção no atual modelo de gerenciamento de empresas, em que o impacto ao meio ambiente tem que ser reduzido ao mínimo.

Referências

- 1 - M. R. M. P. Aguiar; A. C. Novaes; A. W. S. Guarino; *Quimica Nova*, **25**, 6 B, 2002, 1145 - 1154.
- 2 - J. F. Shackelford; *Introduction to Materials Science for Engineers*, 5th ed., Prentice - Hall, 1999.
- 3 - K. R. Ferrari; P. M. Figuri F; L. A. Machado; J. O. A. Paschoal; *Cerâmica Industrial*, **5** (2), 2000, 53 - 58.
- 4 - C. Heck; *Cerâmica Industrial*, **01** (04/05), 1996, 21 - 24.
- 5 - J. Ma. Rincón; M. Romero; *Cerâmica Industrial*, **6** (4), 2001, 22 - 24.
- 6 - F. J. S. Arantes; D. F. Galesi; E. Quinteiro; F. G. Melchiades; A. O. Boschi; Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 30 de maio a 2 de junho de 2001, Florianópolis - SC.
- 7 - E. Sanchez; M. J. Orts; J. Garcia-Ten; V. Cantavella; *Cerâmica Industrial*, **6** (5), 2001, 15 - 22.
- 8 - W. M. Carty; U. Senapati; *Journal of the American Ceramic Society*, **81** (1), 1998, 3 - 20.
- 9 - J. F. Schairer; N. L. Bowen; *American Journal of Science*, **254**, 1956, 129 -195.
- 10 - M. S. Hernández-Crespo; J. Ma. Rincón; *Ceramics International*, **27**, 2001, 713 - 720.
- 11 - M. Dondi; G. Ercolani; C. Melandri; C. Mingazzini; M. Marsigli; *Intercerm*, **48** (2), 1999, 75 - 83.

OBJETIVOS

Objetivos

O desenvolvimento industrial nas últimas décadas tem gerado uma grande quantidade de rejeitos orgânicos e inorgânicos. Com o objetivo de superar os problemas sociais e ambientais associados à geração e controle desses rejeitos industriais, faz-se necessário desenvolver processos que permitam reciclá-los ou reutilizá-los, transformando-os em materiais úteis.

Os objetivos do presente trabalho começam na caracterização do material bruto antes da queima, do porcelanato e do rejeito industrial proveniente do polimento de porcelanatos de uma indústria local (SIPP, subproduto industrial de polimento de porcelanato), potencialmente poluidor principalmente por poder causar morte de vegetação por asfixia do solo. Após a etapa de caracterização do SIPP, pretende-se preparar um novo composto e materiais vítreos por alterações composicionais do SIPP em direção ao ponto eutético, utilizando o SIPP como matéria-prima, visando a utilização desses últimos como fritas de interesse da indústria de cerâmicas, geralmente associada às indústrias de porcelanatos. A frita é um vidro pré-fundido e moído, fabricado a partir da fusão da mistura de diferentes matérias-primas. Um outro objetivo foi obter um material estrutural a partir do SIPP sinterizado, para ser utilizado posteriormente como substrato para outras aplicações.

Como conseqüência desta intervenção, pretende-se:

- Preservar o meio ambiente;
- Retirar rejeitos que se encontram no meio ambiente;
- Agregar valor ao SIPP, produto abundante no processo de polimento do porcelanato.

Pretende-se, finalmente, fazer um levantamento da viabilidade técnica de implementação a curto prazo dos processos de reaproveitamento dos rejeitos de indústrias locais de porcelanato, apresentando-se propostas baseadas nas opções aqui desenvolvidas, confrontadas com os interesses das indústrias. Nesta ocasião serão apresentadas não só informações quanto à importância de se reduzir ao mínimo impactos ambientais, mas também vantagens para a própria indústria sobre o reaproveitamento dos subprodutos, com o objetivo final de se implementar um projeto-piloto de reaproveitamento desses subprodutos, que pode servir de modelo para indústrias de outras regiões.

ESTRUTURA DA TESE

Para atingir os objetivos propostos nesse trabalho, estruturou-se o mesmo em uma introdução geral e oito capítulos, sendo o primeiro relativo as técnicas de caracterização utilizadas, o capítulo sete se refere as considerações finais e o capítulo oito trata das perspectivas.

Os capítulos 2, 3, 4, 5 e 6 foram organizados em subitens correspondentes a uma introdução, a uma parte experimental, em resultados e discussões, em conclusões e referências.

No capítulo 2, descreveu-se a caracterização do SIPP.

No capítulo 3, estudou-se as melhores condições de sinterização do SIPP, com o objetivo de utilizá-lo posteriormente como material estrutural, e como substrato para outras aplicações.

No capítulo 4, investigou-se a possibilidade de se obter vidros silicatos de metais alcalinos, utilizando o subproduto SIPP como principal material de partida. O desenvolvimento de materiais vítreos produzidos a partir do SIPP constituiu uma das opções para se agregar valor a esse resíduo.

No capítulo 5, estudou-se a viabilidade de se utilizar o vidro derivado do subproduto SIPP como frita cerâmica.

No capítulo 6 foi exposto a obtenção de um compósito derivado do SIPP com o gesso, visando melhorar as propriedades mecânicas do gesso.

Finalmente destinamos o capítulo 7 a apresentação das considerações finais do trabalho e as perspectivas futuras para continuação desta linha de pesquisa foi mostrado no capítulo 8.

CAPÍTULO 1

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

UTILIZADAS

1.0 - Introdução

A caracterização da morfologia, microestrutura e determinação da composição e propriedades tem um importante papel na ciência de materiais, sendo indispensável em aplicações da engenharia. Vários métodos de caracterização são classificados de acordo com a técnica de investigação e detecção.

Neste capítulo serão apresentadas as principais técnicas utilizadas neste trabalho.

1.1 - Difração de Raios-X

O estudo da difração dos raios-X iniciou-se com Laue a partir de 1912, quando este pesquisador esteve discutindo aspectos da propagação da radiação eletromagnética em cristais com P. P. Ewald, que estava desenvolvendo sua tese de doutorado sobre o assunto. Chamou a atenção de Laue o modelo teórico de Ewald para os cristais, que consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Logo, um cristal serviria como uma grade ideal para a difração dos raios-X. Experimentos foram feitos para detectar o fenômeno, e em 1912 Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração, utilizando cristais de sulfato de cobre. Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios-X para estruturas cristalinas tridimensionais ^{1, 2}.

Em 1914, Laue montou um experimento em que um feixe de raios-X incidia em um cristal e por trás do cristal havia uma chapa fotográfica, onde observou-se um padrão de difração^{1, 2} como mostrado na Figura 1.1.

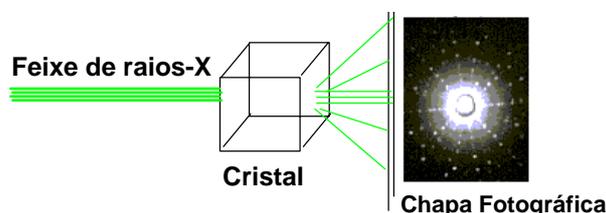


Figura 1.1: Experimento de Laue.²

A análise dos padrões de difração tornou-se útil na determinação de estruturas cristalinas^{1, 2}.

Os raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado num tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Na Figura 1.2 o fenômeno é esquematizado a nível atômico^{1,2}:

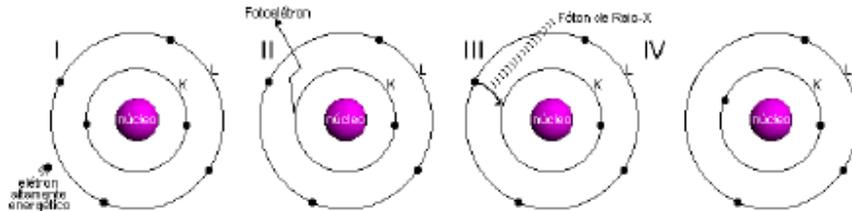


Figura 1.2: Produção de raios-X^{1,2}.

Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron de camada interna (K, por exemplo) de um átomo constituinte do tubo (geralmente cobre) é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada, que é preenchida por um outro elétron de uma camada mais externa (III), liberando energia na forma de um fóton na região dos raios-X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas. Durante os primeiros estudos sobre a geração de raios-X, foi percebido que ao aumentar a diferença de potencial no tubo de raios catódicos, aumenta-se a intensidade e a faixa de comprimentos de onda produzidos pelo tubo^{1, 2, 3} conforme mostra a Figura 1.3.

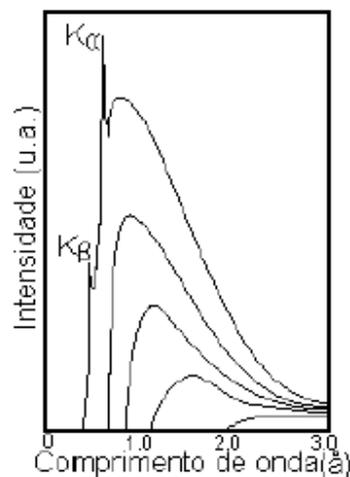


Figura 1.3: A relação entre a diferença de potencial entre os terminais do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzido.

Analisando-se o espectro acima, nota-se que para tensões elétricas mais altas, certos comprimentos de onda são gerados em intensidades bem mais altas que as demais. É a chamada radiação característica do alvo. Os demais comprimentos de onda são chamados de radiação branca, pois é formada por uma banda de largura espectral bem maior, que se fosse na região visível do espectro eletromagnético, resultaria em luz branca^{1, 3, 4}.

A maneira como se comporta o espectro de raios-X é explicada através das transições entre os níveis de energia dos átomos. Para cada transição, um fóton de comprimento de onda diferente é emitido. A radiação $K_{\alpha 1}$, Figura 1.4, é produzida quando um elétron passa da camada L_{III} para a camada K, enquanto que a radiação $K_{\beta 1}$ é gerada quando o elétron passa da camada M_{III} para K^{1, 3, 4}.

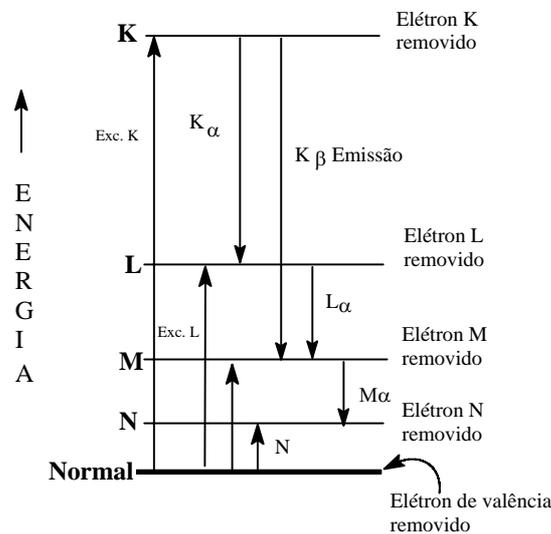


Figura 1.4: Níveis atômicos de energia e emissões de radiação referentes a cada transição.

Como foi dito anteriormente, a energia do fóton emitido equivale à diferença de energia entre as duas camadas. Para a radiação K_{α} , pode ter $E_{fóton} = K - L$. Com essa energia, pode-se então calcular o comprimento de onda através da equação $\lambda = hc/E$. Como a energia para cada nível é característica do elemento atômico (alvo), cada tipo de alvo produz radiações de intensidades características em diferentes comprimentos de onda. A Tabela 01, mostra os comprimentos de onda para os materiais mais utilizados em tubos de raios-X^{1, 3, 4}.

Tabela 1.0: Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios-X.

Elemento	K_{α} (Å)	K_{β} (Å)
Cu	1,54056	1,39221
Mo	0,7093	0,63228
Cr	2,2897	2,08487
Co	1,78896	1,62079
W	0,20901	0,18437
Ni	1,65791	1,50013
Fe	1,93604	1,75661

De forma análoga, uma amostra desconhecida bombardeada por raios-X ou elétrons, gera um espectro de emissão de raios-X característico dos elementos que a compõe.

O espalhamento e a conseqüente difração de raios-X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. O mais básico deles, o processo de um elétron, pode resultar em espalhamento coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Neste caso, trata-se de uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase nem a energia (é o chamado Efeito *Compton*), a colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada se traduz em ganho de temperatura (vibração do átomo). Quando duas ondas em fase incidem no átomo, pode acontecer a conformação mostrada abaixo (Figura 1.5) ^{1,3,4}.

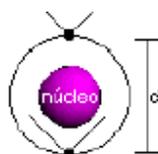


Figura 1.5: Interferência entre raios a nível atômico.

Observa-se que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição mostrada na Equação 1.1 abaixo (θ é o ângulo de incidência), conhecida como Lei de Bragg.

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Equação 1.1

A lei de Bragg deve ser aplicada em escala atômica, e associada planos cristalinos. As linhas horizontais na Figura 1.6 representam os planos cristalinos, e as setas representam os raios-X incidentes no cristal ^{1,3,4}.

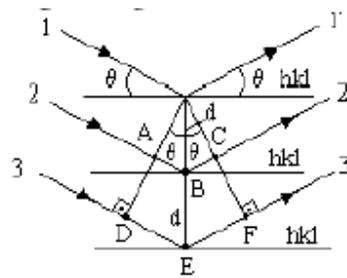


Figura 1.6: Interferência construtiva entre raios.

A difração de raios-X é usada para obter informações sobre a estrutura e pode auxiliar na identificação desses materiais através da comparação de padrões. A análise elementar (microanálise) qualitativa e quantitativa é feita por fluorescência de raios-X (XEDS).

Quando a estrutura é cristalina, a utilização da difração de raios-X se torna facilitada, de forma a compreender melhor sua simetria, sua geometria molecular e outras propriedades cristaloquímicas. Contudo o cristal real difere da estrutura ideal. Acima do zero absoluto, os átomos estão sujeitos a vibrações térmicas e, além disso, o sistema apresenta defeitos pontuais e extensos na estrutura. Como por exemplo, existem defeitos na ocupação de certos sítios atômicos (as vacâncias), substituições locais (defeitos substitucionais) e adições de átomos extras (defeitos intersticiais).

Para estruturas isotrópicas, como no caso dos vidros, é possível descrever a estrutura a partir de dois pontos de vista:

- a) A porção da estrutura desordenada é considerada como uma molécula gigante e a posição e natureza de todos seus elementos estão definidas.
- b) A estrutura é caracterizada por uma descrição estatística por meio da distribuição de certas substâncias.

1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (XEDS)

A grande versatilidade da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da microanálise de raios-X é devida à rica variedade de interações observadas entre o feixe de elétrons e a amostra. Essas interações podem fornecer informações sobre várias propriedades da amostra e sobre sua composição. Das interações, pode-se destacar aquelas envolvendo espalhamento elástico e inelástico. O espalhamento elástico é aquele onde ocorre a preservação da energia cinética e provoca maiores desvios na trajetória do elétron, resultando numa velocidade final aproximadamente igual à inicial, como ocorre no fenômeno do elétron retroespalhado^{5,6}.

No espalhamento inelástico ocorre uma alteração na energia cinética do elétron, de modo que a velocidade final será menor que a inicial, ocorrendo transferência de energia do feixe de elétrons para os átomos da amostra, gerando os seguintes fenômenos: produção de raios-X contínuos ou característicos, ionização de camadas profundas, elétrons Auger, elétrons secundários e excitação de plasmons^{5,6}.

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (XEDS) é a ferramenta para microanálise de raios-X, utilizada como acessório no microscópio eletrônico, para análise qualitativa e quantitativa dos elementos constituintes de um material. XEDS é uma técnica que é baseada nos picos de fluorescência de raios-X, característicos de cada elemento, que são gerados quando um feixe de elétrons interage com a amostra. A comparação da intensidade relativa dos picos de raios-X pode ser usada para determinar a concentração relativa de cada elemento na amostra, ou a concentração absoluta, quando utilizado um padrão. Dependendo do detector utilizado, praticamente todos os elementos da tabela periódica podem ser detectados por esta técnica, apesar de elementos com número atômico menor que o do carbono ($Z=6$) serem mais difíceis de ser detectados^{5,6}.

O detector de Ge, utilizado em XEDS, tem eficiência constante (próxima a 100%) no intervalo de 3 a 50 keV, enquanto para os detectores de Si esta faixa reduz-se para cerca de 20 keV. Na faixa de eficiência constante, a intensidade relativa dos sinais medidos não é alterada. Por outro lado, para picos de baixas intensidades absolutas, a presença de artefatos espectrais aumenta a complexidade do espectro^{5,6}.

A grande vantagem da técnica quantitativa de raios-X no MEV é que as análises são obtidas de um pequeno volume de material. Raios-X podem ser gerados, dependendo da energia do feixe de elétrons inicial e do número atômico, de volumes com dimensões lineares tão pequenas quanto 1 μm . Isto significa que um volume tão pequeno quanto 10^{-12} cm^3 pode ser analisado.

Muitas substâncias sólidas naturais ou artificiais são quimicamente heterogêneas na escala microscópica e a microanálise de raios-X quantitativa produz as ferramentas necessárias para caracterizar a microestrutura. Outra importante vantagem é que a sonda de elétrons do MEV normalmente não é destrutiva em relação à amostra, sendo possível a mesma ser reavaliada usando outras técnicas. Virtualmente todos os tipos de materiais sólidos podem ser analisados usando o MEV⁷.

A formação das imagens neste tipo de microscópio ocorre da seguinte forma: um feixe de elétrons é focalizado e varrido sobre a amostra, quase sempre revestida com um filme condutor (ouro (Au) neste trabalho), produzindo uma área irradiada micrométrica ou submicrométrica. A irradiação com elétrons provenientes do microscópio provoca emissão de elétrons secundários, retroespalhamento de elétrons e emissão de raios-X, além de outros fenômenos. Os elétrons secundários, que são os formadores de imagem mais comuns, são detectados, produzindo um sinal elétrico que é utilizado para gerar a imagem.

Após obtenção da imagem, faz-se a análise do material desconhecido por fluorescência de raios-X (XEDS, conforme descrito acima) com seleção de área em resolução micrométrica, e é realizada a identificação dos elementos presentes, isto é, a análise qualitativa. Esta é baseada na capacidade de resolução em energia dos raios-X detectados, em geral por um detector de Ge ou Si (no nosso caso). As linhas dos espectros assim obtidos são associadas à presença de elementos específicos. Após identificação dessas linhas, pode-se determinar quantitativamente, com auxílio de padrões, a composição química do material com uma precisão da ordem de 1%.

A intensidade de raios-X gerados por cada elemento na amostra depende da concentração desses elementos⁵, da probabilidade de emissão de raios-X (seção de choque de ionização do elemento), do livre percurso médio dos elétrons, e da fração de elétrons incidentes absorvidos pela amostra e não retroespalhados.

Castaing (1951) desenvolveu um procedimento⁵ onde ele assumiu que a concentração C_i de um elemento i na amostra gera uma certa intensidade de raios-X característicos. Como é difícil na prática calcular esta intensidade gerada, Castaing sugeriu que um padrão de composição conhecida $C(i)$ seria escolhido para o elemento i , e assim as intensidades geradas primariamente são corrigidas

para a respectiva fração de massa usando-se o elemento emissor padrão. Em primeira aproximação, a razão das intensidades de emissão da amostra e do padrão serão iguais às razões das frações molares do elemento emissor.

Em misturas de elementos, é necessário realizar uma correção matricial por causa das diferenças nos processos de espalhamento elástico e inelástico e na propagação de raios-X através da amostra. Desta forma, é conveniente separar os efeitos matriciais provocados, pelo número atômico (Z), à absorção de raios-X (A) e à fluorescência de raios-X (F), resultando no que se chama de procedimento de correção ZAF.

Castaing^{1,2} propôs, em primeira aproximação, que:

$$\frac{C_i}{C(i)} \equiv [ZAF]_i \frac{I_i}{I(i)}$$

Equação 1.2: Equação de correção matricial de Castaing.

Onde: C_i é a fração em peso do elemento i de interesse na amostra;

$C(i)$ é a fração em peso do elemento i no padrão;

$[ZAF]_i$ é o fator de sensibilidade para o elemento i ;

I_i é a intensidade de raios-X do elemento i de interesse na amostra;

$I(i)$ é a intensidade de raios-X do elemento i no padrão.

O fator de sensibilidade $[ZAF]_i$, na Equação 1.2, leva em conta a diferença entre as intensidades de emissão de raios-X gerados pela amostra e pelo padrão, e depende dos parâmetros precitados.

Esta Equação deve ser aplicada separadamente para cada elemento presente na amostra.

1.3 - Espectroscopia de absorção eletrônica na região ultravioleta UV-visível

Métodos espectroscópicos óticos são baseados nos fenômenos de absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética ao interagir com a matéria. Absorções de radiação em sólidos e líquidos ocorrem por meio de vários mecanismos, em que a energia do fóton é absorvida pela rede (convertida em vibrações ou calor) ou pelos elétrons, em que a energia transferida pode resultar em emissão radiativa ou não-radiativa.

Os espectros de absorção na região do UV-visível foram obtidos principalmente para verificação da transmitância das matrizes vítreas desenvolvidas, e para o cálculo de coordenadas cromáticas das mesmas, através do software Spectra Lux.

1.4 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A análise pela espectroscopia de infravermelho fornece principalmente informações associadas aos modos vibracionais da rede formada pelos constituintes do material. Quando uma amostra é submetida a um feixe de radiação infravermelha, a amostra absorve radiação em frequências correspondentes às frequências vibracionais⁸. A espectroscopia na região do infravermelho é importante na análise estrutural do vidro quando dopado, porque fornece informações quanto a eventuais deslocamentos das bandas vibracionais na matriz em função da concentração dos íons dopantes, além de permitir a análise dos níveis de energia eletrônicos de eventuais dopantes.

1.5 - Espectroscopia de luminescência (excitação e emissão)

Os espectros de emissão foram obtidos com o objetivo principal de se analisar as intensidades relativas das transições $f-f$ nas amostras vítreas dopadas.

Os espectros de excitação foram obtidos com observação no comprimento de onda correspondente ao máximo da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon európio (III).

1.6 - Análise térmica diferencial (DTA)

Através de um conjunto de técnicas de análise térmica é possível medir propriedades associadas a mudanças físicas ou químicas de uma amostra em função da temperatura. As principais propriedades específicas determinadas a partir da análise térmica são: variação de entalpia, capacidade calorífica e coeficiente de expansão térmica, além da determinação das temperaturas características do material (temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (T_g)). Neste trabalho foi empregada a técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA), que é usada para detectar absorção ou liberação de calor durante o aquecimento controlado

da amostra, permitindo a associação desses eventos térmicos a mudanças químicas e físicas do material³.

A absorção ou liberação de calor pelas amostras submetidas a uma dada temperatura é devida às transições ou reações (endotérmicas ou exotérmicas), tais como as causadas por mudanças de fase de primeira ordem (fusão, ebulição, vaporização, etc), transições de fase de segunda ordem (transição vítrea, T_g), reações de dissociação ou decomposição, oxidação e redução, inversões de estrutura cristalina, entre outras^{3, 4, 9, 10, 11}.

Em DTA é medida a diferença de temperatura entre uma referência inerte, neste caso a alumina, e uma amostra submetida a aquecimento ou resfriamento a uma determinada taxa ou sob condições isotérmicas. Neste tipo de análise, a amostra e a referência são colocadas em duas panelinhas de platina separadas, que são aquecidas ou resfriadas a uma taxa constante. O traçado da diferença de temperatura (ΔT), que é dado pela temperatura da amostra (T_a) menos a temperatura de referência (T_r), em função da temperatura a que a amostra e a referência foram submetidas (T), resulta num termograma com picos ou vales, que correspondem às mudanças exotérmicas ou endotérmicas, respectivamente^{9, 10, 11}.

1.7 - Análise de distribuição do tamanho de partículas

Na determinação do tamanho de partículas diversas técnicas podem ser empregadas para calcular o seu tamanho. Naturalmente, dependendo da propriedade considerada no cálculo, podem ser obtidas respostas bastante distintas, permitindo inúmeras definições de diâmetro ou dimensão característico de partículas. Neste trabalho, o princípio de medição utilizado se baseou na dispersão de Mie.

Atualmente, o espalhamento de luz laser de baixo ângulo, também chamado de difração a laser, é uma técnica analítica bastante utilizada para medidas de distribuição de tamanhos. O sistema emprega uma fonte de comprimento de onda fixo (laser - neste trabalho se usou laser de néon e hélio) e um detector para espalhamento de luz. Neste trabalho os sistemas de detecção foram a luz vermelha para a difusão frontal, lateral e retrodifusão e a luz azul para a difusão frontal e retrodifusão em baixo ângulo. Sabe-se que partículas maiores espalham a baixos ângulos e vice-versa, assim, elevados ângulos de medida geram maiores informações da teoria de Mie para uma análise mais acurada. A técnica de difração a laser gera uma distribuição proporcional ao

volume das partículas. Isso é idêntico ao peso médio equivalente, se a densidade das partículas for constante^{3,5}.

O espalhamento causado por uma partícula esférica de tamanho arbitrário foi descrito analiticamente por Mie em 1908, a partir das equações de Maxwell, deduzindo como ondas eletromagnéticas de comprimento de onda λ são perturbadas ao interagirem com esferas homogêneas de raio r .

A radiação que atinge e atravessa a partícula gera fenômenos distintos, genericamente denominados espalhamento^{3,5}:

- Reflexão e refração: as ondas eletromagnéticas que atingem a superfície da partícula podem ser parcialmente refletidas e parcialmente refratadas. A distribuição angular da luz espalhada depende fortemente da forma (se esférica, cúbica), da composição química e das condições da superfície da partícula (homogênea ou rugosa). Na reflexão, a onda retorna ao meio com o mesmo ângulo da onda incidente com relação à normal à superfície da partícula. A refração é causada pela diferença entre os índices de refração do ar e da partícula.
- Difração: desvio da direção retilínea da radiação eletromagnética ao interagir com um obstáculo (fenda ou partícula). O obstáculo atua como uma fonte de radiação. A radiação emergente, com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente, pode interferir com esta construtivamente ou não, gerando as franjas de difração (os máximos são devidos à interferência construtiva e os mínimos à destrutiva). A distribuição angular da radiação espalhada depende apenas da forma e tamanho da partícula. Independente de sua composição química ou índice de refração. É responsável pelo espalhamento frontal (ângulos de espalhamento próximos de zero). Portanto, é responsável pela “deformação” ou anisotropia do padrão angular de espalhamento que aumenta à medida que o tamanho da partícula aumenta.

Através da equação de Mie é possível determinar a estatística de distribuição de tamanho de uma população de partículas.

Neste trabalho se utilizou a técnica de distribuição de partículas através de uma fonte de laser de hélio e neon, para determinar o tamanho das partículas presentes no SIPP e no gesso.

Referências

- 1 - R. A. Martins; *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **20**, 1998, 373-391.
- 2 - D. A. Skoog; J. J. Leary, *Principles Instrumental Analysis*, Saunders, 1992.
- 3 - J. P. Sibilía; *A Guide to Characterization and Chemical Analysis*, Wiley-VCH, 1996.
- 4 - J. C. Vickerman, *Surface Analysis-The Principal Techniques*, John Wiley & Sons, (1997).
- 5 - D.B. Williams and C.B. Carter, *Transmission electron microscopy (A textbook for Materials Science)*, Plenum Press, 1996.
- 6 - J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A. D. Romig Jr., C.E. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis (A text for biologists, materials scientists, and geologists)*, 2nd ed., Plenum Press, 1994.
- 7 - F. Galembeck; *Curso de Microscopia do IMMC*; 2003.
- 8 - R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; 3^a ed., Editora Guanabara, 1987.
- 9 - C. Campbell, S. Gordon, C. L. Smith; *Analytical Chemistry*, **31** (7), 1959, 1188 - 1191.
- 10 - E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, N. Brenner; *Analytical Chemistry*, **36** (7), 1964, 1233-1237.
- 11 - C. Bernal, A. B. Couto, S. T. Breviglieri, E. T. G. Cavalheiros; *Química Nova*, **25** (5), 2002, 849 - 855.

CAPÍTULO 2
CARACTERIZAÇÃO DO
SUBPRODUTO DE POLIMENTO DE
PORCELANATOS (SIPP), DO MATERIAL
BRUTO ANTES DA QUEIMA (MB) E DO
PORCELANATO

2.0 - Introdução

As indústrias de materiais estruturais para revestimentos têm buscado continuamente agregar valor a seus produtos por meio da inovação, em um contínuo processo de desenvolvimento tecnológico. Na sequência desse processo, surgiu o Porcelanato. Atualmente esses materiais se apresentam como uma opção viável para a substituição de pedras naturais como granitos e mármore, por serem produzidos com padrões baseados nas características dos materiais naturais¹⁻⁴. Além de reproduzir com fidelidade o aspecto desses materiais naturais, os porcelanatos também apresentam propriedades físicas e químicas adequadas a aplicações estruturais.

A produção de porcelanato tem conquistado uma crescente participação no mercado nacional e mundial, devido a certas propriedades como dureza e homogeneidade. Esse material pode ser empregado como pavimento e material de revestimento no setor comumente ocupado pelas cerâmicas, granitos e mármore, apresentando características versáteis e modernas. Esses produtos são caracterizados pela porosidade próxima de zero e alta dureza, sendo indicados não só para ambientes de alto tráfego, mas também para revestimento de fachadas. Existem duas versões do porcelanato tradicional: fosco e polido. O primeiro é mais adequado para áreas que exigem um revestimento antiderrapante, como áreas externas ou rampas. O polido difere por sua textura superficial, totalmente brilhante devido à alta reflectância, resultado do processo de polimento⁵.

A base do porcelanato é formada por silicatos (principalmente feldspato sódico e potássico), argila, que confere a plasticidade necessária à mistura, e corantes. A massa resultante é submetida a um tratamento térmico a temperaturas acima de 1250°C, e pressões de compactação da ordem de 500 kgf/cm², bem superiores àquelas utilizadas pelas cerâmicas convencionais, na faixa de 150/180 kgf/cm² (a relação aproximada de 1 kgf/cm² ≡ 1 bar é comumente aceita no SI)⁵.

Durante a queima, as matérias-primas que contém minerais alcalinos como o feldspato, que atua como fundente, produzem uma fase líquida cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que os poros existentes sejam preenchidos e eliminados progressivamente por forças de capilaridade⁶. O quartzo (SiO₂) se dissolve parcialmente nessa fase líquida, formada pelo feldspato fundido, e uma nova fase cristalina, a mulita (7Al₂O₃ - 3SiO₂), se forma. Como subproduto dessa reação, Na₂O e K₂O são segregados numa fase vítrea. Parte do quartzo em excesso amorfisa nessa fase vítrea, mas a maior parte se apresenta como quartzo livre, pois a maior parte do quartzo inicial (75% ou mais) permanece sem se dissolver

como consequência do rápido ciclo de queima com que, habitualmente, se produz o porcelanato^{6,7} (aproximadamente 60 minutos). Também devido ao processamento rápido do material, a fase mulita normalmente não é bem identificada nos difratogramas. O processo de transformação do feldspato em mulita, fase vítrea e quartzo é representado na Equação 2.0^{6,7,8,9}:



Equação 2.0: Representação da reação de formação do porcelanato.

As etapas que compõem este processo são as seguintes:

- Abaixo de 200°C, ocorre eliminação da água higroscópica residual, da água entre os poros e da água zeolítica;
- Entre 300°C e 500°C, acontece o processo de combustão das substâncias orgânicas e dissociação de enxofre eventualmente presente na argila;
- 573°C - transformação (reversível) do quartzo α em quartzo β ;
- 900°C - decomposição do carbonato, usado como formador de eutético no porcelanato (dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)), com liberação de dióxido de carbono;
- Acima de 900°C há reação da sílica e da alumina (Al_2O_3) com outros constituintes da massa e a 1150°C inicia-se a formação da mulita (Figura 2.1);
- Acima de 1200°C, se processa a sinterização da placa.

As transformações físico-químicas na queima são representadas através das curvas obtidas por meio das análises difratométricas do porcelanato queimado em diferentes temperaturas e respectiva sinterização⁹ (Figura 2.1).

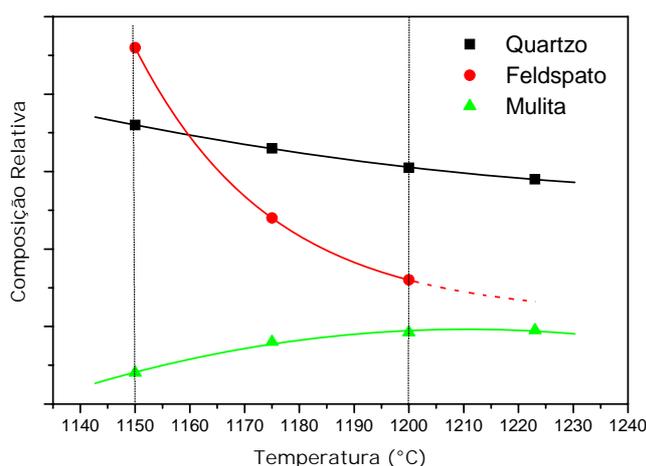


Figura 2.1: Diagrama de composição na preparação do porcelanato durante o processo de queima⁹.

A sílica livre ou quartzo α é um mineral encontrado naturalmente nas matérias-primas empregadas para a fabricação de revestimentos cerâmicos. Por apresentar um alto ponto de fusão, o quartzo garante a integridade estrutural da peça durante a queima, onde permanece praticamente inalterado. Este também é utilizado como o principal controlador do coeficiente de expansão térmica do produto. Quando aquecido a 573°C , sofre uma rápida transformação de fase, reversível, da forma quartzo α (baixa temperatura, como encontrado na natureza) para o quartzo β (alta temperatura), acompanhada de um aumento de volume de suas partículas, podendo gerar tensões internas na peça¹⁰.

Enquanto durante o aquecimento a porosidade e o desenvolvimento das fases vítreas em temperaturas superiores a 900°C permitem o alívio dessas tensões, no resfriamento, na temperatura de inversão do quartzo (β para α), o material já se encontra rígido. A formação das fases vítreas propicia a densificação da peça, e o quartzo que não se dissolve na queima encontra-se praticamente envolto por uma matriz de fases vítreas e fases cristalinas. Com a continuidade do resfriamento, as tensões de tração impostas pela matriz no quartzo são aliviadas apenas quando novas superfícies são geradas na peça, isto é, através do surgimento de trincas¹⁰. Em massas em que houve formação excessiva de fases vítreas, o trincamento pode se tornar visível e até causar a quebra do material, sendo estes defeitos notados apenas na saída do forno¹⁰.

Após o resfriamento, o porcelanato pode ou não ser submetido a um processo final de polimento e abrilhantamento, de acordo com as necessidades do mercado. O processo de polimento confere ao porcelanato um acabamento superior ao esmaltado das cerâmicas tradicionais¹¹, agregando valor ao produto. No entanto, devido principalmente à alta dureza do material, este polimento é realizado da mesma forma que o de pedras naturais, através de resinas diamantadas refrigeradas à água. Um grande volume de água é necessário no processo, que gera como subproduto (SIPP), um pó finíssimo do porcelanato, agregado a resíduos do abrasivo utilizado. Este material, separado da água, é compactado, e atualmente representa um problema real em todas as fábricas desta natureza, já que a reincorporação aos produtos de partida não é indicada, devido aos resíduos de abrasivos incorporados. A Figura 2.2 mostra o aspecto do material antes e depois da queima (a, b), depois de polido e aplicado em grandes superfícies, em vários tipos (c), e o pó resultante do polimento (SIPP) (d).

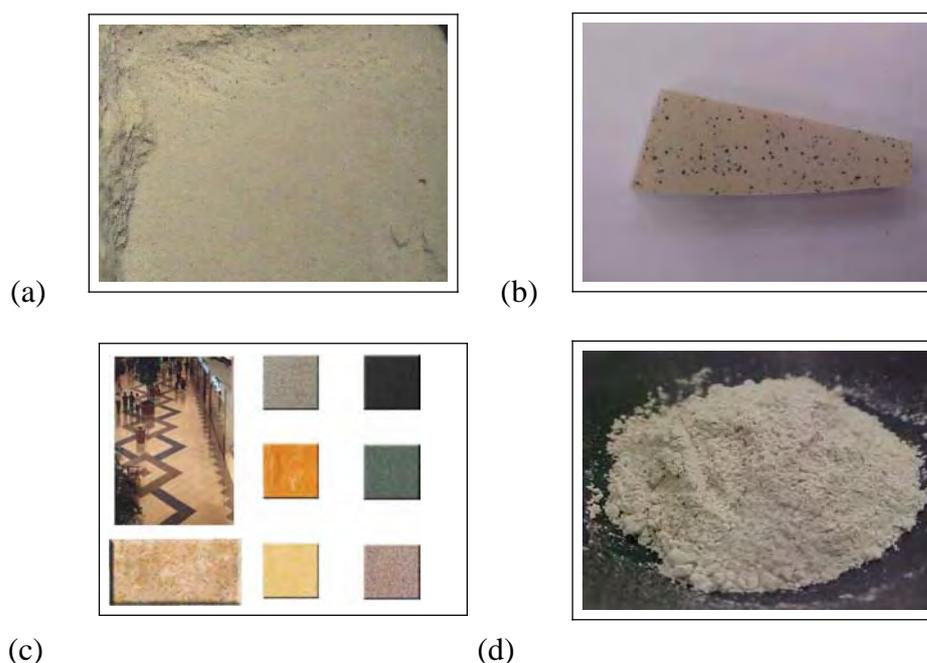


Figura 2.2: (a) Material bruto antes da queima; (b) Porcelanato não polido; (c) Polido e aplicado, de diversos tipos; (d) pó do SIPP.

As companhias de porcelanato enfrentam dificuldades para manejar a grande quantidade de resíduos proveniente do polimento do mesmo, acarretando problemas no seu armazenamento, pois é necessário o controle de áreas adequadas para depósito, a fim de se evitar o impacto ambiental grave, devido principalmente à baixa granulometria do material, que pode provocar problemas respiratórios, como a silicose, além de poder matar a vegetação por falta de oxigenação do solo.

Desta forma, visando desenvolver estudos relacionados à geração de novos materiais a partir desse subproduto, não só com o objetivo do aproveitamento do mesmo, mas também com o interesse na preservação do meio ambiente, faz-se necessária a sua caracterização.

Neste capítulo, descreve-se a caracterização do SIPP, do material bruto antes da queima (MB) e do porcelanato, através das técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (XEDS). A técnica de distribuição de partículas e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas para o SIPP.

2.1 - Parte Experimental

O SIPP proveniente da indústria é coletado após separação da água, na forma de aglomerado, e em seguida homogeneizado em escala de laboratório utilizando-se o aparelho misturador mini-beadbeater (Figura 2.3), durante 30 segundos a 2500 rpm de agitação e 30 segundos a 5000 rpm de agitação.

A avaliação morfológica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (JEOL - JSM - Scanning Electron Microscope), acoplado a um microanalisador XEDS (espectroscopia de dispersão de energia por raios-X), para identificação dos elementos constituintes e eventuais impurezas. As análises foram realizadas nas formas de pó e pastilha. O preparo da pastilha, com 1 mm de espessura, foi realizado submetendo-se o SIPP a uma pressão de 5 ton/cm² (prensa hidráulica Beckman 00-25). As amostras foram colocadas num porta-amostra. Em seguida foi feita uma deposição de filme de ouro (Bal-Tec SCD 050 - Sputter Coater) sobre o conjunto (porta-amostra e amostra) para garantir uma melhor condutividade, já que a amostra possui características de um dielétrico.

A identificação das fases do subproduto SIPP, do material bruto antes da queima e do porcelanato foi estudada utilizando-se a técnica de difratometria de raios-X de pó (Diffract ACT série 1000 SIEMENS, radiação Cu-K_α), com os difratogramas registrados com um passo de 0,02° em 2θ e tempo de integração de 1s por ponto, e as fases foram identificadas com os dados dos arquivos JCPDS (Join Committee on Powder Diffraction Standards). O tamanho dos aglomerados foi determinado por granulometria a laser, realizada com o Mastersizer 2000 - Malvern Instruments Ltd. Versão 5.1 13/6/01, software de versão 5.1, que mede partículas de diâmetros de 0,02 a 2000 microns (μm).



Figura 2.3: Shaker mini-beadbeater.

O comportamento térmico do subproduto foi estudado utilizando-se análise térmica diferencial (DTA - 50 SHIMADZU), com taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio, utilizando-se alumina como referência.

Os espectros de transmissão na região do infravermelho (4000 a 400 cm⁻¹) foram registrados em um espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR) Bruker I modelo FS66. Os compostos analisados foram preparados em forma de pastilhas de KBr prensadas sob vácuo.

2.2 - Resultados e Discussões

A caracterização composicional e cristalográfica do SIPP e do porcelanato foi realizada através das técnicas de XEDS - fluorescência de raios-X (Tabela 2.1) e difração de raios-X (Figuras 2.6 e 2.5), respectivamente. A Tabela 2.1 mostra uma análise comparativa das porcentagens em massa dos elementos mais abundantes, presentes no SIPP de uma indústria local e no porcelanato sem polimento.

Tabela 2.1: Composição química (% massa) do SIPP e do Porcelanato sem polimento.

Elemento	SIPP	Porcelanato
Si	26,7	25,9
Al	7,7	7,6
Na	2,1	2,6
K	0,7	0,7
Ca	0,3	0,6
Mg	4,8	----
Ti	0,7	1,7
Fe	1,0	----
C	8,8	8,2
O	47,1	52,9

A Tabela 2.1 mostra que a composição química do SIPP e do porcelanato sem polimento são bem semelhantes. Apresentam o silício (Si) como o elemento predominante, além da presença dos metais alcalinos. As composições químicas diferem pela presença do magnésio (Mg) e do ferro (Fe) no SIPP. Esse magnésio (Mg) é devido a um processo intrínscico ao polimento, já que é usado nos abrasivos. A presença de ferro (Fe) é proveniente de uma fonte extrínscica ao processo de polimento.

As Figuras 2.4, 2.5 e 2.6 ilustram os difratogramas de raios-X do material bruto antes da queima (MB), do porcelanato sem polimento e do SIPP, respectivamente. Pode-se constatar que para todas as amostras foram identificadas as fases cristalinas quartzo α (SiO_2) (JCPDS 33-1161), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) (JCPDS 19-1184) e nefelina potássica ($(\text{K},\text{Na})\text{AlSiO}_4$) (JCPDS 12-198). A fase caulinita (JCPDS 14-164) foi detectada no difratograma de raios-X do material bruto antes da queima. A formação da fase mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) (JCPDS 15-776) foi observada para o porcelanato sem polimento (Figura 2.5) e para o SIPP (Figura 2.6). Observa-se a presença de fase amorfa denotada pela elevação da linha base do difratograma do SIPP e do porcelanato sem polimento, Figuras 2.5 e 2.6, respectivamente, na região de 2θ compreendida entre 15 e 30°.

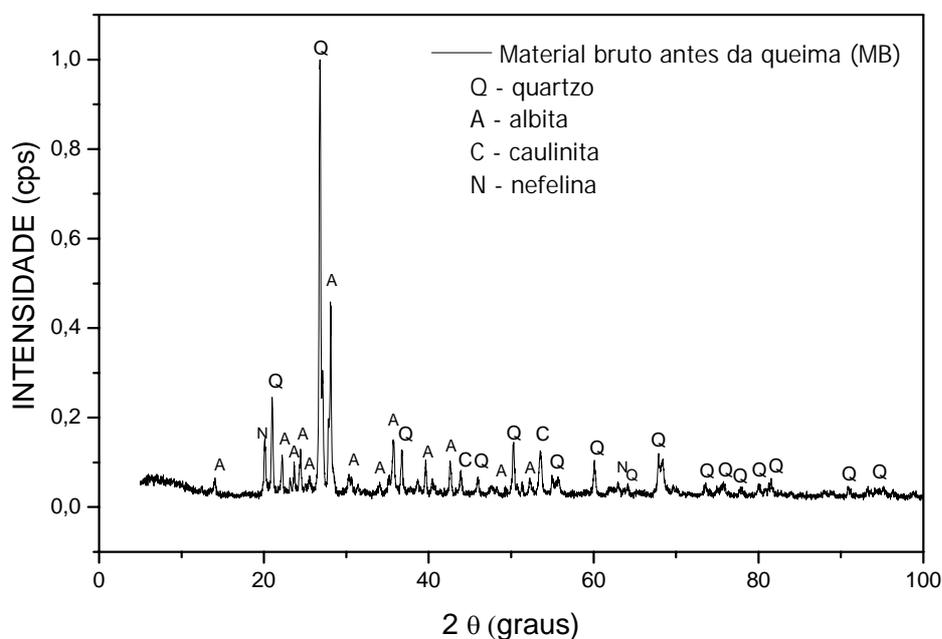


Figura 2.4: Difratograma de raios-X do material bruto antes da queima.

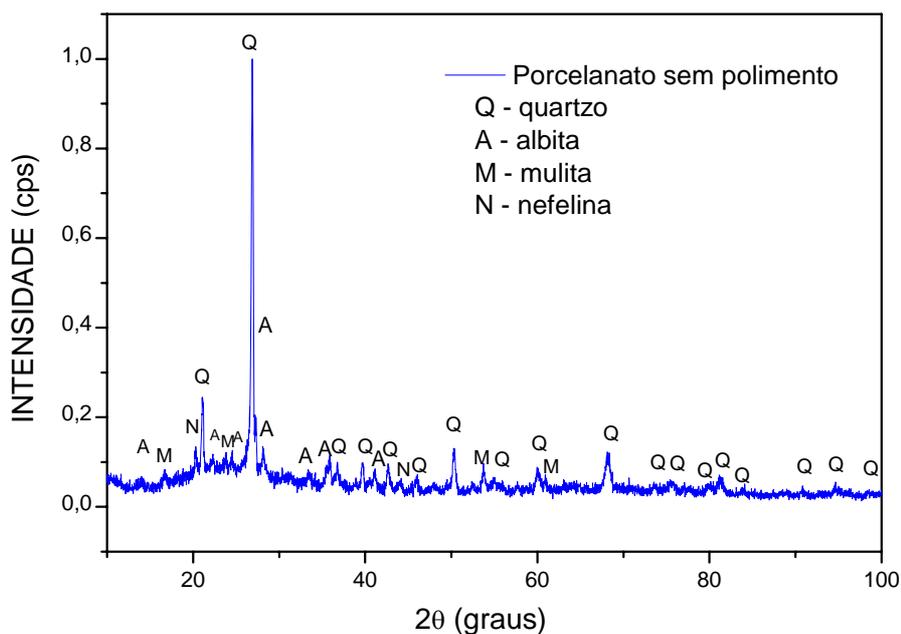


Figura 2.5: Difratoograma de raios-X do Porcelanato sem polimento.

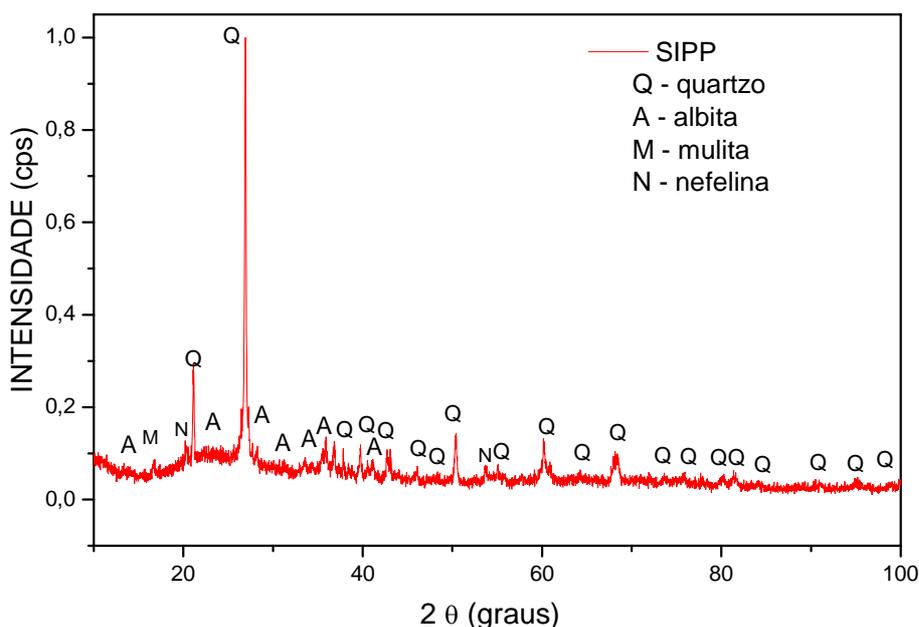


Figura 2.6: Difratoograma de raios-X do SIPP.

Nos difratogramas apresentados na Figura 2.7 se verificam as diferenças entre as fases cristalinas presentes no SIPP, no material bruto e no porcelanato sem polimento. Os resultados ilustrados demonstram que a fase albite e nefelina potássica são mais significantivas no material bruto antes da queima. A fase mulita é mais evidenciada no difratograma do porcelanato sem polimento.

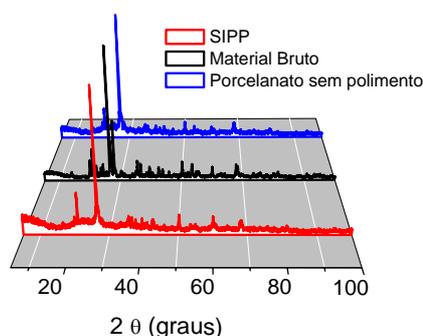


Figura 2.7: Difratoograma do material bruto antes da queima, do SIPP e do porcelanato sem polimento.

Analisando-se os dados de XEDS (Tabela 2.1), confirma-se que tanto no SIPP quanto no porcelanato o Si é o elemento predominante na forma de quartzo α , conforme a difração de raios-X. A grande quantidade do óxido de silício contribui para a melhoria da resistência mecânica, devido a reações que formam silicatos hidratados¹².

A presença de metais alcalinos e alcalino terrosos provenientes do feldspato faz reduzir o ponto de fusão do material (em torno de 1200°C). A presença de Fe no SIPP (1%) é um fator limitante nas aplicações do mesmo, principalmente como precursor em materiais óticos. Os teores de Al_2O_3 detectados aumentam a aplicabilidade do SIPP como precursor de vidros, pois contribuem para o aumento do domínio vítreo do material formado, inibindo a tendência à devitrificação^{12, 13}.

As Figuras 2.8, 2.9 e 2.10 representam micrografias dos pós do material bruto antes da queima, porcelanato sem polimento e do SIPP, respectivamente.

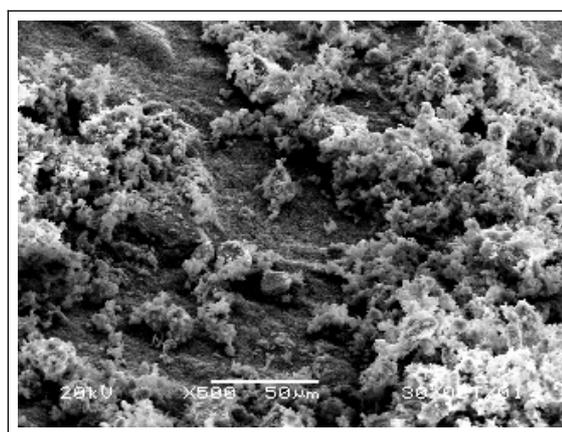
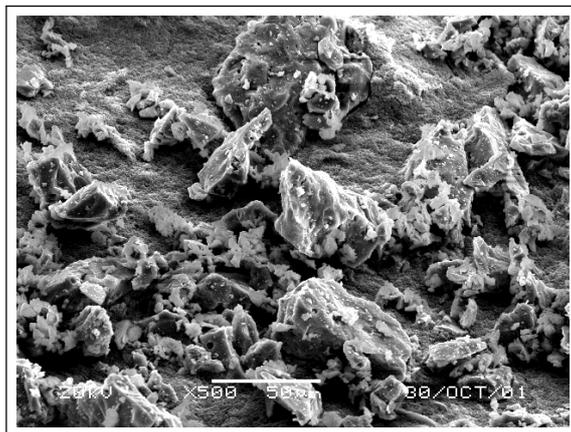


Figura 2.8: Micrografia do material antes da queima.

Figura 2.9: Micrografia do porcelanato pronto.

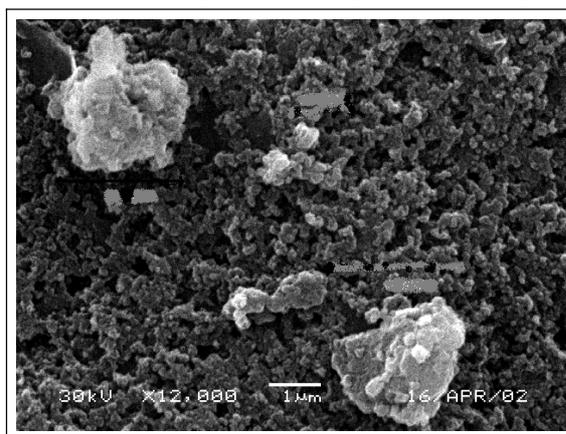


Figura 2.10: Micrografia do SIPP (em pó).

Em todas as micrografias observou-se um aspecto heterogêneo com aglomerados de diferentes tamanhos, e com a presença de poros de diferentes tamanhos distribuídos aleatoriamente. O SIPP apresentou um aspecto mais compacto que os demais. A Figura 2.11 apresenta a micrografia do SIPP em forma de pastilha. Pode-se observar uma superfície rugosa com poros isolados, no SIPP prensado.

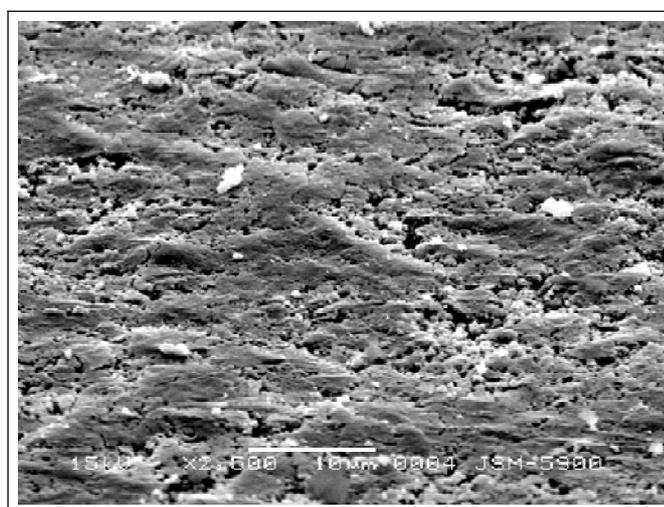


Figura 2.11: Micrografia do SIPP em forma de pastilha.

O comportamento térmico do SIPP foi mostrado nas curvas termodiferenciais das Figuras 2.12 e 2.13. A Figura 2.12 apresentou o comportamento térmico do SIPP registrado em uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Pode-se observar um pico endotérmico correspondente à fusão do material em aproximadamente 1200°C. Com o objetivo de verificar a presença de eventos térmicos antes da temperatura de 1200°C, realizou-se a análise térmica diferencial (DTA) com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, mostrada na Figura 2.13. Através dessa curva termodiferencial se constatou a presença de um evento térmico na temperatura de 799°C.

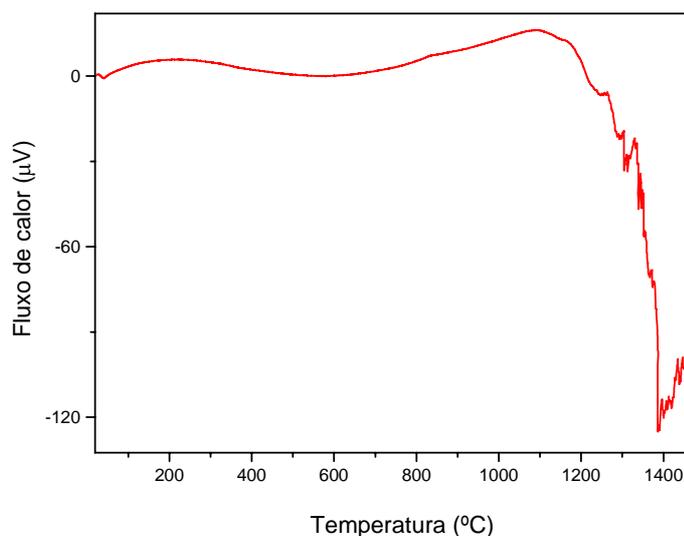


Figura 2.12: DTA obtido a 10°C/min para o SIPP.

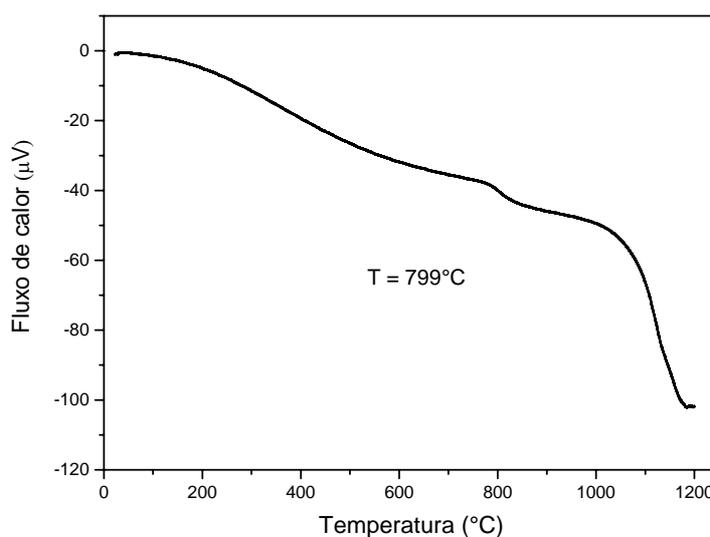


Figura 2.13: DTA obtido a 2°C/min para o SIPP.

A Figura 2.14 mostra a curva de distribuição granulométrica do SIPP. Observa-se uma distribuição larga do tamanho das partículas, com uma faixa de valores para a dimensão das partículas entre 1,9 μm e 217 μm , sendo cerca 10% de partículas inferiores a 8,8 μm , 50% inferiores a 22,4 μm e 90% inferiores a 51,5 μm . O maior número de partículas apresenta-se, portanto, com 22,4 μm de tamanho. O diâmetro médio D(50) obtido foi de 22,34 μm .

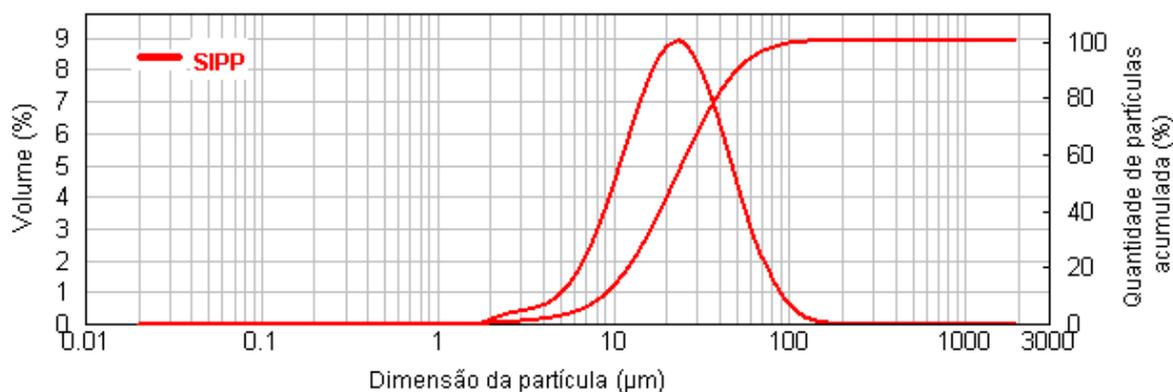


Figura 2.14: Curva de distribuição granulométrica do SIPP.

A Figura 2.15 apresenta os espectros vibracionais do porcelanato e do SIPP. As bandas características dos grupamentos entre 400 e 800 cm^{-1} correspondem a deformações angulares Si-O-M das ligações nos tetraedros, tais como a ligação Si-O-Si em torno de 792 cm^{-1} . As deformações axiais da ligação Si-O da rede fora do plano estão associadas aos sinais em 1010 - 1030 cm^{-1} e no plano em 1095 - 1110 cm^{-1} . A banda em 790 cm^{-1} , corresponde à frequência de vibração da ligação Si-O-Al.

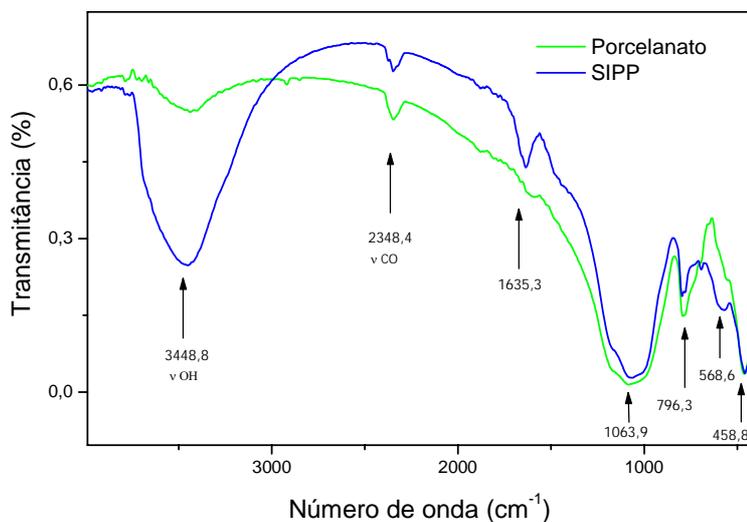


Figura 2.15 : Espectros vibracionais na região do infravermelho dos pós do porcelanato e do SIPP.

2.3 - Conclusões

O presente capítulo focou principalmente a caracterização preliminar do SIPP através do emprego das técnicas de microscopia, associadas a dados de outras técnicas, como por exemplo, a difratometria de raios-X, a espectroscopia no infravermelho e a análise térmica. Através dessas, constatou-se que o SIPP é formado basicamente por quartzo- α e traços de albita, nefelina potássica e mulita, e que o mesmo apresenta uma grande heterogeneidade, sendo composto por aglomerados irregulares que apresentam uma distribuição de tamanho de partícula larga, na faixa de 1,9 μm a 217 μm . O diâmetro médio D(50) obtido foi de 22,34 μm . Devido a presença de um pico endotérmico em torno de 1200°C que corresponde a fusão do material e ao fato de sua composição ser constituída basicamente por silício e metais alcalinos mostra que o SIPP apresenta um bom potencial de aplicação nas áreas de vidros, vitrocerâmicas e cerâmica estrutural.

Referências

- 1 - M. Dondi, G. Ercolani, C. Melandri, C. Mingazzini, and M. Marsigli, The Chemical Composition of Porcelain Stoneware Tiles and Its Influence on Microstructural and Mechanical Properties, *Interceram*, 48 (2), 1999.
- 2 - W. M. Carty and U. Senepati, Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior, *Journal of the American Ceramic Society*, **81** [1], 1998, 3-20.
- 3 - M. S. Hernandez-Crespo and J. Ma. Rincón, New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues, *Ceramics International*, **27**, 2001, 713-720.
- 4 - M. F. Abadir, E. H. Sallam, I. M. Bakr, Preparation of porcelain tiles from Egyptian raw materials, *Ceramics International*, **28**, 2002, 303-310.
- 5 - C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, M. Romagnoli, T. Manfredini, G. C. Pellacani, and V. Cannillo, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 2001, 785-793.
- 6 - E. Sanchez, M. J. Orts, J. García-Tem and V. Cantavella, Efeito da Composição das Matérias-primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final, *Cerâmica Industrial*, **6** (5), 2001, 15-22.
- 7 - L. Barbieri, A. C. Bonamartini, and I. Lancellotti, Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 2000, 2477-2483.
- 8 - J. F. Schairer, N. L. Bowen; *American Journal of Science*, **254**, 1956, 129-195.
- 9 - C. Viola, B. Tabakovic; S. I. T. I. S. p. A. - *Società Impianti Termoelettrici Industriali*, 1994.
- 10 - R. T. Zauberas, H. G. Riella; *Cerâmica Industrial*, **6** (2), 2001, 40-45.
- 11 - E. L. Bittencourt, E. Benincá; *Cerâmica Industrial*, **7** (4), 2002, 40-45.
- 12 - L. V. Amorim, A. S. G. Pereira, G. A. Neves, H. C. Ferreira; *Cerâmica Industrial*, **5** (4), 2000, 35-46.
- 13 - C. T. Kniess, N. C. Kuhn, H. G. Riella, E. Neves, C. D. G. Borba; *Química Nova*, **25** (6), 2002, 926-930.

CAPÍTULO 3

SINTERIZAÇÃO DO SIPP

3.0 - Introdução

Sinterização é uma palavra proveniente do grego *sintar*, significando “escória, lava ou cinza” e compartilha esta origem com o termo mais comum *cinder*, escória de carvão ou cinza, parcialmente queimado.^{1, 2} É o nome geral do processo de densificação de estruturas policristalinas, onde ocorre formação de uma massa densa pelo tratamento térmico de um material processado, mas sem fundi-la, com ou sem a presença de uma fase líquida reativa, que irá atuar como um meio de transporte da matéria de um grão para outro^{3, 4}.

A presença de uma pequena quantidade de líquido usualmente aumenta muito a velocidade do processo de sinterização e o início da sinterização pode ocorrer em temperaturas mais baixas que na ausência de um líquido. A presença de uma quantidade excessiva de líquido é indesejada se o corpo tiver que manter sua forma e resistência⁴.

A sinterização ocorre em temperaturas próximas do *solidus* em que a fusão parcial também ocorre. Durante o estágio inicial da sinterização na temperatura do *solidus*, ocorre um aumento na área de contato intergranular em função do tempo. Neste estágio formam-se pescoços (*necks*) entre grãos que crescem densamente, arrastando os cristais mais próximos, aumentando dessa forma a densidade do material, ocorrendo uma diminuição da energia livre superficial³. Com o aumento do tempo e da temperatura, a retração linear do corpo continua e os poros entre partículas tornam-se menores, perdendo sua conectividade. Se estes poros puderem diminuir para zero ou serem removidos da superfície do material pelo crescimento do grão, então a densidade do material aproxima-se da densidade teórica do cristal. Vários estágios de sinterização são apresentados na Figura 3.1^{4, 5, 6}.

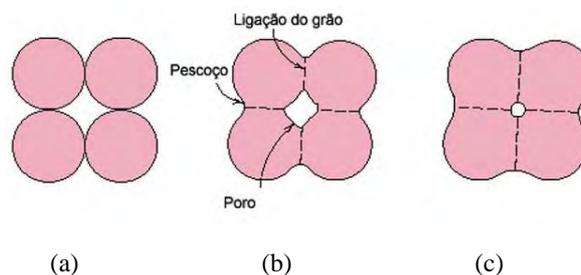


Figura 3.1: Mudanças que ocorrem durante sinterização na microestrutura de um pó compacto:

- a) Partículas do pó após pressão;
- b) Partículas coalescem e formam os poros no início da sinterização;
- c) Durante a sinterização, os poros mudam de tamanho e forma.

A sinterização é um dos mais importantes processos de produção de materiais cerâmicos. A maioria desses materiais têm sido feitas através da rota de pó, e vários componentes tecnológicos utilizam hoje a sinterização como uma das etapas de produção. Durante a sinterização do pó compacto, a densificação e o crescimento do grão devem ser estudados para o entendimento e controle do processo, relacionando-o com a evolução da microestrutura dos componentes⁷.

Vários mecanismos estão envolvidos na densificação de um pó compacto sinterizado. Em materiais granulados finos a altas temperaturas, o mecanismo de difusão predomina no processo de sinterização, onde é observado que o caminho dominante de difusão na partícula acontece usualmente nos contornos de grãos⁷. Durante a difusão dos átomos, alguma energia é consumida na formação ou remoção de uma vacância do contorno do grão, isto é, há uma reação na interface, conseqüentemente a velocidade de densificação pode então ser controlada pela taxa de difusão entre a situação de origem e a de redução. Nesse processo, a difusão do material e a reação de interface são dois processos seqüenciais, e por esta razão o mecanismo mais lento dominará o processo de sinterização. Os grãos de tamanho menor terão um caminho menor para realizar o transporte, e portanto, mais rápida será a difusão da partícula, e conseqüentemente a reação de interface torna-se importante^{6, 7}. No mecanismo de sinterização de cerâmicas formadas por alumina pura, por exemplo, predomina a reação de interface quando o tamanho do grão é menor do que 3 μm , e assim, o modelo constitutivo da reação de interface descreve o processo de sinterização^{6, 7}.

Nesta etapa do trabalho serão estudadas as melhores condições de sinterização do SIPP, com o objetivo de utilizá-lo posteriormente como material estrutural, e como substrato para vidros dopados com lantanídeos (compostos híbridos) .

3.1- Parte Experimental

O SIPP, obtido na forma de aglomerado, foi homogeneizado no aparelho mini-beadbeater a 2500 e 5000 rpm, durante 30 segundos em cada etapa. Em seguida o pó bruto foi pesado e, sob uma pressão de 5 ton/cm² (prensa hidráulica Beckman 00-25), obteve-se um disco com um diâmetro de aproximadamente 1 cm. O pó compacto foi colocado em um forno Lindberg GS para sinterização. As temperaturas de sinterização selecionadas para estes experimentos foram de 850°C, 900°C, 950°C e 1000°C, e para cada uma dessas temperaturas, as amostras foram processadas por 1,5 horas, 2 horas, 3 horas e 5 horas.

As amostras foram fotografadas com uma máquina digital (modelo Olympus E-500) com a finalidade de se observar a cor e textura das amostras do SIPP sinterizado.

O SIPP sinterizado foi caracterizado por densidade geométrica, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.

A densidade geométrica foi determinada por medidas de massa e volume, onde cada amostra foi pesada em uma balança analítica H R-200 com resolução de 0,0001 g, e o diâmetro e espessura foram medidos, utilizando-se um micrômetro Mitutoyo IP 54.

A microestrutura foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura (JEOL- JSM - Scanning Electron Microscope).

A composição química da amostra sinterizada foi determinada pela técnica de fluorescência de raios-X (JEOL- JSM - Scanning Electron Microscope), acoplado ao MEV.

A identificação das fases cristalinas presentes foram determinadas por difração de raios-X, com o equipamento DIFRACT ACT série 1000 (SIEMENS), utilizando a linha K_{α} do cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a 40 kV e 40 mA. A aquisição foi realizada no intervalo de 2θ de 5° a 120° , com um passo de $0,02^{\circ}$.

3.2 - Resultados e Discussões

Como descrito no item 3.0, o objetivo desta etapa foi encontrar as melhores condições de sinterização do SIPP, para uma possível aplicação como substrato de vidros dopados com lantanídeos (compostos híbridos). Desta forma, os ensaios foram realizados a partir das temperaturas de sinterização selecionadas de 850°C , 900°C , 950°C e 1000°C , e para cada uma dessas temperaturas as amostras foram processadas por 1,5 horas, 2 horas, 3 horas e 5 horas.

A Figura 3.2 mostra fotografias do SIPP sinterizado. As amostras tratadas a 900°C (amostras 01 a 04) para tempos de 1,5, 2, 3 e 5 horas, respectivamente, não apresentaram diferenças aparentes. Para as amostras a 950°C (amostras 05 a 07) processadas nos tempos de 2, 3 e 5 horas, respectivamente, apresentaram uma coloração mais escura quando comparadas as amostras sinterizadas a 900°C em todos os tempos estudados. As amostras sinterizadas a 1000°C (amostras 08 e 09) para tempos de 1,5 e 3 horas preservaram a coloração mais escura observada nas amostras a 950°C , porém apresentaram uma superfície mais rugosa.

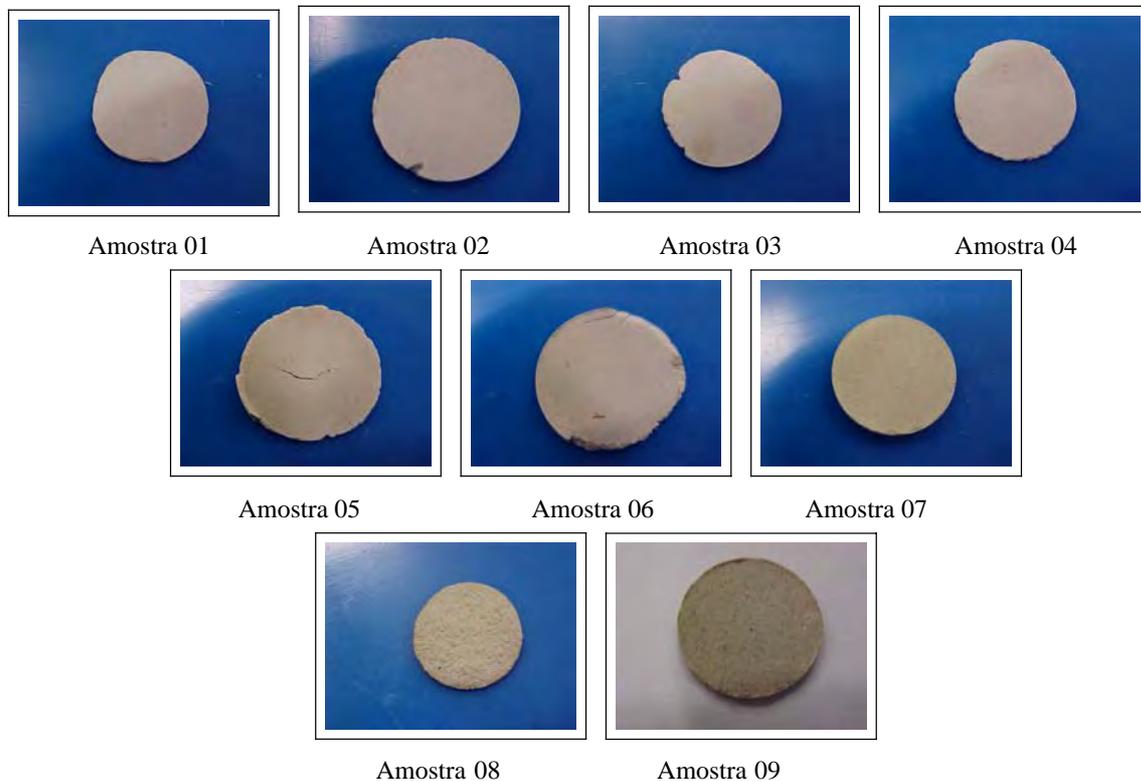


Figura 3.2: Fotografias das amostras em diferentes temperaturas de sinterização. Amostras 01, 02, 03 e 04 foram sinterizadas a 900°C durante 1,5 h, 2 h, 3 h e 5 h, respectivamente; Amostras 05, 06 e 07 foram sinterizadas a 950°C durante 2 h, 3 h e 5 h respectivamente; Amostras 08 e 09 sinterizadas a 1000°C durante 1,5 h e 3 horas.

A Tabela 3.1 e a Figura 3.3 mostram os resultados da densidade das amostras sinterizadas sob diferentes condições de aquecimento. Comparando-se esses valores de densidades com os valores de densidade do porcelanato comercial⁹ (2,13 - 2,73 g/cm³), observa-se que uma maior densificação pela sinterização pode ser obtida na temperatura de 1000°C para tempos de 3 e 5 horas. Os valores de densidade do SIPP (1,83g/cm³) e do SIPP sinterizado são inferiores ao do porcelanato, para uma mesma pressão de compactação aplicada.

Tabela 3.1: Densidade do SIPP sinterizado.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Densidade (g/cm ³) (± 0,01)
900	2	1,66
	3	1,73
	5	1,76
950	2	1,65
	3	1,77
	5	1,86
1.000	1,5	1,76
	3	1,97
	5	2,08

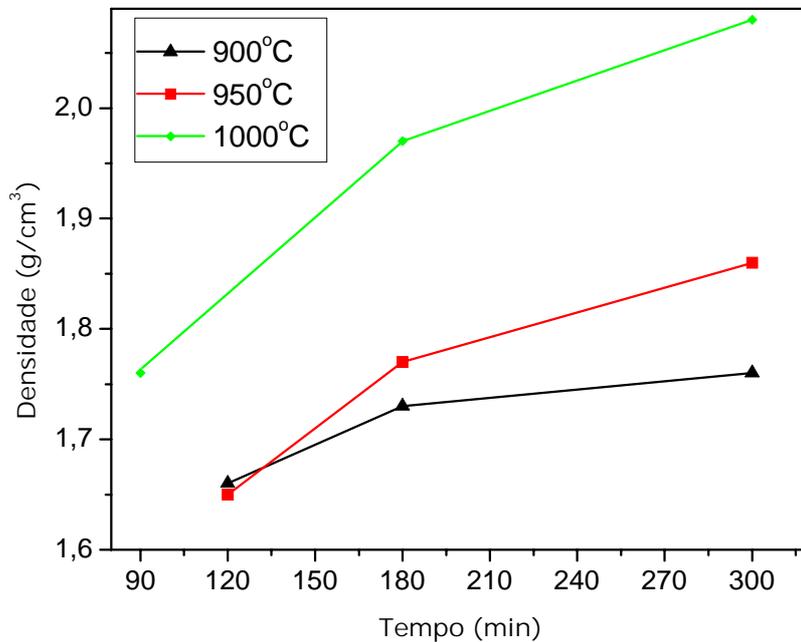


Figura 3.3: Relação entre densidade e tempo de sinterização nas temperaturas de 900°C, 950°C e 1000°C.

Nenhum efeito de distorção na forma ocorreu durante a sinterização, e este comportamento sugere que a retração linear foi isotrópica, e que é possível controlar a forma do material para uma posterior aplicação.

A Figura 3.4 apresenta a retração linear das amostras do SIPP sinterizado a 850°C, 900°C, 950°C e 1000°C durante 5 horas.

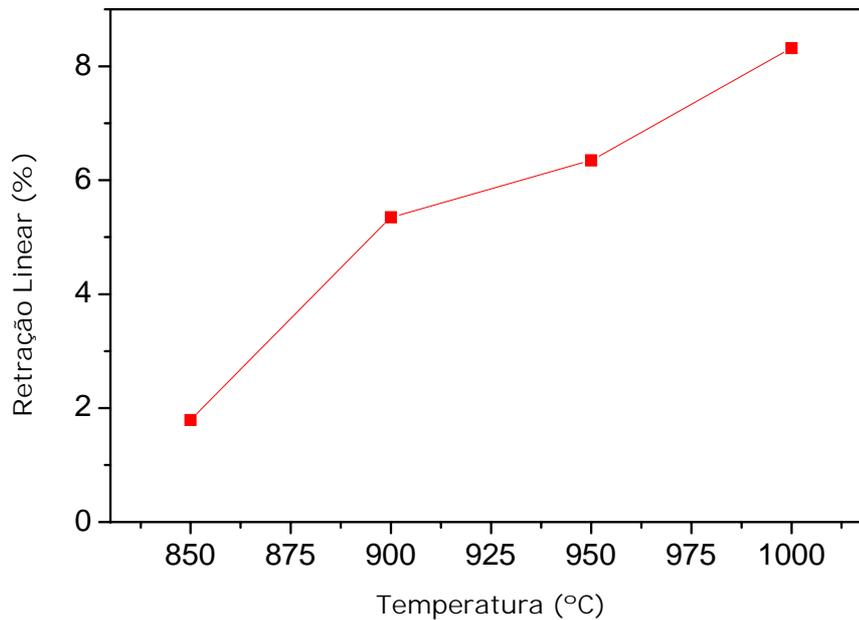


Figura 3.4: Retração linear das amostras sinterizadas como função da temperatura de sinterização no período de 5 h.

Pode-se observar que a retração linear cresce quase linearmente com o aumento da temperatura, e que a maior retração (8,3 %) foi observada na temperatura de 1000°C. Esse comportamento era esperado, visto que, na etapa de queima, durante o aquecimento, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários presentes na massa. À medida que se aumenta a temperatura de queima, o volume de fases líquidas também aumenta, sem que a massa funda como um todo, no intervalo de temperatura analisado. Além disso, o aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o seu “escoamento” para dentro dos espaços vazios entre as partículas que não fundiram. Durante o preenchimento dos espaços vazios, por forças de capilaridade, as fases líquidas provocam a aproximação das partículas sólidas. Essa aproximação, por sua vez, resulta em uma diminuição do volume de poros e na retração da peça. Um outro aspecto que também contribui para a retração é a dissolução parcial das partículas sólidas pelas fases líquidas. Na etapa de resfriamento, a peça continua a apresentar redução de tamanho, em virtude da redução de temperatura¹⁰.

A Figura 3.5 mostra micrografias da superfície de uma amostra do SIPP sinterizado (letras a, b e c) e da superfície de fratura (letra d) processada a 850°C durante diferentes intervalos de tempo, observada por microscopia eletrônica de varredura. Pode-se observar uma microestrutura bastante

porosa (poros intergranulares), com grãos de formato irregular e tamanho inferior a $10\ \mu\text{m}$. O aumento de tempo de sinterização não influenciou o crescimento de grão. A micrografia da Figura 3.5 d mostra a formação de grãos aproximadamente hexagonais, com uma larga distribuição de tamanho. Pode-se observar também na micrografia da Figura 3.5 b uma pequena área lisa que provavelmente pode ser o início de formação de fase líquida, a qual não foi observada nas micrografias para tempos de 1,5 horas e 5 horas. O mesmo comportamento foi observado na temperatura de 900°C .

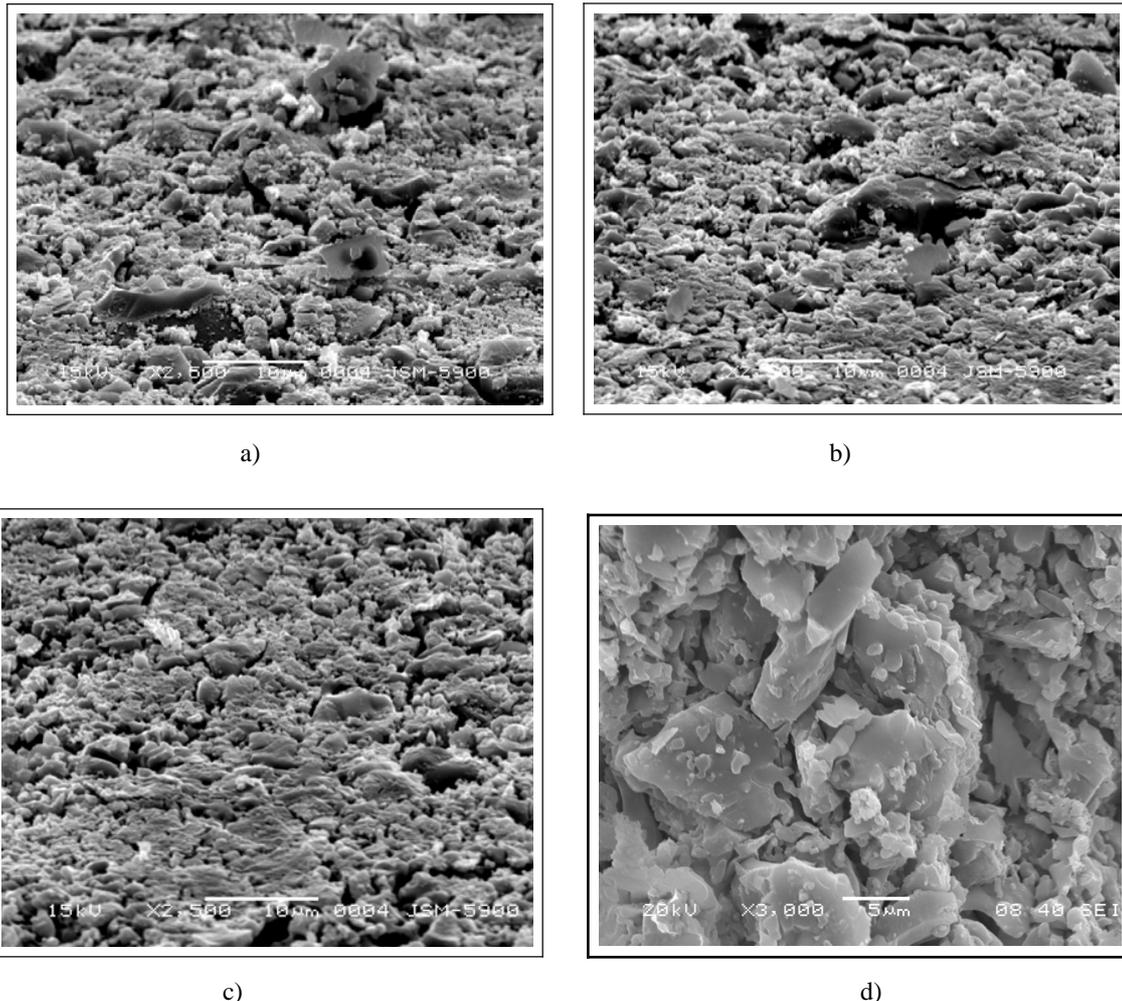
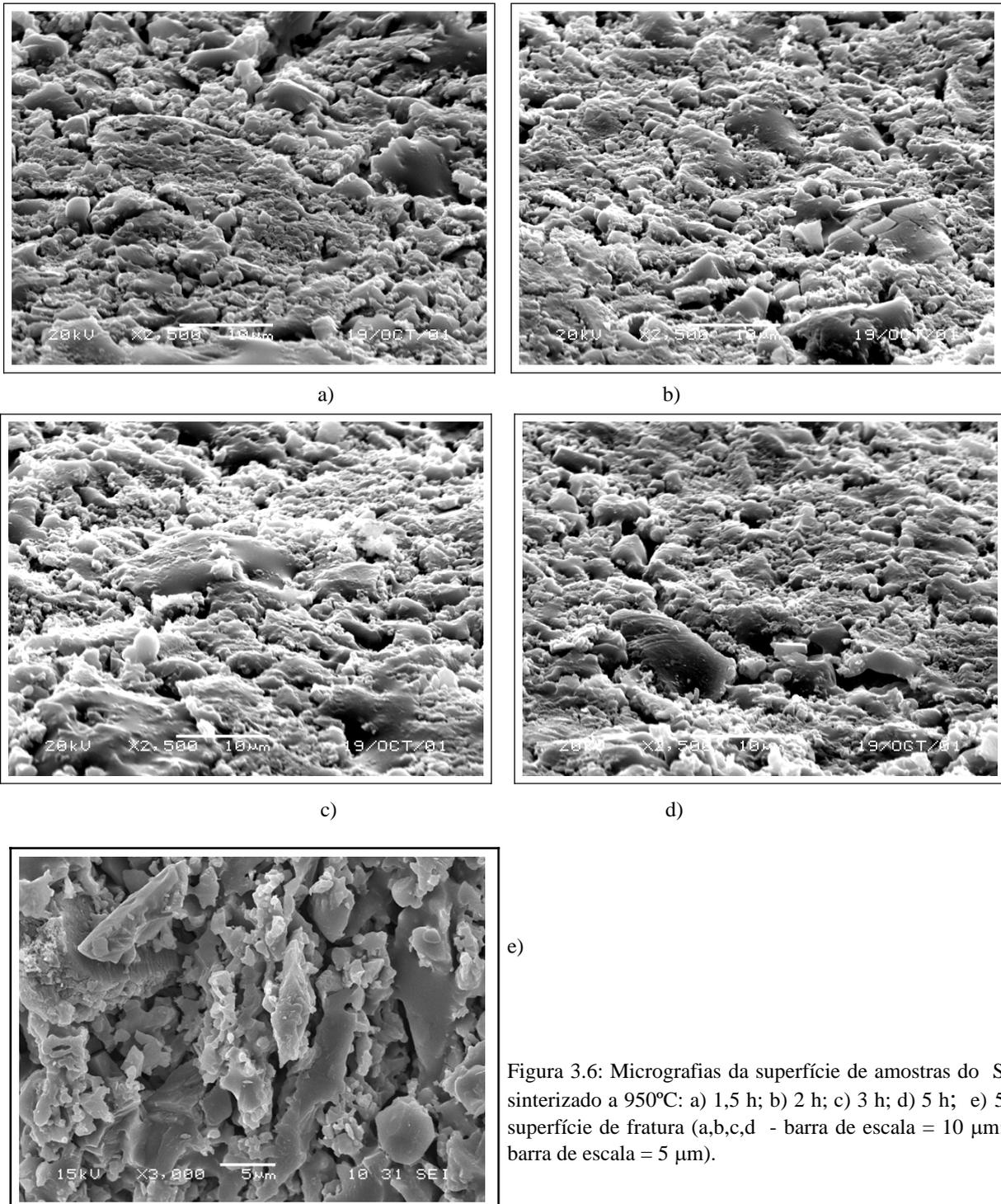


Figura 3.5: Micrografias da superfície de amostras do SIPP sinterizado a 850°C por: a) 1,5 h; b) 2 h; c) 5 h; d) 5 h - superfície de fratura (a,b,c - barra de escala = $10\ \mu\text{m}$; d - barra de escala = $5\ \mu\text{m}$).

As micrografias relacionadas aos experimentos realizados a 950°C em tempos de 1,5, 2, 3 e 5 horas estão mostradas na Figura 3.6. Nelas se observa que o aumento de 100°C na temperatura de sinterização permitiu a formação de uma microestrutura mais definida com poros intergranulares, grãos de tamanho irregulares e forma aproximadamente hexagonal. Em algumas regiões, observa-se que os grãos perdem a forma, formando fase líquida (vítrea). O aumento do tempo de processamento

de 1,5 horas para 5 horas não causou mudanças significativas na microestrutura. A micrografia da Figura 3.6 e, apresenta mais evidente a forma dos grãos hexagonais e áreas onde esta forma começa a ser destruída devido a fusão parcial, formando a fase vítrea.

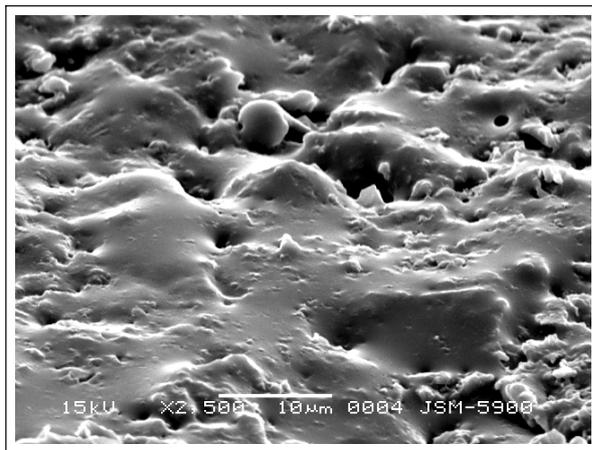
A Figura 3.4 mostra que a sinterização do SIPP no tempo de 5 horas é de 2% de retração na temperatura de 850°C, indicando que a sinterização inicia abaixo de 950°C.



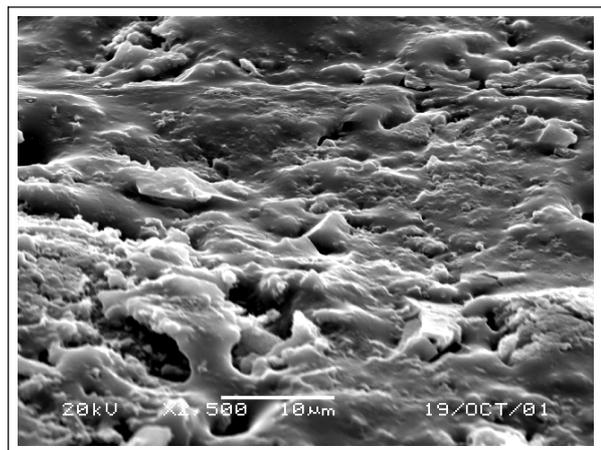
e)

Figura 3.6: Micrografias da superfície de amostras do SIPP sinterizado a 950°C: a) 1,5 h; b) 2 h; c) 3 h; d) 5 h; e) 5 h - superfície de fratura (a,b,c,d - barra de escala = 10 µm; e - barra de escala = 5 µm).

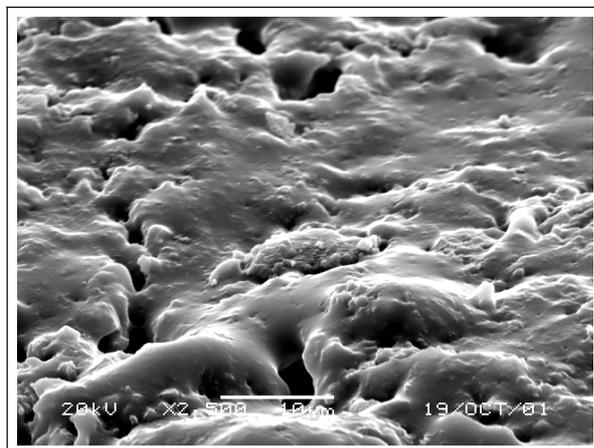
A Figura 3.7 apresenta as micrografias do SIPP sinterizado a 1000°C para tempos de sinterização de 1,5, 2, 3 e 5 horas. Pode-se observar claramente para todos os tempos analisados uma destruição da forma hexagonal dos grãos devido a fusão parcial formando fase vítrea. A porosidade intergranular desaparece, porém ainda é evidente a presença de poucos poros na microestrutura. Observa-se que a elevação do tempo de sinterização aumenta a formação da fase vítrea e redução da porosidade.



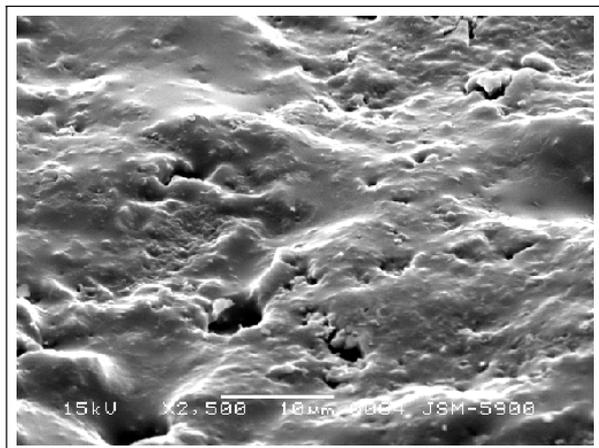
a)



b)



c)



d)

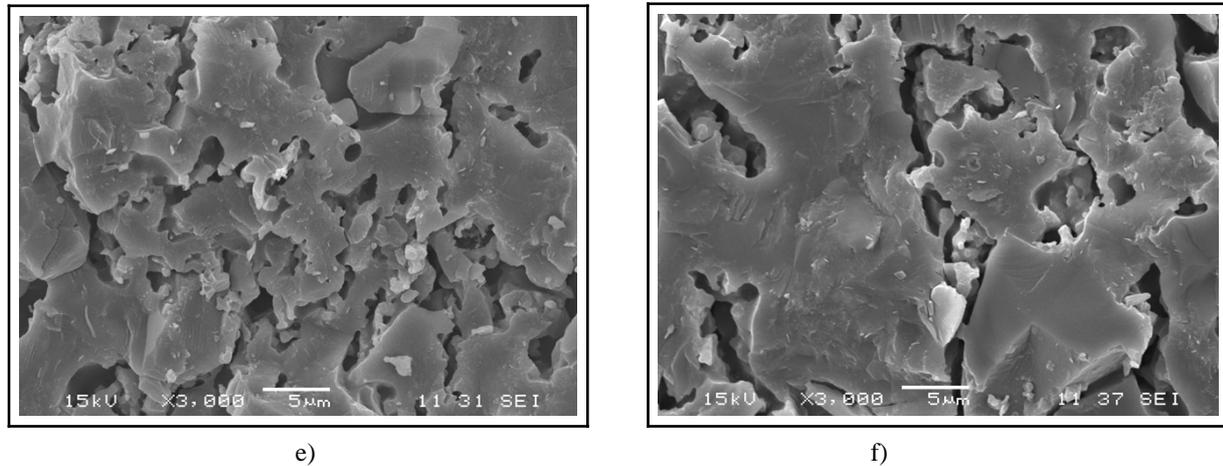


Figura 3.7: Micrografias da superfície de amostras do SIPP sinterizado a 1000°C por: a) 1,5 h; b) 2 h; c) 3 h; d) 5 h; e) 3 h - superfície de fratura; f) 5h - superfície de fratura.

(a,b,c,d - barra de escala = 10 µm; e,f - barra de escala = 5 µm)

A influência da temperatura e tempo de sinterização na evolução dos poros nas estruturas pode ser observado através das micrografias da superfície de fratura (Figuras 3.7 e) e f)). Pelas medidas de densidade (Tabela 3.1), verifica-se que o processamento realizado a 1000°C resultou em um material moderadamente denso, somente com pequenos poros dispersos. Algumas áreas nas micrografias das amostras, contudo, exibem maior porosidade como resultado do crescimento de grão não uniforme, que não elimina a porosidade, fica retida na microestrutura, principalmente no processo de 3 horas de sinterização. Estes parâmetros, limitados pela fusão do material, podem ser relacionados às condições ideais para processamento do SIPP.

A Figura 3.8 mostra o XEDS do SIPP sinterizado a 1000°C durante 5 horas. Nessas condições foi observado que o material sinterizado apresentou os elementos silício e alumínio como os mais abundantes, seguido pelos metais alcalinos. Esses resultados são equivalentes ao SIPP bruto, em forma de pó mostrado na Tabela 2.1.

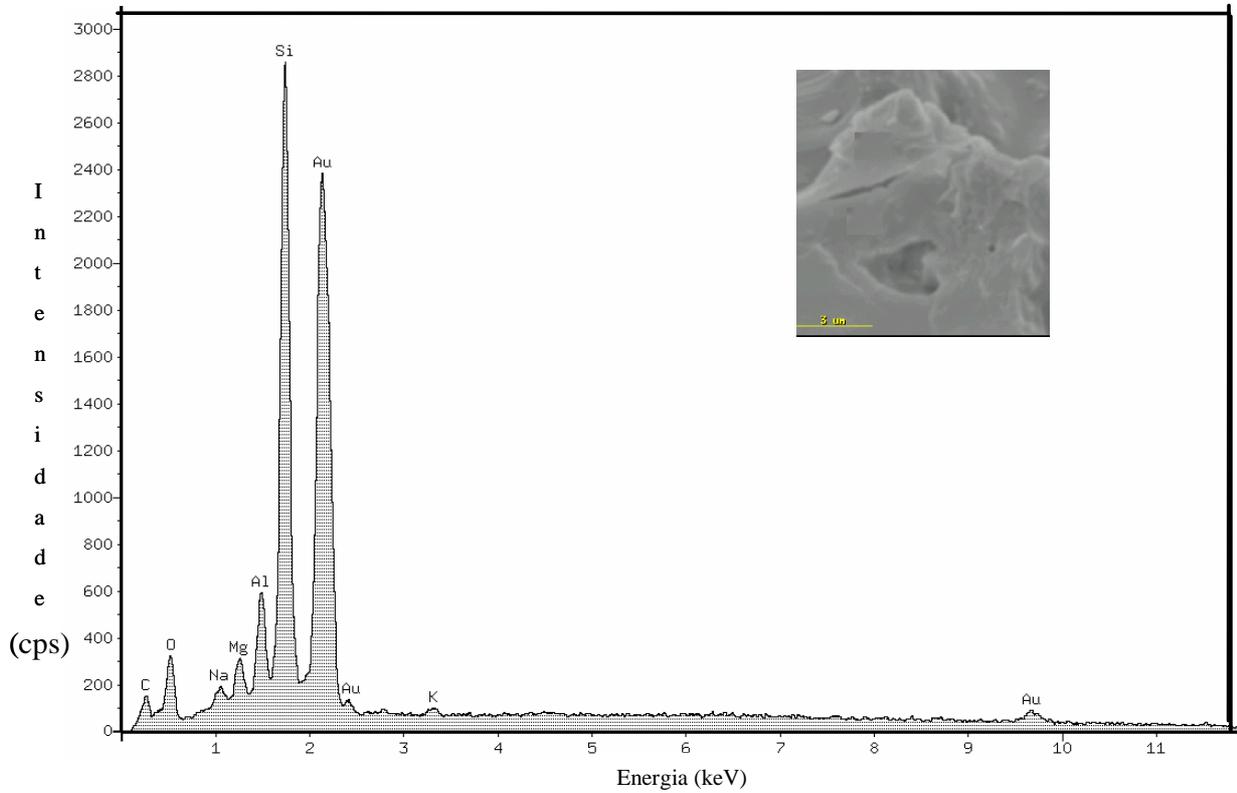


Figura 3.8: XEDS do SIPP sinterizado a 1000°C durante 5 horas.

Para melhor evidenciar a natureza e homogeneidade da distribuição das diferentes fases cristalinas e amorfas, os mapeamentos dos elementos químicos foram obtidos por XEDS e estão apresentados por meio de mapas de distribuição ilustrados na Figura 3.9.

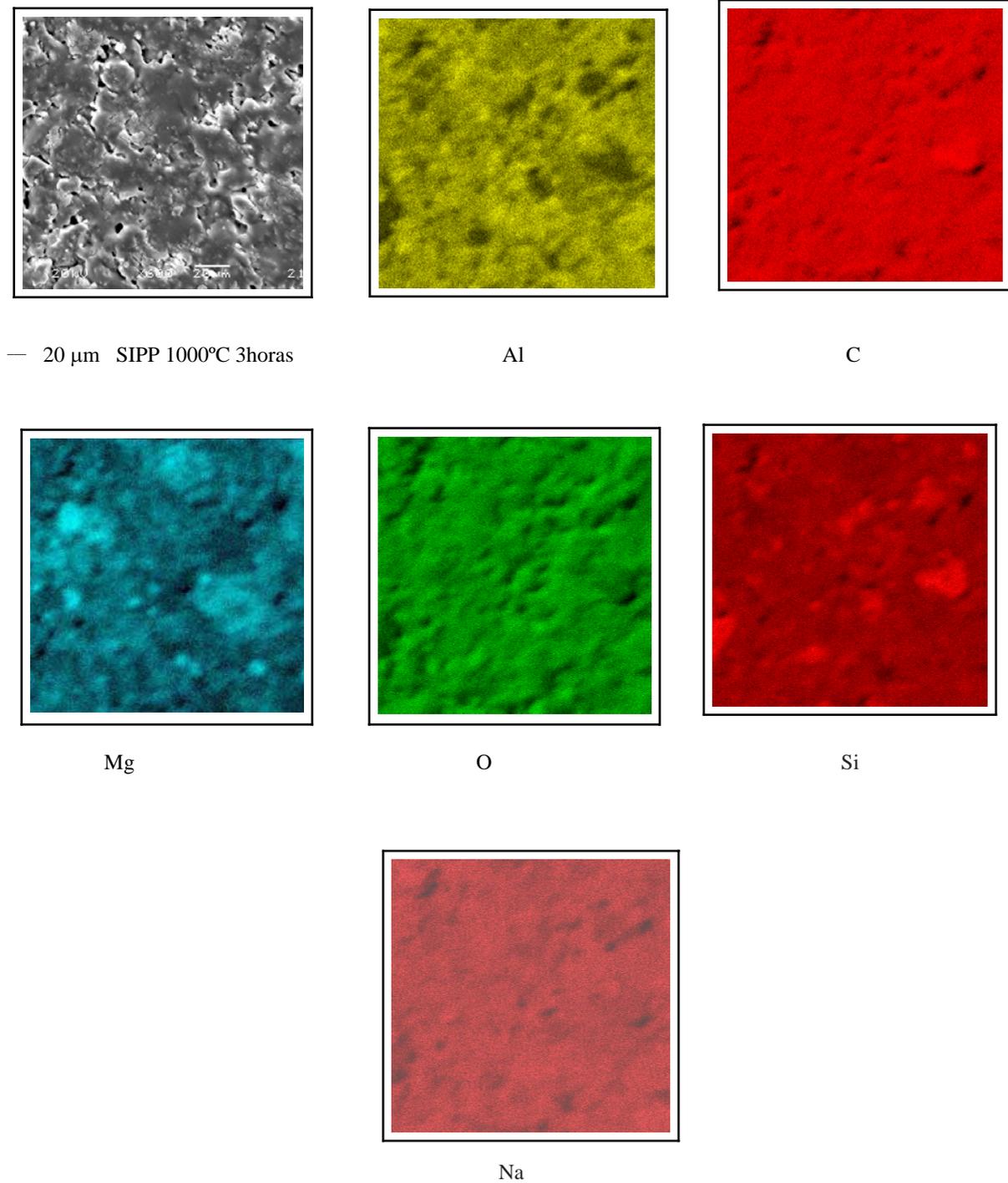
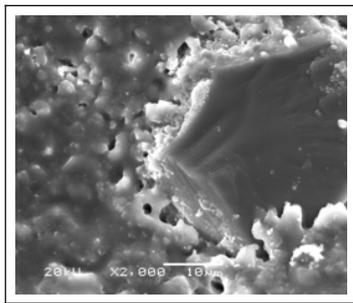


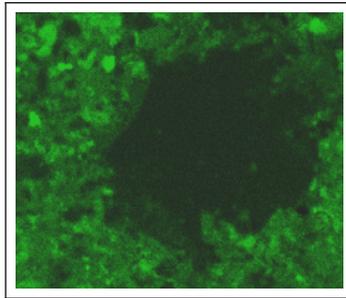
Figura 3.9: Micrografia do SIPP sinterizado e mapa de distribuição topográfica dos elementos Al, C, Mg, O, Si e Na obtidos por XEDS.

Observou-se uma distribuição homogênea de todos os elementos ao longo da área analisada do SIPP sinterizado.

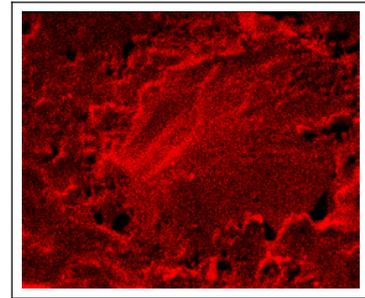
A Figura 3.10 mostra a distribuição topográfica para uma outra área da mesma amostra selecionada. Verificou-se, nesta área que o carbono apresenta uma distribuição homogênea, enquanto o alumínio, magnésio, oxigênio, sódio e silício estão concentrados em diferentes áreas, indicando diferentes fases. Alumínio e magnésio estão homogeneamente dispersos em todas as áreas onde o silício apresenta uma menor concentração. A ausência do alumínio nestas regiões de maior concentração de silício pode indicar a presença de quartzo, e sua concentração na fase amorfa sugere o aparecimento de argila e cristais de mulita.



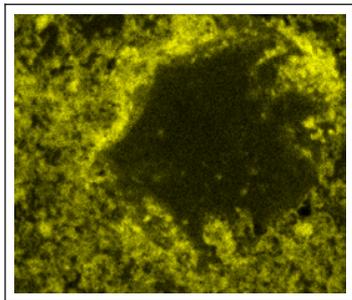
– 10 μm SIPP 1000°C 3 horas



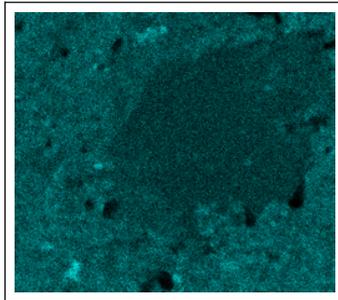
Al



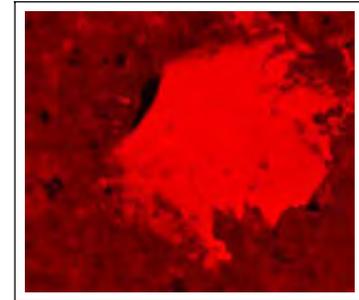
C



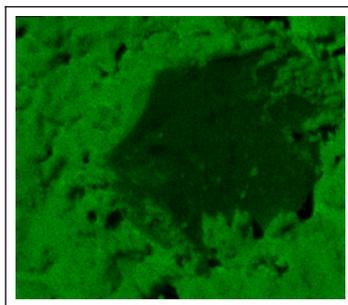
Mg



Na



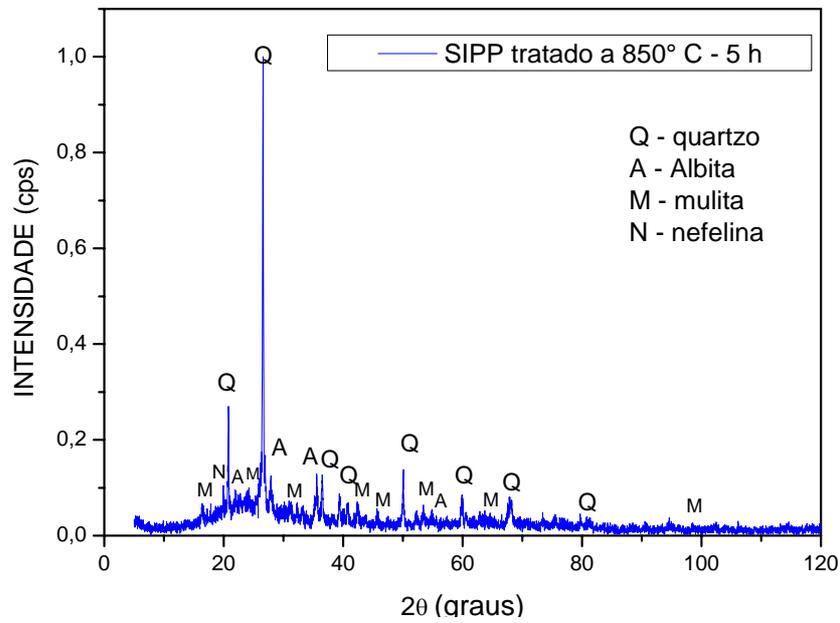
Si



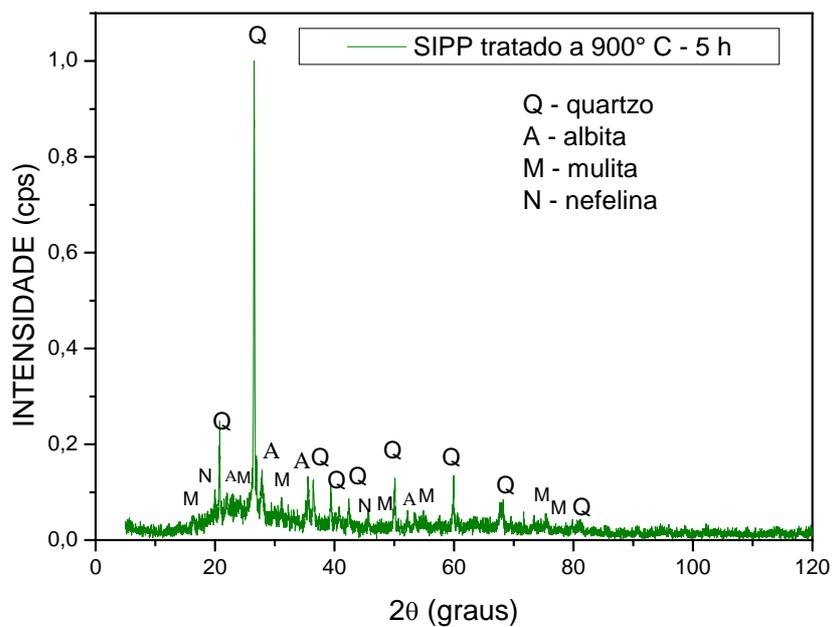
O

Figura 3.10: Micrografia de outra região do SIPP sinterizado e mapa de distribuição dos elementos Al, C, Mg, Na, Si e O para esta região.

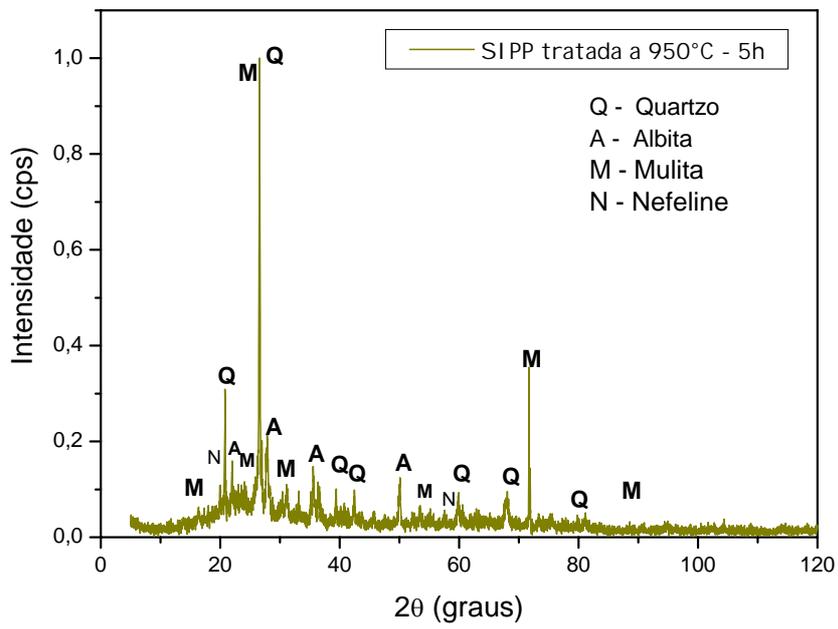
O comportamento da sinterização está relacionado às fases minerais formadas durante o processo de queima. As fases cristalinas identificadas durante a sinterização do SIPP foram determinadas por difração de raios-X e são mostradas na Figura 3.11.



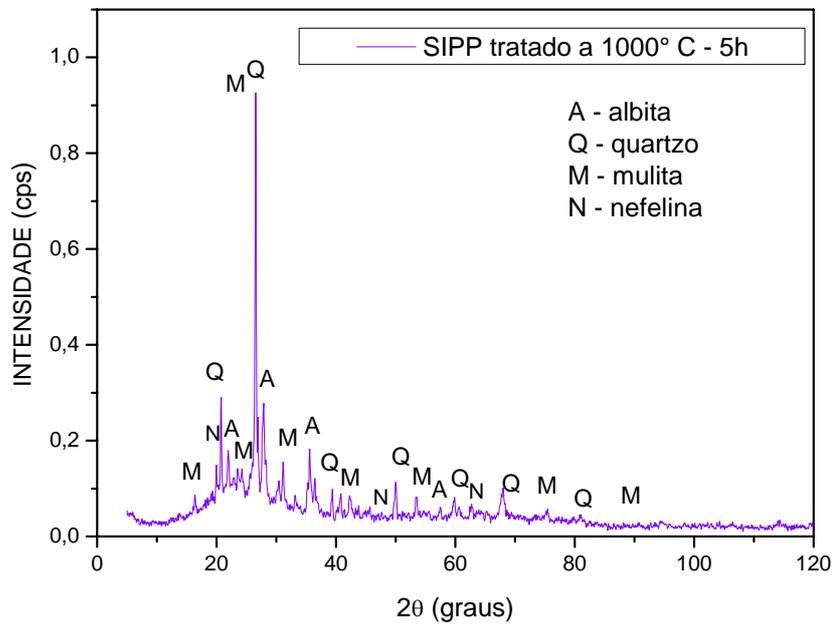
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.11: Difratogramas de raios-X do SIPP sinterizado durante 5 horas a) 850° C ; b) 900°C; c) 950°C, d) 1000°C

Nas amostras obtidas a temperaturas de 850°C, 900°C, 950°C e 1000°C no tempo de sinterização de 5 horas (Figura 3.11), identificou-se como fases cristalinas o quartzo α (JCPDS 33-1161), albita (JCPDS 19-1184), nefelina potássica (JCPDS 12-198), e a mulita (JCPDS 15-776). As sinterizações realizadas a 950°C e 1000°C foram caracterizadas pelo aumento na intensidade da fase cristalina mulita em comparação com a sinterização realizada a 850°C e 900°C. Estes resultados corroboraram com as micrografias do material sinterizado.

3.3 - Conclusão

As técnicas utilizadas permitiram acompanhar a evolução do SIPP em função dos parâmetros para sinterização do mesmo.

No presente estudo estabeleceu-se como parâmetros de operação para sinterização a temperatura de 1000°C e o tempo de tratamento térmico que variou de 3 a 5 horas. Na análise por difração de raios-X para os experimentos a 850°C, 900°C, 950°C e 1000°C, identificou-se as fases cristalinas quartzo, albita, mulita e nefelina potássica. A partir de 950°C detectou-se um aumento na intensidade da fase mulita.

Os valores de densidade do produto final estão num intervalo de 1,65 - 2,08 g/cm³, valores estes menores do que aqueles encontrados para o porcelanato.

Estes resultados permitem concluir que as propriedades do SIPP podem ser controladas em função de tratamento térmico.

Referências

- 1 - J. F. Shackelford; *Introduction to Materials Science for Engineers*; Prentice Hall, 2000, 392 - 393.
- 2 - J. Ma. Rincón; M. Romero; *Cerâmica Industrial*, **6** (4), 2001, 22 - 24.
- 3 - Yet-Ming Ching; D. Birnie III; W. D. Kingery; *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering*; John Wiley & Sons Ltd., 1997, 392 - 415.
- 4 - A. R. West; *Solid State Chemistry and Its Applications*; John Wiley & Sons, Inc., 1984, 655 - 665.
- 5 - W. D. Callister Jr.; *Materials Science and Engineering, An Introduction*; Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- 6 - A. L. Yurkog; T. A. Ivanov; R. C. Bradt; *Ceramics International*, **23**, 1997, 389 - 399.
- 7 - Z. He; Jan Ma; *Ceramics International*, **27**, 2001, 261 - 264.
- 8 - F. Mazel; M. Gonon; G. Fantozzi; *Journal European Ceramic Society*, **22**, 2002, 453 - 461.
- 9 - M. Dondi; G. Ercolani; C. Melandri; C. Mingazzini; M. Marsigli; *Interceram*, **48** (2), 1999, 75 - 83.
- 10 - F. G. Melchiades; C. D. Roveri; J. Sotério; L. L. Silva; A. O. Boschi; *Cerâmica Industrial*, **6** (5), 2001, 27 - 33.

CAPÍTULO 4

PREPARAÇÃO DO VIDRO DERIVADO DO SIPP

4.0 - Introdução

O vidro é um material com uma história que remonta a milênios. Em 2300 a.C. os fenícios já se preocupavam em desenvolver novas técnicas para melhorar suas características. Do século XVIII até os nossos dias, ocorreram importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto nas aplicações de vidros em diferentes áreas¹⁻⁶.

Um vidro pode ser definido como um produto inorgânico amorfo, obtido por meio de um resfriamento rápido de um fundido que adquire rigidez à temperatura ambiente sem cristalizar (American Society for Testing and Materials Standards - A.S.T.M.). Do ponto de vista estrutural, porém, sabe-se hoje que os vidros são materiais não-cristalinos que apresentam ordem interatômica a curta distância, sendo a desordem estrutural presente para distâncias maiores que 100 \AA ¹⁻⁴.

O modelo de Zachariensen explica a maioria dos vidros à base de óxidos, considerando o vidro como uma estrutura aperiódica contínua e tridimensional, formada pela polimerização de unidades estruturais definidas como poliedros de coordenação contendo como átomo central o cátion formador da rede vítrea. Esses poliedros são ligados por vértices formados por ânions, que podem ser compartilhados por dois cátions ou constituírem ânions terminais, não compartilhados¹⁻⁴.

A Figura 4.1 apresenta um corte bidimensional duas estruturas de rede tridimensional da sílica, vítrea e cristalina, formadas por tetraedros SiO_4 , onde os círculos brancos representam os íons oxigênio, e os círculos pretos os cátions Si^{4+} . A ordem a curta distância se restringe aos primeiros vizinhos (oxigênios em volta do cátion), no caso da sílica não-cristalina. A ordem se estende a longa distância na sílica cristalina (nas formas de quartzo, cristobalita ou tridimita).

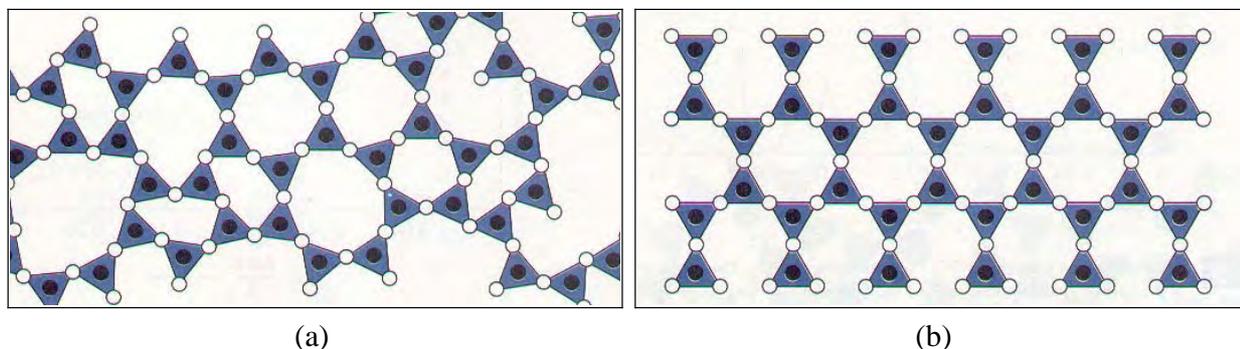


Figura 4.1: Estrutura da sílica a) vítrea; b) cristalina (cristobalita).

Os componentes dos vidros são classificados quanto à natureza dos cátions em formadores, modificadores e estabilizadores. O cátion formador tem a capacidade de construir as redes aperiódicas tridimensionais contínuas, formando a estrutura vítrea. O modificador possui a relação raio/carga grande comparada com a do formador, e tem o papel de interromper a rede tridimensional criando ânions terminais, evitando assim a organização e cristalização espontânea do vidro. O íon estabilizador não forma a rede vítrea sozinho, mas pode fazer parte desta, quando associado a formadores¹⁻⁴.

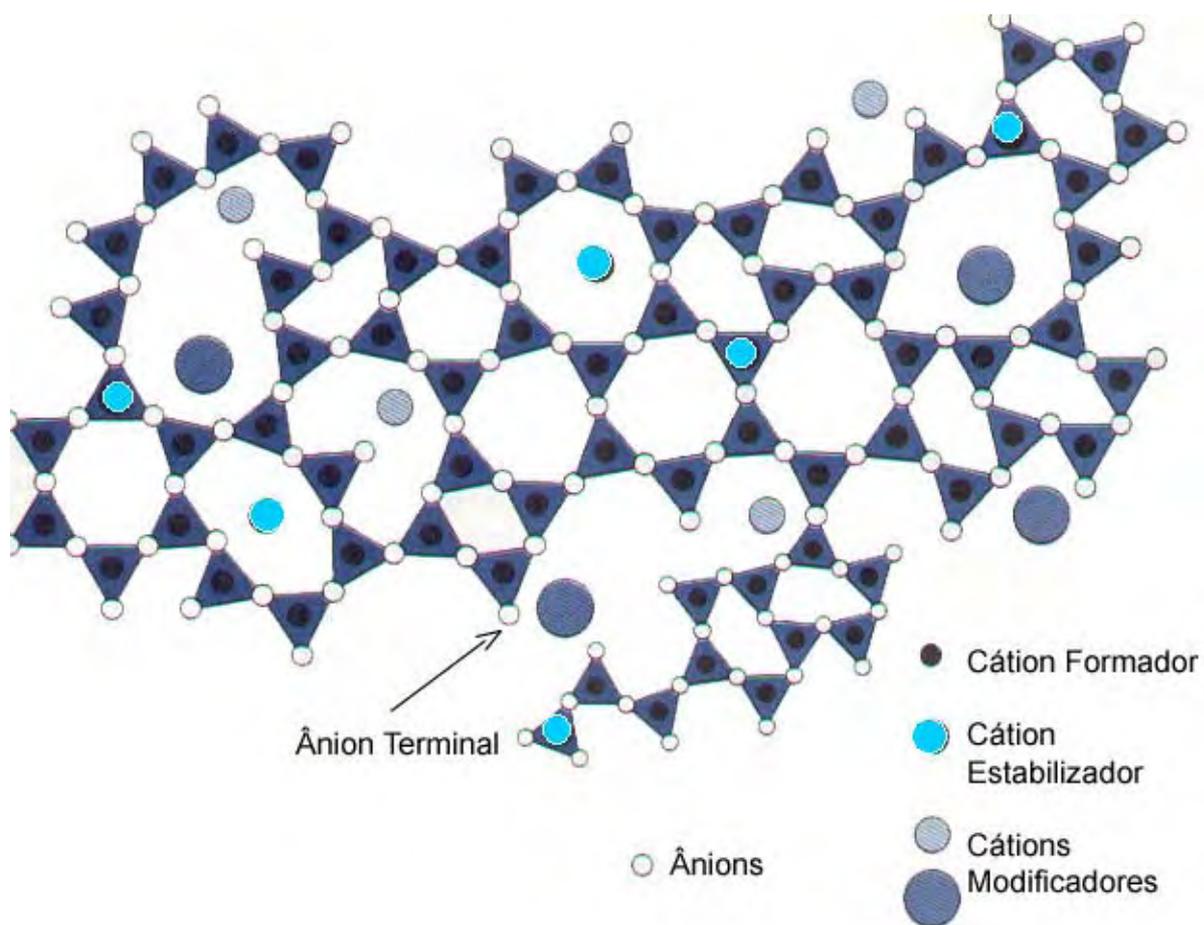


Figura 4.2: Estrutura de um vidro, destacando-se a função de cada tipo de cátion.

Os vidros podem ter um número ilimitado de componentes, o que facilita sua formação, pelo “princípio da confusão”¹⁻². Em geral são classificados de acordo com o número de espécies de cátions. Apesar de se poder formar um material vítreo com um só componente (cátion - formador), os vidros

mais comuns apresentam dois componentes (binários) ou mais, como os ternários, com três tipos de cátions, mais freqüentes por incluírem além do formador, modificadores e estabilizadores.

Os vidros também são classificados, quanto à natureza dos ânions, em fluoretos, óxidos, nitratos e sulfatos, sendo esta a ordem crescente de ligações inter cruzadas em suas cadeias formadoras, devido ao aumento de possibilidades de ligações, que levam ao aumento das temperaturas críticas e diminuição da expansão térmica do material, devido a um aumento da rigidez da rede formadora, causado pelas ligações inter cruzadas (cross-linking).

O desenvolvimento de materiais vítreos e vitrocerâmicas produzidos a partir de resíduos industriais constitui uma das opções para se agregar valor aos rejeitos, reduzindo assim o impacto ambiental, na medida em que, ao se agregar valor, a própria indústria passa a se interessar pelo material. Estes materiais podem constituir opções para uso industrial, além de reduzirem os problemas de poluição ambiental. Estudos são direcionados a isolar, reciclar e valorizar subprodutos e rejeitos de materiais.

O processo de vitrificação pode simular o que já acontece na natureza: os únicos vidros naturais são aqueles produzidos por erupções vulcânicas-obsidianas ($\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) e basaltos ($\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$), formados pelo choque térmico da lava, em geral quando encontra grandes massas de água. Esses materiais são basicamente inertes mesmo quando eles contêm elementos tóxicos, porque estes estão incluídos em uma matriz vítrea extremamente estável¹⁵.

Esta etapa do presente trabalho teve como objetivo investigar a possibilidade de se obter vidros silicatos de metais alcalinos, utilizando o subproduto SIPP como principal material de partida.

Um forte argumento para o uso do SIPP na síntese do vidro é a presença em sua composição, de óxido de silício (excelente cátion formador), óxido de alumínio (excelente cátion estabilizador) e óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos (fonte dos principais modificadores), composição que permite simular vidros convencionais, desde que as proporções dos componentes sejam ajustadas por complementação de cátions, para que se trabalhe em um domínio vítreo.

Além disso, o processo de polimento do porcelanato produz uma grande quantidade desses resíduos sólidos na forma de pó finíssimo e homogêneo (da ordem de tonelada/mês), tornando-se interessante a reciclagem deste material do ponto de vista tecnológico, econômico e ambiental.

4.1 - Experimental

Com o objetivo de se obter um material vítreo a partir do SIPP, foi realizado um estudo sistemático em que se optou pela adição de suplemento de cátions modificadores, já que a proporção desses cátions no rejeito encontra-se abaixo da média para se atingir domínios vítreos em silicatos, a temperaturas compatíveis com fornos resistivos convencionais. Em uma primeira etapa o sódio foi escolhido como cátion modificador. Pela sua baixa relação carga/raio, o Na^+ é um típico agente modificador, além de ser comercialmente viável. As amostras com adição do Na^+ como modificador foram denominadas SIPPNa.

Nesta etapa utilizou-se como fonte de Na^+ o cloreto de sódio comercial, o nitrato de sódio (99%), e o óxido de sódio (97%), em concentrações de 3, 5 e 10% em massa, em relação ao SIPP bruto ou ao SIPP previamente lavado com HNO_3 65% (REAGEN). Após pesagem, a mistura com o SIPP foi homogeneizada em almofariz ou no aparelho agitador *shaker mini-Beadbeater* a 2500 rpm e 5000 rpm durante 30 segundos para cada etapa. Foram preparados 15 composições (Tabela 4.1), as quais foram aquecidos em um forno resistivo *Lindberg GS*.

Tabela 4.1: Composições utilizadas do SIPPNa.

Amostra	Reagentes		Concentração do cátion (% peso)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Homogeneização
1	SIPP	NaCl	3	1000	1	<i>mini-Beadbeater</i>
2	SIPP	NaCl	3	1100	1	<i>mini-Beadbeater</i>
3	SIPP lavado	NaCl	3	1100	1	almofariz
4	SIPP	NaCl	5	1000	1	<i>mini-Beadbeater</i>
5	SIPP	NaCl	5	1100	1	<i>mini-Beadbeater</i>
6	SIPP lavado	NaCl	5	1100	1	almofariz
7	SIPP	NaCl	10	1100	1	almofariz
8	SIPP lavado	NaCl	10	1100	1	almofariz
9	SIPP	NaNO_3	3	1100	1	almofariz
10	SIPP	NaNO_3	5	1100	1	almofariz
11	SIPP	NaNO_3	10	1100	1	<i>mini-Beadbeater</i>
12	SIPP	NaNO_3	3	1000	2	almofariz
13	SIPP	NaNO_3	5	1000	2	almofariz
14	SIPP	NaNO_3	10	1000	2	almofariz
15	SIPP	Na_2O	5	1100	2	<i>mini-Beadbeater</i>

Um dos parâmetros monitorados no processo foi a temperatura. Tentou-se limitar a temperatura à faixa adequada dos fornos resistivos convencionais (resistências tipo cantal). Não se obteve fusões favoráveis com os ensaios discriminados na Tabela 4.1. Desta forma, optou-se pelo abaixamento do ponto de fusão da mistura, adicionando-se em uma segunda etapa um segundo cátion formador, além do próprio silício presente no SIPP. Devido ao baixo ponto de fusão e baixo custo, utilizou-se para este fim o B_2O_3 .

Para obtenção do vidro nesta etapa, utilizou-se SIPP, B_2O_3 (Aldrich 99%) e Na_2O (Aldrich 97%), em proporções molares de $SIPP/B_2O_3$ e Na_2O/B_2O_3 escolhidas com a ajuda do programa *SciGlass*[®], de simulação de materiais vítreos através de correlação composição-propriedades.

Atribuiu-se o acrônimo SIPPBORNA para designar os materiais obtidos nesta etapa de preparação. Após pesagem e homogeneização em almofariz, as amostras foram preparadas no mesmo forno resistivo *Lindberg GS* inicialmente a $300^\circ C$ durante 1 hora, e em seguida a $1100^\circ C$, em um cadinho de platina/ouro, durante 2 horas, conforme detalhada as composições na Tabela 4.2. Nesta etapa houve a formação de regiões vítreas, porém durante os experimentos se observou problemas de ataque químico ao cadinho Pt/Au em altas temperaturas.

Tabela 4.2: Composição utilizada para o preparo do SIPPBORNA e condições operacionais.

AMOSTRA	REAGENTES			Razão em massa		Temperatura ($^\circ C$)	Tempo (horas)
				SIPP/ B_2O_3	Na_2O/B_2O_3		
1	SIPP	Na_2O	B_2O_3	1:1	0,11:1	1.100	2
2	SIPP	Na_2O	B_2O_3	7:1	0,8:1	1.100	3
3	SIPP lavado	Na_2O	B_2O_3	0,3:1	0,21:1	300/1100	1 e 2
4	SIPP lavado	Na_2O	B_2O_3	0,3:1	0,21:1	300/1100	1 e 2
5	SIPP lavado	Na_2O	B_2O_3	0,3:1	0,21:1	300/1100	1 e 2

Em uma terceira etapa de tentativa de se estabelecer uma rota viável de preparação de material vítreo a partir do subproduto industrial, utilizou-se o SIPP lavado com HNO_3 65% e uma única fonte dos cátions boro e sódio, o $Na_2B_4O_7$, borato de sódio ou borato de sódio decahidratado (bórax). Denominados SIPPBORAX, utilizou-se uma razão em massa SIPP/ $Na_2B_4O_7$ variando de 0,05 a 0,9 nos materiais produzidos nesta etapa. Para futura análise espectroscópica, incluiu-se Eu_2O_3 como fonte de Eu^{3+} , a ser utilizado como sonda local fotônica.

Os reagentes foram homogeneizados em almofariz e, em seguida, em cadinho ou navícula de Pt/Au/Rh, foram levados à fusão num forno resistivo (Lindberg GS), inicialmente a $300^\circ C$, no período

de 1 a 3 horas, e em seguida entre 950 e 1100°C, durante 1,5 h e 2 horas. O material fundido foi vertido para um molde de grafite pré-aquecido (~ 400 °C), ocorrendo o choque térmico e vitrificação do material. A Tabela 4.3 resume as composições e as condições de preparo e a Figura 4.3 esquematiza o processo de preparação.

Tabela 4.3: Composição e condições operacionais de alguns ensaios de preparação do vidro SIPPBORAX.

AMOSTRA	Razão em Massa SIPP/Na ₂ B ₄ O ₇	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)	Recipiente
1	0,09	300 / 1100	1 e 2	navícula
2	0,05	300 / 1100	1 e 2	navícula
3	0,20	300 / 1100	1 e 2	navícula
4	0,30	300 / 1100	1 e 2	navícula
5	0,30	300 / 950	3 e 1,5	navícula
6	0,60	300 / 1100	1 e 2	navícula
7	0,90	300 / 1100	1 e 2	navícula
8*	0,30	300 / 1100	1 e 2	navícula
9	0,30	300 / 1100	1 e 2	cadinho
10 **	0,30	300 / 1100	1 e 2	cadinho
11	100	300 / 1450	1 e 2	cadinho

* SIPP bruto (não lavado); ** Vidro dopado com európio (1,6 mol%)

As amostras submetidas a análises espectroscópicas foram cortadas e polidas em blocos de aproximadamente 1 cm² de área superficial. O polimento foi realizado inicialmente com carvão de silício, seguido por óxido de alumínio.

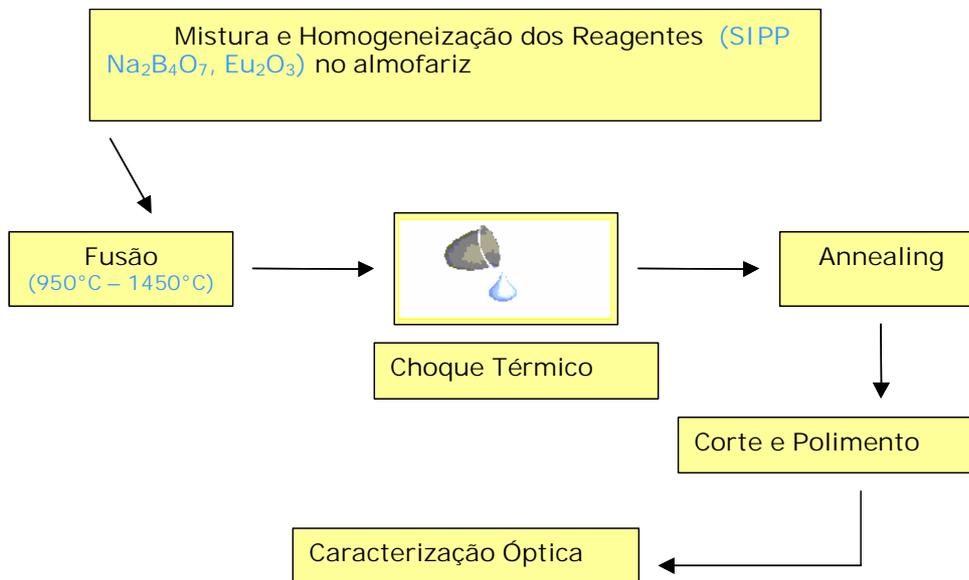


Figura 4.3: Esquema geral para preparação das amostras do vidro SIPPBORAX.

A identificação das fases dos vidros SIPPBORAX foi feita por difração de raios-X, com o equipamento DIFRACT ACT série 1000 (SIEMENS), utilizando a linha K_{α} do cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a 40 kV e 40 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ de 5 a 120° , com passo de $0,02^{\circ}$.

A análise microestrutural dos vidros sintetizados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura em um equipamento JEOL-JSM 5900 acoplado a um microanalisador XEDS (espectroscopia de fluorescência de raios-X). A superfície das amostras foi polida e as amostras foram colocadas em um porta-amostras. Para a obtenção das micrografias, foi depositado ouro pelo processo de *sputtering*, para tornar condutora a superfície da amostra.

As medidas de absorção óptica na região do UV-visível foram realizadas em um espectrômetro Beckman BU 7500 na região espectral de 200-800 nm. Os espectros foram obtidos para verificação da transmitância da nova matriz vítrea, e identificação dos níveis de energia da sonda fotônica Eu^{3+} . Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando o ar como referência para determinar a absorvância do vidro SIPPBORAX sem dopagem. O vidro não dopado foi usado como referência para os demais vidros SIPPBORAX dopados com Eu^{3+} .

O espectro de luminescência do vidro dopado com Eu^{3+} foi obtido à temperatura ambiente utilizando-se um espectrofotômetro Jobin-Yvon Ramonor U-1000 com duplo monocromador (Figura4.4), utilizando como detector uma fotomultiplicadora RCA C31034RF refrigerada por um sistema peltier. O registro e processamento do sinal foram feitos através de uma interface Spectralink ligada a um microcomputador com o programa de aquisição PRISM da ISA instruments.

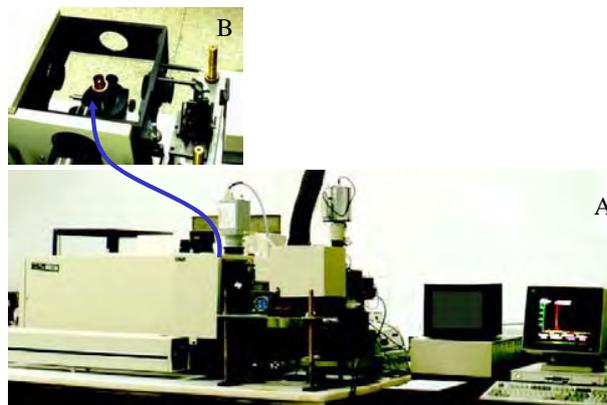


Figura4.4: Espectrofotômetro Jobin-Yvon (A); Detalhe do alinhamento da amostra (B).

O índice de refração dos vidros foi determinado com um refratômetro de Abbé modelo 2WAJ.

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em um espectrômetro com transformada de Fourier Bruker modelo IF66 na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas com KBr do material pulverizado.

Neste trabalho todas as amostras foram analisadas num aparelho de DTA modelo 50 SHIMADZU CORPORATION. As amostras pulverizadas foram submetidas à análise de DTA em porta-amostra de platina, sob fluxo de nitrogênio e taxas de aquecimento de 10°C/min na faixa de temperatura de 20°C a 1100°C.

As amostras dos vidros preparados nas três etapas foram fotografadas com uma máquina digital (modelo Olympus E-500), com a finalidade de se observar os aspectos superficiais, cor e transparência das amostras.

4.2 - Resultados e Discussão

As fotografias dos materiais obtidos em cada uma das três etapas de tentativas estão mostradas nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7, referindo-se respectivamente aos experimentos mencionados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. A coloração escura de algumas amostras foi provavelmente resultante de reação com o cadinho de preparação, já que o mesmo sofreu ataque químico.

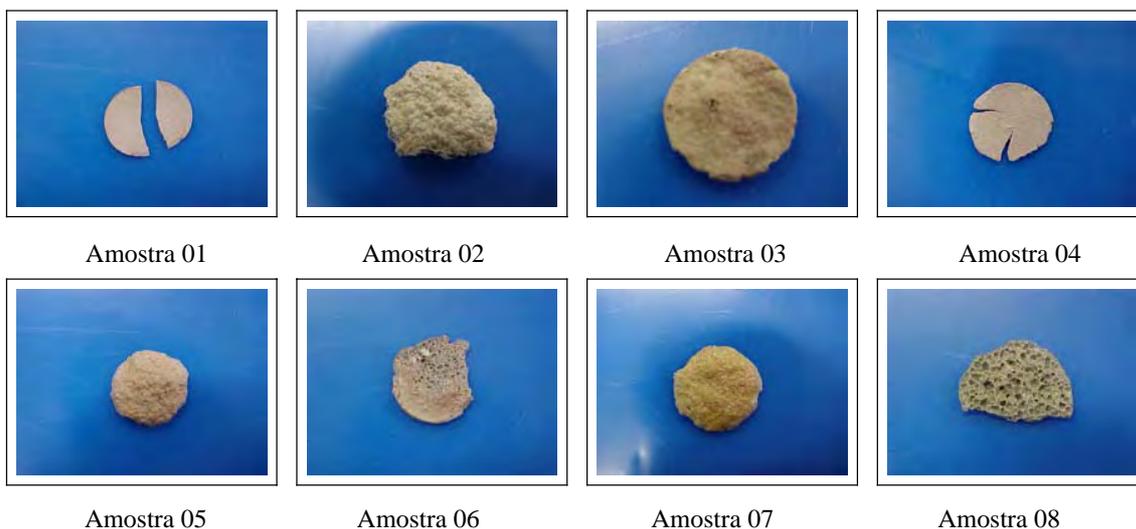




Figura 4.5: Fotografias das amostras SIPPNa, referentes à Tabela 4.1, em que os materiais foram obtidos a partir da adição de sódio ao SIPP - nas amostras 01, 02, 03, 04, 05, 06, 07, 08 o sódio está na forma de NaCl; nas amostras 10, 11, 12, 13, 14, o sódio é proveniente do NaNO₃; e na amostra 15 se utilizou o Na₂O.

Conforme pode-se observar pelas imagens apresentadas na Figura 4.5 acima, as amostras SIPPNa não resultaram na formação de um vidro, e sim de um material poroso, sugerindo que, nesta faixa de temperatura, a simples adição de um modificador não foi suficiente para se atingir um domínio vítreo a partir da composição do SIPP. Com base nestes resultados novos experimentos foram realizados, adicionando-se ao SIPP, além de um modificador, um segundo agente formador, o B₂O₃, resultando nas amostras denominadas SIPPBORNA, descritas na Tabela 4.2, com as fotografias apresentadas na Figura 4.6. A composição destes materiais foi baseada em simulações realizadas no programa SciGlass, que possui um banco de dados com diferentes vidros já sintetizados, e algoritmos de simulação e interpolação para diversas propriedades.



Experimento 01 Experimento 02
 Figura 4.6: Morfologia do SIPPBORNA, preparados segundo a Tabela 4.2.

Na etapa de preparação do vidro SIPPBORNA conseguiu-se sintetizar um material vítreo, porém apresentando partes escuras. Durante a fundição do material constatou-se ataque químico ao cadinho utilizado, possivelmente provocado pelo óxido de sódio, que é bastante reativo, associado ao óxido de boro, que atua como um bom fundente. Na tentativa de se contornar este problema, resolveu-se trabalhar com o borato de sódio, gerando o vidro SIPPBORAX descrito na Tabela 4.3 e mostrado na Figura 4.7.

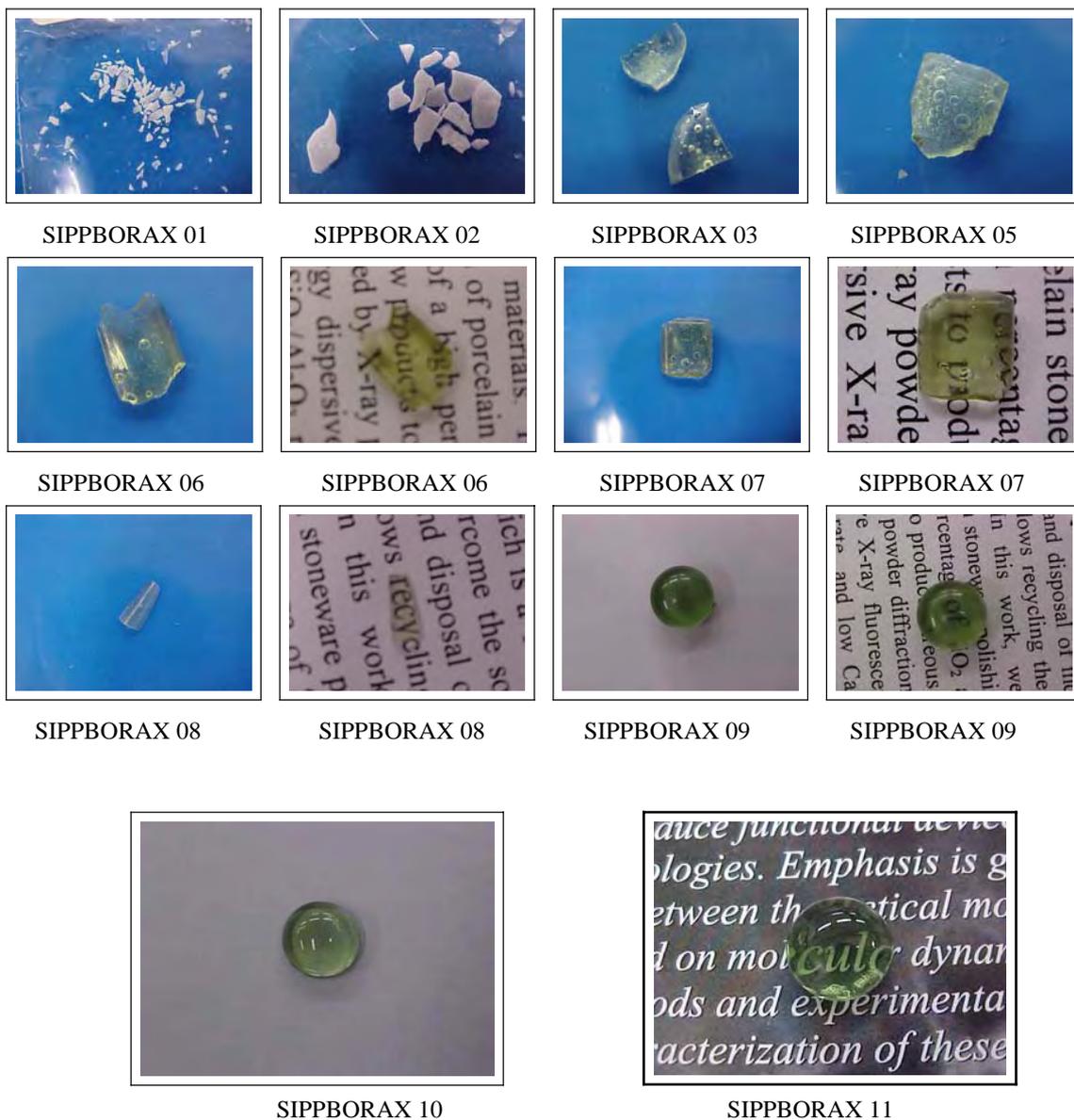


Figura 4.7: Fotografias das amostras SIPPBORAX, obtidos de acordo com a Tabela 4.3.

Na relação em massa SIPP/ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ de 0,09 obteve-se um material de cor branca sem aspecto vítreo. Aumentando-se a razão em massa para 0,2 nas mesmas condições de temperatura e tempo de processamento, obteve-se um material vítreo transparente, de coloração amarelo esverdeado (SIPPBORAX 03), porém com inclusão de bolhas, provavelmente devido à formação de gases resultantes de reações à alta temperatura, não totalmente liberados do material pelas correntes de convecção. Constatou-se também o aumento da quantidade de bolhas com a diminuição da temperatura de processamento do material. Para se otimizar a incorporação de SIPP ao material SIPPBORAX, aumentou-se a razão em massa SIPP/ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ para 0,3, 0,6, 0,9 e 1,0 e, mesmo com o aumento da concentração do rejeito, obteve-se vidros transparentes, de cor esverdeada, porém com muitas bolhas. A grande quantidade de bolhas pode estar relacionada ao fato de a fusão ter sido processada em um sistema aberto, em navícula. Um outro problema relacionado às navículas estava relacionada com a dificuldade de manipulação, não se conseguindo verter o material vítreo para tratamento térmico (annealing).

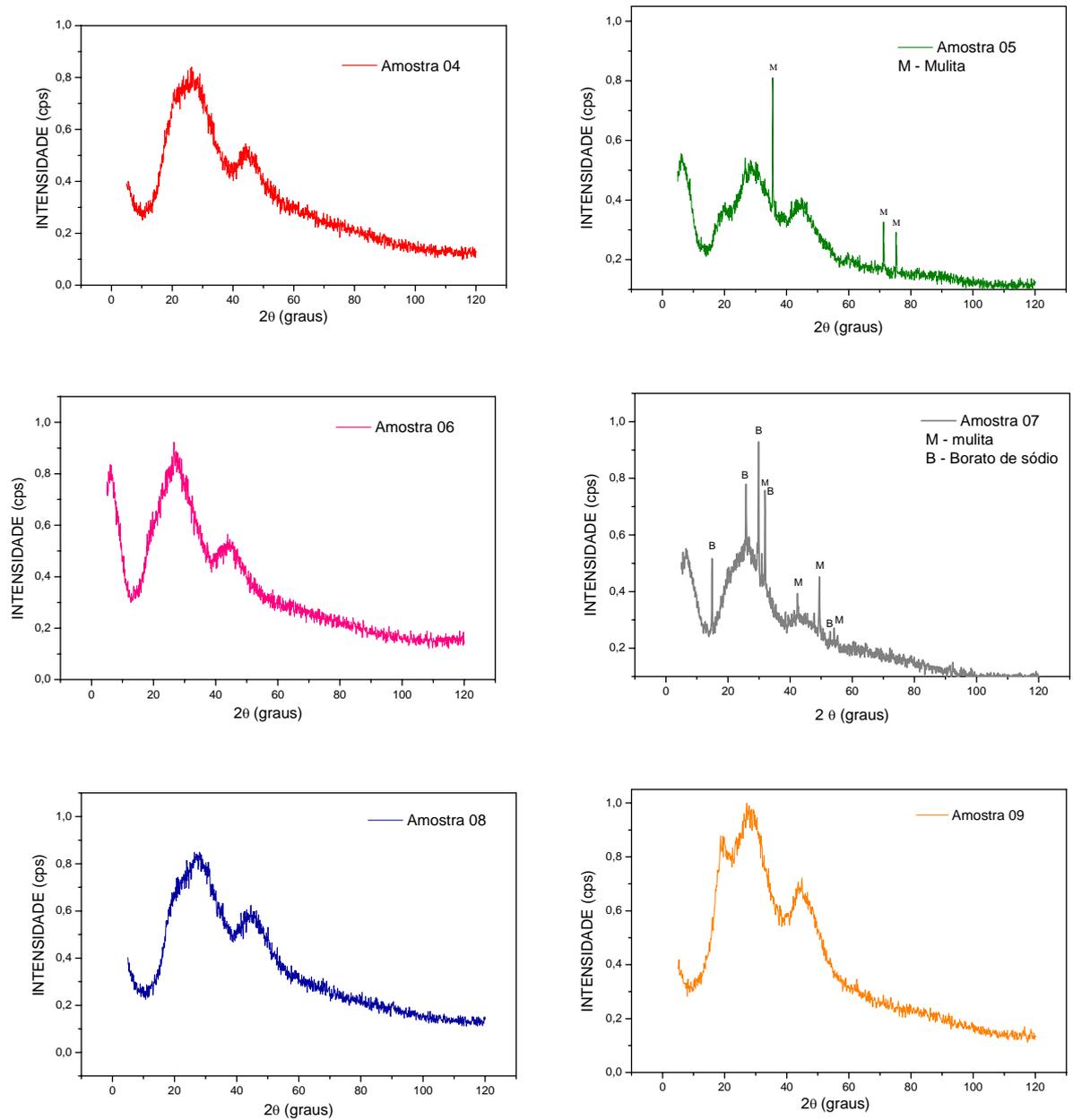
Na tentativa de se reduzir a incorporação das bolhas de gases formados, optou-se pela mudança de geometria, e no lugar das navículas utilizou-se um cadinho de Pt-Au-Rh fechado. Foi possível se manipular o cadinho em altas temperaturas, e verter o fundido para tratamento térmico.

Foram obtidos vidros de excelente qualidade, transparentes e sem a presença de bolhas, como as amostras SIPPBORAX 09, 10 e 11, cuja coloração esverdeada é atribuída a impurezas de ferro (Fe^{2+}), que fazem parte do SIPP (1%, conforme Tabela 2.1).

Além do aumento da concentração relativa do SIPP no novo material produzido, outro fato importante é que se obteve vidro a partir do SIPP bruto, sem lavagem com HNO_3 (SIPPBORAX 08). A Figura 4.8 apresenta os difratogramas de raios-X (de pó) obtidos para os vidros SIPPBORAX. Os difratogramas das amostras 04, 06, 08, 09, 10 e 11 mostram a natureza amorfa do material obtido, com bandas de espalhamento associadas unicamente à presença da ordem local dos vidros, enquanto que os difratogramas relacionados às amostras 05 e 07 apresentam uma fase amorfa e outra cristalina, esta última resultando em picos de Bragg superpostos às bandas, correspondendo a um padrão típico de uma vitrocerâmica. A fase cristalina observada para a amostra 05 foi a mulita (JCPDS 15-776) e as fases cristalinas presentes na amostra 07 foram a mulita (JCPDS 15-776) e o borato de sódio (12-0198). Não foi possível obter difratogramas das três primeiras amostras, devido à pequena quantidade de material preparado.

Um dos objetivos deste trabalho consistiu em utilizar a máxima quantidade possível do rejeito SIPP na síntese do vidro. A partir dos difratogramas associados aos dados da Tabela 4.3, verificou-se

que as condições operacionais mais favoráveis para obtenção do vidro correspondiam a uma razão em massa SIPP/ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ entre 0,3 e 0,6, em temperatura de fusão de 1100°C. Ao se aumentar a razão em massa SIPP/ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ para 1, trabalhou-se a uma temperatura de fusão de 1450°C, para obtenção do material vítreo (amostra 11).



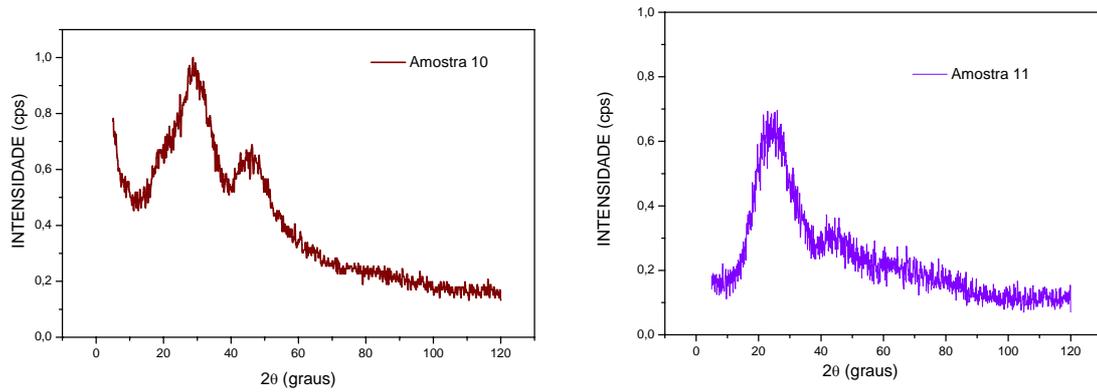


Figura 4.8: Difratomogramas de raios-X dos vidros SIPPBORAX.

Foi possível se obter vitrocerâmicas com uma relação em massa igual a 0,9 (amostra 07). Também foi possível se constatar que o SIPP sem ser lavado também forma vidro (amostra 08). Após fusão da amostra 11, quando se verteu a massa vítrea para realização do annealing, constatou-se, além da formação do vidro, a possibilidade de se obter fibras (Figura 4.9), mostrando que o material é fibrável.



Figura 4.9: Morfologia da fibra obtida a partir da síntese do SIPPBORAX 11 (amostra 11).

As melhores reações se processaram quando se utilizou cadinho de Pt-Au-Rh (amostras 09, 10 e 11), no lugar da navícula, pois nesta não foi possível verter o fundido para realização de tratamento térmico, conforme os dados apresentados anteriormente.

A micrografia da Figura 4.10 (SIPPBORAX 02) mostra a ocorrência de cristalização no volume da amostra, estando de acordo com a imagem apresentanda na Figura 4.7. Infelizmente não foi possível realizar a difração de raios-X, devido à pouca quantidade desta amostra.

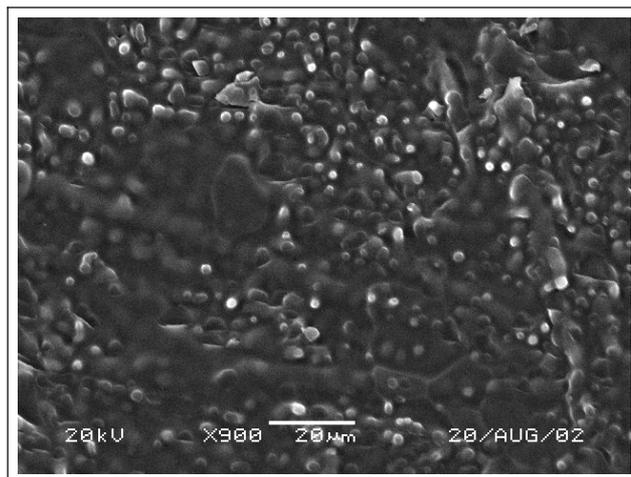


Figura 4.10: Micrografia do SIPPBORAX 02.
(barra de escala = 20 µm)

A composição semi-quantitativa desta vitrocerâmica, apresentada na Tabela 4.4, mostra a presença de boro na área vítrea.

Tabela 4.4: Análise química do SIPPBORAX 02 por fluorescência de raios-X (% em peso).

Área	C	Al	Na	Si	O	B
cristais	7,82	1,9	26,67	6,36	57,25	----
lisa	---	1,06	14,59	3,49	43,89	36,97

A microestrutura do SIPPBORAX 03, Figura 4.11, apresenta uma textura diferente, lisa devido à fase vítrea, mas com alguns traços na forma de fibras. As duas áreas (lisa e com traços) diferem na presença dos elementos ferro e cálcio, conforme observado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Análise química do SIPPBORAX 03 por fluorescência de raios-X (% em peso).

Áreas	C	Fe	Al	Na	Si	O	K	Ca	Ti
lisa	15,55	---	6,63	8,79	29,25	38,63	0,29	0,26	0,61
fibras	16,01	0,75	6,35	9,08	27,8	39,05	0,35	----	0,61

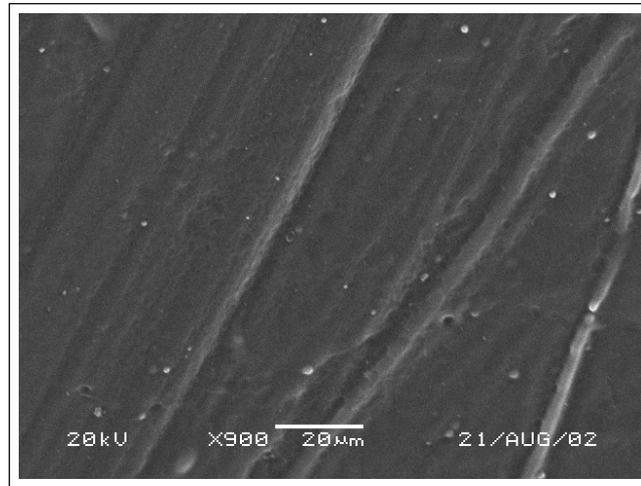


Figura 4.11: Micrografia do SIPPBORAX 03.

As micrografias do SIPPBORAX 04 mostram regiões mais lisas que os vidros anteriores, porém apresentando estruturas claras e traços (Figura 4.12). Esse aumento na área de estrutura lisa indica que houve uma maior formação de uma matriz densa vitrificada, estando de acordo com o difratograma de raios-X da amostra 04, Figura 4.8, que mostra uma estrutura totalmente amorfa. A Tabela 4.6 apresenta a composição da parte vítrea, rica em boro.

Tabela 4.6: Análise química do SIPPBORAX 04 por fluorescência de raios-X (% peso).

Áreas	C	Al	Na	Si	O	K	B
lisa	---	1,9	10,95	6,63	47,39	0,04	33,4
branca	13,56	3,68	17,33	8,51	56,91	0,35	---

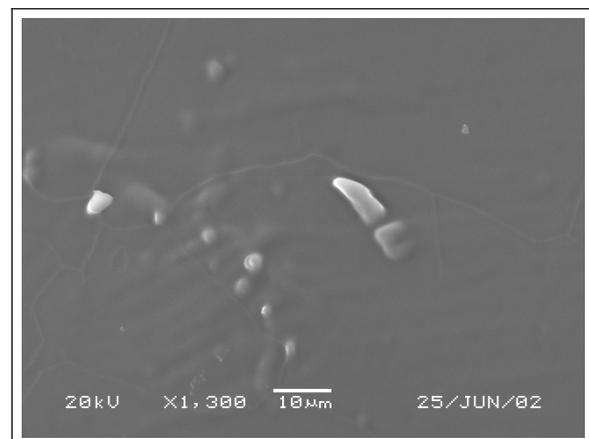
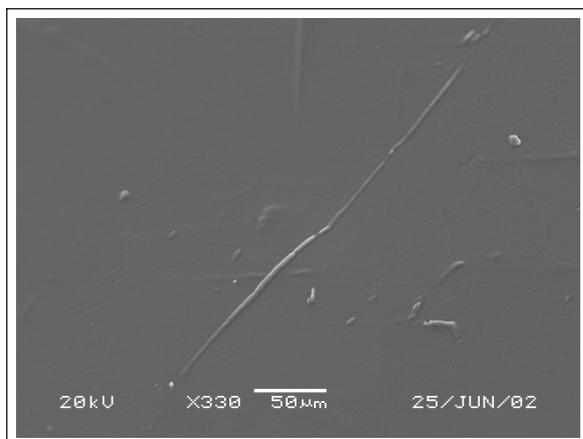


Figura 4.12: Micrografia do SIPPBORAX 04.

O SIPPBORAX 05 apresenta micrografias com uma matriz densa (Figura 4.13), aparentemente vitrificada, com trincas, possivelmente proveniente de tensões não liberadas durante o annealing. Estruturas com partes claras ao redor das trincas e pontos escuros foram evidenciadas. Esses pontos escuros podem estar relacionados a prematuros estágios de nucleação de uma determinada fase cristalina (mulita), conforme observado no difratograma de raios-X da Figura 4.9.

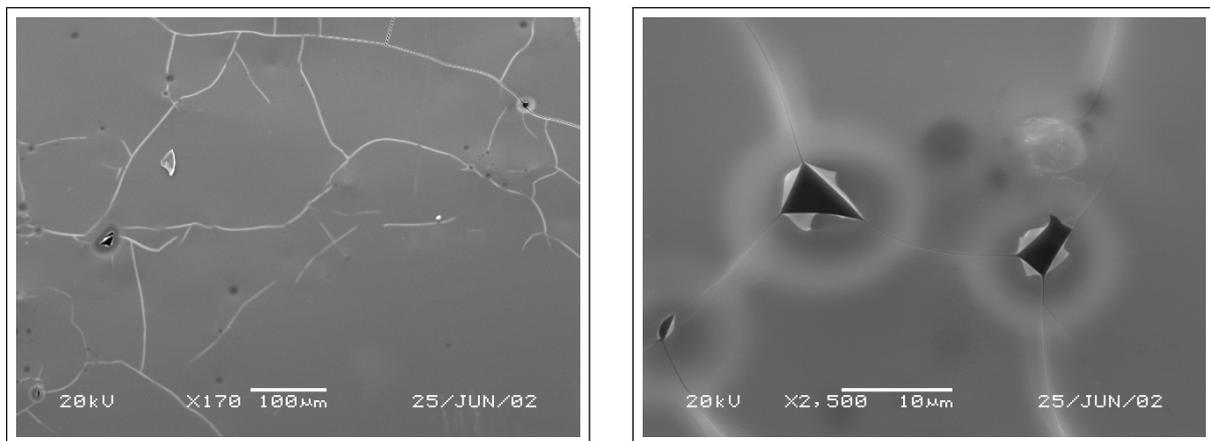


Figura 4.13: Micrografias do SIPPBORAX 05.

As diferenças em composição dos diferentes pontos na segunda micrografia são apresentadas na Tabela 4.7. A parte lisa e a depressão apresentam composições semelhantes (região vítrea), já as partes escura e clara diferem quanto à presença de ferro e potássio.

Tabela 4.7: Análise química do SIPPBORAX 05 por fluorescência de raios-X (% em peso).

Área	C	Fe	Al	Na	Si	O	K	B
lisa	---	---	1,6	11,19	7,63	46,63	---	32,95
parte escura	11,92	0,35	2,03	15,29	17,67	52,74	---	----
depressão	---	----	1,44	10,25	10,3	43,28	0,02	34,7
Parte clara	10,31	----	2,04	14,84	20,68	52,12	0,12	----

A amostra correspondente ao SIPPBORAX 06 (Figura 4.14) apresentou composições semelhantes nas partes claras e na parte vítrea, sugerindo que houve um processo de formação do vidro mais eficaz, conforme ausência de picos de Bragg na difração de raios-X.

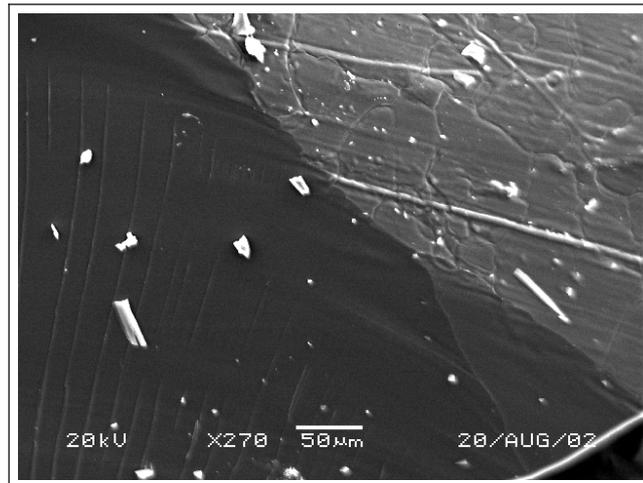


Figura 4.14: Micrografia da superfície de fratura do SIPPBORAX 06.

(barra de escala = 50 μm)

A micrografia do SIPPBORAX 07 (Figura 4.15) apresentou características semelhantes às do SIPPBORAX 03, que possui uma fase vítrea, e tubos que correspondem à fase cristalina.

O difratograma de raios-X apresentou uma estrutura típica de uma vitrocerâmica, apresentando picos de Bragg sobre banda associada à ordem à curta distância. A composição de cada fase está mostrada na Tabela 4.8.

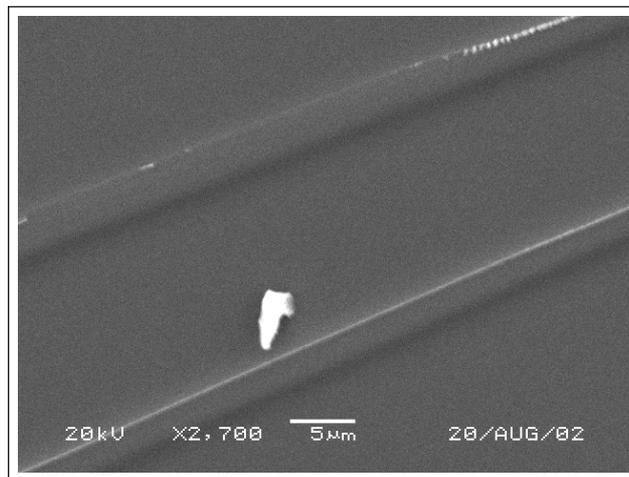


Figura 4. 15: Micrografia do SIPPBORAX 07.

(barra de escala = 5 μm)

Tabela 4.8: Análise química do SIPPBORAX 07 por fluorescência de raios-X (% em peso).

Áreas	C	Al	Na	Si	O	Ti
lisa	---	6,42	15,54	23,34	54	0,71
tubos	9,95	6,05	10,68	20,69	49,69	2,93

A micrografia do SIPPBORAX 08 (Figura 4.16) é caracterizada pela ausência de cristalitos e a homogeneidade da imagem observada é uma evidência de que este vidro não sofreu separação de fases durante a preparação e annealing.

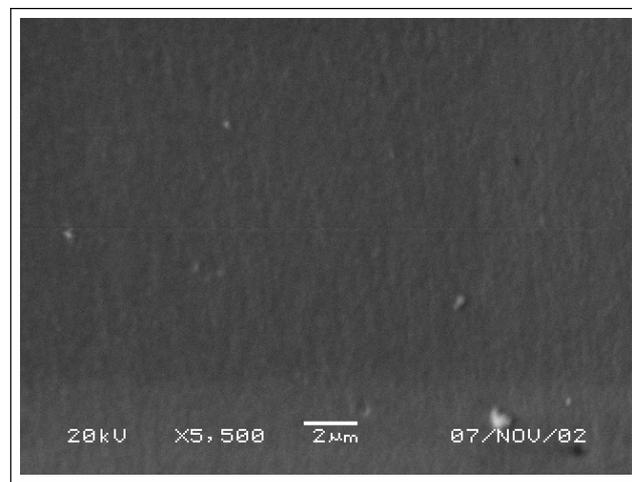


Figura 4.16: Micrografia do SIPPBORAX 08.
(barra de escala = 2 µm)

A micrografia do SIPPBORAX 09 (Figura 4.17) apresentou zonas de nucleação - manchas típicas de início de cristalização heterogênea, ao longo da região vítrea. Essas possíveis zonas de cristalização, provavelmente por se tratar de estágio muito inicial, e apenas na superfície do material, não foram evidenciadas no difratograma de raios-X, que não apresentou picos de Bragg. A composição das diferentes áreas encontra-se na Tabela 4.9. As áreas brancas, de grande contraste, são ricas em ferro.

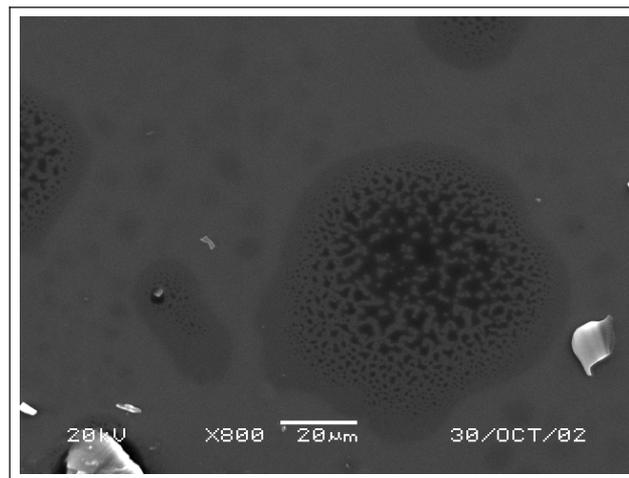


Figura 4.17: Micrografia do SIPPBORAX 09.

(barra de escala = 20 µm)

Tabela 4.9: Análise química do SIPPBORAX 09 por fluorescência de raios-X (% peso).

Áreas	C	Fe	Al	Na	Si	O	Ti	K
lisa	7,35	---	3,57	21,51	12,43	54,89	----	0,25
branco	----	24,69	15,6	28,65	29,37	----	0,79	0,91
mancha	7,75	----	3,39	21,45	11,72	55,13	0,29	0,27

O vidro dopado com európio (SIPPBORAX 10) apresentou uma fase cristalina distribuída heterogeneamente na fase vítrea, Figura 4.18, apesar de não serem detectados picos de Bragg no difratograma de raios-X. É provável que o európio atue como germe de cristalização, ou induza separação de fases vítreas, provocando o início de uma decomposição espinodal. Diante disso, o uso do Eu^{3+} como sonda espectroscópica fica limitado, visto que o mesmo altera a estrutura do material.

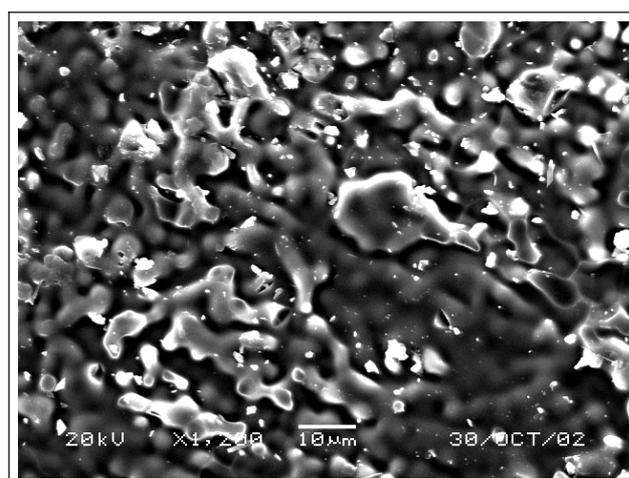


Figura 4.18: Micrografia do SIPPBORAX 10.

(barra de escala = 10 µm)

A Figura 4.19 apresenta os espectros de absorção da matriz vítrea SIPPBORAX (sem dopagem) e do vidro dopado com Eu^{3+} , SIPPBORAX 10. Observa-se no aumento da região visível do espectro (400 a 700 nm) bandas que dão origem à cor esverdeada do material, atribuída à presença de Fe^{2+} .

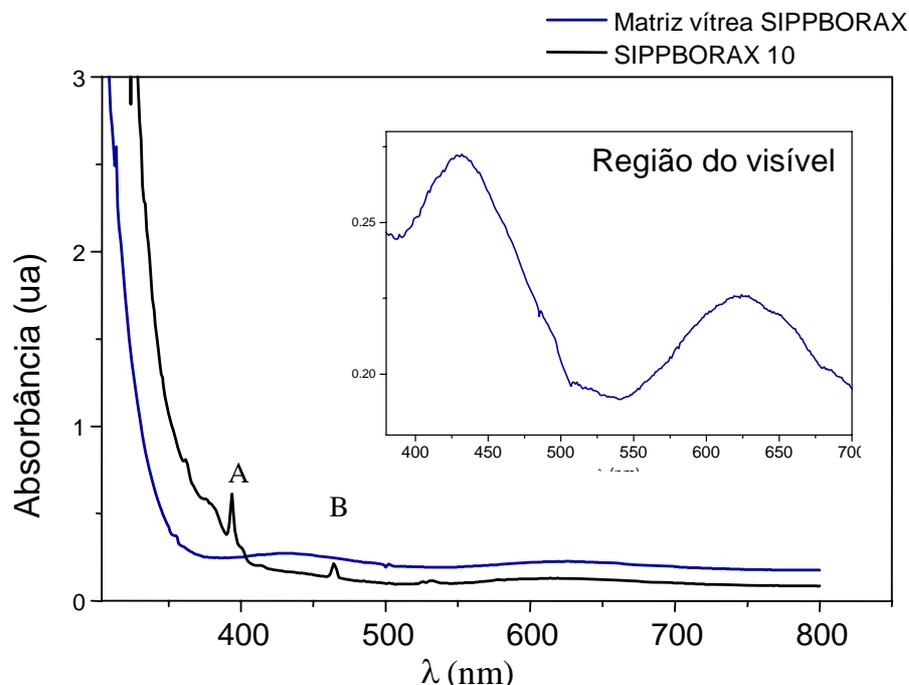


Figura 4.19: Espectro de absorção do vidro SIPP- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e do vidro dopado com os íons Eu^{3+} .

Através do programa SpectraLux[®], desenvolvido pela empresa Ponto Quântico Nanodispositivos, foi feita a caracterização cromática do vidro SIPPBORAX, com cálculos feitos a partir do espectro de absorção do vidro. Apesar de o programa ter sido desenvolvido para cálculos de cores aditivas (cores luz) a partir de espectros de luminescência, a versão 2.0 permite uso de diagrama complementar para cores-pigmento (subtrativas) calculadas a partir do espectro de absorção. A Figura 4.20 mostra o ponto do diagrama de cromaticidade correspondente à cor da amostra (diagrama complementar), e as coordenadas cromáticas da cor complementar da amostra.

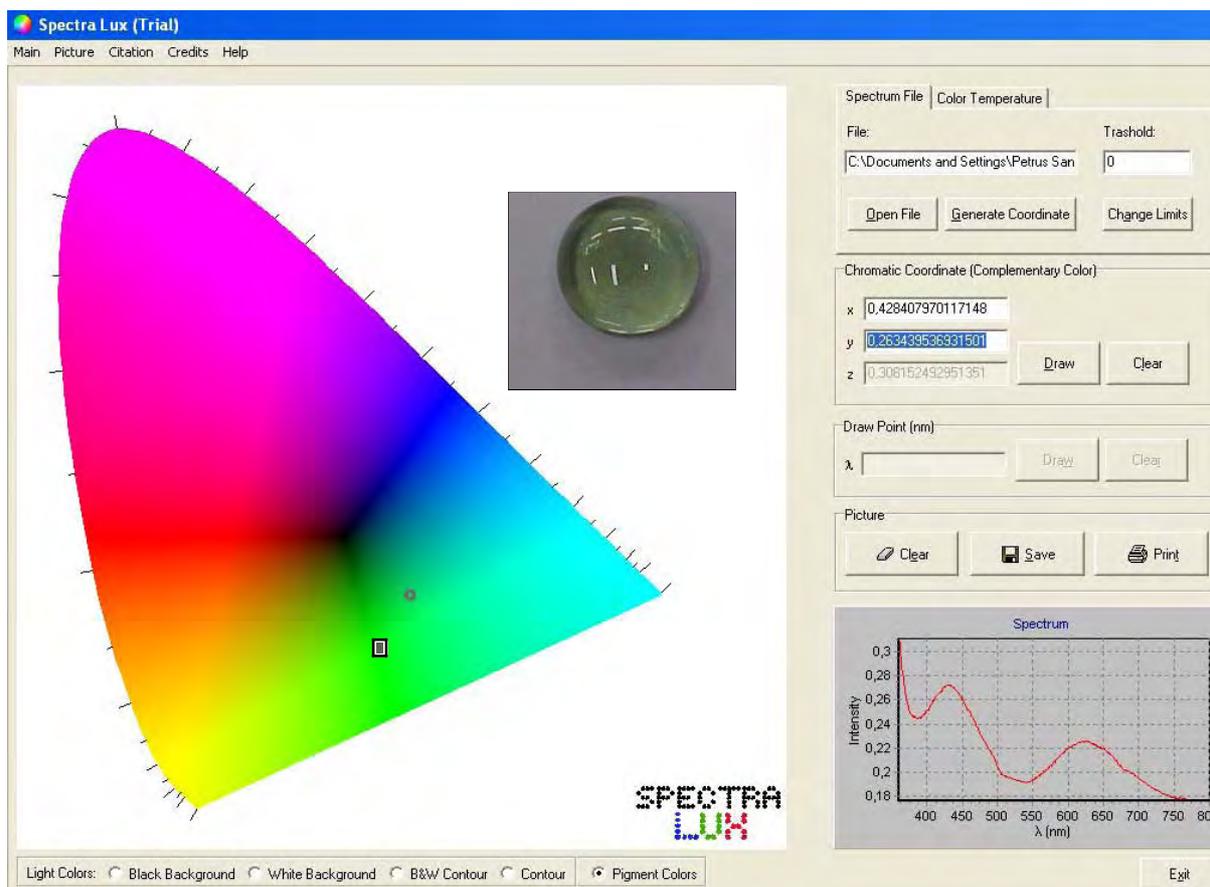


Figura 4.20: Programa SpectraLux® e a cor do vidro SIPPBORAX calculada a partir de seu espectro de absorção.

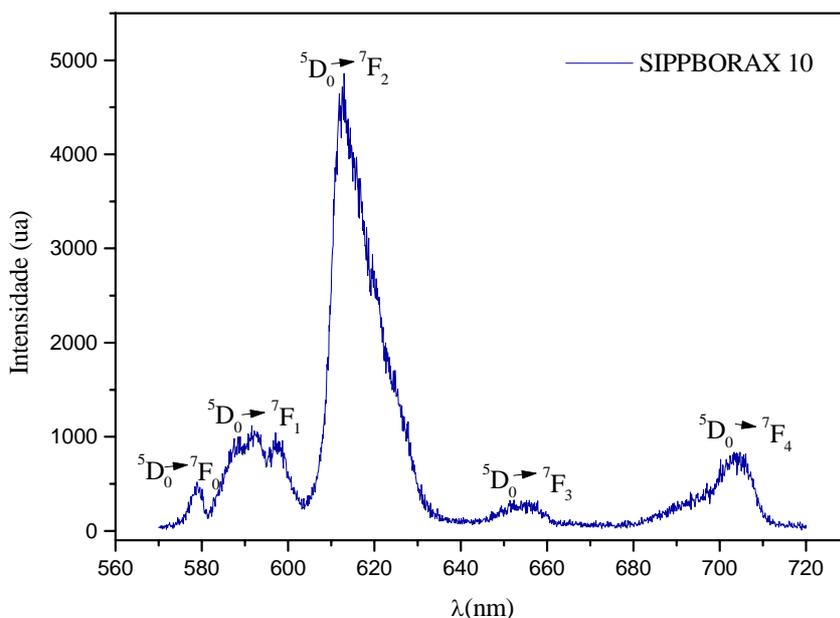
A coordenada cromática (x, y, z), indicada na Figura 4.20, é da cor complementar do vidro (cor absorvida). O ponto no diagrama de cromaticidade indica a cor do vidro.

Para o vidro SIPPBORAX 10, contendo o íon Eu^{3+} , verificou-se na Figura 4.19 a presença de dois picos de absorção localizados em 394 e 465 nm (A e B, respectivamente), associados às transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ do íon Eu^{3+} na matriz em questão. As transições estão mostradas na Tabela 4.10.

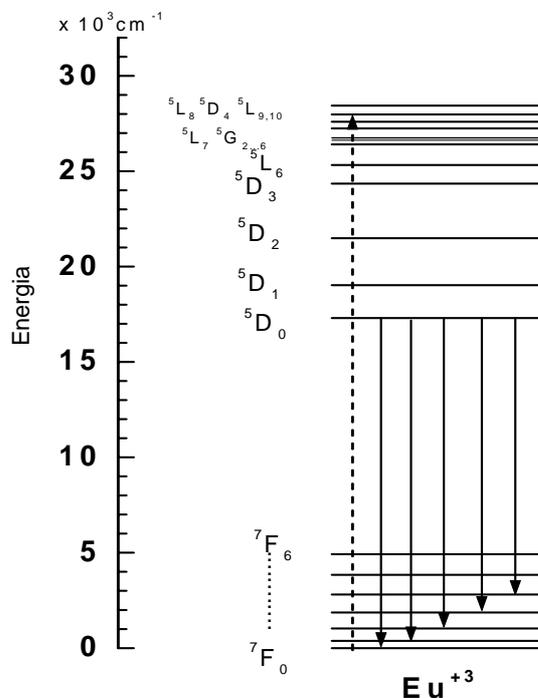
Tabela 4.10: Identificação das transições ópticas observadas nos vidros SIPPBORAX dopados com íons Eu^{3+} e respectivos comprimentos de onda e energias onde ocorrem.

Índice	Transição	$\lambda(\text{nm})$	Energia (cm^{-1})
A	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	394	25.381
B	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	465	21.505

A Figura 4.21 (a), apresenta o espectro de emissão do íon Eu^{+3} no vidro SIPPBORAX 10, quando excitado em 390 nm à temperatura ambiente e o diagrama de níveis de energia do íon Eu^{+3} (Figura 4.21 (b)). Através do diagrama de níveis de energia¹⁰⁻¹² (Figura 4.21 (b)) foram feitas as atribuições às transições observadas na região visível do espectro.



(a)



(b)

Figura 4.21: Espectro de emissão do Eu^{+3} no vidro SIPPBORAX 10 e níveis de energia do íon trivalente Európio

No vidro dopado, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{+3} (Figura 4.21), que ocorre por mecanismo de dipolo elétrico (portanto proibida pela regra de Laporte para sítios centrossimétricos), apresenta-se mais intensa que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (permitida por dipolo magnético), caracterizando uma baixa simetria em torno deste íon. O íon Eu^{+3} pode ser utilizado como sonda estrutural fotônica¹³, no entanto, conforme foi mostrado na micrografia da Figura 4.18, o mesmo altera a microestrutura do material, impedindo interpretações seguras.

A Figura 4.22 apresenta as micrografias de fratura do vidro SIPPBORAX 11. Elas apresentam a formação de uma matriz densa vitrificada, em concordância com o difratograma de raios-X da amostra, Figura 4.8, que mostra uma estrutura totalmente amorfa. Nessas condições de temperatura ($T = 1450^\circ\text{C}$) foi possível obter um vidro com uma maior porcentagem de SIPP (50% em peso).

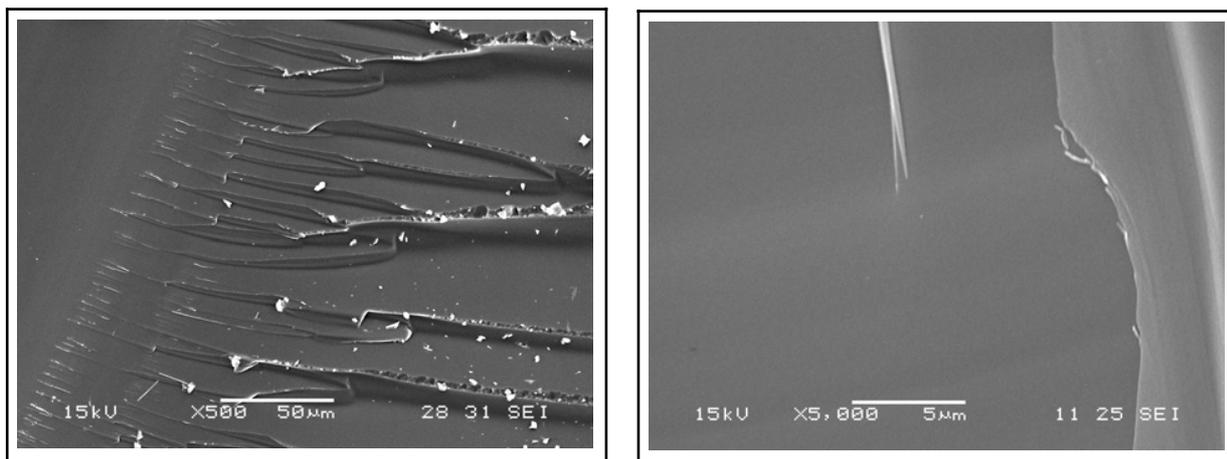


Figura 4.22: Micrografia da superfície de fratura do SIPPBORAX 11.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do SIPP e do vidro SIPPBORAX dopado e não-dopado estão apresentados na Figura 4.23.

Os espectros dos vidros são bem semelhantes. As bandas características dos grupamentos BO_3 e $(\text{B}_2\text{O}_7)^-$ são identificadas nas regiões de $702,3 \text{ cm}^{-1}$ (vibração fora do plano), $1001,5$ e $1393,2 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes ao estiramento BO do BO_4 e BO_3 , respectivamente. A banda em $458,2 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento AlO_6 e AlO_4 . Estes espectros diferem do espectro do SIPP, que evidentemente não apresentam as bandas atribuídas à presença de boro, adicionado para a preparação do vidro. Uma

banda próxima a 600 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de AlO_4 ou AlO_6 , e as bandas próximas a 800 cm^{-1} são devidas ao estiramento SiO_4 ^{14, 16}.

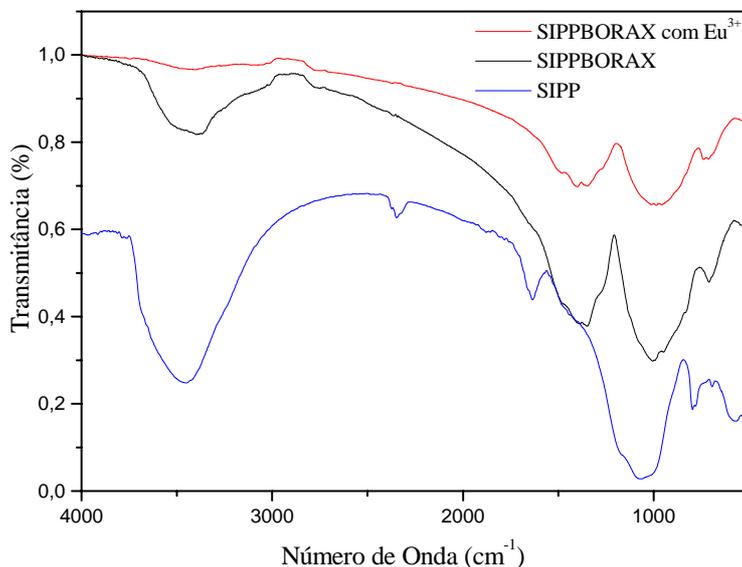


Figura 4.23: Espectros vibracionais na região do infravermelho do SIPPBORAX, SIPPBORAX com európio e SIPP.

Os vidros produzidos a partir do SIPP apresentaram um índice de refração de 1,516, estando de acordo com os valores típicos para os vidros contendo composições próximas, que apresentam um índice de refração igual a 1,514.¹⁷

O comportamento térmico do vidro SIPPBORAX está mostrado nas DTA das Figuras 4.24 e 4.25. A análise térmica diferencial (DTA) apresentada na Figura 4.24 foi registrada em uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com o objetivo inicial de se determinar as temperaturas características do novo material. A partir da análise térmica apresentada na Figura 4.24, não foi possível determinar com precisão a temperatura de transição vítrea (T_g), sendo assim realizada uma análise com uma taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mostrada na Figura 4.25. Através desta curva termodiferencial se determinou as temperaturas de transição vítrea (T_g) em aproximadamente 522°C , e temperatura de fusão incongruente em aproximadamente 573°C . Essas temperaturas foram obtidas em pontos de inflexão, calculados a partir das tangentes traçadas na linha de base e na transição. A temperatura de fusão calculada parece estar associada apenas a uma fase, provavelmente do borato, sendo portanto uma fusão incongruente. A fusão total do material ocorre a uma temperatura mais elevada, identificada pelo segundo pico endotérmico, com mínimo em 900°C , este bem mais intenso que o primeiro. Na Figura

4.24 identifica-se a temperatura de liquidus em torno de 950°C, em que o material fundido encontra-se em equilíbrio.

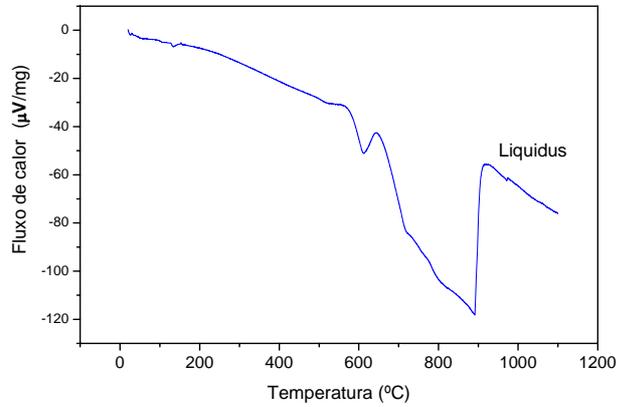


Figura 4.24: DTA obtido a 10°C/min para o vidro SIPPBORAX não dopado.

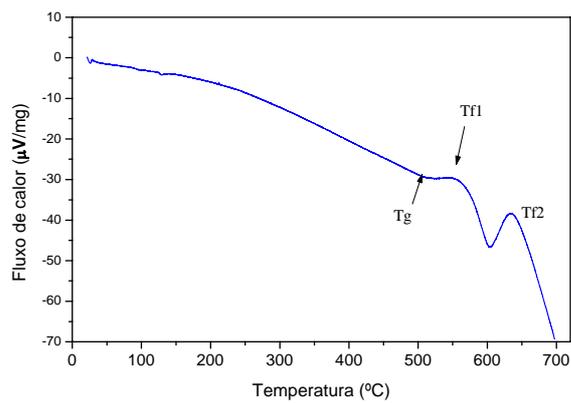


Figura 4.25: DTA obtido a 2°C/min para o vidro SIPPBORAX não dopado.

O SIPPBORAX dopado com íons Eu^{+3} apresentou comportamento térmico similar ao vidro não dopado (Figura 4.26).

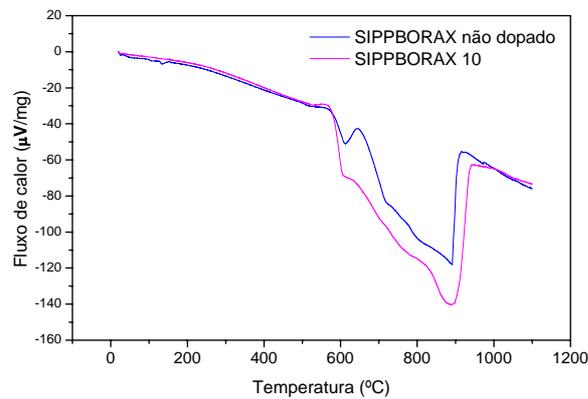


Figura 4.26: DTA obtido a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para a amostra SIPPBORAX não dopado e SIPPBORAX dopado com íons Eu^{+3} .

4.3 - Conclusões

O objetivo maior deste trabalho foi desenvolver um novo material vítreo que incorporasse rejeitos industriais, subprodutos de polimento de porcelanato, agregando valor ao rejeito (SIPP), e evitando a contaminação do meio-ambiente.

Demonstrou-se a possibilidade de se reciclar o subproduto SIPP, obtendo-se materiais vítreos agregando-se aproximadamente 50% em peso do rejeito à composição destes materiais em uma temperatura de 1450°C . O SIPP mostrou-se uma atraente fonte de SiO_2 e Al_2O_3 para obtenção de materiais vítreos. A rota de preparação utilizada envolve a inclusão de mais um componente, o borato de sódio, dando origem ao material que denominamos SIPPBORAX.

O SIPPBORAX, por ser um vidro transparente, de cor verde, pode ser utilizado tanto no mercado de vidro para uso artesanal, quanto para uso funcional em recipientes em que é necessária a filtragem de luz vermelha ou azul. Outra possível aplicação desses vidros, após moídos, é como fritas cerâmicas. Desta forma, o material passa a ser útil à mesma indústria que produz o porcelanato e o rejeito, já que se constata, em geral, a existência de fábricas de cerâmicas associada às fábricas de porcelanatos. O próximo capítulo discutirá esta aplicação.

Referências

- 1 - J. Zarzycki ; *Materials Science and Technology*, VCH, 9, 1991.
- 2 - P. W. McMillan; *Glassceramics*, Academic Press Inc, 2ª edição, London, 1979.
- 3 - F. C. Guinhos, Tese de Doutorado, Preparação e caracterização de Materiais vítreos dopados com lantanídeos, otimizados para conversão IV-UV, 2002, UFPE, Recife
- 4 - L. H. VanVlack; *Princípios de Ciência dos Materiais*, Edgar Blucher LTDA, 13ª edição, 2000.
- 5 - A. Marques, D. Costa, N. Pinto; *Materiais Cerâmicos e Vidro*; FEUP/DEEC, 2002/2003.
- 6 - M. Romero, J. M^a Rincón; *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 39 (1), 2000, 155 - 163.
- 7 - L. Barbieri, A. C. Bonamartini, I. Lancellotti; *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2000, 2477 - 2483.
- 8 - A. R. Boccaccini, J. Schawohl, H. Kern, B. Schunck, J. M. Rincon, M. Romero; *Glass Technology*, 41 (3), 2000, 99 - 105.
- 9 - M. Ferraris, M. Salvo, F. Smeacetto, L. Augier, L. Barbierí, A. Corradi, I. Lancellotti; *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2001, 453 - 460.
- 10 - J. W. M. Verwey, G. J. Dirksen, G. Blasse; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 107, 1988, 49 - 54.
- 11 - J. P. R. Wells, R. J. Reeves; *Journal of Luminescence*, 66 & 67, 1996, 219 -223.
- 12 - J. L. Adam, V. Pouçon, J. Lucas, G. Boulon; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 91, 1987, 191 - 202.
- 13 - F. C. Guinhos, P. C. Nóbrega, P.A. Santa-Cruz; *Journ. of Alloys and Compounds*, 323-324, 2001, 358-361
- 14 - J. E. C. Silva, Tese de Doutorado, Vidros especiais para dispositivos fotônicos, 2001, UFPE, Recife
- 15 - O. L. Alves, I. F. Gimenez, I. O. Mazali; *Química Nova na Escola*, Edição especial – 2001, 09-20.
- 16 - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; editado por Andrew D. Eaton, Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg; 19th, 1995.
- 17 - J. F. Schairer, N. L. Bowen; *American Journal of Science*, 254, 1956, 129 - 195.