UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RAUL JULIAN REVELO TOBAR

Reformulação de esmaltes cerâmicos a partir de vidros de CRT.

São Carlos

2014

RAUL JULIAN REVELO TOBAR

Reformulação de esmaltes cerâmicos a partir de vidros de CRT.

Versão Corrigida

Original na Unidade

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Dr. Eduardo Bellini Ferreira.

São Carlos

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

REVELO TOBAR, Raúl Julián.

R628r Reformulação de esmaltes cerâmicos a partir de vidros de CRT / Raúl Julián Revelo Tobar; orientador Eduardo Bellini Ferreira. São Carlos, 2014.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Esmaltes. 2. Revestimentos Cerâmicos. 3. Fritas. 4. Reciclagem. 5. CRT. 6. Monitores. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **RAUL JULIAN REVELO TOBAR.**

Título da dissertação: "Reformulação de esmaltes cerâmicos a partir de vidros de CRT".

Data da defesa: 23/09/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Eduardo Bellini Ferreira (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Associado **Rafael Salomão**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Dra. **Ana Paula Margarido Menegazzo**
(Centro Cerâmico do Brasil/CCB – Santa Gertrudes)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

À minha família

AGRADECIMENTOS

A Deus por seus planos em minha vida e infinito amor,

ao PPG-CEM e o SMM-EESC-USP, pela infraestrutura cedida e aos técnicos do laboratório: Pedro, Silvano e João pela colaboração nos diferentes ensaios realizados,

ao Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira pela orientação, confiança e paciência. Seus ensinamentos e apoio foram fundamentais durante este mestrado,

à Capes e a Fapesp pelo apoio financeiro,

ao LAMAV-DEMA-UFSCAR, ao seu coordenador Prof. Dr. Edgar Zanotto e ao Dr. Daniel Cassar pela gentileza de emprestar e utilizar o uso do viscosímetro de alta temperatura,

ao CCB por facilitar o uso de laboratórios e equipamentos para realização de muitos ensaios, à Engenheira Lilian Dias e à Kenia Ribeiro pelo acompanhamento e colaboração no desenvolvimento do projeto,

ao Prof. Dr. Anselmo Boschi pelos ensinamentos na área de revestimentos cerâmicos,

aos meus companheiros e amigos do GEMaV e da Pós-Graduação: Vivian, Roger, Marcelo Bacha, José Sakihama, Rafael, Leandro, Cezar, Luis Bonazzi, Ricardinho, Marcia, obrigado pela amizade, companheirismo, discussões, almoços e churrascos,

aos estudantes de graduação: Jessica Cardinali e Luiz Pegorin pela ajuda nos trabalhos de pesquisa e de laboratório,

a meus amigos Viviana, Saidy, Hernan, Ana, Braian, Leonardo e Jessica, por fazerem que eu não sentisse tanta saudade da Colômbia e suas pessoas,

a minha família pelo seu amor, apoio, orações, conselhos e por sempre acreditar em mim.

e a todas essas pessoas que durante esses dois anos fizeram que me apaixonasse por este maravilhoso país.

.

RESUMO

REVELO, R. J. **Reformulação de esmaltes cerâmicos a partir de vidros de tubos de CRT.** 139p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

A atual problemática da disposição de resíduos eletroeletrônicos estimula a realização de pesquisas visando o reaproveitamento desse tipo de resíduo na fabricação de novos produtos ou na utilização dos mesmos em processos já existentes. O descarte de monitores de computadores e TVs com a tecnologia de tubos de raios catódicos (CRT) não é simples, pois os mesmos contêm metais pesados e há poucas alternativas de reciclagem estabelecidas, o que gera um passivo ambiental ainda sem solução. O CRT corresponde a 80% do peso de um monitor de computador e é constituído por três tipos de vidro, com diferentes composições. A relação aproximada (em % peso) é: 65% painel, 30% funil e 5% pescoço. Entre os diferentes vidros dos quais é fabricado os CRTs, o painel tem altas porcentagens de óxidos de metais alcalino e alcalino-terrosos e assim grande potencial para ser aproveitado como substituto de fritas na formulação de esmaltes cerâmicos. Uma vantagem adicional é o fato de que os metais pesados são estabilizados na forma de óxidos, tendo a mínima dissolução após a sinterização e vitrificação

Neste trabalho as composições químicas do vidro de painel de CRT e da frita foram caracterizadas pela técnica de FRX e ICP-AES. Depois os valores do coeficiente de expansão térmica e a viscosidade como função da temperatura foram calculados usando modelos empíricos que relacionam essas propriedades com a composição química do vidro, através do software e banco de dados SciGlass®. Substituições parciais de frita por vidro de painel de CRT foram experimentalmente testadas na formulação de um esmalte transparente típico. Suspensões com 10 a 40% em peso de vidro de painel de CRT como substituto da frita tradicional foram preparadas e aplicadas sobre a superfície de substratos de argila conformados por prensagem. Subsequentemente, as placas foram queimadas seguindo um ciclo térmico similar ao utilizado industrialmente. Os valores do coeficiente de expansão térmica foram caracterizados por dilatometria. A viscosidade do esmalte foi medida a

temperaturas elevadas (viscosidades baixas). A cor e a transparência dos esmaltes após a queima foram caracterizadas por colorimetria. Em uma análise comparativa, a substituição de 20% em peso de frita por vidro de painel de CRT resultou em revestimentos com propriedades equivalentes as de esmaltes comerciais.

Palavras-chave: CRT, esmaltes, fritas, reciclagem, vidro, revestimentos cerâmicos

ABSTRACT

REVELO, R. J. **Reformulation of ceramic glazes from recycled CRT glass**. 120p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

The current problem of disposal of electronic waste stimulates research aiming at the reuse of this type of waste in the manufacture of new products or existing processes. The disposal of computer monitors and televisions based on the technology of cathode ray tube (CRT) is not simple, since they contain heavy metals and there are few recycling alternatives nearby the consumer center, generating an unsolved environmental liability. The CRT corresponds to approximately 85 wt% of a computer monitor, and is composed by three silicate glasses with different compositions, in the approximate proportions (wt%): 65% panel, 30% funnel and 5% neck glass. Among the different glasses of which the CRTs are made, the panel has higher percentages of alkali and alkaline earth metal oxides, which thus give them potential to be used as frits substitute in the formulation of ceramic glazes. An additional advantage is the fact that these heavy metals are stabilized in the form of oxides, presenting minimal dissolution after sintering and vitrification.

In the present work, the chemical compositions of a CRT's panel glass and glaze frits were characterized by XRF and ICP-AES. Then, the value of thermal expansion coefficients and viscosity were calculated as a function of temperature using empirical models that relate such properties with the glass chemical composition, aided by the SciGlass software. The partial replacement of frits for CRT's panel glass was experimentally tested in the composition of a typical transparent ceramic glaze. Aqueous suspensions containing 10 to 40 wt% of CRT's panel glass as a substitute for the traditional frit were prepared and applied on the surface of substrates formerly obtained by pressing a clay raw material into plates. Subsequently, the plates were fired following a thermal treatment similar to the used industrially. The resulting thermal expansion coefficients were characterized by dilatometry. The glaze viscosity was measured at high temperatures (low viscosities). The color and transparency of the glazes after firing were characterized by colorimetry. In a comparative analysis, the substitution of 20 wt%

of frit by CRT's panel glass resulted in ceramic tiles with properties equivalent to those of the commercial glazes.

Keywords: CRT, Glazes, Frits, Glass Recycling, Ceramic tiles

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Partes de um CRT.	34
Figura 2. Composição de uma unidade de CRT.	34
Figura 3. Mapa conceitual da gestão dos REEE.	38
Figura 4. Diagrama do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos.....	43
Figura 5. Representação esquemática (a) unidade básica de SiO_4^{-4} (b) estrutura vítrea de tetraedros de sílica.....	47
Figura 6. Esquema bidimensional de uma estrutura vítrea ante adição de Na_2O	48
Figura 7. Representação gráfica das coordenadas L^* a^* b^* no espaço colorimétrico.....	51
Figura 8. Variação da viscosidade com a temperatura para uma frita transparente.....	54
Figura 9. Curva dilatométrica de um vidrado. Determinação do CET a 500 °C.....	57
Figura 10. Determinação dos parâmetros característicos da curva dilatométrica.	57
Figura 11. Variação da densidade com o teor de óxido de lítio para um vidro binário de Silicato de Lítio.....	60
Figura 12. Variação do CET com o teor de Na_2O para um vidro $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	61
Figura 13. Curva de resíduo sobre 45 μm (325 Mesh) em função do tempo de moagem.....	68
Figura 14. Interfaces do SciGlass (a) Ferramenta de cálculo de propriedades a partir da composição química (b) resultados dos cálculos para o CET.....	71
Figura 15. Interfase do SciGlass (a) calculadora de propriedades a partir da composição química, (b) resultados dos cálculos para a viscosidade $\log(\eta)=9$	72
Figura 16. Suporte engobado com camada de esmalte padrão e formulação de teste.	73
Figura 17. Forno a rolos utilizados para a queima nos ensaios.	74
Figura 18. Curva de absorção em função da temperatura de queima.	74
Figura 19. Perfil de temperatura do forno a rolos para os ensaios.	75
Figura 20. Corpos de prova de esmalte para dilatometria.	76
Figura 21. Representação do acordo esmalte-suporte para estimar a contração do esmalte a partir das curvas dilatométricas.	78
Figura 22. Retração do esmalte menor que a do suporte. Curvatura convexa na peça queimada	78
Figura 23. Retração do esmalte maior que a do suporte. Curvatura côncava na peça queimada.	78

Figura 24. Esquema do viscosímetro rotativo.	80
Figura 25. Classificação dos ensaios de resistência ao manchamento.	84
Figura 26. Classificação dos ensaios de resistência ao manchamento..	86
Figura 27. Distribuição de tamanho de partícula do vidro de painel e da frita.....	90
Figura 28. Variação do teor de óxidos segundo sua classificação: modificadores (R_2O/RO), intermediários (R_2O_3) ou formadores (RO_2).	92
Figura 29. Representação da variação da densidade e do % Sólidos da suspensão com adição de vidro de painel.	93
Figura 30. Curvas de viscosidade em função da temperatura para valores obtidos dos modelos empíricos calculados com auxílio do Sciglass.	97
Figura 31. Variação de temperaturas de fluxo e amolecimento Littleton com a adição de vidro de painel CRT.	99
Figura 32. Previsões de T_g e T_D com a adição de vidro de painel CRT.	101
Figura 33. Dilatometrias para ciclos de 30 minutos.....	102
Figura 34. Dilatometrias para ciclos de 20 minutos.....	102
Figura 35. Comparação do CET calculado com os valores experimentais.	105
Figura 36. Comparação entre T_g calculados de modelos empíricos e valores experimentais. ..	107
Figura 37. T_g a partir dos valores de viscosidade com os valores experimentais obtidos da dilatometrias.....	109
Figura 38. Amolecimento dilatométrico: comparação entre valores experimentais obtidos por dilatometria e calculados pela viscosidade.	110
Figura 39. Viscosidade em função da temperatura experimental comparada com a curva de VFT obtida a partir do Sciglass, para a formulação padrão..	112
Figura 40. Curvas de dilatometrias para a base de argila em diferentes ciclos de queima.....	115
Figura 41. Acordo esmalte-suporte para ciclos de queima de 20 min para as distintas formulações.	115
Figura 42. Defeito de orifícios na camada de esmalte da formulação T40 com um ciclo de queima de 20 min.	118

Figura 43. MEV da seção transversal das formulações: (a) Padrão, e (b) T40, queimadas a 1015 °C em um ciclo de 20 min.	120
Figura 44. MEV da camada de esmalte das formulações (a) Padrão, e (b) T40, queimadas a 1015 °C em um ciclo de 20 min.	121
Figura 45. Variação do da^* e db^* com a adição de vidro de painel nas formulações de esmalte	124
Figura 46. Variação de dL^* e E^* com a adição de vidro de painel nas formulações de esmalte	125
Figura 47. Padrão e Teste da formulação T20 queimada no forno industrial.	127

LISTA DE TABELAS.

Tabela 1. Características físicas e químicas para o uso de placas cerâmicas para revestimentos.	41
Tabela 2. Classificação de acordo à absorção de água de acordo com a ABNT/NBR13818:97. ...	42
Tabela 3. Classificação de óxidos de acordo com sua função na formação da estrutura vítrea.	48
Tabela 4. Pontos críticos da curva de viscosidade do vidro em função da temperatura.	55
Tabela 5. Formulação em % peso do esmalte.	66
Tabela 6. Substituições de fritas por vidro de painel de CRT.	66
Tabela 7. Parâmetros de carga do moinho de bolas.	67
Tabela 8. Formulação da suspensão de esmalte em massa.	68
Tabela 9. Condições da moagem da suspensão.	69
Tabela 10. Composição química das matérias-primas (% em peso).	87
Tabela 11. Características térmicas medidas por DSC e dilatométrica.	89
Tabela 12. Formulações dos esmaltes trabalhados representadas em sua composição e tipo de óxidos.	91
Tabela 13. Controle das condições de moagem.	93
Tabela 14. Média dos valores calculados de CET (10^{-7} K^{-1}) através de diferentes modelos, para diferentes formulações.	95
Tabela 15. Valores médios e desvios padrões (σ) das temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) nas quais ocorrem os níveis fixos de viscosidade, calculados para diferentes formulações.	96
Tabela 16. Parâmetros de ajuste da equação VFT.	97
Tabela 17. Principais pontos de viscosidade dos vidrados. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e viscosidade (Pa.s).....	98
Tabela 18. Média dos valores de T_g calculados a partir de modelos empíricos.	101
Tabela 19. CET experimentais para distintos ciclos de queima.	103
Tabela 20. Comparação da T_g calculada de modelos empíricos com valores experimentais obtidos de dilatométricas.	106
Tabela 21. Comparação entre T_g experimental, obtido por dilatométrica e valores calculados a partir das curvas de viscosidade e da equação de VFT.	108

Tabela 22. Comparação da TD calculados da viscosidade com os experimentais.	109
Tabela 23. Viscosidade em altas temperaturas para a formulação padrão. (a) amolecimento e (b) transição vítrea, obtidos das dilatométricas.....	111
Tabela 24. Valores experimentais de T_D e T_g para um ciclo de queima de 20 min para cálculo dos valores de T_g e ΔC das formulações estabelecidas.	114
Tabela 25. Inspeção visual do acabamento superficial das placas esmaltadas queimadas.	117
Tabela 26. Parâmetros colorimétricos do sistema CIELab para medir a variação de transparência.	123
Tabela 27. Resultados do Ensaio de gretamento.	128
Tabela 28. Resultados da resistência ao manchamento.	128
Tabela 29. Resultados do ensaio de resistência ao ataque químico.	129

LISTA DE SIGLAS.

AA.	Absorção de Água
ABNT.	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM.	American Society for Testing and Materials
BSE.	Elétrons retroespalhados
CCB.	Centro Cerâmico do Brasil
CET.	Coeficiente de expansão térmica
CMC.	Carboximetil Celulose
CRT.	Cathode Ray Tube
CED.	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDX.	Espectroscopia de Dispersão de Raios X
FRX.	Fluorescência de Raios X
HMF-Na.	Hexametáfosfato de Sódio
ICP-OES.	Espectrometria ótica de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente
LaMaV.	Laboratório de Materiais Vítreos - UFSCar
LCD.	Liquid Crystal Display
LED.	Light-Emitting Diode
LTC.	Laboratório de Caracterização Tecnológica
MEV.	Microscopia Eletrônica de Varredura
PF.	Perda ao Fogo
PNRS.	Política Nacional de Resíduos Sólidos
REEE.	Resíduos de Equipamento eletroeletrônicos

RPM.	Revoluções por minuto
RSM.	Resíduo sobre malha ou peneira
TPF-Na.	Trifosfato de Sódio
UFSCar.	Universidade Federal de São Carlos
USP.	Universidade de São Paulo
VFT.	Vogel-Fulcher-Tamman

LISTA DE SIMBOLOS.

°C.	Graus célsius
μm.	Micras
a*.	Parâmetro colorimétrico a
b*.	Parâmetro colorimétrico b
cm.	Centímetros
g.	Gramas
K.	Graus Kelvin
L*.	Parâmetro de luminosidade
min.	Minutos
mm.	Milímetros
P.	Poise
Pa.s.	Pascal segundo
T.	Temperatura
T _a .	Temperatura de amolecimento
T _D .	Temperatura de amolecimento dilatométrico
T _g .	Temperatura de transição vítrea
T _{RI} .	Temperatura de recozimento inferior
T _{RS} .	Temperatura de recozimento superior
α _L	Expansão térmico linear
α _V	Expansão térmico volumétrico
η.	Viscosidade
σ.	Desvio padrão

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	29
2	OBJETIVOS.....	31
2.1.	OBJETIVO GERAL	31
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	31
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1.	TUBOS DE RAIOS CATÓDICOS	33
3.1.1.	<i>Composições dos vidros CRT</i>	<i>35</i>
3.1.2.	<i>Resíduos eletroeletrônicos.....</i>	<i>35</i>
3.1.3.	<i>Disposição de resíduos</i>	<i>36</i>
3.1.4.	<i>Alternativas de Reciclagem</i>	<i>38</i>
3.1.5.	<i>Mercado local das placas cerâmicas para revestimentos.....</i>	<i>40</i>
3.2.	PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTOS.	41
3.2.1.	<i>Processo de fabricação dos revestimentos cerâmicos</i>	<i>43</i>
3.2.2.	<i>Esmaltes para placas cerâmicas para revestimentos.</i>	<i>44</i>
3.2.3.	<i>Matérias primas dos esmaltes cerâmicos</i>	<i>44</i>
3.2.4.	<i>Fritas.....</i>	<i>46</i>
3.2.5.	<i>Propriedades dos esmaltes.....</i>	<i>51</i>
3.2.6.	<i>Relação entre composição e propriedades em esmaltes</i>	<i>59</i>
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.	63
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	63
4.1.1.	<i>Caracterização química</i>	<i>63</i>
4.1.2.	<i>Caracterização térmica</i>	<i>64</i>
4.2.	PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES.....	65
4.2.1.	<i>Trituração e classificação de tamanhos.....</i>	<i>65</i>
4.2.2.	<i>Formulação</i>	<i>65</i>
4.2.3.	<i>Moagem da suspensão.....</i>	<i>66</i>

4.2.4.	<i>Controle da suspensão</i>	69
4.3.	SIMULAÇÕES DE PROPRIEDADES UTILIZANDO SCIGLASS.....	70
4.4.	APLICAÇÃO DO ESMALTE NOS SUBSTRATOS	72
4.5.	QUEIMA DOS SUBSTRATOS ESMALTADOS	73
4.6.	ENSAIOS DILATOMÉTRICOS.....	75
4.7.	VISCOSIDADE EM ALTA TEMPERATURA	78
4.8.	AVALIAÇÃO VISUAL DA SUPERFÍCIE ESMALTADA	80
4.9.	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, MEV	80
4.10.	ENSAIO EM FORNO INDUSTRIAL.....	81
4.11.	ENSAIOS DE QUALIDADE DA SUPERFÍCIE ESMALTADA.....	81
4.11.1.	<i>Ensaio de resistência ao gretamento (ABNT-NBR:13818/97 – Anexo F)</i>	82
4.11.2.	<i>Resistência ao manchamento (ABNT-NBR:13818/97 – Anexo G)</i>	82
4.11.3.	<i>Resistência ao ataque químico (ABNT-NBR:13818/97 – Anexo H)</i>	84
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.	87
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	87
5.1.1.	<i>Caracterização química</i>	87
5.1.2.	<i>Caracterização térmica</i>	89
5.1.3.	<i>Granulometria do material.</i>	90
5.2.	COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES	90
5.3.	PREPARAÇÃO DE SUSPENSÕES.....	92
5.4.	CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ESMALTES.....	94
5.4.1.	<i>Coeficiente de Expansão Térmica, CET, previsão de modelos</i>	94
5.4.2.	<i>Viscosidade em função da temperatura, previsão de modelos</i>	95
5.4.3.	<i>Temperatura de transição vítrea, T_g</i>	101
5.5.	ENSAIOS DILATOMÉTRICOS.....	102
5.5.1.	<i>Coeficiente de Expansão Térmica, CET, experimental</i>	103
5.5.2.	<i>Temperatura de transição vítrea, T_g, experimental</i>	106
5.5.3.	<i>Amolecimento dilatométrico, T_D, experimental</i>	109
5.6.	MEDIÇÃO DA VISCOSIDADE EM ALTA TEMPERATURA.....	111

5.7.	ACORDO ESMALTE SUPORTE CERÂMICO	113
5.8.	AVALIAÇÃO VISUAL DA SUPERFÍCIE ESMALTADA.....	116
5.9.	ANÁLISES DA SEÇÃO TRANSVERSAL POR MEV.....	120
5.10.	AVALIAÇÃO DA TRANSPARÊNCIA E COR	122
5.11.	QUEIMA EM FORNO INDUSTRIAL	125
5.12.	ENSAIOS DE QUALIDADE DA SUPERFÍCIE ESMALTADA	127
6.	CONCLUSÕES.....	130
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	134

1 INTRODUÇÃO

A disposição da sucata de equipamentos elétricos e eletrônicos tem-se convertido em um problema significativo em muitos países. Em especial na última década o incremento destes resíduos tem sido apreciável. O rápido avanço da tecnologia de fabricação de televisores e monitores tem cada vez mais causado a troca destes aparelhos por produtos mais novos e modernos. Simultaneamente, o período de vida útil dos aparelhos decresce com o tempo. Ainda, como resultado do alcance de uma maior parcela da população a TVs e computadores pessoais, a obsolescência aumenta a cada ano (XU et al., 2012). O contínuo descarte de TVs e monitores com tecnologia de tubo de raios catódicos (CRT, do inglês Cathode Ray Tube) tem-se convertido em um problema ambiental global. De uma perspectiva global, se estima que só 26,75% dos CRTs descartados são reciclados, 59% são aterrados e 14,75% são incinerados (XU et al., 2012). A reciclagem de vidros provenientes de CRTs parece não ser economicamente viável, pelas poucas opções de reaproveitamento próximas aos centros de descarte.

Uma possibilidade interessante de reciclagem dos vidros de monitores CRT é incorporá-los em esmaltes de revestimentos cerâmicos como substituto da matéria-prima vítrea chamada frita. Cacos de vidro de CRT podem se tornar uma importante matéria-prima na formulação de esmaltes, diminuindo o consumo de energia e encurtando o tempo de produção (ANDREOLA et al., 2007). Os revestimentos cerâmicos para pisos são materiais feitos de dois componentes: o primeiro é um suporte ou substrato, o qual usualmente é baseado em argila e fabricado por prensagem; o segundo é uma camada de esmalte que cobre o substrato e dá ao material proteção na superfície, possibilitando a decoração e conferindo-lhe as propriedades finais do revestimento. O esmalte consiste na aplicação de uma ou mais camadas de vidrado com uma espessura entre 75 e 500 μm , cobrindo a superfície do revestimento (CASASOLA; RINCÓN; ROMERO, 2011). Este tratamento é aplicado para conferir ao produto sinterizado uma série de propriedades técnicas e estéticas, como: brilho, impermeabilidade, cor, textura e resistência mecânica e química. Em geral, os vidrados são constituídos de fritas, caulim e diferentes óxidos

metálicos, e a formulação final do esmalte depende também de outros fatores como, por exemplo, o tempo de maturação, o coeficiente de expansão térmica e a reatividade com o substrato. As fritas são obtidas pela fusão de uma composição de matérias-primas em um forno de altas temperaturas ($\sim 1550^{\circ}\text{C}$). A massa fundida é resfriada bruscamente, por um processo de laminação ou vertendo-a em água. Este processo transforma o material em um sólido amorfo praticamente insolúvel em água, também conhecido como frita (Casasola et al., 2011; Torres, R, & Alarcón, 2006).

O setor de revestimentos cerâmicos no Brasil cresce de forma consistente desde 2005 e ocupa a segunda posição mundial, tanto em produção como em consumo, menor apenas que a China. Os Estados de São Paulo e Santa Catarina concentram mais de 80% da produção nacional, e o polo de Santa Gertrudes representa mais de 50% dessa produção (PRADO; BRESSIANI, 2013). Além de empresas fabricantes de revestimentos cerâmicos, vários fornecedores de suplementos mantêm atividades na região, em particular fabricantes de fritas, matérias-primas para corantes e esmaltes cerâmicos. O consumo estimado de fritas no Brasil é superior a 200 mil ton./ano e o setor chegou a faturar R\$ 1,26 bilhões em 2008 entre fritas e seus derivados (PRADO; BRESSIANI, 2013). Nesse sentido, destinar cacos de vidro reciclados de cinescópios como insumos para fabricação de vidrados e outras matérias-primas alternativas para a indústria de revestimento pode ser uma grande oportunidade de negócio.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a possibilidade de utilizar vidros de painel de tubos de raios catódicos (CRT) de monitores de computador como matéria-prima na formulação de esmaltes transparentes para a indústria de revestimentos cerâmicos.

2.2. Objetivos Específicos.

- Caracterizar as propriedades físicas e químicas dos vidros de painel de CRT
- Determinar a variação do coeficiente de expansão térmica, a temperatura de transição vítrea e a viscosidade em altas temperaturas em função da composição química das formulações dos esmaltes.
- Comparar os valores de propriedades calculadas a partir do software e banco de dados Sciglass® aos valores experimentais para as distintas formulações testadas.
- Comparar os valores das propriedades obtidas para as formulações testadas com as de um padrão de referencia com a composição de uma frita transparente.
- Avaliar as comportamento da camada de esmalte formulado com vidro de painel de acordo com a norma de placas cerâmicas para revestimentos ABNT/NBR:13818/97.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Tubos de Raios Catódicos

O tubo de raios catódicos (CRT, do inglês Cathode Ray Tube), também conhecido como cinescópio, foi a tecnologia usada na maioria de telas de televisores e monitores de computador durante muitos anos. O CRT corresponde a aproximadamente dois terços do peso total do monitor baseado nessa tecnologia e 85% consiste em vidro. Os CRTs geralmente são compostos por três vidros diferentes, cada um com uma composição química particular, diferente dos demais.

1. Painel (parte da frente, tela): vidro com alto teor de óxido de bário e estrôncio, de cor azul-esverdeada, representa dois terços do peso total do CRT, o conteúdo de PbO é mínimo e em alguns casos é zero.
2. Funil (parte oculta dentro da carcaça): vidro de alto teor de chumbo, com 22-25% em peso de PbO, em média, representa um terço do peso total do CRT. Essa parte protege o espectador da radiação de Raios-X produzida no interior do CRT.
3. Pescoço: é o vidro com o mais alto teor de chumbo, com 30% em peso de PbO, em média, no qual esta inserido o canhão de elétrons. Representa menos do um 1% do peso total do CRT.

Os vidros de tela e funil são fabricados individualmente e depois juntados por soldagem de frita. Na Figura 1 e 2 mostram-se os diferentes tipos de vidro encontrados em um CRT e suas composições. O pescoço, o funil e a tela representam 1%, 33% e 60% do peso total do aparelho, respectivamente (ANDREOLA et al., 2007). As estruturas de CRTs a cores e monocromáticos são parecidas, com apenas algumas diferenças técnicas de funcionamento.

Os CRTs usam elevadas voltagens no vácuo para acelerar os elétrons do material luminescente, também conhecido como fósforo. O fósforo é constituído por partículas de um material semicondutor cerâmico que emitem luz quando são excitadas por um feixe de elétrons. Uma camada fina de fósforo recobre a parte interna do vidro do painel. Essa

camada recebe a corrente de elétrons acelerados e irradia luz em três diferentes cores: vermelho, verde e azul gerando um pixel, que finalmente é o que gera a imagem. A cor varia de acordo com a composição química do pó fosforescente (ANDREOLA et al., 2007; NNOROM; OSIBANJO; OGWUEGBU, 2011).

Figura 1. Partes de um CRT.(MÉAR et al., 2006)

Figura 2. Composição de uma unidade de CRT(NNOROM; OSIBANJO; OGWUEGBU, 2011).

3.1.1. Composições dos vidros CRT

A desaceleração dos elétrons causa emissão de Raios-X e os vidros do CRT devem ser bons absorvedores de Raios-X. Para proteger as pessoas da possível irradiação de Raios-X gerada dentro do CRT, os vidros com que os mesmos são fabricados contém materiais que absorvem essa radiação, tais como óxidos de chumbo, bário, estrôncio e zircônio (NNOROM; OSIBANJO; OGWUEGBU, 2011). O conteúdo de PbO varia de acordo com o tipo de vidro: o pescoço é o que mais chumbo contém, com 25% em peso, o funil tem uma média de 20% em peso, enquanto a composição do vidro da tela não tem PbO (MÉAR et al., 2006; MENAD, 1999). Além disso, as elevadas voltagens usadas para acelerar os elétrons no interior do CRT devem ser isoladas do ambiente exterior. Portanto, os vidros que compõem o CRT devem ter excelentes propriedades de absorção de Raios-X, baixa condutividade elétrica, expansão térmica compatível com os outros vidros e metais aos quais estão ligados e no caso do vidro do painel uma alta transmitância da luz. De acordo com essas especificações técnicas são utilizados diferentes tipos de vidro, com diferentes composições, para cada parte do CRT.

As composições químicas dos três tipos de vidro de CRTs, encontradas nas referencias, apresentam altos teores de óxidos alcalinos (10-15% em peso) que influem em suas propriedades. O painel tem altos teores de BaO (9-11% em peso) e SrO (8-10% em peso). O teor de óxido de chumbo está associado à prevenção da dispersão de Raios-X para o ambiente exterior. O funil tem um significativo conteúdo de PbO (18-20% em peso), enquanto que no painel este óxido está completamente ausente. As composições químicas podem variar com a marca e o ano de fabricação do aparelho. Nos últimos 30 anos as propriedades dos vidros CRT têm evoluído junto com o desempenho técnico requerido, em particular no referente ao brilho e ao contraste das telas (ANDREOLA et al., 2007; NNOROM; OSIBANJO; OGWUEGBU, 2011; XU et al., 2012).

3.1.2. Resíduos eletroeletrônicos

Nos últimos anos, com o acelerado desenvolvimento da informática, computadores cada vez mais rápidos e com melhores hardwares têm sido produzidos para

suprir uma demanda crescente por computação e conectividade, facilitando a execução das mais variadas tarefas. O amplo acesso da população às tecnologias de informação tem tornado os dispositivos digitais indispensáveis para as principais atividades das pessoas. O rápido avanço da tecnologia de fabricação de televisores e monitores de computador, em particular, tem causado a frequente troca desses aparelhos por produtos mais novos e modernos, como as telas de cristal líquido (LCD), plasma e ultimamente LED. Simultaneamente, a vida útil dos aparelhos decresce com o tempo e com o alcance de uma maior parcela da população a essas tecnologias. A obsolescência aumenta a cada ano e como consequência os resíduos de equipamento eletroeletrônicos (REEE) também aumentam.

3.1.3. Disposição de resíduos

A disposição após o uso dos REEE tem-se convertido em um problema significativo em nossa sociedade, em especial na última década, onde o incremento desses resíduos tem sido apreciável. Uma gestão adequada dos mesmos envolve alguns aspectos chave, como o descarte, a coleta e a identificação das substâncias perigosas ou tóxicas (“Política Nacional de Resíduos Sólidos e Logística Reversa. Lei 12305,” 2010). Nos últimos anos, além dos grandes avanços da Europa nesse assunto, países como o Brasil têm requerido atenção à disposição dos REEE, trabalhando na criação de uma legislação que ajude estabelecer diretrizes para as responsabilidades da problemática, como foi a criação de uma Política Nacional de Resíduos Sólidos.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), regulamentada pela Lei No. 12.305 de 2010, institui no artigo 30 a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos e no artigo 33 da mesma lei a execução de sistemas de logística reversa para os REEE, nos quais são corresponsáveis os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, consumidores e titulares dos serviços públicos, mas não estabelece sanções, nem medidas para fazer cumprir essa obrigação:

“Art. 30. É instituída a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, a ser implementada de forma individualizada e encadeada, abrangendo os

fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, os consumidores e os titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos, consoante as atribuições e procedimentos previstos nesta Seção.” (“Política Nacional de Resíduos Sólidos e Logística Reversa. Lei 12305,” 2010)

“Art. 33. São obrigados a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retornos dos produtos após o uso pelo consumidor, de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos, os fabricantes, importadores distribuidores e comerciantes de: Agrotóxicos, pilhas e baterias, pneus, óleos lubrificantes, lâmpadas fluorescentes, produtos eletroeletrônicos e seus componentes.” (“Política Nacional de Resíduos Sólidos e Logística Reversa. Lei 12305,” 2010)

Os CRTs são REEE que apresentam grande preocupação devido a seu volume, as poucas alternativas de reciclagem, a toxicidade e as restrições a sua disposição em alguns países por legislações estritas. Apesar das restrições, durante muito tempo a Índia, a China e algumas nações da África, receberam milhões de toneladas de monitores e televisores descartados de países desenvolvidos sem nenhum tratamento e ocasionando graves perigos à saúde pública e ao meio ambiente (NNOROM; OSIBANJO; OGWUEGBU, 2011; XU et al., 2012). De uma perspectiva global, estima-se que dos CRTs descartados apenas 26,75% são reciclados, 59% são aterrados e 14,75% são incinerados (XU et al., 2012).

O maior volume de descarte dentro os REEE corresponde a televisores e dentre estes a maioria é de tecnologia CRT. No período de agosto de 2009 a maio de 2010, em nove das principais províncias da China, foram coletados mais de 12 milhões de televisores, dos quais 99% eram de tecnologia CRT (SONG et al., 2012). Nos EUA, estima-se que durante a década passada a população tenha guardado em suas casas mais de 200 milhões de televisores e monitores quebrados, e atualmente os governos estaduais e federais estão promovendo programas de entrega desses aparelhos (IAN URBINA, 2013).

No cenário nacional, segundo dados de 2012, só no município de São Paulo a média anual estimada de descarte de REEE é de 53.314 t/ano, equivalente a uma média per capita de destinação de REEE ao lixo comum de 4,79 kg/hab./ano. Os televisores e

monitores com tecnologia CRT representam, em peso, entre 25 e 27% do peso total dos REEE descartados no lixo comum. (RODRIGUES, 2012). Não existem estudos ou pesquisas em nível federal sobre a problemática e o passivo ambiental gerado pelos resíduos de monitores e televisores descartados.

3.1.4. Alternativas de Reciclagem

O potencial de reaproveitamento de REEE junto com a pressão por um desenvolvimento sustentável têm estimulado cada vez mais empresas e instituições a organizarem ações de reutilização e reciclagem de equipamentos, peças e materiais de computadores e monitores, que representam o maior potencial de reversão do ciclo de vida desses produtos, em função de seu benefício econômico. Na Figura 3 se apresenta um mapa conceitual das possíveis alternativas na gestão dos CRTs descartados.

Figura 3. Mapa conceitual da gestão dos REEE. (CALVÃO et al., 2009)

Muitos dos materiais usados na fabricação de computadores e monitores podem ser recuperados no processo de reciclagem visando seu reaproveitamento. A desmontagem e separação são consideradas as etapas fundamentais para a valorização dos resíduos, mediante as quais determinados componentes de um produto são selecionados de acordo com seu valor de reaproveitamento (CALVÃO et al., 2009).

A reciclagem de vidros provenientes de CRTs parece não ser economicamente viável, pelas poucas opções de reaproveitamento próximas aos centros de descarte. Além disso, os CRTs não possuem valor econômico no mercado de materiais recicláveis porque necessitam de tratamento de desmontagem, separação e limpeza, devido às substâncias perigosas que contém. Por enquanto, qualquer programa de reciclagem deve estar preparado para assumir esses processos.

Há alguns anos atrás os CRTs têm suscitado o interesse de alguns pesquisadores na busca de alternativas de reutilização desses vidros, muitos das possíveis aplicações se encontram na indústria cerâmica, como matérias-primas para a fabricação de alguns materiais da indústria de construção. Alguns exemplos de pesquisas em reciclagem de CRTs são:

Potencial uso na fabricação de tijolos e telhas de cerâmica vermelha. Utilização de pequenas quantidades de cacos de vidros de painel e funil como material fundente na fabricação de tijolos e telhas de argila, em teores entre 2% e 5% em peso de caco de vidro reciclado (Dondi, et al., 2009; Xu et al., 2012).

Potencial uso em espumas de vidro. Utilização de vidros de painel e funil como materiais de maior valor agregado na forma de espumas de vidros, também conhecidas como vidros celulares, para aplicações como isolantes térmicos e acústicos na indústria da construção civil. A proporção utilizada vai de 20% até 90% em peso de caco de vidro reciclado (BENTO et al., 2013; FERNANDES et al., 2013; XU et al., 2012)

Potencial uso em vitrocerâmicas. Utilização de cacos de vidros de CRT junto com outros minerais no desenvolvimento de sistemas vitrocerâmicos, principalmente com altos teores de silicatos alcalinos terrosos e silicatos aluminosos para promover os processos de vitrificação em baixas temperaturas. A quantidade de utilização de vidro reciclado pode variar de 20% até 50% em peso (ANDREOLA et al., 2005; XU et al., 2012).

Potencial uso em revestimentos cerâmicos. Utilização de cacos de vidro de painel e funil na fabricação tanto de esmaltes como de engobes, seja substituindo os vidrados comerciais na preparação de esmaltes ou adicionando-os como cacos na fabricação do

próprio vidrado. Os teores de utilização de vidros reciclados estão na média de 10% até 50% em peso, dependendo da formulação (ANDREOLA, 2005; ANDREOLA et al., 2007; DAL BÓ; BERNARDIN; HOTZA, 2014; RAIMONDO et al., 2007).

3.1.5. Mercado local das placas cerâmicas para revestimentos.

O Brasil é o segundo maior produtor e consumidor de placas cerâmicas para revestimentos do mundo, só superado pela China em termos de volume, sua produção no ano 2013 foi de 871,6 milhões de metros quadrados, e os pólos industriais de Santa Gertrudes (SP) e Criciúma (SC), na região sudeste e sul do país, se tem consolidados como os mais importantes clusters no setor de revestimentos do país (ANFACER, 2014). Cada um desses clusters tem focado em mercados diferentes com suas respectivas vantagens competitivas. O Polo de Criciúma tem se consolidado devido à qualidade e conhecimento de suas marcas, liderando as exportações com um processo de produção por via úmida, enquanto o parque industrial de Santa Gertrudes se destaca por sua notável expansão nos últimos 15 anos, chegando a uma participação de aproximadamente 70% da produção no Brasil, segundo dados de 2014. As indústrias de Santa Gertrudes e região se diferenciam por seu processo de produção via seca, que tem efeito competitivo nos preços e no grande volume de produção, permitindo oferecer seus produtos em faixas de mercado mais populares. Outras vantagens que as fizeram liderar a produção nacional foram a disponibilidade de uma única matéria-prima local com ótimas características físico-químicas para o processo de produção e a proximidade das cidades de maior consumo no Brasil. Os fornecedores de matérias-primas e tecnologia ligados ao setor de revestimentos também têm apresentado um grande crescimento nessas regiões, em particular os coloríficos que fornecem de fritas, granilhas, corantes e demais matérias-primas para produzir esmaltes cerâmicos prontos para as plantas de revestimentos, Estima-se que no Brasil o consumo de fritas seja superior a 200 mil ton./ano (MELCHIADES; NETO, 2009; MENDUNI, 2013)

3.2. Placas Cerâmicas para Revestimentos.

As placas cerâmicas para revestimentos são peças constituídas de um suporte de argila com porosidade variável, com um recobrimento vítreo que lhe confere características estéticas e de durabilidade. Essas peças podem variar no seus formatos e dimensões de acordo com sua aplicação final (Barba Juan, A.;et al, 2000). As especificações técnicas mínimas e os métodos de ensaio para essas placas cerâmicas são dados pela Norma Técnica Brasileira ABNT/NBR 13818, 1997.

As principais funções das placas cerâmicas para revestimentos tem a ver com suas característica estéticas (design), durabilidade (desgaste, ataque químico, etc.) e praticidade. Cada uma dessas funções está associada à exigência de características para usos específicos, e as placas cerâmicas correspondentes devem ser submetidas a ensaios estabelecidos na norma técnica ABNT/NBR 13818, 1997. Além disso, é importante lembrar que as normas técnicas no Brasil não são de caráter compulsório, e sim voluntário. Na tabela 1 são apresentadas as características físicas e químicas que devem ser avaliadas para todos os usos das placas cerâmicas para revestimentos.

Tabela 1. Características físicas e químicas para o uso de placas cerâmicas para revestimentos.

Físicas	Químicas
<ul style="list-style-type: none"> • Absorção de água • Carga de ruptura e módulo de resistência à flexão • Resistencia à abrasão superficial • Resistência ao gretamento • Expansão por umidade • Características dimensionais. 	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência ao manchamento • Resistência química – Usos domésticos

Alguns dos usos das placas cerâmicas para revestimentos são: paredes e pisos para interiores e exteriores de residências, pisos em locais públicos (escolas, hospitais, etc.), paredes e pisos em locais especiais (piscinas, pisos industrias, etc.).

A diferença entre as placas cerâmicas para revestimentos utilizadas para paredes e as de pisos é seu grau de porosidade. Os azulejos utilizados nas paredes têm maior porosidade para favorecer sua aderência à parede e estabilidade dimensional. Por outro lado, as placas cerâmicas de revestimentos de piso ou pavimentos apresentam menor porosidade, o que proporciona melhor resistência mecânica. Uma maneira de classificar as placas cerâmicas para revestimentos é de acordo com a porcentagem de absorção de água, que é uma medida indireta da quantidade de porosidade. Na tabela 2, mostra-se a classificação das placas cerâmicas para revestimentos de acordo com sua absorção de água.

Tabela 2. Classificação de acordo à absorção de água de acordo com a ABNT/NBR13818:97.

Conformação	ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)			
	Grupo I AA<3%	Grupo II 3%<AA<6%	Grupo IIb 6%<AA<10%	Grupo III AA>10%
A Extrusão	A-I	A-IIa	A-IIb	A-III
B Prensagem	B-Ia AA<0,5% B-Ib 0,5%<AA<3%	B-IIa	B-IIb	B-III
C Outros métodos	C-I	C-IIa	C-IIb	C-III

A coloração do suporte de argila queimado (produto de queima vermelha e queima branca) depende do conteúdo de óxidos corantes, principalmente do ferro, que pode estar presente nas matérias-primas que conformam a pasta cerâmica. No geral, as argilas de queima branca e vermelha são bem diferenciados pelo valor médio de 3% em peso no teor de Fe_2O_3 (DONDI; RAIMONDO; ZANELLI, 2014).

3.2.1. Processo de fabricação dos revestimentos cerâmicos

O processo de fabricação dos revestimentos cerâmicos se realiza seguindo o diagrama da Figura 4, descrito nas seguintes etapas.:

Preparação da pasta. Pode ser por via úmida ou seca. Envolve moagem a úmido ou trituração a seco das matérias-primas e aglomeração do pó moído por spray drying (via úmida) ou granulação (via seca).

Conformação. Os processos de conformação são a prensagem, a extrusão e a colagem. O mais utilizado é a conformação por prensagem.

Secagem. Fase na qual é retirada a água remanescente que se encontra nos poros intergranulares. A secagem se realiza geralmente em secadores horizontais de ciclo rápido.

Esmaltação. A aplicação de engobes e esmaltes na decoração das peças, em sua superfície superior, geralmente na forma de suspensões (via úmida).

Queima. A queima geralmente se realiza em fornos a rolos de ciclos rápidos. A esmaltação e a queima dependem se o processo é monoqueima ou biqueima, variando a sequência das etapas.

Figura 4. Diagrama do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos (SÁNCHEZ, 1997).

Alguns processos podem variar nas suas tecnologias de processamento, mas os princípios que os regem são os mesmos. O controle do processo cerâmico é através do entendimento das etapas de fabricação e a inter-relações entre elas.

3.2.2. Esmaltes para placas cerâmicas para revestimentos.

A esmaltação consiste na aplicação de uma ou mais camadas de vidrado com espessura final entre 75 e 500 μm , cobrindo a superfície da placa cerâmica. Este tratamento é aplicado para conferir ao produto sinterizado uma série de propriedades técnicas e estéticas, como: brilho, limpeza, cor, textura e resistência mecânica e química. Os esmaltes são materiais vidrados comumente aplicados nas superfícies na forma de suspensões aquosas de fritas e outros aditivos. Em geral, os vidrados são formulados a partir da mistura de fritas, caulim e diferentes óxidos metálicos e sua formulação final depende também de outros fatores como, por exemplo, o tempo de maturação, o coeficiente de expansão térmica e a reatividade com o substrato ou peça de suporte. As fritas são obtidas pela fusão das matérias-primas em um forno a altas temperaturas $\sim 1550^\circ\text{C}$. A massa fundida é esfriada bruscamente, por um processo de laminação ou resfriamento em água. Este processo transforma o material em um sólido amorfo que é praticamente insolúvel em água (Casasola et al., 2011; Reinoso, et al, 2010).

3.2.3. Matérias primas dos esmaltes cerâmicos

3.2.3.1. Matérias-primas plásticas

Funcionam como estabilizadores das suspensões cerâmicas ou barbotinas, que ajustam o comportamento reológico das mesmas. As partículas argilo-minerais, pelo seu pequeno tamanho, geram uma suspensão coloidal que evita a sedimentação das partículas não argilosas, possibilitando trabalhar com suspensões de maior concentração de sólidos e ,assim, favorecer os processos de aplicação e peneiramento das suspensões do esmalte. Além disso, adiciona-se Al_2O_3 para ajudar na homogeneização da matriz vítrea através da qual se incrementa a transparência das fritas. Exemplo: argilas brancas, caulins e bentonitas. O mais utilizado é o caulim, onde os teores de SiO_2 está na faixa de 46-48% e Al_2O_3 de 37-39 % . As perdas ao fogo são em média de 14% . No caso do caulim, este não deve exceder 10% e a bentonita 2% em peso. (BISCARO et al., 2012).

3.2.3.2. Fundentes

Os materiais fundentes conferem à camada de esmalte uma estrutura básica de rede vítrea principal e cujas propriedades são modificadas com a adição dos outros componentes. Os fundentes se dividem em primários, caso das fritas, e secundários, como feldspatos, nefelinas, talcos e silicatos de sódio ou magnésio. A estrutura e a importância dos vidrados fritados serão discutidas adiante.

3.2.3.3. Opacificantes

São substâncias cristalinas que se adicionam para que permaneçam dispersas sem fundir no vidrado e produza opacidade. A opacidade é produzida pela dispersão da luz ocasionada pelas fases dispersas, distribuídas uniformemente num meio homogêneo. Essas fases dispersas podem ser partículas sólidas cristalinas ou amorfas. A opacificação também depende das velocidades de propagação da luz no meio e na fase dispersada, que podem variar com o tamanho de partícula e sua concentração. Alguns exemplos de óxidos que produzem opacificação são SnO, ZrO, Ti₂O (SÁNCHEZ, 1997).

3.2.3.4. Aditivos

Geralmente são compostos adicionados em pequenas quantidades cuja função é melhorar as propriedades reológicas da suspensão e sua aderência ao substrato. Essas matérias-primas auxiliares podem ser substâncias orgânicas ou inorgânicas adicionadas durante a moagem a úmido ou na barbotina pronta para aplicação. Dentro os aditivos se encontram:

Defloculantes. Diminuem a viscosidade após a quebra ou desaglomeração, seguida de dispersão das partículas em uma suspensão, tornando a suspensão mais fluida para facilitar sua aplicação. Dentre os defloculantes mais utilizados se encontram os sais de sódio (tipo TPF-Na, HMF-Na), poliacrilatos e poliacrilonitrilas.

Ligantes. Atuam como adesivos da camada do vidrado com o substrato cerâmico. Exemplos: Carboximetil celulose (CMC) e gomas arábicas.

3.2.4. Fritas

As fritas, também conhecidas como vidrados fritados, são vidros insolúveis obtidos mediante mistura de diferentes componentes solúveis, fusão e resfriamento brusco, geralmente em água. Nas placas cerâmicas para revestimentos são utilizadas principalmente por apresentarem vantagens sobre os materiais não fritados, por exemplo, i) a possibilidade de empregar óxido de chumbo em sua composição, pois a solubilidade e consequente toxicidade desse óxido são reduzidas a valores mínimos; ii) para uma mesma composição, os vidrados fritados fundem e maturam em temperaturas e/ou tempos de queima menores que os compostos não fritados (não vítreos); iii) conferem uma textura mais lisa e brilhante à superfície; e iv) possibilitam a utilização de maiores teores de SiO_2 e Al_2O_3 , para obtenção de melhores propriedades mecânicas e de resistência química sem aumento demasiado da temperatura (AMORÓS, 2001a).

3.2.4.1. Vidros de sílica

A sílica é o principal óxido formador de redes vítreas na fabricação de fritas para esmaltes cerâmicos. A unidade básica é o SiO_4^{-4} , representada pela sua forma estrutural tetraédrica (Figura 5a). Assim, o cátion silício apresenta uma coordenação 4 e está ligado a quatro oxigênios que se encontram nos vértices do tetraedro, o excesso de elétrons dos vértices forma outra ligação com o vértice de um tetraedro vizinho. A união sistemática de tetraedros, com ângulos de ligação aleatórios dentre certos limites, gera uma estrutura vítrea, onde os tetraedros de sílica são considerados possuírem ordem de curta distância (Figura 5b), mas a estrutura além deles não possui ordem de longa distância e resulta amorfa.

Figura 5. Representação esquemática (a) unidade básica de SiO_4^{-4} (b) estrutura vítrea de tetraedros de sílica (MARTIN, 2006).

A composição das fritas é dada por vários tipos de óxidos que se agrupam dependendo de sua função na estrutura vítrea. Tendo em conta a teoria estrutural de formação de vidros proposta por Zachariasen e Warem, os cátions se classificam da seguinte maneira (MYSEN; RICHET., 2005; SCHOLZE, 1991; SHELBY, 2005):

Formadores de rede. Unidades básicas que formam estruturas ligando-se entre si, mas que não se repetem a distâncias regulares gerando assim estruturas amorfas. É o caso das estruturas tetraédricas da sílica ou triangulares do B_2O_3 , entre outros átomos ou íons com número de coordenação de 3 ou 4, por exemplo, P, Ge, As, Be.

Modificadores de rede. Elementos que quebram as redes tridimensionais dos formadores, ocupando interstícios e enfraquecendo as ligações; diminuem a energia necessária para quebrar os enlaces (Figura 6). Exemplo: cátions de Na, K, Ca, Ba, etc., geralmente com número de coordenação maior que 6.

Intermediários. Estes elementos podem tanto reforçar a rede 3D como quebrar algumas ligações, mas não formam vidro por si mesmos. Exemplo: Al_2O_3 , Sb_2O_3 , ZrO_2 .

Figura 6. Esquema bidimensional de uma estrutura vítrea ante adição de Na_2O (MARTIN, 2006).

A combinação dos óxidos desses cátions e adição de outros óxidos metálicos gera uma variedade de vidros com diferentes propriedades físico-químicas. Geralmente os óxidos se encontram presentes nos minerais que são incluídos no fundido. A tabela 3 apresenta uma classificação dos óxidos de acordo com sua função na estrutura vítrea.

Tabela 3. Classificação de óxidos de acordo com sua função na formação da estrutura vítrea.

Formadores de rede	Intermediários	Modificadores
B_2O_3	Al_2O_3	MgO
SiO_2	Sb_2O_3	Li_2O
GeO_2	ZrO_2	BaO
P_2O_5	TiO_2	CaO
V_2O_5	PbO	Na_2O
As_2O_3	BeO	SrO
	ZnO	K_2O

As fritas ou vidrados fritados utilizados nos esmaltes para o setor de placas cerâmicas para revestimentos geralmente são compostos por teores apreciáveis de óxidos de silício, alumínio, boro, cálcio, zinco, potássio, magnésio, bário e sódio. As proporções relativas desses óxidos vão determinar as características da rede vítrea e

,consequentemente, as propriedades finais da camada do esmalte (MELCHIADES; NETO, 2009).

Na prática industrial a formulação das fritas ainda segue procedimentos empíricos pouco sofisticados e o conhecimento científico aplicado é limitado. Os sistemas composicionais das fritas são complexos, já que apresentam um elevado número de óxidos em sua composição química para assim combinar uma série de propriedades que garantam um bom desempenho tanto no processo como no uso final. Dentre as propriedades a serem controladas estão: viscosidade da suspensão, viscosidade em altas temperaturas e expansão térmica linear, além de resistência química, dureza, brilho e transparência após o resfriamento.

3.2.4.2. Representação de Seger

Uma maneira de expressar a composição de massas e esmaltes é através da fórmula empírica de Seger, que expressa o número de moles de cada óxido segundo sua função no vidro.

Óxidos básicos. R_2O e RO , os cátions estão em uma relação 1:1 ou 1:2 com o oxigênio, em mol; atuam como fundentes, baixando o ponto de fusão da sílica, que é o óxido formador de vidros mais comum.

Óxidos anfóteros. R_2O_3 , os cátions estão em uma relação 2:3 com o oxigênio; basicamente são a alumina e o boro, que atuam como estabilizantes do vidro fundido.

Óxidos ácidos. RO_2 , onde os cátions estão em uma relação 1:2 com o oxigênio; geralmente é a sílica e algumas vezes o titânio, o estanho e o zircônio, que aqui atuam como formadores de vidro.

A representação de Seger é uma ferramenta muito útil que permite comparar de uma maneira mais simples as diferentes formulações de esmalte e assim relacionar a quantidade de óxidos segundo sua função com as características finais do esmalte após a queima.

3.2.4.3. Tipos de fritas

As fritas podem-se classificar de distintas formas de acordo com suas características estéticas, sua composição química, ou o ciclo térmico na queima. Pela aparência estética, se classificam em fritas brilhantes ou mates, e transparentes ou opacas. Pela composição, podem se classificar em fritas alcalinas, fritas com chumbo ou fritas vitrocerâmicas. Pelo ciclo de queima, as fritas podem ser de monoqueima, biqueima ou monoporosas (que são as de ciclo rápido).

3.2.4.4. Esmaltes de queima rápida

Os esmaltes de queima rápida, também conhecidos como esmaltes de monoporosa, atualmente são os mais utilizados na indústria de placas cerâmicas para revestimentos, pois seu ciclo de queima alcança a temperatura de queima e resfria em menos de duas horas. Os esmaltes alcalinos ou de boro tradicionais amolecem muito rápido, não dando tempo para que os gases gerados pela decomposição de alguns componentes da argila saiam do substrato, causando bolhas e borbulhas dentro da camada de esmalte. Os esmaltes de queima rápida necessitam fundir em uma temperatura maior e rapidamente. Esses esmaltes também podem ser formulados para formar uma fase cristalina em temperaturas baixas (cristais de CaO ou MgO), que cria uma rede porosa e estável acima de 1000 °C para ser permeável à saída dos gases de decomposição e em seguida colapsar e molhar a superfície rapidamente. Para isso, o esmalte deve passar de uma estrutura sólida a uma semissólida, e finalmente líquida com baixa viscosidade dentro de um intervalo estreito de temperaturas. Em geral, as fritas que compõem o esmalte contém altas quantidades de óxidos de cálcio, magnésio, bário e zinco e baixas quantidades de boro e sódio. Os óxidos de cálcio e magnésio contribuem na formação de cristais durante o pré-aquecimento. O óxido de bário aumenta a expansão térmica e o brilho. A porcentagem de óxido de sódio deve ser pequena para manter alta a temperatura de selado. A alumina mantém a viscosidade alta na temperatura de amolecimento, para evitar as bolhas e a separação de fases (BARBA et al., 2000; SÁNCHEZ, 1997).

3.2.5. Propriedades dos esmaltes

3.2.5.1. Características estéticas

O aspecto estético está relacionado às propriedades óticas conferidas ao produto acabado. O aspecto da superfície vidrada pode ser brilhante, mate, opaco ou transparente, características que são afetadas pela formulação composicional e pelo processo de aplicação e queima.

A cor e a tonalidade do esmalte após a queima podem ser medidas usando um espectrofotômetro, onde são medidos os parâmetros do sistema CIELab que correspondem a L^* , a^* e b^* , todos eles medidos no espectro visível. No espaço de cor definido pelos parâmetros (L^* , a^* e b^*), a^* e b^* indicam direções da cor: $+a^*$ é a direção do vermelho, $-a^*$ é a direção do verde, $+b^*$ é a direção do amarelo e $-b^*$ é a direção do azul. O L^* indica a luminosidade desde o branco absoluto $L^*=100$ até o preto $L^*=0$. O centro é acromático; se os valores de a^* e b^* aumentam e a posição se move para fora do centro, a saturação ou intensidade da cor também aumenta, como mostra a Figura 7 (SCHABBACH, 2004).

Figura 7. Representação gráfica das coordenadas L^* a^* b^* no espaço colorimétrico.

3.2.5.2. Características de durabilidade

São as características que vão assegurar um bom desempenho durante sua instalação e tempo de vida útil. A dificuldade se apresenta quando os ensaios se realizam no produto novo, recém-fabricado, pelo que é difícil considerar se essas propriedades vão se manter no tempo. A tabela 1, resume as propriedades físicas e química que dever ser avaliadas. Na norma ABNT/NBR 13.818 se apresentam os procedimentos para a realização dos ensaios correspondentes.

3.2.5.3. Características de processo

Reologia da suspensão de esmalte

A viscosidade ou comportamento reológico das suspensões de esmaltes cerâmicos após a moagem das matérias-primas é importante para garantir uma boa aplicação da camada de esmalte sobre os substratos de argila prensada. Além disso, afeta diretamente o rendimento da moagem, a velocidade no fluxo de transporte, o peneiramento do esmalte e a tendência à sedimentação dos sólidos dentro da suspensão.

Viscosidade em alta temperatura

Durante a queima do esmalte, a formação de líquido e o controle de sua viscosidade permitem a sinterização e vitrificação da camada de esmalte. Com o controle do ciclo de queima, pode se favorecer a eliminação ou minimização da porosidade fechada para obtenção de um vidrado denso, homogêneo e livre de defeitos superficiais. A viscosidade do esmalte em alta temperatura, em especial depois do amolecimento, é importante que seja ajustada em função das condições de queima (tempo e temperatura) das placas cerâmicas para revestimentos.

A viscosidade em função da temperatura tem sido bastante estudada em vários trabalhos. O modelo empírico de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) dado pela Equação 1 é o mais utilizado para expressar a viscosidade dependente da temperatura em sistemas vítreos, por fornecer um bom ajuste dos dados de viscosidade numa ampla faixa de

temperaturas (SHELBY, 2005). Uma curva Viscosidade-Temperatura para uma frita comercial esta apresentada na Figura 8

$$\log \eta = -A + \frac{B}{T-T_o} \quad (1)$$

Na Equação 1, A , B e T_o são os parâmetros ajustáveis independentes da temperatura e T é a temperatura de interesse.

O esmalte durante a queima apresenta diferentes processos físico-químicos como sinterização, transformação de fase, dissolução de componentes, separação de fases imiscíveis, cristalização, etc. Todas essas transformações vão determinar as propriedades técnicas e o aspecto da camada superficial do vidrado. Assim, os ciclos de queima dos esmaltes devem ser projetados para se obter uma mínima porosidade na camada e conseguir que esses processos físico-químicos ocorram na extensão necessária, para os quais existem valores de viscosidade e temperatura adequados (AMORÓS, 2001b).

Então resulta de grande interesse poder relacionar a viscosidade com a maturação, fase onde ocorrem todas as transformações físico-químicas desenvolvidas durante a queima e geralmente começa com o amolecimento do esmalte. Por exemplo, para um vidrado homogêneo, o intervalo de maturação se encontra numa faixa de viscosidade entre $10^{6,6}$ e 10^4 Pa.s. Uma característica importante que se busca nas formulações de esmaltes é que a faixa de temperatura onde ocorre a maturação do vidrado não seja muito estreita. Dito de outra forma, as propriedades do esmalte não devem se modificar ao se alterar ligeiramente a temperatura de queima. Na tabela 4, são apresentados os pontos críticos da curva de viscosidade em função da temperatura. Esses pontos são importantes no momento de relacionar o comportamento do vidrado com o processo de queima (ESCRIG, 2007; J. M. FERNANDEZ, 2003).

Figura 8. Variação da viscosidade com a temperatura para uma fritada transparente.

Na tabela 4 são apresentados os pontos críticos de viscosidade para varias fases importantes no processo de fabricação do vidro, os intervalos de viscosidade relativos à temperatura estão representados com seu respectivo símbolo e se descrevem a continuação:

O recozimento esta limitado por uma faixa de temperatura inferior e superior de recozido que corresponde ao intervalo de viscosidade de $10^{13,5}$ e 10^{12} Pa.s, respectivamente. Nesse intervalo de temperatura se dá a relaxação de tensões da estrutura vítrea. O processo de recozimento depende também das variáveis de tempo e composição química do vidro.

A transição vítrea é o ponto que caracteriza a transformação entre o liquido e o estado vítrea na curva de solidificação de materiais vítreos. Seu valor depende muito do método utilizado para sua medição e na curva de viscosidade se encontra na faixa entre os $10^{12,0}$ e $10^{12,5}$ Pa.s.

O amolecimento dilatométrico, é o ponto máximo da curva dilatométrica e corresponde ao momento que a dilatação térmica do corpo de prova é equilibrada pela contração exercida pela pressão mecânica da vareta do próprio dilatômetro. Pelo que não se considera como um ponto fixo de viscosidade e depende do instrumento de medida. Seu valor pode estar entre 10^{10} e 10^{11} Pa.s.

O ponto Littleton corresponde ao fim da deformação viscosa produzida pelo efeito da gravidade, pelo qual se considera que nesse ponto se apresenta realmente o amolecimento do vidro. A viscosidade que corresponde é de $10^{6,6}$ Pa.s.

O ponto de fluxo. A medida que aumenta a temperatura a energia térmica vai enfraquecendo e quebrando as ligações da rede vítrea, o que vai diminuindo a viscosidade e em consequência facilita o escoamento do material, o valor considerado para o fluxo é de 10^4 Pa.s.

O ponto de fusão se dá a uma temperatura que corresponde à viscosidade de aproximadamente 10^0 Pa.s. Nesse ponto se favorece a eliminação de gases da mistura, a homogeneização térmica e química do fundido e a dissolução dos últimos grãos de quartzo.

Tabela 4. Pontos críticos da curva de viscosidade do vidro em função da temperatura (COUCEIRO, 2010; J. M. FERNANDEZ, 2003; SCHOLZE, 1991).

η (Pa.s)	Designação	Símbolo
10^0	Temperatura de fusão	---
10^4	Temperatura de fluxo	---
$10^{6,6}$	Temperatura de amolecimento, ou ponto de Littleton	T_L
10^{10-11}	Temperatura de amolecimento dilatométrico	T_D
$10^{12,0-12,5}$	Temperatura de transição vítrea	T_g
$10^{12,0-13,5}$	Temperatura de recozimento	T_R

As modificações à estrutura original do vidro de silicato (por adição de formadores de rede, intermediários ou elementos modificadores) nos permite controlar muitas das

propriedades físicas e químicas do vidro, entre outras, a temperatura de fusão e a viscosidade. É importante que os esmaltes estejam disponíveis numa ampla faixa de fusibilidades, a fim de serem usados em diferentes ciclos de queima. Pelo qual nos interessa obter uma composição química na que a viscosidade do esmalte varie lentamente com a temperatura, evitando assim grandes variações para faixas estreitas de temperatura.

Coeficiente de expansão térmica

A expansão térmica dos materiais é uma consequência do aumento de sua energia interna, que aumenta a amplitude das vibrações dos átomos, mas também aumenta a distância entre suas posições médias, ampliando o espaçamento interatômico. Esse aumento no distanciamento atômico é característico para cada material e é expresso por um fator que depende da temperatura, conhecido como coeficiente de expansão térmica (CET). A expansão ocorrida pela variação da temperatura pode ser determinada para todo o volume ou numa só dimensão, pelo que podemos expressar o coeficiente de expansão térmico como volumétrico (α_v) ou linear (α_l). O CET linear é dado pela Equação 2 abaixo e seu significado físico é a variação relativa do comprimento de um material com a variação da temperatura (AMORÓS et al., 1997; MYSEN; RICHET., 2005).

$$\frac{l_f - l_o}{l_o} = \alpha_l (T_f - T_o) \quad \frac{\Delta l}{l_o} = \alpha_l \Delta T \quad (2)$$

Na Equação 2, l_o e l_f são o comprimento inicial e final, respectivamente, T_o e T_f são a temperatura inicial e final, e o valor de α_l é expresso em K^{-1} .

O CET varia com a temperatura e seu valor instantâneo pode ser determinado pela tangente à curva dilatométrica do material num dado valor de temperatura, Figura 9. O comportamento dilatométrico em função da temperatura é praticamente linear, desde que não aconteçam transformações estruturais. Quando no aquecimento ocorrem essas transformações, a curva apresenta uma mudança de inclinação. Para os vidrados, mediante uma curva dilatométrica podemos identificar o intervalo em que ocorre a transição vítrea, assim como quando o vidrado começa a amolecer (AMORÓS et al., 1997).

Figura 9. Curva dilatométrica de um vidro. Determinação do CET a 500 °C.

(AMORÓS et al., 1997)

Figura 10. Determinação dos parâmetros característicos da curva dilatométrica.

(AMORÓS et al., 1997)

Uma curva dilatométrica típica de um vidro, como a mostrada na Figura 10, medida no aquecimento, apresenta inicialmente um comportamento linear, onde a

dilatação relativa aumenta constantemente com a temperatura, mas a taxa de dilatação (CET) permanece constante. Em seguida, a curva apresenta uma mudança de inclinação progressiva até chegar a um ponto onde volta a ser retilínea, registrando a dilatação térmica do material líquido super-resfriado, ou seja, subsistindo como líquido abaixo da temperatura de cristalização termodinâmica, e nesse nível de temperatura o material é viscoso o suficiente para não colapsar. Após essa segunda região de CET constante, embora maior, a tangente à curva começa a diminuir até alcançar a máxima dilatação, representada na curva por um pico de máximo. A partir desse ponto começa o amolecimento dilatométrico do vidro e a temperatura que marca esse ponto é conhecida como temperatura de amolecimento dilatométrico, T_D . A partir daí o equipamento registra uma contração progressiva, cuja intensidade e temperatura de ocorrência dependem da pressão da sonda do dilatômetro sobre o corpo de prova e portanto dependem do equipamento utilizado para sua determinação. T_{RI} e T_{RS} delimitam o intervalo de relaxação em que ocorre a transição do estado sólido até o estado líquido, e coincidem com bastante proximidade com os pontos inferior e superior de recozimento, respectivamente. A intersecção das tangentes sobre os dois trechos lineares da curva dilatométrica é considerada como o ponto convencional de transição vítrea, caracterizado por sua temperatura, T_g (AMORÓS et al., 1997; COUCEIRO, 2010).

No caso dos esmaltes a expansão térmica linear assume especial importância durante a queima e na etapa de resfriamento. A falta de compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do esmalte e do substrato pode gerar empenamento do produto final e outros defeitos de fabricação, como o gretamento e o lascamento da camada de esmalte.

Para evitar defeitos nas placas cerâmicas para revestimentos é muito importante ter uma boa adequação da expansão e contração térmica entre o suporte cerâmico e o esmalte. Geralmente a avaliação do acoplamento entre a camada de esmalte e do suporte cerâmico é determinada pela diferença de dilatação térmica do esmalte com relação ao suporte e se realiza avaliando-se conjuntamente suas curvas dilatométricas, a fim de

inferir o surgimento de tensões a que são submetidas o esmalte (AMORÓS et al., 1997; PETERSON, 2002).

3.2.6. Relação entre composição e propriedades em esmaltes

Diferente das cerâmicas policristalinas, vidros inorgânicos e materiais fundidos (líquidos) geralmente não possuem microestruturas e, portanto, suas propriedades físicas são determinadas por apenas dois fatores: composição química e temperatura. São exceções os vidros com separação de fases líquidas ou cristalização, cujas propriedades físicas podem mudar consideravelmente, dependendo da história térmica, e se a propriedade é dependente da pressão. Há na literatura uma grande quantidade de trabalhos que, através de análises estatísticas, permitem estimar com boa aproximação as propriedades de vidros silicatos para sistemas binários. Em princípio, a mesma estratégia pode ser utilizada para vidros multicomponentes, mas nesse caso se faz necessário utilizar modelos empíricos para o cálculo das propriedades requeridas (A. I. Priven & Mazurin, 2008).

Vários autores tem desenvolvido modelos empíricos com base matemática para descrever a relação entre a composição química e as propriedades físicas de vários sistemas vítreos. Algumas propriedades como a densidade (Figura 11), o índice de refração e o CET de alguns sistema silicatos apresentam um comportamento linear com a mudança da concentração de alguns óxidos, para o qual se utiliza um procedimentos estatístico simples e comum, que é a regressão linear, para seu modelamento (MAZURIN, 2007; PRIVEN, 2004; SCHMELZER et al., 2011). A Equação 3 representa um modelo relativamente simples para a regressão de uma propriedade, P , de um vidro como função de sua composição química, em um sistema de n -componentes, considerados através de suas concentrações, c_i , sem fatores de interação entre os componentes.

$$P = k_0 + k_1c_1 + k_2c_2 + \dots + k_{n-1}c_{n-1} = k_0 + \sum_{i=1}^{n-1} k_i c_i \quad (3)$$

onde k_i , são os parâmetros de ajuste ou coeficientes de regressão.

Figura 11. Variação da densidade com o teor de óxido de lítio para um vidro binário de Silicato de Lítio. (SCHMELZER et al., 2011).

No caso de propriedade que mostram um comportamento não linear, se faz necessário utilizar modelos matemáticos mais complexos, que utilizem polinômios com coeficientes parciais, que não serão considerados nesse trabalho. Um exemplo de comportamento não-linear da expansão térmica em função da concentração é encontrado para o vidro de óxido de boro, como mostra a Figura 12. Esse efeito anômalo do boro na não linearidade da curva de CET pode ser causado pela variação do número de coordenação do átomo de boro por átomos de oxigênio, que pode ser três (triangular plana) ou quatro (tetraédrica). Em geral, uma mudança na coordenação dos átomos dos óxidos formadores resulta em variações estruturais na rede vítrea, que afetam suas propriedades físicas. Mas essas variações estruturais podem ser modeladas por relações matemáticas onde se tenham em conta as concentrações desses óxidos e o efeito da coordenação na estrutura vítrea (SCHMELZER et al., 2011).

Figura 12. Variação do CET com o teor de Na₂O para um vidro Na₂O-B₂O₃ (SCHMELZER et al., 2011).

3.2.6.1. Sciglass©

Nos últimos anos, para facilitar o trabalho na pesquisa de sistemas vítreos tem se criado grandes bases de dados que reúnem as propriedades de centenas de milhares de resultados experimentais obtidos de publicações, patentes e trabalhos publicados desde mais de um século. A coleta de todos esses dados publicados, que são suficientemente numerosos, tem servido para realizar análises estatísticas e refinar modelos já existentes. Os softwares comerciais mais importantes são o Sciglass e o Intergrlade. O Intergrlade foi desenvolvido principalmente para cumprir com os requerimentos de cientistas e aplicado especialmente na ciência de vidros. O SciGlass é mais abrangente e cumpre com as demandas tanto da ciência básica como da indústria. A última versão do SciGlass trás uma base de dados de mais de 360.000 composições de vidros junto com suas propriedades (A. I. Priven & Mazurin, 2008; Schmelzer et al., 2011).

O Intergrlade inclui a previsão de propriedades utilizando ferramentas de regressão linear, enquanto que o SciGlass permite a previsão de propriedades utilizando modelos empíricos publicados por diferentes autores (O. V. Mazurin, 2005; A. I. Priven & Mazurin, 2008). O SciGlass pode ter de dez até vinte modelos disponíveis para a maioria das

propriedades. Mas, para uma composição química definida, o número de modelos que se podem aplicar pode ser menor, devido a que cada modelo tem suas restrições. Escolher o modelo mais confiável só é possível comparando os resultados dos cálculos da propriedade por todos os métodos disponíveis com dados experimentais de vidros que pertencem ao mesmo sistema de interesse. Depois de selecionar o modelo com o menor erro quadrático médio, o mesmo é usado para calcular o valor requerido. Seguindo esse caminho é possível obter um valor da propriedade muito próximo ao real (A. I. Priven & Mazurin, 2008).

Dados o exposto acima pretendemos utilizar cacos de vidro de painel de CRT reciclados na reformulação de esmaltes transparentes de queima rápida utilizados em placas cerâmicas para revestimentos substituindo parcialmente as fritas comerciais pelo vidro reciclado. Nosso alvo é demonstrar a factibilidade técnica da utilização do vidro silicato com altos teores de óxidos alcalino e alcalino terrosos como um substituto econômico e sustentável das fritas tradicionais nas formulações de esmaltes cerâmicos. Pelo qual planejamos realizar uma caracterização físico- química dos vidrados utilizados e fazer a avaliação teórica e experimental do comportamento das propriedades de expansão térmica, viscosidade em alta temperatura, transparência e durabilidade com a adição de vidro de painel. Da aprendizagem adquirida no projeto é possível que seja extensível a outros tipos de vidros reciclados utilizando uma metodologia similar poderemos desenvolver formulações alternativas de esmaltes para a indústria de revestimentos cerâmicos que está em constante crescimento.

4. MATERIAIS E MÉTODOS.

No presente trabalho serão considerados somente os vidros do painel dos CRTs policromáticos da marca LG fabricados em 2008 em diante. O vidro utilizado como padrão de referência do produto foi uma frita transparente fornecida por um colorífico da região de Santa Gertrudes. Foram determinados o CET e a temperatura de transição vítrea tanto do painel de vidro de CRT como da frita padrão. Essas propriedades estão relacionadas estreitamente com a composição química dos vidros (MÉAR et al., 2006).

4.1. Caracterização das matérias-primas

4.1.1. Caracterização química

A composição química das matérias-primas precisam ser conhecidas para ter um controle das propriedades do vidro e garantir um bom desempenho do produto final. A caracterização química da frita e do vidro do painel do CRT foi realizada pela técnica de fluorescência de raios (FRX), entretanto, essa técnica não é adequada para detectar os elementos mais leves, tais como o boro (Gazulla, et al., 2004).

A determinação da composição química de amostras de vidro por FRX foi realizada para os elementos do flúor até o urânio, num espectrômetro de FRX Axios Advanced, marca PANalytical no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da USP. Para a determinação do conteúdo de boro na frita transparente se utilizou uma análise por espectrometria ótica de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), realizada na Central Analítica do Instituto de Química, usando um equipamento ICP-OES, modelo Arcos-FHS12, marca Spectro.

O caulim utilizado como agente suspensor da barbotina também foi caracterizado quimicamente por FRX para determinação precisa dos teores de SiO_2 e Al_2O_3 . A perda ao fogo da amostra de caulim foi medida através do cálculo da perda de massa. A amostra de caulim foi calcinada em um cadinho a 1050°C durante 1 hora. Depois de resfriado em um dessecador, a amostra foi pesada para calcular a perda ao fogo pela Equação 4.

$$PF = \frac{(mc+mi)-(mc+mf)}{(mi)} 100 \quad (4)$$

onde:

PF = Perda ao Fogo,

mc = massa do cadinho,

mi = massa inicial da amostra,

mf = massa final da amostra.

4.1.2. Caracterização térmica

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) foi medida por calorimetria exploratória diferencial (DSC, da sigla em inglês), realizada num equipamento DSC 404-F1 da Netzsch. Os parâmetros utilizados para a análise foram uma taxa de aquecimento de 10°C/min com um patamar de temperatura de 1100 °C durante 5 minutos e um resfriamento a uma taxa de 10 °C/min. As amostras foram pequenas partículas do vidro de painel de CRT e da frita de referência pesadas em uma balança de precisão Marconi AL500C, a quantidade de material foi em média de 20,00 mg. A temperatura de transição vítrea é encontrada por uma mudança na linha base da curva DSC.

Além dos ensaios de DSC, se fizeram ensaios de dilatométrica para conferir os resultados para T_g e também determinar o coeficiente de expansão térmico linear (α_L) das amostras. As medições foram realizadas em um dilatômetro DIL 402C da Netzsch. Os parâmetros dos ensaios foram: taxa de aquecimento de 10°C/min, temperatura máxima para o vidro de painel foi de 700°C, enquanto para a frita de referência foi de 800°C. Os corpos de prova para as dilatométricas foram obtidas da sinterização da frita em recipientes refratários colocados em um forno a rolos a uma temperatura de 1120 °C em um ciclo rápido de 20 minutos. Após o tratamento térmico, corpos de prova aproximadamente cilíndricos 5,0 x 25,0 mm foram obtidos por corte em uma cortadora de precisão com um disco de corte diamantado (Buehler Isomet 1000). Os valores de T_g e α_L são obtidos das curvas de retração linear em função da temperatura. No caso de T_g é calculada da mudança de inclinação da curva, enquanto que o CET é calculado pela

tangente à curva em uma temperatura específica, ou pela inclinação média em um intervalo de temperaturas.

4.2. Preparação das suspensões

4.2.1. Trituração e classificação de tamanhos

Para separar o vidro do painel do restante do CRT, algumas unidades de CRTs foram desmontadas, separadas e limpas. Uma vez separado o painel, se procedeu a triturar o mesmo manualmente com a ajuda de um martelo até obter fragmentos de vidro de tamanho de 10 a 20 mm. Esses cacos foram moídos em um moinho de discos Pulverisette 13 da Fritsch, resultando em um pó com tamanho de partícula inferior a 4,0 mm, adequado para se utilizar na preparação da suspensão cerâmica em moinho de bolas.

Por outra parte, a frita de referência apresentou uma distribuição de tamanhos de partícula que já vem do processo industrial do colorífico em que foi produzida, e que foi determinada por peneiras da série Tyler números: 4, 10, 20 e 60, que correspondem às aberturas 4760, 1680, 841 e 250 μm , respectivamente. Os resíduos que restaram acima dessas malhas foram pesados para calcular a percentagem de material retido, de acordo com a Equação 5.

$$RSM_{N^{\circ} \text{ Tyler}} = \frac{w_f}{w_o} \times 100 \quad (5)$$

onde:

$RSM_{N^{\circ} \text{ Tyler}}$ = Resíduo sobre a peneira indicada,

w_f = massa do material retido (g),

w_o = massa inicial do material a peneirar (g).

4.2.2. Formulação

O esmalte foi preparado utilizando o seguinte procedimento para obter um esmalte transparente. As matérias-primas e as porcentagens se resumem na tabela 5, onde os valores são tanto para a fração sólida como para a composição da suspensão cerâmica, produzida com 70% em peso de sólidos. O caulim foi o agente modificador de

reologia escolhido, com um teor de 6% em peso da massa sólida, enquanto que o defloculante e o ligante utilizados foram trifosfato de sódio (TPF-Na) a 0,2% e carboximetilcelulose (CMC) a 0,2%, respectivamente.

Tabela 5. Formulação em % peso do esmalte.

Matéria-prima	fração sólida	suspensão	
	% em peso	% em peso	% em volume
Frita	93,6	65,5	46,9%
Caulim	6,0	4,2	2,5%
TPF-Na	0,2	0,1	0,1%
CMC	0,2	0,1	0,1%
Água	0,0	30,0	50,5%

Os teores de substituição da frita por vidro de painel de CRT foram 0, 10, 20, 30 e 40 % em peso, que são as misturas testadas indicadas na tabela 6.

Tabela 6. Substituições de frita por vidro de painel de CRT.

Misturas	% em peso de Vidro de painel de CRT
Padrão	0
T10	10
T20	20
T30	30
T40	40

4.2.3. Moagem da suspensão

A moagem da suspensão cerâmica se realizou em um moinho de bolas com bolas de alumina de alta densidade. O jarro utilizado tem um volume disponível de 4880 cm³. Utilizou-se 45% do volume disponível para carregar o moinho com material e a carga de bolas (BOSA et al., 2007; JOAQUIM; RIBEIRO; ABRANTES, 2001). Os cálculos da carga do moinho se descrevem na tabela 7. Com os valores calculados pôde-se preparar 878 cm³ de suspensão cerâmica.

Tabela 7. Parâmetros de carga do moinho de bolas.

Diâmetro (cm)	17,0
Comprimento (cm)	21,5
Volume útil do moinho (cm ³)	4880
Volume de carga ótima	45 % 2196 cm ³
Volume de bolas	60 % 1318 cm ³
Volume de material	40% 878 cm ³
Densidade das bolas de alumina (g/cm ³)	3,62
Peso de bolas (g)	4766

A velocidade (revoluções por minuto, RPM) do moinho e o tempo de moagem se obteve da seguinte maneira: a velocidade ótima de moagem foi definida como 80% da velocidade crítica, calculada a partir do diâmetro do jarro seguindo a Equação 6. Para a determinação do tempo de moagem necessário para obter uma suspensão com um resíduo de 45 µm (Mesh 325) menor que 5% em peso, traçaram-se curvas de resíduo em função do tempo (BOSA et al., 2007; JOAQUIM; RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

$$V_{AC} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \quad (6)$$

onde

V_{AC} = velocidade crítica de moagem RPM,

D = diâmetro interno do jarro do moinho.

De acordo com os dados do diâmetro do moinho na Tabela 8 e a Equação 6, a velocidade ótima de moagem é de 82 RPM e refere-se à velocidade de rotação do recipiente que contém a suspensão.

Para encontrar o tempo ótimo de moagem se fizeram testes com uma suspensão padrão para medir a variação do resíduo em função do tempo de moagem. Amostras foram colhidas a cada hora para medir o resíduo sobre 45 µm. Das medições se obteve a

seguinte curva, Figura 13, da qual se resolveu trabalhar com um tempo de moagem de 4 horas.

Figura 13. Curva de resíduo sobre 45 µm (325 Mesh) em função do tempo de moagem.

Para preparar misturas com as suspensões de esmalte de 878 cm³ e concentração de sólidos de 70% em peso, o moinho foi carregado com as quantidades de material apresentadas na tabela 8. Os parâmetros de operação para obter uma moagem com as condições de resíduos desejadas estão resumidos na tabela 9.

Tabela 8. Formulação da suspensão de esmalte em massa.

Mistura	Frita	CRT	Caulim	TPF-Na	CMC	Água
Padrão	978	0	63	2,1	2,1	448
T10	880	98	63	2,1	2,1	448
T20	782	196	63	2,1	2,1	448
T30	685	293	63	2,1	2,1	448
T40	587	391	63	2,1	2,1	448

Os cálculos anteriores foram realizados considerando a frita seca. Como a frita recebida apresentou uma umidade média de 1,2%, foi necessário secar a frita durante 26 h a uma temperatura de 120 °C em uma estufa de laboratório.

Tabela 9. Condições da moagem da suspensão.

Densidade da suspensão	1,7	g/cm ³
Máximo Resíduo em 45 µm	5,0	% peso
Concentração de sólidos	70	% peso
Tempo de moagem	4	horas
Velocidade de rotação	82	RPM

4.2.4. Controle da suspensão

Para manter as condições estabelecidas quanto à proporção de sólidos, a densidade e o resíduo sobre 45 µm da suspensão, se realizaram controles do processo na descarga do moinho ao final das moagens. Para determinar a porcentagem de sólidos da suspensão de esmalte, tomou-se uma amostra de 10,0 g de suspensão em um recipiente de porcelana, deixada secar em uma estufa de laboratório a uma temperatura de 150 °C, durante 24 horas ou até que não ocorresse variações na pesagem. Uma vez seco o material, o mesmo foi resfriado e procedeu-se à pesagem utilizando uma balança de precisão. Por diferença de pesos antes e após a secagem, se fez o cálculo da porcentagem de sólidos de acordo com a Equação 7.

$$S = \frac{S_s}{S_o} \times 100 \quad (7)$$

onde:

S = % de sólidos da suspensão,

S_s = massa da suspensão seca (g).

S_o= massa de amostra de suspensão inicial: 10,0 g

Para medição da densidade específica da suspensão utilizou-se um picnômetro de vidro de 25,0 ml, o qual foi primeiramente seco e limpo para depois ser preenchido com a suspensão até a borda e tampado de modo a transbordar. O excesso do produto no exterior foi limpo. Finalmente o picnômetro foi pesado com o material no interior e pela

relação da massa obtida (menos a massa conhecida do picnômetro vazio) e o volume interno, que é invariável, se calculou a densidade da suspensão de acordo com a Equação 8.

$$D = \frac{P_f - P_o}{25,0} \quad (8)$$

onde:

D = densidade (g/ml),

P_o = massa do picnômetro vazio, g,

P_f = massa do picnômetro cheio de suspensão, g.

A medição do resíduo foi realizada utilizando uma peneira Tyler N° 325 de abertura de 45 µm por polegada quadrada. Amostras de 10 ml da suspensão de interesse foram colhidas em um béquer de vidro e passadas pela peneira lavando-as com suficiente água da torneira e mexendo até que se conseguisse passar todo o material menor que o tamanho da malha. Em seguida, o material retido foi recuperado em um vidro de relógio e colocado para secar em uma estufa a 100 °C. Após a secagem completa do material, o mesmo foi pesado e a porcentagem de material retido na malha calculada de acordo com a Equação 9.

$$RSM_{325} = \frac{W_f}{D \times M \times S} \times 100 \quad (9)$$

onde:

RSM₃₂₅ = resíduo sobre Mesh 325 (45 µm),

W_f = massa do material retido seco (g),

D = densidade da suspensão (g/ml),

S = % em peso de sólidos da suspensão.

M = massa inicial da amostra a peneirar: 10,0 g

4.3. Simulações de propriedades utilizando Sciglass

Para a previsão das propriedades dos vidrados em função da composição química utilizando modelos empíricos foi usado o software Sciglass versão 7.11 com atualização até o ano 2013, a partir de uma base de dados de 385.053 vidros. Os valores de

composição química utilizados nos cálculos dos modelos foram os obtidos da análise química por FRX e ICP-OES. As propriedades que se desejaram conhecer foram o CET linear para uma faixa de temperatura de 25-325 °C e a viscosidade do fundido em função da temperatura. O cálculo dessas propriedades se realizou utilizando o *SciGlass Calculator*, uma ferramenta do software que incorpora mais de 100 modelos e métodos matemáticos. A interface de apresentação da calculadora e a de resultados de CET para uma formulação realizada no SciGlass mostram-se nas Figuras 14.a e 14.b. Alguns modelos são restritos para determinadas faixas de valores de alguns óxidos, pelo que esses resultados estão assinalados em vermelho. Por exemplo, nos resultados da formulação utilizada na figura 14.b, o modelo Shchavelev-85 está projetado para composições com máximo de óxido de cálcio de 10% em peso, enquanto o valor de entrada pela calculadora foi maior, de 16,17%. O intervalo de confiança para 95% de probabilidade de acerto, mostrado na figura 14.b, obtido com base nos resultados calculados a partir de diferentes modelos, foi então utilizado para comparação com valores experimentais no presente trabalho. O mesmo procedimento de cálculo foi realizado para cada mistura proposta na tabela 6.

Figura 14. Interfaces do SciGlass (a) Ferramenta de cálculo de propriedades a partir da composição química (b) resultados dos cálculos para o CET.

Também utilizamos os modelos disponíveis no *SciGlass Calculator* para calcular a viscosidade a partir da composição química. Valores de viscosidade de $\log(\eta)=0$ Pa.s até $\log(\eta)=12$ Pa.s foram calculados para cada formulação a partir da composição dos óxidos em % peso, Figura 15.a. A partir dos valores de viscosidade obtidos para uma determinada composição, Figura 15.b, um gráfico de viscosidade em função da temperatura foi construído e a equação de Vogel-Fulcher-Tamman, Equação 1, foi utilizada para ajustar os dados.

Figura 15. Interfase do SciGlass (a) calculadora de propriedades a partir da composição química, (b) resultados dos cálculos para a viscosidade $\log(\eta)=9$.

4.4. Aplicação do esmalte nos substratos

Uma vez preparadas as formulações em forma de suspensões cerâmicas se procedeu a aplicá-las na superfície de substratos de argila prensados. Essas peças a verde foram fornecidas do processo industrial de uma empresa da região de Santa Gertrudes, a partir das quais foram cortadas placas de dimensões 12 cm x 15 cm. Os substratos foram fornecidos cobertos com uma camada de engobe branco e antes da aplicação do esmalte foram colocados em uma estufa por 24 h a 110 °C. Para se determinar a transparência do

Figura 17. Forno a rolos utilizados para a queima nos ensaios.

Na Figura 18, apresenta-se a curva de absorção em função da temperatura de queima, da qual temos definido que a melhor temperatura para a queima dos substratos é de 1015 °C, para uma absorção de água média de 5%.

Figura 18. Curva de absorção em função da temperatura de queima.

Para regular as duas primeiras zonas do forno se dispões de dois controladores de temperatura. A temperatura de pré-aquecimento foi de 700 °C e a temperatura de queima de 1015 °C, utilizando ciclos de queima de 20 e 30 minutos, uma representação esquemática da curva de queima utilizada em relação ao comprimento do forno amostra-se na Figura 19.

Figura 19. Perfil de temperatura do forno a rolos para os ensaios.

4.6. Ensaios dilatométricos

Para as misturas da tabela 6 e para os ciclos de queima de 20 e 30 minutos foram realizados ensaios dilatométricos para determinação do CET na faixa de 25 e 325 °C, da T_g e da temperatura de amolecimento dilatométrico. Os corpos de prova utilizados foram obtidos colocando a barbotina com a formulação de esmalte em uma forma de material refratário, colocada em estufa por 2 h e depois levada a um forno nas mesmas condições de temperatura e ciclo de queima das placas esmaltadas. As peças queimadas foram cortadas com uma cortadora de precisão de disco diamantado (Buehler Isomet 1000), para obtenção de peças aproximadamente cilíndricas de 5 mm diâmetro e 25 mm de comprimento. A Figura 20 mostra um exemplo dos corpos de prova utilizados. O ensaio de dilatometria foi realizado com aquecimento a 5 °C/min até uma temperatura imediatamente após o amolecimento dilatométrico, evitando assim que o material amolecesse demasiado no porta-amstras e deteriorasse o equipamento. Para determinação dos valores de T_g e $CET_{25-325^{\circ}\text{C}}$ usou-se o software de análise Proteus Analysis Versão 6.0 Netzsch.

Figura 20. Corpos de prova de esmalte para dilatometria.

A curva obtida para cada formulação foi corrigida com a curva de um padrão de alumina nas mesmas condições de temperatura. Os valores de CET em uma dada faixa de temperatura foram calculados utilizando a Equação 10.

$$CET(T1, Tref) = \frac{\frac{dL}{Lo}(T1) - \frac{dL}{Lo}(Tref.)}{T1 - Tref} \quad (10)$$

onde:

Lo = comprimento do corpo de prova em temperatura ambiente,

$T1$ = limite de temperatura superior,

$Tref$ = limite de temperatura inferior, também temperatura de referência.

Para se determinar o acordo dilatométrico entre o esmalte e o suporte, é necessário conhecer a curva de dilatação térmica de ambos. Para isso, foi realizado o ensaio de dilatometria para os suportes cerâmicos que passaram pelas mesmas condições de queima dos esmaltes isolados. Os corpos de prova foram cortados nas mesmas dimensões dos anteriores, com 5 mm de diâmetro e 25 de comprimento, e a taxa de aquecimento foi a mesma utilizada nas dilatometrias dos esmaltes, 5 °C/min, até uma temperatura máxima de 900 °C

A temperatura de acoplamento, T_a , se encontra entre T_g e T_D , mas é difícil prever exatamente seu valor nessa faixa, pelo que se decidiu definir essa temperatura por convenção na média aritmética (Equação 11). Dessa forma T_a é calculada a partir dos

parâmetros obtidos da curva dilatométrica do esmalte (AMORÓS et al., 1997; PETERSON, 2002).

$$T_a = \frac{T_g + T_D}{2} \quad (11)$$

onde:

T_a = temperatura de acoplamento,

T_g = temperatura de transição vítrea,

T_D = temperatura de amolecimento dilatométrico.

A partir da sobreposição das curvas dilatométricas do esmalte e da base cerâmica de forma a coincidirem em T_a , Figura 21, pode-se estimar o tipo de tensões que surgem no sistema formado pelo esmalte e o suporte cerâmico, dependendo da diferença das retrações apresentadas por ambos durante o resfriamento. O valor de ΔC definido na Figura 21 corresponde à diferença de retração entre o esmalte e o suporte na temperatura ambiente. A diferença de retração pode ocasionar curvaturas nas peças queimadas, ocasionadas pelo aparecimento de tensões tanto no esmalte como no suporte. Quando $\Delta C < 0$, o vidrado retrai menos que o suporte e a tensão a que fica submetida a camada de esmalte é de compressão, ocasionando uma curvatura convexa na peça (Figura 22). Quando $\Delta C > 0$, a retração do esmalte é maior que a do suporte cerâmico e a camada de esmalte fica sob tração, gerando uma curvatura côncava (Figura 23). A situação mais desejável é que não exista diferença de retração entre o vidrado e o suporte, para que não sejam desenvolvidas tensões que possam ocasionar curvaturas ou empenamento das placas de revestimento (AMORÓS et al., 1996, 1997; PETERSON, 2002).

Figura 21. Representação do acordo esmalte-suporte para estimar a contração do esmalte a partir das curvas dilatométricas (AMORÓS et al., 1997).

Figura 22. Retração do esmalte menor que a do suporte. Curvatura convexa na peça queimada (AMORÓS et al., 1996)

Figura 23. Retração do esmalte maior que a do suporte. Curvatura côncava na peça queimada (AMORÓS et al., 1996).

4.7. Viscosidade em alta temperatura

Para as medidas de viscosidade, os pós das diferentes formulações de esmaltes foram colhidos pela secagem de suas suspensões. A secagem foi realizada em uma estufa a 150 °C durante 24 h ou até garantir que toda a água fosse retirada do material sólido. Para as medidas, os pós de cada formulação foram fundidos a 1570°C, para obtenção de amostras vítreas e sem bolhas, em volume adequado em um cadinho de platina do

próprio viscosímetro. As medidas de viscosidade foram realizadas no Laboratório de Materiais Vítreos, LaMaV, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

O viscosímetro utilizado é composto por um Reômetro Brookfield modelo DV-III que aplica uma ação de rotação a um eixo cerâmico de alta resistência à temperatura, na extremidade do qual é fixo um *spindle* de platina (No. 99). Para introduzir o *spindle* no interior da massa fundida contida no cadinho e ajustar sua altura, se utiliza um micrômetro digital Mitutoyo adaptado ao suporte do controlador. A montagem conta com um forno de fusão onde fica posicionado o cadinho de platina, para a fusão da amostra obtida previamente na forma de um vidro. O aquecimento é realizado por resistências elétricas ligadas a um controlador de temperatura; as temperaturas do forno e da amostra são medidas através de termopares. Uma representação esquemática da montagem do viscosímetro é dada na Figura 24.

No ensaio se utilizou um volume aproximado de 100 ml de material fundido, que foi disposto no cadinho de platina no interior de um forno de fusão independente. As medidas da viscosidade foram feitas a partir de 1500 °C com diminuições de 10 °C. Para cada temperatura, a massa fundida foi deixada estabilizar por 15 minutos, em seguida o motor de rotação do eixo foi ligado e mais 15 minutos foram aguardados para estabilização do sistema, antes da leitura do valor de viscosidade. Enquanto a temperatura do forno era alterada, o motor do reômetro permanecia desligado para evitar seu aquecimento. O cisalhamento ocasionado pelas tensões tangenciais entre a superfície do *spindle* e massa fundida geram um torque no eixo do reômetro necessário para manter a rotação constante. A rotação utilizada foi de 10 RPM. O viscosímetro utilizado tem um limite de medição superior de 9 Pa.s (ou 9000 cP).

Figura 24. Esquema do viscosímetro rotativo.

4.8. Avaliação visual da superfície esmaltada

O acabamento superficial das placas cerâmicas esmaltadas e queimadas foi avaliado visualmente, inspecionando características estéticas tais como furos, bicos ou verrugas no esmalte. A transparência foi avaliada com um espectrofotômetro Minolta (CM 2600D). Para determinar o grau de transparência foi medida a diferença entre os parâmetros colorimétricos do sistema CIELab (L^* , a^* e b^*) da formulação com vidro de CRT e do padrão de referência. Entre mais próximo do zero esteja a diferença dos parâmetros o esmalte vai ser mais transparente.

4.9. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV

As amostras foram cortadas na seção transversal do revestimento, em uma cortadora de precisão de disco diamantado, e embutidas em resina de poliéster. Posteriormente, as seções transversais foram desbastadas e polidas em uma série de lixas de granulometria grossa a fina. Para eliminar as marcas do lixado fino, as amostras foram polidas em um pano de polimento, em uma politriz rotativa com uma suspensão de óxido de cério. Por não ser condutora, foi necessário recobrir a superfície das amostras com um filme de ouro, para possibilitar a condução dos elétrons e obter um melhor contraste das imagens. As observações foram realizadas em um Microscopia Eletrônico de Varredura,

MEV, Inspect F-50 (FEI Nederland) com equipamento para Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX). Foram coletadas imagens com o detector de elétrons retroespalhados (BSE) a um potencial de aceleração de 15 kV.

4.10. Ensaio em forno industrial

Dos resultados obtidos dos ensaios de $CET_{25} - 325^{\circ}\text{C}$ e da avaliação visual do acabamento superficial foi escolhida uma formulação junto com o padrão para ser aplicada em 5 placas cerâmicas de 40 cm x 40 cm e queimadas no forno a rolos de um processo industrial, e com isso avaliar o comportamento do material em condições reais de produção. A esmaltação e a queima das peças no forno industrial foram realizadas na planta da empresa Cerâmica Formigres, na região de Santa Gertrudes. A aplicação do esmalte foi feita em uma cabine de esmaltação com sistema de pistola spray (Servitech, Mod. CT-307) sobre peças previamente engobadas. Para conseguir uma aplicação ótima do esmalte foi necessário diminuir a densidade da suspensão adicionando água (diminuindo a % de sólidos) e levando-a até uma densidade média de $1,56 \text{ g/cm}^3$, medida em um picnômetro de vidro. Para conhecer a quantidade de esmalte depositado sobre os substratos de argila foram pesadas as placas antes e depois da aplicação do esmalte. As placas foram secas por um período de duas horas na temperatura ambiente antes de entrar no forno industrial. A queima foi realizada em forno Enaplic com um ciclo de queima de 20 min a uma temperatura de 1125°C .

4.11. Ensaios de qualidade da superfície esmaltada

Foram realizados ensaios de qualidade nas placas queimadas no forno industrial seguindo os procedimentos da norma NBR:13818/97, para avaliar o desempenho da camada de esmalte do produto final. Os testes foram realizados no laboratório de Centro Cerâmico do Brasil, CCB, com ajuda dos técnicos do laboratório. Foram realizados ensaios de resistência ao gretamento, manchamento, e resistência química a ácidos e álcalis de baixa concentração.

4.11.1. Ensaio de resistência ao gretamento (ABNT-NBR:13818/97 – Anexo F)

O gretamento é considerado como toda fissura capilar limitada à camada de esmalte do revestimento (ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997). Para esse ensaio foi utilizada uma autoclave vertical com aquecedor elétrico de imersão (Servitech modelo CT-001), onde foram introduzidos 5 corpos de prova na forma de placas de dimensões de 20 cm x 20 cm. Para verificar que os corpos de prova não apresentam gretamento antes de colocar na autoclave, a superfície esmaltada foi banhada com uma solução aquosa de 1% de azul de metileno. Se não apresentam gretamento, as placas de prova são colocadas em suportes acima da superfície da água e separadas entre elas. Fecha-se o vaso de pressão da autoclave e gradualmente se aumenta a pressão de vapor por um período de 1 h, até a pressão atingir os 500 ± 20 kPa e mantém-se a pressão por 2 h. Passadas as 2 horas se desliga a pressão procurando reduzi-la rapidamente até atingir a pressão atmosférica. Os corpos de prova são deixados resfriar durante 30 minutos antes de serem retirados da autoclave. Uma vez retiradas as placas da autoclave são espalhadas sobre uma mesa e deixadas resfriar por mais 30 minutos. Depois se testa novamente com a solução aquosa de 1% de metileno sobre a superfície esmaltada do revestimento. A solução de metileno serve como corante para evidenciar o gretamento. Finalmente deve-se limpar a superfície com água corrente ou um pano seco para observar a permanência das marcas de gretamento.

4.11.2. Resistência ao manchamento (ABNT-NBR:13818/97 – Anexo G)

Para o ensaio se utilizaram três tipos de agentes manchantes de ação penetrante (óxido de cromo verde, Cr_2O_3 , solução com 40% em peso), de ação oxidante (iodo em solução alcoólica) e agente manchante com formação de película (óleo de oliva).

Para cada solução foram utilizados dois corpos de prova na forma de placas de dimensões 5 cm x 5 cm. As placas utilizadas foram limpas com água e depois secas. O procedimento consistiu em espalhar três gotas da solução de ação penetrante sobre a superfície esmaltada na superfície da placa cerâmica e colocar um vidro de relógio convexo de diâmetro de 30 mm sobre a área onde foram pingadas as soluções, para

garantir que a solução fosse espalhada em uma área circular limitada, mantendo essa montagem por 24 horas. Depois de se completar o tempo, foram realizadas sucessivas tentativas de remoção das manchas, na seguinte ordem:

- a. Processo de lavagem das placas com água quente por 5 minutos e secagem da superfície com um pano úmido.
- b. Lavagem com produto de detergente neutro utilizando uma esponja macia ou um pedaço de pano, e enxague da superfície com água corrente e secagem com pano úmido.
- c. Limpeza com produto saponáceo forte, utilizando uma escova rotativa durante 2 minutos, seguida de lavagem com água corrente e secagem com pano úmido.
- d. Imersão dos corpos de prova em HCl ou KOH por 24 horas, limpando vigorosamente a superfície com água corrente e secagem com pano úmido.

Após cada processo de limpeza, os corpos de prova foram secos em uma estufa a 110 °C por 2 horas. Finalmente as superfícies dos corpos de prova foram avaliadas visualmente a uma distância de 30 ± 5 cm, sob iluminação normal de aproximadamente 330 ± 30 lux.

As manchas são consideradas quando o efeito é visível a olho nu. Se não houver efeito visível, ou seja, se a mancha for removida registra-se a classe de limpeza utilizada. Caso as manchas não sejam removidas passa-se para o processo seguinte de limpeza descrito acima. A limpabilidade para os agentes manchantes se classifica de acordo com os grupos representados no diagrama da Figura 25.

Figura 25. Classificação dos ensaios de resistência ao manchamento (ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997).

4.11.3. Resistência ao ataque químico (ABNT-NBR:13818/97 – Anexo H)

As superfícies esmaltadas devem ser resistentes à ação de diferentes produtos químicos que estarão em contato no dia a dia. De acordo com a norma ABNT-NBR:13818/97 – Anexo H são usadas as seguintes soluções:

- Cloreto de Amônio 100 g/l, encontrado em produtos químicos domésticos;
- Hipoclorito de sódio 20 mg/l, encontrados em produtos para tratamento de água de piscina;
- Soluções ácidas de baixa concentração, como o ácido cítrico 100 g/l e o ácido clorídrico 3%;
- Solução alcalinas de baixa concentração, como o hidróxido de potássio 30 g/l.

Pela quantidade limitada de peças, só foi possível trabalhar com duas placas de 5 cm x 5 cm para cada solução. Antes de iniciar o ensaio foi importante limpar totalmente a superfície das placas esmaltadas com álcool etílico e secar as mesmas em uma estufa a 110 °C durante 2 horas, seguida de resfriamento até a temperatura ambiente. Cilindros de vidro borosilicato foram cheios das soluções indicadas até um nível de 20 mm, e fixos sobre a superfície esmaltada das placas com a ajuda de massa de vedação, para evitar vazamento. Essa montagem foi mantida durante 96 horas para a solução de ácido clorídrico e o hidróxido de potássio e 24 horas de ataque para os outros agentes agressivos como o estabelece a norma. Ao cumprir-se o tempo, foi removida a massa de vedação e a solução do ataque. Depois procedeu-se à lavagem das superfícies esmaltadas com álcool propílico e secagem das mesmas. A avaliação das peças se realizou traçando-se várias linhas com um lápis de dureza HB em áreas não ensaiadas da superfície esmaltada seguido de tentativas de remoção dos traços com um pano úmido. No caso em que os traços do lápis puderam ser removidos, o manchamento foi classificado de acordo com o procedimento sistemático da Figura 26. Caso os traços não possam ser removidos, as superfícies devem ser avaliadas visualmente e o esquema da Figura 26 não deve ser aplicado.

Figura 26. Classificação dos ensaios de resistência ao manchamento. (ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997).

A avaliação se realiza seguindo o procedimento descrito no Anexo H da norma ABNT-NBR:13818/97. Inicialmente se examina a superfície submetida ao ensaio desde diferentes ângulos e a uma distancia fixa de (250 ± 10) mm, a olho nu, procurando alguma alteração de brilho, cor ou reflexo. Se não houver alteração de brilho ou cor, realiza-se o ensaio do lápis HB, que consiste em riscar algumas linhas sobre a superfície ensaiada e não ensaiada e depois remover as linhas com um pano levemente umedecido. A classificação segue então o esquema do diagrama da Figura 26. No caso de haver variações visíveis de brilho e cor, realiza-se o ensaio de reflexão, que consiste em posicionar a placa para que a imagem da lâmpada seja refletida na superfície não ensaiada com um ângulo de 45° e a uma distancia entre a fonte de luz e a superfície esmaltada de (350 ± 10) mm. Depois posiciona-se a peça de modo que a imagem da lâmpada caia simultaneamente na parte ensaiada e não ensaiada da superfície, verificando-se se a imagem é menos nítida na parte ensaiada. Se o reflexo for nítido, a superfície corresponde à classe B, se o reflexo for pouco nítido, a superfície corresponde à classe C, de acordo com a Figura 26.

Se for utilizado o exame visual, utiliza-se a seguinte classificação:

- a. Para as soluções de produtos químicos domésticos e de tratamentos de piscina, as classes são:
 - GA - efeitos não visuais,
 - GB - mudança acentuada no aspecto,
 - GC - perda total ou parcial da superfície.
- b. Para as soluções de ácidos e álcalis de baixa concentração, as classes são:
 - GLA - efeitos não visíveis,
 - GLB - mudança acentuada no aspecto,
 - GLC – perda parcial ou total da superfície.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1. Caracterização das matérias-primas

5.1.1. Caracterização química

A caracterização dos óxidos para determinar a composição química foi realizada por FRX. O boro foi determinado pela técnica de ICP-OES, e só foi encontrado nas amostras de frita. Os cálculos foram normalizados para obter 100% da composição com os óxidos detectados. Na tabela 10 são apresentados os valores da composição química (em % peso) do vidro de painel, da frita transparente e do caulim, utilizados na preparação das formulações de esmaltes.

Tabela 10. Composição química das matérias-primas (% em peso).

Óxidos	Painel	Frita Transparente	Caulim
Na ₂ O	7,7	1,1	0,2
MgO	--	1,7	--
B ₂ O ₃	--	4,1	--
Al ₂ O ₃	1,8	8,4	38,0
SiO ₂	59,6	60,6	59,1
P ₂ O ₅	--	0,1	0,1
SO ₃	--	--	0,2
K ₂ O	5,9	4,0	0,1
CaO	0,1	16,1	--
TiO ₂	0,4	0,2	0,9
Fe ₂ O ₃	0,8	0,2	1,2
NiO	--	--	0,1
ZnO	0,5	2,3	--
SrO	9,6	0,1	--
ZrO ₂	2,9	--	--
Sb ₂ O ₃	0,1	--	--
BaO	9,9	1,1	--
CeO ₂	0,4	--	--
PbO	0,1	--	--
P.F.	--	--	14,0

Comparando os resultados da análise química do vidro de painel e da frita transparente, os teores do principal óxido formador da rede vítrea SiO_2 são muito próximos. No vidro de painel o conteúdo de PbO é de apenas 0,1% em peso, que é uma porcentagem demasiada baixa para apresentar problemas de lixiviação. Além disso, a amostra de vidro de painel utilizada tem uma data de fabricação de 2008, data para a qual a maioria das fábricas tinha deixado de utilizar chumbo nas suas composições (MÉAR et al., 2006; MUELLER; BOEHM; DRUMMOND, 2012), e esse valor pode ser interpretado como dentro do limite de erros da medição.

Da composição química pode se observar que o vidro de painel CRT é um vidro silicato com altas porcentagens de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Os óxidos de bário e estrôncio apresentam valores próximos a 10% em peso, relativamente altos quando comparados aos da frita transparente, e podem causar a redução das temperatura de transição vítrea e amolecimento do vidrado. Os óxidos de sódio e potássio, com um conteúdo de 7,7% e 5,9% em peso, respectivamente, por serem elementos modificadores da rede vítrea diminuem a viscosidade em altas temperaturas e contribuem para a diminuição da T_g do vidrado. Outros elementos foram detectados em teores mais baixos, alguns podem auxiliar na obtenção de características óticas e de viscosidade.

A frita transparente escolhida para a reformulação também é um vidro silicato, e contém porcentagens de alumina, boro, cálcio significativamente maiores que o do vidro de painel, além de conter magnésio e zinco, que não aparecem neste. A Al_2O_3 com um teor de 8,4% em peso atua como um estabilizador da rede vítrea, diminuindo a tendência à cristalização, ao mesmo tempo que diminui a fusibilidade do vidro e aumenta a viscosidade do material fundido. O B_2O_3 é um formador de rede e, além disso, tem ação fundente. Por sua ação de dissolução de compostos do substrato de argila, possibilita uma boa interface entre a massa do substrato e o esmalte. O conteúdo de cálcio na frita é bastante alto, com 16,1% em peso, que atua como um modificador de rede, afetando a viscosidade, a dilatação térmica e a fusibilidade do esmalte. Da composição química do caulim utilizado na nossa formulação podemos observar que o conteúdo de Al_2O_3 é 38,0%,

que ao ser incorporado no esmalte auxiliará na obtenção de transparência no vidrado, impedindo a formação de fases cristalinas, além de ajustar a fusibilidade e a dilatação térmica do esmalte. Na Tabela 10, também se apresenta o valor da perda ao fogo (P.F.) do caulim, de 14%, que correspondem principalmente à desidroxilação do argilomineral em altas temperaturas.

5.1.2. Caracterização térmica

Os resultados da determinação de temperatura de transição vítrea, temperatura de amolecimento dilatométrico e coeficiente de expansão térmica do vidro de painel CRT e da frita transparente são apresentados na tabela 11. Observam-se diferenças de 16 °C e 11 °C na T_g do vidro de painel e da frita, respectivamente, entre os determinados por DSC e por dilatometria. Isso pode ser consequência das diferenças de formato e tamanho das amostras utilizadas nos diferentes equipamentos: enquanto no DSC as amostras são 20 mg de material em pó, no dilatômetro os corpos de prova são aproximadamente cilíndricos com 5,0 mm de diâmetro e 25,0 mm de comprimento, e então sujeitos a maiores gradientes térmicos em seu interior. Mesmo assim, os valores obtidos mostram que T_g e T_a são muito menores no vidro de painel que na frita transparente, dando uma ideia do efeito de aumento da fusibilidade das reformulações com a adição do vidro de painel. Também se pode observar que o CET do vidro de painel é maior que o da frita, o que indica uma limitação da adição de vidro CRT na reformulação do esmalte a ser preparado.

Tabela 11. Características térmicas medidas por DSC e dilatometria.

	Painel	Frita Transparente
T_g (°C), por DSC	519	639
T_g (°C), por dilatometria	503	628
T_a (°C), amolecimento dilatométrico	551	688
CET ($10^{-7} K^{-1}$), 25-325 °C	123,9	72,4

5.1.3. Granulometria do material.

A figura 27 mostra os gráficos de distribuição de tamanhos de partícula para a frita e o vidro de painel. Pode-se observar que a distribuição de tamanho da frita está levemente deslocada para a fração grossa (acima de 4750 μm) com um 19% em peso. Mais do 50% de material da frita e do vidro de painel se encontra na faixa intermediária (841 a 1680 μm). A presença de fração fina no vidro de painel é causada pelos processos de diminuição de tamanho realizados antes da preparação das suspensões no moinho de bolas. As fritas não passaram por nenhum processo de trituração ou moagem prévio.

Figura 27. Distribuição de tamanho de partícula do vidro de painel e da frita.

5.2. Composição das formulações

A partir da composição química do vidro de painel CRT e da frita transparente se calcularam as porcentagens dos óxidos para as diferentes adições de vidro de painel. Na tabela 12, apresentam-se os valores para cada formulação de esmalte. Os teores de óxido seguem uma relação aditiva de acordo com a fração de caco de vidro adicionada.

Tabela 12. Formulações dos esmaltes trabalhados representadas em sua composição e tipo de óxidos.

Tipo	% peso	0	10	20	30	40
Óxidos básicos	MgO	1,66	1,49	1,33	1,16	0,99
	CaO	16,14	14,53	12,93	11,32	9,71
	SrO	0,10	1,06	2,01	2,96	3,91
	BaO	1,13	2,02	2,90	3,78	4,66
	PbO	0,00	0,01	0,03	0,04	0,05
	ZnO	2,29	2,11	1,93	1,75	1,57
	Na ₂ O	1,06	1,73	2,39	3,06	3,73
	K ₂ O	3,97	4,17	4,36	4,56	4,76
	R ₂ O/RO	26,36	27,11	27,87	28,63	29,39
Óxidos anfóteros	Al ₂ O ₃	8,38	7,73	7,07	6,41	5,75
	Fe ₂ O ₃	0,20	0,26	0,32	0,37	0,43
	Sb ₂ O ₃	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03
	B ₂ O ₃	4,12	3,71	3,30	2,88	2,47
	P ₂ O ₅	0,12	0,11	0,10	0,09	0,07
	R ₂ O ₃	12,83	11,81	10,79	9,78	8,76
Óxidos ácidos	SiO ₂	60,63	60,53	60,43	60,33	60,23
	TiO ₂	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27
	ZrO ₂	0,00	0,29	0,59	0,88	1,18
	CeO ₂	0,00	0,04	0,09	0,13	0,17
	RO ₂	60,82	61,07	61,33	61,59	61,85

Na tabela 12, os óxidos são também classificados como básicos, anfóteros ou ácidos, de acordo com sua função na rede cristalina. Além disso, são indicadas as somas do teor de óxidos dentre cada uma das classificações. A variação do teor de cada tipo de óxidos em função da adição de vidro CRT é apresentada na Figura 28.

Ainda que não sejam variações muito apreciáveis, a maior mudança se observa para os óxidos anfóteros, que se comportam como elementos estabilizadores da rede cristalina. Com a adição de 40% em peso de vidro CRT, os óxidos estabilizadores diminuem em 4% em peso. Em menor grau de variação estão os óxidos básicos (modificadores), que afetam a fusibilidade do material e modificam o comportamento da viscosidade em altas temperaturas, que chegam a aumentar em 3% em peso na máxima adição. No caso dos

óxidos ácidos ou formadores de rede sua variação é de apenas 1% em peso com a adição máxima, isso se deve a tanto o vidro CRT como o vidro serem silicatos com teores similares de sílica, como se pode constatar de suas caracterizações químicas. O aumento de 1% se deve aos teores de TiO_2 e ZrO_2 do vidro CRT. Segundo os teores de óxidos agrupados de acordo com as diferentes classes de efeitos estruturais, não se esperam grandes mudanças na fusão e viscosidade dos esmaltes com a adição do vidro CRT. No caso específico dos óxidos básicos, os elementos foram substituídos por outros do mesmo grupo alcalino ou alcalino terroso, mantendo semelhantes seus teores totais. No grupo de óxidos anfóteros ou estabilizadores, se espera que a diminuição da alumina aumente o CET o que é ratificado com os valores calculados dos modelos empíricos pelo Sciglass.

Figura 28. Variação do teor de óxidos segundo sua classificação: modificadores ($\text{R}_2\text{O}/\text{RO}$), intermediários (R_2O_3) ou formadores (RO_2).

5.3. Preparação de suspensões

As características das suspensões após o descarregamento do moinho são resumidas na tabela 13. Alguns dos parâmetros iniciais com que as suspensões foram preparadas (tabela 9) tiveram pouca alteração em algumas das misturas. Na formulação com 40% de vidro de painel (T 40) a densidade da suspensão foi de $1,8 \text{ g/cm}^3$, mas a fração de sólidos se manteve em 70% em peso. Na adição de 20% de vidro de painel (T20) a densidade se manteve em $1,7 \text{ g/cm}^3$, mas a fração de sólidos diminuiu a 68% em peso. A

Figura 29 mostra a densidade e a concentração de sólidos da suspensão de esmaltes aumentando ligeiramente com a adição de vidro de painel. No entanto, essas variações podem ser consideradas típicas variações estatística de processo, tendo em conta a quantidade de suspensão produzida e as condições não tão precisas de preparo em um moinho de aproximadamente cinco litros de volume total. O valor da densidade da suspensão está relacionado diretamente com a fração de sólidos e com a densidade das matérias-primas, neste caso, a frita e o vidro CRT. Esses parâmetros são importantes para entender o comportamento reológico da suspensão no processo industrial, tanto no transporte, como na agitação e na escolha da técnica de aplicação do esmalte. Entretanto, para a aplicação manual realizada no presente trabalho esses parâmetros não foram considerados.

Tabela 13. Controle das condições de moagem.

	Densidade (g/cm ³)	Concentração de sólidos (% peso)	RSM 325 (% peso)
Padrão T	1,71	69,1%	1,1%
T 10	1,75	69,4%	2,3%
T 20	1,73	68,0%	1,6%
T 30	1,74	69,7%	1,2%
T 40	1,80	70,6%	1,5%

Figura 29. Representação da variação da densidade e do % Sólidos da suspensão com adição de vidro de painel.

Um parâmetro que é importante ter em conta no controle das suspensões é o resíduo sobre malha 325 (abertura de 45 μm) pelo que determina-se a quantidade de material grosso da suspensão. Para um tempo de moagem de 4 h os resíduos pesados (tabela 13) cumpriram com a determinação inicial de serem menores que 5% em peso, mas resultaram em média 1,5%, metade dos 3% previstos segundo a curva de resíduo em função do tempo de moagem da figura 13. Uma moagem muito fina pode afetar no momento da queima do esmalte, pois ao diminuir o tamanho das partículas, aumenta-se a área superficial específica e com isso também a reatividade (fusibilidade) do esmalte.

5.4. Cálculos das propriedades físico-químicas dos esmaltes.

Para o cálculo dos modelos empíricos se utilizou a composição química obtida da caracterização química e do cálculo segundo as proporções de adição de vidro de painel de CRT apresentadas na tabela 12. As propriedades calculadas foram o CET nas temperaturas de 210, 325 e 350 °C, a temperatura de transição vítrea e a viscosidade em alta temperatura.

5.4.1. Coeficiente de Expansão Térmica, CET, previsão de modelos

Os valores obtidos pelo *SciGlass Calculator* para o CET estão resumidos na tabela 14, onde se mostram as médias dos resultados para cada formulação, obtidos dos diferentes métodos ou modelos utilizados pela calculadora, acompanhadas dos respectivos desvios padrões. Pela falta de dados experimentais no banco de dados do Sciglass não permite calcular o desvio padrão dos resultados para 325 °C, então os valores para 350 °C foram utilizados na comparação com os valores experimentais, já que são valores muito próximos aos de 325 °C. No setor de revestimentos, o valor de CET para 325 °C é frequentemente utilizado, por convenção, e não porque haja uma explicação física detrás. Dos resultados obtidos dos modelos empíricos se pode observar que o CET do padrão tem a mesma ordem de grandeza de um esmalte comercial, aproximadamente $72 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Além disso, observa-se uma tendência clara de aumento do CET com a substituição da frita por vidro de painel. Esse aumento pode ocorrer pelo aumento na concentração dos óxidos modificadores ou básicos e pela diminuição dos óxidos

estabilizadores na composição química. Outra forma de explicar esse aumento é que com o aumento do conteúdo de cátions alcalinos (K e Na) na formulação do vidro criam-se descontinuidades na rede vítrea pelo rompimento de pontes de oxigênio, que gera uma maior dilatação da estrutura com a temperatura.

Tabela 14. Média dos valores calculados de CET (10^{-7} K^{-1}) através de diferentes modelos, para diferentes formulações.

	210 °C		325 °C	350 °C	
	Resultado	Desvio Padrão	Resultado	Resultado	Desvio Padrão
Padrão	65,7	5,9	73,4	73,9	8,8
T10	68,3	5,8	75,5	75,6	14
T20	71,4	5,6	78,4	79,0	14
T30	75,1	5,6	81,6	83,6	15
T40	77,9	5,8	84,4	82,3	2,7

É importante sempre considerar que para se utilizar um determinado esmalte deve existir um acordo entre o CET da camada de esmalte e da base de argila utilizada. Os substratos de argila prensada apresentam valores de CET de aproximadamente $70 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 25 e 325 °C e o CET do esmalte não deve ser superior a isso, gerando esforços de tração e, conseqüentemente, trincas em sua superfície. Isso vai ser mais bem discutido mais para a frente.

5.4.2. Viscosidade em função da temperatura, previsão de modelos

Os resultados de viscosidade em função da temperatura são mostrados na tabela 15 para cada formulação estudada. Os valores foram obtidos através do Sciglass Calculator, que utiliza diferentes modelos empíricos para o cálculo da viscosidade a partir da composição química em porcentagem em peso dos óxidos. Os valores apresentados na tabela 15 correspondem à média aritmética dos resultados de diferentes modelos, para a mesma viscosidade e formulação, acompanhada do respectivo desvio padrão. Os cálculos foram realizados no intervalo de $\log_{10}(\eta)=0$ a $\log_{10}(\eta)=12$ (Pa.s) com o objetivo de traçar a curva completa de viscosidade e determinar o comportamento reológico do vidro em temperaturas altas e médias.

Tabela 15. Valores médios e desvios padrões (σ) das temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) nas quais ocorrem os níveis fixos de viscosidade, calculados para diferentes formulações.

log η (P)	Padrão		T10		T20		T30		T40	
	T	σ	T	σ	T	σ	T	σ	T	σ
0	1538	177	1673	453	1609	-	1861	440	1854	440
1	1426	90	1427	75	1496	95	1500	83	1502	71
2	1241	56	1241	50	1242	61	1252	95	1301	48
3	1123	75	1130	110	1161	82	1141	49	1137	44
4	1027	67	1033	72	1034	81	1013	72	1004	93
5	948,7	67	953,4	69	951,5	69	936,9	69	917,9	69
6	894,5	58	882,1	53	875,2	54	853,7	46	844,7	60
7	842,2	49	821,9	29	832,9	67	817,0	60	797,1	64
8	788,5	40	781,0	37	775,6	40	775,8	60	755,4	69
9	751,2	54	744,0	49	744,1	55	740,2	59	720,5	71
10	712,7	41	707,8	41	701,8	41	711,9	59	692,8	74
11	686,0	46	681,1	45	681,8	45	685,1	49	669,9	58
12	662,5	52	660,8	39	656,4	39	657,9	50	648,9	54

A maioria dos resultados calculados a partir dos modelos empíricos nos dá uma boa previsão do comportamento reológico do vidro com a temperatura, exceto na menor viscosidade ($\log \eta=0$), para a qual o desvio padrão é muito alto. Por exemplo, pode-se considerar que os valores de temperatura em $\log \eta(T)=0$ são de pouca confiança para as formulações T10, T30 e T40, pois o desvio padrão chega a ser maior que 400°C . Na Figura 30, traçam-se as curvas dos valores médios da viscosidade calculada dos modelos teóricos. Observa-se que para todas as formulações em altas viscosidades as temperaturas são muito próximas, enquanto que à medida que a viscosidade diminui as temperaturas vão-se separando até ficarem significativamente diferentes. Quanto maior a adição de vidro de painel, mais a curva de viscosidade se desloca para a esquerda, ou seja, para zonas de menor temperatura. Mas abaixo de $\log (\eta=3)$ as formulações com maior teor de vidro CRT apresentam a curva de viscosidade deslocadas para a direita da do padrão, em direção a zonas de temperatura maior. Semelhante ao aumento de CET, as variações de viscosidade acontecem principalmente pela variação no conteúdo de óxidos

de cátions alcalinos e alcalino-terrosos na composição química, que atuam como modificadores de rede.

Figura 30. Curvas de viscosidade em função da temperatura para valores obtidos dos modelos empíricos calculados com auxílio do Sciglass.

5.4.2.1. Ajuste da curva de viscosidade à equação de VFT

Dos valores de viscosidade obtidos na tabela 15 e a partir da equação VFT (Equação 1), podemos obter os parâmetros de ajuste da curva de viscosidade em função de temperatura. Os parâmetros de ajuste da curva se resumem na tabela 16, no que aparecem os valores de A, B e T_0 para cada uma das formulações trabalhadas. Na mesma tabela amostram-se os coeficientes de correlação da variabilidade dos dados referentes ao ajuste da modelo.

Tabela 16. Parâmetros de ajuste da equação VFT.

Parâmetros	Padrão	T10	T20	T30	T40
A	-4,96	-3,64	-3,71	-2,20	-1,74
B	8259,55	6592,92	6834,51	4837,26	4367,10
T_0	199,44	260,95	244,28	342,31	351,05
Ajuste R quadrada	0,9990	0,9994	0,9976	0,9990	0,999

5.4.2.2. Principais pontos de viscosidade

Com os parâmetros obtidos na tabela 16 podemos escrever a equação VFT (Equação 1) e calcular o valor de temperatura para qualquer ponto de viscosidade requerido. Conhecer a temperatura para valores ou faixas de viscosidade específicas é importante para determinar as temperaturas do processo de queima e sinterização de materiais vítreos. Na tabela 17, faz-se uma lista das temperaturas em que ocorrem os principais pontos de viscosidade de acordo com a equação VFT.

Tabela 17. Principais pontos de viscosidade dos vidrados. Temperatura (°C) e viscosidade (Pa.s).

Ponto característico de viscosidade	$\log_{10}(\text{Pa.s})$	Padrão	T10	T20	T30	T40
Ponto de fusão	0	1586	1682	1696	1855	1943
Ponto de fluxo	4	1029	1024	1029	1014	999
Amolecimento Littleton	6,6	855	845	846	833	816
Amolecimento dilatométrico	10	717	711	709	709	694
	11	687	682	679	683	669
Transição vítrea	12,0	659	657	653	661	647
	13,5	647	646	641	650	638

A partir dos valores da tabela 17, a mudança de comportamento dada pela variação das temperaturas de fluxo e de amolecimento Littleton em função da variação da adição de vidro reciclado é ilustrada na Figura 31. O ponto de fluxo ou escoamento ocorre quando o valor da viscosidade é $\log_{10}=4$ Pa.s, e o vidro apresenta-se em um regime viscoso capaz de fluir. O amolecimento Littleton ocorre quando o vidro deforma sob a ação do próprio peso, e o valor de viscosidade característico, determinado por procedimentos padronizados (ASTM C338), corresponde a $\log_{10}=6,6$ Pa.s. Tentar explicar o comportamento reológico com as alterações na rede vítrea devido à variação da temperatura para um sistema composicional com mais de quinze óxidos é muito complexo, envolvendo a entalpia de ativação para escoamento viscoso e a entropia do sistema (ZANOTTO; MIGLIORE, 1999). Nos limitaremos a explicar as tendências que ocorrem na temperatura de valores fixos de viscosidade em função da substituição de fritas por vidro de painel CRT.

Figura 31. Variação de temperaturas de fluxo e amolecimento Littleton com a adição de vidro de painel CRT.

Na Figura 31 se observa o comportamento da temperatura de fluxo e de amolecimento Littleton com o aumento do conteúdo de vidro de painel. As duas temperaturas diminuem com a adição de vidro CRT, principalmente acima de 20% em peso. Chama atenção que entre 10% e 20% de vidro reciclado esses pontos tem pouca variação, mas acima de 20% as temperaturas diminuem fortemente. No caso da temperatura de fluxo a diferença entre o padrão e a máxima adição de vidro de painel chega a 30 °C. Essa medida é muito importante porque a temperatura de fluxo pode ser considerada como a temperatura ótima de queima no tratamento térmico dentro do forno, na qual o esmalte alcança a menor viscosidade e começa a selar toda a superfície da base cerâmica. Antes desse ponto, todos os gases produzidos pelas reações no suporte argiloso e no esmalte devem ter sido eliminados através da porosidade, durante o aquecimento do forno (PRACIDELLI, 2008). É importante não diminuir demasiado a temperatura de fluxo, que pode coincidir com a temperatura onde ocorrem as reações dos minerais que compõem o substrato, bem como eliminação de aditivos orgânicos, resultando em bolhas gasosas no interior do esmalte.

O comportamento do amolecimento Littleton com a variação de vidro de painel também é apresentado na Figura 31. Esse amolecimento é diferente do que aparece no

pico da curva dilatométrica do esmalte, ocorrendo em uma viscosidade intermediária entre o ponto de fluxo e o amolecimento dilatométrico. À medida que a temperatura aumenta, a energia interna do sistema causa um aumento da vibração dos átomos, enfraquecendo e rompendo os enlaces da rede vítrea de maneira progressiva. Acima da temperatura de amolecimento o esmalte não desenvolve tensões, pois a camada de esmalte se deforma por escoamento viscoso e acompanha os movimentos da base cerâmica. Esse ponto coincide com a temperatura de maturação do esmalte, pois ao aumentar a temperatura o vidrado começa sua deformação viscosa produzida por efeito da gravidade, isto é, o vidrado deforma pela ação de seu próprio peso (COUCEIRO, 2010; SCHOLZE, 1991). Na Figura 31, observa-se uma tendência da temperatura de amolecimento Littleton a diminuir com o aumento no teor de vidro reciclado. Nesse caso a variação de temperatura entre o padrão e a formulação de 40% de vidro de painel é de 39 °C. Mas até uma adição de 20% de vidro reciclado sua variação é pequena, permitindo trabalhar nessa faixa de composição sem grandes alterações no amolecimento.

Outros pontos importantes de viscosidade da tabela 17 ocorrem no amolecimento dilatométrico e na temperatura de transição vítrea, representados por faixas de viscosidade (Pa.s): $\log_{10}(\eta)$ entre 10 e 11, no caso do primeiro, e entre 12 e 12,5, no caso do segundo. Das temperaturas calculadas para as diferentes formulações da tabela 17 se fez uma representação gráfica das faixas de temperatura para esses pontos de viscosidade, Figura 32. Com a substituição de fritas por vidro de painel CRT, aumenta a quantidade de óxidos modificadores, ou seja, cátions dos elementos alcalinos sódio e potássio, que rompem as ligações Si-O e modificam a estrutura da rede vítrea, diminuindo as temperaturas de amolecimento e transição vítrea. De acordo com a Figura 32, as faixas de temperatura apresentam ligeira tendência à se estreitar e as temperaturas diminuírem com o aumento do teor de vidro CRT.

Figura 32. Previsões de T_g e TD com a adição de vidro de painel CRT.

5.4.3. Temperatura de transição vítrea, T_g

A temperatura de transição vítrea também pode ser calculada diretamente por modelos empíricos com o Sciglass Calculator. Na tabela 18 estão os valores médios de T_g calculados a partir de modelos para as formulações estudadas. Os valores de T_g têm um leve aumento com a adição de 10% vidro CRT, mas a partir de uma substituição de 20% da frita por vidro de painel T_g começa a diminuir até alcançar 630 °C com 40% vidro CRT, mais de 25 °C de diferença em relação ao padrão. Isso ocorre devido ao mesmo motivo mencionado anteriormente, pelo maior conteúdo de elementos fundentes como os óxidos básicos ou modificadores alcalinos e alcalino-terrosos. Ainda que os valores de desvio padrão sejam grandes, pode-se ter uma ideia do comportamento de T_g com a substituição de frita, o que foi posteriormente testado comparando os valores calculados com os obtidos experimentalmente.

Tabela 18. Média dos valores de T_g calculados a partir de modelos empíricos.

	Resultado calculado, °C	Desvio padrão, °C
Padrão	656	66
T10	661	36
T20	658	49
T30	645	51
T40	630	50

5.5. Ensaios dilatométricos

As curvas dilatométricas experimentais determinadas em amostras das formulações de esmalte queimadas em forno de laboratório a rolos a 1020 °C e ciclos de queima de 20 e 30 minutos se apresentam nas Figuras 33 e 34, respectivamente. A preparação dos corpos de prova foi segundo o procedimento estabelecido na seção 4.6.

Figura 33. Dilatometrias para ciclos de 30 minutos.

Figura 34. Dilatometrias para ciclos de 20 minutos.

Comparando os resultados para distintos ciclos de queima, para mesmos esmaltes, pode-se observar que as variações dilatométricas em altas temperaturas são menores para ciclos de queima mais rápidos, enquanto que para ciclos mais lentos essas variações são maiores. Além disso, observa-se que os picos das curvas dilatométricas com ciclo de 20 minutos têm um ligeiro deslocamento à direita ocasionando um deslocamento dos pontos de T_g e T_D para temperaturas maiores em relação às curvas com ciclo de queima de 30 minutos. Um ciclo de queima mais rápido pode ocasionar gradientes de temperatura no interior dos corpos de prova, não havendo tempo suficiente para equilibrar a temperatura da superfície e do interior das peças queimadas, o que interfere na densificação da mesma e nos resultados das dilatométricas.

Quanto ao efeito da substituição de frita por vidro CRT, nos dois casos há um claro deslocamento das curvas para a esquerda, ou seja, ao aumentar o teor de vidro de painel há uma diminuição das temperaturas de transição vítrea e amolecimento comparadas ao padrão. Assim, é necessária uma temperatura menor para que as mesmas transições ou transformações do vidrado sejam alcançadas. Isso ficará mais claro quando os dados experimentais de T_g e amolecimento dilatométrico forem apresentados.

5.5.1. Coeficiente de Expansão Térmica, CET, experimental

Os resultados de CET para uma faixa de temperatura de 25 a 325 °C para os ciclos de queima de 20 e 30 minutos se apresentam na tabela 19.

Tabela 19. CET experimentais para distintos ciclos de queima.

Ciclo de queima (min)	CET _{25-325 °C} ($\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$)	
	20	30
Padrão	70,9	71,1
T10	74,1	72,2
T20	75,7	73,9
T30	75,5	77,6
T40	77,9	76,3

Não houve diferença significativa entre os valores de CET de 25 e 325 °C para esmaltes obtidos em ciclos de 20 e 30 minutos, da tabela 19. Com o aumento do teor de substituição de frita por vidro de painel, o CET (25-325 °C) também aumenta. No valor máximo de substituição de 40% em peso de vidro reciclado, a variação do CET (25-325 °C) em relação ao padrão foi de 7,0 e $5,2 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para os ciclos de queima de 20 e 30 minutos, respectivamente. Considerando que o CET é um dos parâmetros que limita a adição de vidro CRT, é importante estabelecer o acordo entre o esmalte e o substrato ou suporte cerâmico para evitar defeitos nas peças após a queima. A avaliação do acoplamento esmalte-suporte está fundamentada na diferença de dilatação térmica do esmalte com relação ao suporte. O acoplamento entre esmalte e suporte cerâmico será avaliado mais adiante. Pelo momento, o aumento do CET não foi excessivo tendo em conta que o vidro de painel tem um CET muito mais alto. Uma das razões para isso é que o caulim presente na formulação dos esmaltes ajuda ajustar sua dilatação térmica e por conseguinte seu CET.

Na Figura 35, faz-se uma comparação gráfica dos resultados experimentais de CET com os valores calculados a partir do Sciglass (tabela 14) para a mesma faixa de temperaturas.

Figura 35. Comparação do CET calculado com os valores experimentais.

Na figura 35, se podem observar que os valores experimentais coincidem com os intervalos de valores calculados, com exceção do 40%. Ocorre um aparente aumento de CET com o teor de adição, independente do ciclo de queima utilizado. Nas formulações do padrão e de 10% de vidro de painel, os valores experimentais são muito próximos dos calculados, com diferenças menores que $2,0 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. O valor que mais se desvia do valor calculado se refere ao teor de 30% em peso de vidro CRT, com uma diferença de $6,0 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, mas ainda assim todos os valores estão dentro do intervalo de desvio padrão, exceto na maior adição de vidro reciclado de 40% em peso. As diferenças entre os valores teóricos e experimentais podem ocorrer por diversas razões, entre as quais estão os procedimentos experimentais e equipamentos utilizados: têm a ver com a exatidão dos valores da composição química e da técnica empregada para a análise química dos vidrados, assim como com a variação e o tipo de dilatômetro utilizado, erros dimensionais das amostras, etc. Outra razão que resulta em diferenças nos valores experimentais são as possíveis heterogeneidades na composição química dos esmaltes, assim como a própria preparação dos corpos de prova. Ainda que os valores calculados obtidos dos modelos do

Sciglass não coincidam exatamente com os valores experimentais, os resultados dão uma boa aproximação do comportamento do CET com a variação do conteúdo de vidro de painel nas formulações dos esmaltes.

5.5.2. Temperatura de transição vítrea, T_g , experimental

A temperatura de transição vítrea dos esmaltes foi determinada a partir de curvas dilatométricas, no ponto de intersecção dos prolongamentos dos trechos retilíneos que correspondem às regiões vítreas e de líquido super-resfriado dessas curvas. Os dados experimentais de T_g para os dois ciclos de queima, junto com os resultados calculados dos modelos teóricos obtidos do Sciglass estão resumidos na tabela 20.

Tabela 20. Comparação da T_g calculada de modelos empíricos com valores experimentais obtidos de dilatométricas.

	T_g calculada (°C)	Desvio Padrão (°C)	T_g Experimental (°C)	
			20 min	30 min
Padrão	656	66	677	658
T10	661	36	669	649
T20	658	49	646	632
T30	645	51	628	613
T40	630	50	620	605

Os valores experimentais de T_g para os ciclos de queima de 20 e 30 minutos estão próximos aos valores médios calculados de modelos empíricos, e dentro dos limites de erro estimados pelo desvio padrão. É importante destacar que os valores para o ciclo de 20 min, na Figura 36, são maiores que os valores experimentais obtidos para um tempo de queima de 30 min para todas as formulações; a diferença é de aproximadamente 17 °C entre os valores dos dois ciclos de queima. Como se observa nas Figuras 33 e 34, em ciclos de queima mais rápidos as curvas dilatométricas tendem a deslocar-se ligeiramente para zonas de maior temperatura. Sabemos que a T_g depende principalmente da estrutura da rede vítrea, da sua composição química, assim como da velocidade de resfriamento. Considerando a composição constante, e que a estrutura não se altera significativamente, podemos verificar claramente que com um ciclo de queima mais rápido (maior taxa de

resfriamento) a T_g aumenta em todas as formulações de esmalte. Isso está de acordo com o esperado para o comportamento dos vidros, que sob maiores taxas de resfriamento apresentam T_g mais altos. Além disso, com ciclos de queima mais rápidos a cristalização parcial dos esmaltes é evitada.

Nos resultados de transição vítrea mostrados na figura 36, também se pode observar que ao aumentar a substituição de frita por vidro de painel CRT a T_g diminui progressivamente, o que acontece pelo aumento de óxidos modificadores na rede vítrea, que quebra as ligações silício-oxigênio.

Nas curvas dilatométricas se observou que o ponto onde se obtém a temperatura de transição vítrea se encontra entre as temperaturas superior e inferior de recozimento, T_{RS} e T_{RI} (Figura 10), que correspondem aos valores de viscosidade de $10^{13,5}$ e $10^{12,0}$ Pa.s. Na prática, o valor experimental depende do método e das condições do ensaio utilizados para sua determinação. Assim, ainda que T_g esteja associada a uma viscosidade de $10^{12,3}$ Pa.s, seu valor pode variar entre $10^{12,0}$ e $10^{13,5}$ Pa.s.

Figura 36. Comparação entre T_g calculados de modelos empíricos e valores experimentais.

Na tabela 21 se faz uma comparação dos limites de viscosidade para T_g e os valores obtidos experimentalmente por dilatometria, para os dois ciclos de queima. Os valores de temperatura foram calculados da curva de viscosidade pela equação VFT (equação 1) com coeficientes dados na tabela 16.

Tabela 21. Comparação entre T_g experimental, obtido por dilatometria e valores calculados a partir das curvas de viscosidade e da equação de VFT.

	T_g por viscosidade, °C		T_g por dilatometria °C	
	Log(η)=12 (Pa.s)	Log(η)=13,5 (Pa.s)	20 min	30 min
Padrão	659	622	677	658
T10	657	622	669	649
T20	653	618	646	632
T30	661	630	628	613
T40	647	618	620	605

Na tabela 21 pode-se observar claramente que a metade dos valores experimentais de T_g estão dentro e a outra metade esta fora da faixa de temperatura estabelecida pelos limites dos valores calculados a partir das curvas de viscosidade. Na figura 37 as retas marcam os limites superior e inferior dos valores de temperatura calculados a partir da viscosidade em $\log(\eta)=12$ e $\log(\eta)=13,5$ (Pa.s), respectivamente, para as diferentes formulações. Dentro da área limitada pelas linhas azuis se espera encontrar teoricamente a temperatura onde acontece a transição vítrea. Entretanto, os resultados obtidos das dilatometrias para as formulações padrão e com 10% de vidro de painel com ciclo de queima de 20 min estão acima do limite superior, enquanto que as formulações com 30% (nos dois ciclos de queima) e a de 40% de vidro painel com ciclo de queima de 30 min se encontram embaixo do limite inferior de T_g . Cabe recordar que os valores experimentais de T_g podem variar bastante dependendo do método com que é determinado. Também os valores calculados a partir de dados de viscosidade a partir de modelos empíricos podem variar, pois a suposição que os óxidos da composição do vidro estão regularmente dissolvidos na rede vítrea e sua viscosidade tem comportamento aditivo em função da proporção desses óxidos, bem como a presença de outras impurezas e a falta de ajuste da equação de VFT são fontes importantes de erro. Assim, os valores de

transição vítrea calculados das faixas de viscosidade podem ser considerados uma boa aproximação dos valores experimentais.

Figura 37. T_g a partir dos valores de viscosidade com os valores experimentais obtidos da dilatometrias.

5.5.3. Amolecimento dilatométrico, T_D , experimental

O ponto de amolecimento dilatométrico, T_D , não é considerado um ponto fixo de viscosidade, embora geralmente os valores se encontrem entre 10^{10} e 10^{11} Pa.s. Experimentalmente observa-se uma grande variação, já que nesse ponto da medida a contração que sofre o corpo de prova depende da intensidade da pressão da vareta do dilatômetro e depende do tipo de instrumento que se utiliza para fazer a medida. Na tabela 22 se encontram os resultados experimentais da T_D obtida das curvas de dilatometria junto com os limites de temperatura calculados a partir dos dados de viscosidade para o amolecimento dilatométrico.

Tabela 22. Comparação da T_D calculados da viscosidade com os experimentais.

	T_D (°C) viscosidade		T_D (°C) dilatometria	
	$\eta(\text{Pa.s})=10^{11}$	$\eta(\text{Pa.s})=10^{10}$	20 min	30 min
Padrão	717	687	789	771
T10	711	682	774	749
T20	709	679	743	729
T30	709	683	718	713
T40	694	669	708	684

Os valores de T_D calculados pela viscosidade em $\eta(T_D)=10^{11}$ Pa.s, um limite superior para T_D , são menores que os resultados a partir da dilatometria, significando que os resultados obtidos das dilatometrias se encontram fora da faixa estabelecida pelos limites calculados a partir dos valores de viscosidade em 10^{11} e 10^{10} Pa.s. Os pontos de amolecimento dilatométrico detectados pela variação dimensional dos corpos de prova estão relacionados ao amolecimento e aos pontos de viscosidade que o dilatômetro consegue medir. Na figura 38 temos uma representação gráfica do comportamento dos resultados experimentais de T_D com a adição de vidro de painel CRT. Como era esperado, o comportamento de T_D segue a mesma tendência de T_g , ou seja, ao aumentar o conteúdo de vidro reciclado a temperatura onde começa o amolecimento dilatométrico diminui para os dois ciclos de queima.

Figura 38. Amolecimento dilatométrico: comparação entre valores experimentais obtidos por dilatometria e calculados pela viscosidade.

Ao substituir frita por vidro de painel se incrementa o teor de óxidos básicos ou modificadores. Os íons alcalinos e alcalino-terrosos entram na estrutura vítrea e tendem a ocupar os vazios intersticiais no interior da mesma, que junto com a incorporação de íons oxigênio produzem a fragmentação da rede vítrea pela ruptura das ligações Si-O, que diminui as temperaturas de transição e de amolecimento.

5.6. Medição da viscosidade em alta temperatura

Os resultados obtidos das medições de viscosidade em altas temperaturas através de um viscosímetro rotacional para a formulação do esmalte padrão se apresentam na Tabela 23. Para valores de viscosidade maiores que $10^{1,1}$ Pa.s (11,3 Pa.s), não foi possível fazer a medida com o reômetro disponível, pelo alto torque que exerce o vidro fundido sobre o *spindle* imerso no mesmo, ainda que utilizando rotações mínimas. As duas últimas linhas da Tabela 23 correspondem aos valores experimentais de temperatura de amolecimento (^a) e transição vítrea (^b) obtidos dos ensaios dilatométricos e relacionados com os valores de viscosidade correspondentes.

Tabela 23. Viscosidade em altas temperaturas para a formulação padrão. (a) amolecimento e (b) transição vítrea, obtidos das dilatométricas.

Temperatura	η (Pa.s)	$\log(\eta)$ (Pa.s)
1505	2,14	1,3
1498	2,34	1,4
1488	2,57	1,4
1479	2,84	1,5
1469	3,15	1,5
1460	3,52	1,5
1450	3,94	1,6
1435	4,81	1,7
1427	5,24	1,7
1408	6,44	1,8
1389	8,01	1,9
1359	11,32	2,1
771 ^a		11,5
658 ^b		13,3

Na Figura 39 se tem uma representação gráfica para comparar os valores experimentais de viscosidade com a curva previamente calculada a partir do modelo VFT (Equação 1), cujos parâmetros foram obtidos das previsões pela composição dos modelos empíricos do Sciglass. A maioria dos valores experimentais está muito próxima da linha vermelha que descreve o comportamento da viscosidade em função da temperatura de acordo com o modelo de VFT. O valor de viscosidade $10^{10,5}$ Pa.s está afastado da curva do modelo VFT, em uma temperatura maior que a prevista pelo modelo – esse valor foi

determinado dos testes de dilatometria para o ponto onde ocorre o amolecimento dilatométrico e como foi discutido anteriormente o ponto de amolecimento dilatométrico varia muito e depende do equipamento utilizado, não sendo assim possível de ser utilizado como um ponto de referência universal.

Figura 39. Viscosidade em função da temperatura experimental comparada com a curva de VFT obtida a partir do Sciglass, para a formulação padrão.

Na Figura 39 mostra-se no detalhe uma ampliação para as viscosidades medidas em altas temperaturas. Pode-se observar que os valores experimentais não estão exatamente sobre a curva teórica, mas mesmo assim muito próximos dela. Muitos dos modelos utilizados pelo Sciglass para o cálculo da viscosidade em função da temperatura assumem uma grande quantidade de óxidos constituintes diferentes na composição do vidro no cálculo. Existem óxidos que afetam pouco a viscosidade e óxidos que afetam em maior medida esta propriedade, o que às vezes leva a grandes desvios dos modelos. Mesmo assim, no presente caso pudemos observar uma grande aproximação dos valores experimentais dos calculados pelo modelo.

Por problemas no equipamento só foi possível medir a viscosidade da formulação padrão, mas os resultados obtidos corroboram o uso das curvas VFT calculadas pelo Sciglass a partir da composição química dos esmaltes.

5.7. Acordo esmalte suporte cerâmico

Os resultados de dilatometria das bases cerâmicas queimadas em ciclos de queima de 20 e 30 min se apresentam na Figura 40. As curvas mostram o comportamento característico de uma argila queimada e são muito próximas entre si, pelo que considera-se que a variação do ciclo de queima no intervalo considerado não influencia significativamente a dilatação térmica da base cerâmica. Os CET para o intervalo de temperatura entre 25 e 325 °C foram de 80,2 e 74,6 $\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, para ciclos de queima de 20 e 30 min, respectivamente.

Figura 40. Curvas de dilatometrias para a base de argila em diferentes ciclos de queima.

Para calcular o acoplamento dilatométrico entre o esmalte e o suporte cerâmico foram usados apenas os valores experimentais obtidos de um ciclo de queima de 20 min, que é o tempo utilizado nos processos indústrias. A partir dos resultados experimentais de T_g e T_D para cada formulação, calculou-se a média aritmética das duas temperaturas, T_a , que é considerada o ponto de acoplamento do esmalte com o substrato cerâmico, indicando no resfriamento a temperatura em que começam surgir tensões entre os mesmos. Os valores de T_a estão descritos na tabela 24.

Tabela 24. Valores experimentais de T_D e T_g para um ciclo de queima de 20 min para cálculo dos valores de T_a e ΔC das formulações estabelecidas.

Formulação	T_D	T_g	T_a	ΔC (%)
Padrão	789	677	733,0	0,07
T10	774	669	721,4	0,08
T20	743	646	694,5	0,03
T30	718	628	673,2	0,06
T40	708	620	664,0	0,06

A curva dilatométrica de cada esmalte pode ser sobreposta à do suporte fazendo-as coincidir em T_a , como mostra a Figura 41. Com a sobreposição das curvas, à temperatura ambiente se calcula a diferença de retração entre o esmalte e o suporte cerâmico, e a diferença é definida como ΔC . Na tabela 24 se encontram os valores de ΔC para cada conjunto esmalte-suporte apresentado na Figura 41.

Figura 41. Acordo esmalte-suporte para ciclos de queima de 20 min para as distintas formulações.

Na coluna dos valores de ΔC da tabela 24 pode-se observar que todos os valores obtidos são positivos, pois a retração do esmalte em todos os casos é maior que a do suporte, pelo que as tensões produzidas do suporte sobre o esmalte são de tração o que pode criar curvaturas côncavas e trincamento do esmalte. Ao mesmo tempo a diferença de retração em todas as formulações é relativamente pequena, menor que 0,09%, e no caso da formulação T20 a diferença é de apenas 0,03%, ou seja, o desenvolvimento de tensões é mínimo ou até nem pode ocorrer, o que deve ser verificado nos resultados da queima das peças. Além disso, se observamos detalhadamente, as curvas dilatométricas

de algumas formulações (Padrão e T20) não são totalmente lineares no trecho inicial, o que pode levar a erros no cálculo da diferença de contração. Essa falta de linearidade pode acontecer por erros na correção da curva ou pela calibração do equipamento de medida.

Ao comparar os resultados obtidos do acordo esmalte-suporte com o aumento do CET $_{(25-325\text{ }^{\circ}\text{C})}$ gerado pela substituição de frita por vidro de painel, é possível observar que não há variações significativas na diferença de retração, ainda que o CET aumente em $5,0 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Esta abordagem do acordo esmalte-suporte não considera a camada de engobe presente entre o esmalte e o suporte, pelo que não se pode obter uma relação direta entre a diferença de retração do vidrado e do substrato argiloso, tendo em conta que o engobe na queima comporta-se como um sólido.

5.8. Avaliação visual da superfície esmaltada

Uma inspeção visual do acabamento superficial da camada esmaltada foi realizada após queima em forno a rolos de laboratório. Foram avaliados o grau de transparência de cada uma das formulações, comparado ao do padrão de frita transparente sem adições de vidro CRT preparado nas mesmas condições das outras formulações. O esmalte de referência foi aplicado sempre à esquerda da formulação a avaliar, sobre o mesmo substrato. As imagens do acabamento superficial das bases engobadas e esmaltadas, queimadas em uma temperatura de $1015\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ciclos de 20 e 30 min são apresentadas na tabela 25.

Tabela 25. Inspeção visual do acabamento superficial das placas esmaltadas queimadas.

	Ciclo de queima			
	Padrão	20 min Formulação	Padrão	30 min Formulação
T10
T20
T30
T40

Na inspeção visual pode-se observar a presença de uma grande quantidade de depressões pontuais (poros abertos) ou pites sobre a superfície do esmalte nas formulações com adição de vidro de painel, enquanto que no esmalte padrão temos na maioria dos casos uma superfície lisa e transparente. Em algumas áreas pequenas e dispersas do esmalte padrão se observam alguns furos minúsculos que se assemelham à cabeça de alfinete.

A cabeça de alfinete no esmalte consiste em minúsculos orifícios na camada esmaltada. A Figura 42 mostra uma ampliação da área esmaltada da formulação T40 queimada em um ciclo de 20 min, onde o esmalte apresenta-se visivelmente defeituoso.

Figura 42. Defeito de orifícios na camada de esmalte da formulação T40 com um ciclo de queima de 20 min.

Os defeitos de pites no esmalte estão relacionados às reações do carbonato de cálcio nas argilas empregadas na massa do suporte cerâmico. Aparecem pela liberação de gás carbônico (CO_2) da reação de decomposição do carbonato de cálcio, formando poros arredondados (bolhas de gás) que ficam aprisionados no interior da camada de esmalte. Ao aumentar a temperatura as bolhas de gás tendem a se expandir e deslocar para a superfície. Quando a bolha consegue chegar até a superfície da camada de esmalte, a pressão do gás no interior faz com que se rompa para liberar o gás carbônico, deixando assim marcas ou pites na superfície da camada de esmalte. Por isso é muito importante que a temperatura de decomposição do carbonato seja menor que a temperatura de amolecimento e de fluxo do esmalte, que é onde se alcança a viscosidade necessária para amolecer e selar o suporte cerâmico (MELCHIADES et al., 2001).

As argilas da região de Santa Gertrudes utilizadas na preparação dos substratos têm uma temperatura de decomposição do carbonato de cálcio na faixa de 800 a 920 °C, mas esse intervalo pode variar consideravelmente dependendo de fatores como a taxa de aquecimento, a permeabilidade do suporte e a atmosfera de queima. Quando a temperatura máxima de queima ou o tempo de permanência nessa temperatura não é suficiente, os gases da reação não conseguem sair e ficam aprisionados na região do esmalte (Ferrari, F, et. a, 2000; Gaidzinski, 2006). Considerando que as variáveis atmosféricas e de permeabilidade do suporte e se mantiveram constantes durante os

ensaio, e que estiveram presentes todas as condições para que as reações de decomposição do material calcário se completassem, a temperatura e/ou tempo do ciclo de queima não foram suficientes para a liberação do gás carbônico nas formulações onde aparece o defeito de pites.

Considerando que o intervalo das viscosidades entre o ponto de amolecimento Littleton e o ponto de fluxo é onde o vidrado amolece e flui para selar a superfície do suporte, e de acordo com os dados de temperatura previstos na tabela 17 e representados na Figura 31, podemos dizer que a temperatura de maturação do esmalte diminui com o aumento no percentual de vidro reciclado. Assim, a diferença entre a temperatura de degaseificação e a temperatura de selamento diminui deixando menos probabilidade dos gases saírem antes de selar totalmente o suporte. Além disso, na prática se deve considerar que a temperatura no interior dos suportes onde se encontram os compostos calcários são consideravelmente inferiores à temperatura do forno e da camada de esmalte, pelo que o esmalte pode selar-se antes que seja completada a reação de decomposição ocasionando o aparecimento dos pites.

Ao observar os resultados para um ciclo de queima maior (30 min), a quantidade de defeitos diminuiu, mas ainda não desapareceram totalmente nas formulações de 30 e 40% em peso de vidro reciclado. A diminuição do tempo de ciclo de queima ajuda assegurar que as reações de decomposição sejam completadas antes do selamento do esmalte.

Nas formulações de esmalte com maior adição de vidro de painel (30 e 40% em peso) se observou que sua camada de esmalte tinha mais pites na superfície e nos resultados de colorimetria apresentaram perda de transparência comparadas ao padrão. Ao substituir frita por vidro de painel, as temperaturas de amolecimento e fluxo diminuem, como foi explicado anteriormente, pelo aumento do percentual de óxidos modificadores, entre eles cátions alcalinos e alcalino-terrosos, que modificam a estrutura vítrea. Isso leva a atingirem as mesmas viscosidades com menores temperaturas que os esmaltes sem adição de vidro CRT, como foi previsto a partir dos resultados do Sciglass

para as pontas de fluxo e amolecimento Littleton. A diminuição da temperatura de amadurecimento do esmalte leva-o a selar mais rápido e em menor temperatura, o que impede que as reações de decomposição do cálcio se completem e gera aprisionamento de CO_2 gasoso na camada de esmalte.

5.9. Análises da seção transversal por MEV

Para ter clareza sobre o que acontece no interior das peças queimadas se tomaram imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, de uma seção transversal das amostras padrão e T40 queimadas em um ciclo térmico de 20 min, como se apresenta na figura 43.

Figura 43. MEV da seção transversal das formulações: (a) Padrão, e (b) T40, queimadas a 1015 °C em um ciclo de 20 min.

Nas imagens da seção transversal da Figura 43, podem-se identificar claramente as camadas do suporte cerâmico, engobe e esmalte. O suporte cerâmico é a base inferior escura que apresenta fases cristalinas produto das transformações das matérias-primas da massa; o engobe serve de interface entre o suporte e o esmalte, com espessura média de 157 µm e uma mistura de fases cristalinas e vítreas para permitir uma boa aderência entre as duas camadas; e finalmente o esmalte é a camada superior, com uma espessura média de 240 µm de fase vítrea heterogênea e com poros esféricos em seu interior.

A camada de esmalte do padrão (Figura 43.a) apresenta uma cor mais uniforme que a da formulação T40 (Figura 43.b), onde se observam manchas claras indicando uma fase vítrea heterogênea, que resulta de possível falta de homogeneização da mistura, separação de fases líquidas ou cristalização. A separação de fases líquidas é consequência da imiscibilidade entre líquidos de diferentes composições químicas, devido a certos limites de solubilidade e temperatura que podem ocorrer durante o ciclo de queima, e são comuns em sistemas vítreos com grande quantidade de componentes como o utilizado na formulação do esmalte. As heterogeneidades presentes na camada de esmalte ocasionam perda de transparência do vidro, como foi observado nas peças queimadas com maior adição de vidro de painel (J. M. FERNANDEZ, 2003).

Nas imagens da Figura 43, se observa que na camada de esmalte tanto para o padrão como para a formulação T40 há presença de bolhas ou poros no seu interior, mas de maior tamanho na formulação como adição de vidro de painel. Na Figura 44 se mostram imagens de MEV das camadas de esmalte em detalhes.

Figura 44. MEV da camada de esmalte das formulações (a) Padrão, e (b) T40, queimadas a 1015 °C em um ciclo de 20 min.

De acordo com as Figuras 43.a e 44.a, podem-se observar no interior da camada de esmalte da formulação padrão os seguintes detalhes: pequenas bolhas ou poros de tamanho médio de 4 µm, regiões heterogêneas produto da separação de fases vítreas ou

falta de homogeneização da mistura e presença de pequenos cristais. Pelos resultados das queimas no forno a rolos e a avaliação visual deles, conclui-se que estas características físicas do esmalte padrão não interferem significativamente na transparência nem na aparição de defeitos. Mas pode ser uma explicação para o desvio dos valores calculados pelos modelos empíricos dos resultados experimentais, já que não se tem um vidrado totalmente homogêneo.

No caso da formulação padrão, o pequeno tamanho das bolhas aprisionadas na camada de esmalte indica que estas podem ser provenientes da decomposição de compostos existentes na formulação do esmalte como o caulim ou os aditivos utilizados. Possivelmente teriam sido eliminados com um ciclo de queima maior ou com uma temperatura mais elevada (FERRARI et al., 2000).

Para a formulação com maior percentual de vidro de painel, T4, nas imagens obtidas do MEV das Figuras 43.b e 44.b se observa uma camada de esmalte com uma grande quantidade de poros, com diâmetros diferentes, que variam de 10 a 60 μm , e uma maior heterogeneidade da fase vítrea representada nas imagens por amplas regiões mais claras.

Os poros mostrados na Figura 44b se devem ao gás despreendido pelas reações de decomposição do carbonato de cálcio, que devido ao aumento da viscosidade por causa da diminuição da temperatura não conseguem ascender até a superfície da camada de esmalte, ficando retidos no esmalte. Pelo tamanho e a quantidade de poros retidos no interior do esmalte, essa é outra causa possível da perda de transparência do esmalte com altos percentuais de vidro de painel, além de aumentar a possibilidade de aparição de defeitos no esmalte.

5.10. Avaliação da transparência e cor

Na faixa de corante verde cromo, a transparência se manteve nos esmaltes com adições de 10% e 20% em peso de vidro reciclado, enquanto que nas formulações de 30% e 40% de vidro reciclado se observa uma clara diminuição da transparência, ficando o esmalte com uma aparência mais opaca. Uma medida quantitativa da transparência é

dada pelos parâmetros colorimétricos apresentados na tabela 26. Os valores de dL^* , da^* e db^* correspondem à diferença dos parâmetros colorimétricos do sistema CIELab L^* , a^* e b^* entre o esmalte e o padrão transparente. O valor de L indica a luminosidade e a^* e b^* representam as coordenadas de cromaticidade das cores vermelho, verde, amarelo e azul. A diferença desses parâmetros entre o esmalte e o padrão dá a variação ou perda de transparência, que pode estar representada pelo valor de dE , que finalmente é a raiz quadrada da soma das diferenças quadráticas dos parâmetros colorimétricos (L^* , a^* , b^*).

Quanto mais próximos de zero forem os valores dos parâmetros mostrados na tabela 26, menor será a variação da cor referente ao padrão, enquanto a transparência é mantida. As pequenas diferenças no valor da^* para as diferentes formulações não mostram variação significativa na direção do vermelho ou verde, enquanto que o valor de db^* na máxima adição de vidro reciclado diminui até uma magnitude de 3,6 na direção negativa, pelo que se considera que há uma leve mudança na tonalidade azul comparada ao padrão. A variação da luminosidade do esmalte representada por dL^* diminui linearmente com o percentual de vidro de painel na formulação. Portanto, considera-se que os parâmetros b^* e L^* são afetados pela adição de vidro de reciclado, mas em ambos a variação referente ao padrão é pequena para substituições de frita de 10% e 20% em peso, enquanto que nas substituições de 30 e 40% as variações são maiores, afetando a transparência.

Tabela 26. Parâmetros colorimétricos do sistema CIELab para medir a variação de transparência.

	Parâmetros Colorimétricos			
	dL^*	da^*	db^*	E^*
10	-0,16	0,23	-1,64	1,66
20	-0,97	-0,33	-1,40	1,73
30	-4,64	0,39	-3,55	5,86
40	-6,53	-0,30	-2,73	7,08

Na Figura 45 são apresentados graficamente os resultados da variação das diferenças dos parâmetros da^* e db^* com o percentual de vidro de CRT. Como já foi mencionado, a variação de da^* com a adição de vidro CRT se mantém ao redor de zero, porquanto a variação colorimétrica referente ao padrão é mínima. No mesmo gráfico se vê claramente que a diferença de b^* é negativa e maior que a de a^* , a magnitude da diferença não sendo suficiente para que se possa distinguir visualmente os resultados da transparência do esmalte e do padrão, pelo menos para as adições de 10 e 20% de vidro de painel.

Figura 45. Variação do da^* e db^* com a adição de vidro de painel nas formulações de esmalte

O comportamento de dL^* e dE com a substituição de fritas por vidro reciclado é mostrado na Figura 46. Claramente dL^* diminui linearmente com o aumento do teor de vidro de painel, ou seja, o valor do parâmetro L^* é maior que do padrão para todas as formulações, pelo que a luminosidade aumenta com o aumento da proporção de vidro reciclado. O aumento do parâmetro L^* está relacionado à perda de transparência e ao branqueamento do vidro nas adições de 30 e 40% em peso de vidro de painel.

O comportamento de E^* resume a variação das três coordenadas colorimétricas no espaço de cor estabelecido e assim a variação da transparência do padrão com o

porcentual de vidro de painel. Os valores experimentais das coordenadas colorimétricas foram comprovados visualmente nas peças queimadas no forno a rolos, onde se manteve a transparência nas adições de 10 e 20% em peso de vidro reciclado, mas com 30 e 40% de adição se observou perda de transparência ocasionada pelo branqueamento da camada de esmalte.

Figura 46. Variação de dL^* e E^* com a adição de vidro de painel nas formulações de esmalte

5.11. Queima em forno industrial

Dos testes experimentais realizados durante a fase de laboratório, se escolheu uma formulação com melhores resultados para fazer um teste de esmaltação em suportes inteiros e queima em um forno industrial nas condições reais do processo de fabricação. A temperatura e o ciclo de queima foram de 1125 °C e 20 min, respectivamente. A formulação testada foi queimada junto com o esmalte padrão para facilitar sua comparação.

Da análise dos valores experimentais se decidiu ensaiar a formulação com 20% em peso de vidro de painel, cujas principais razões foram:

- Não apresentou mudanças significativas na composição química, especificamente no aumento de óxidos modificadores que afetam significativamente a estrutura vítrea e consequentemente suas propriedades físico-químicas.
- Nas previsões realizadas pelos modelos empíricos do Sciglass, pode-se observar que as temperaturas onde ocorrem as viscosidades de amolecimento e fluxo do vidro tendem a não variar consideravelmente ou manter-se na faixa de temperatura do padrão. Além disso, a curva de viscosidade em função da temperatura segundo o modelo de VFT é muito próxima à curva do padrão nas temperaturas médias do intervalo de 800 a 1100 °C.
- Para um tempo de queima de 20 min o CET entre o esmalte e o suporte varia em menos de $5,0 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, alcançando-se um ótimo acoplamento da camada de esmalte com a base cerâmica com uma diferença mínima de retração entre eles.
- E por último, nas queimas realizadas no forno de laboratório foram obtidas placas com uma camada de esmalte com uma transparência comparável a do padrão. Apesar de apresentarem alguns pites de defeitos na superfície do esmalte, mesmo assim se decidiu pelo teste dessa formulação para avaliar seu comportamento no processo industrial.

As peças queimadas em geral mostraram um bom acabamento. Cabe destacar que em algumas peças do padrão apareceram alguns pites na superfície próxima aos cantos e laterais, mas as peças da formulação testada não apresentaram nenhum defeito, resultando uma superfície esmaltada totalmente lisa. Como o esmalte foi aplicado em peças com engobe branco não foi possível identificar visualmente perdas de transparência. Na Figura 47 pode-se observar os resultados do teste nas condições industriais.

Figura 47. Padrão e Teste da formulação T20 queimada no forno industrial.

5.12. Ensaios de qualidade da superfície esmaltada

A partir das placas de 40 cm x 40 cm queimadas em forno industrial, foram cortados corpos de prova para ensaios de avaliação de algumas das características exigíveis da camada de esmalte, por norma, para sua aplicação. As características mais importantes que deve cumprir a camada de esmalte no revestimento é sua resistência ao gretamento, ao manchamento e resistência ao ataque químico.

Na tabela 27 são mostrados os resultados do teste de gretamento realizado de acordo com a norma ABNT-NBR:13818/97 – Anexo F. Para o ensaio foram utilizados 5 corpos de prova de dimensões 20 cm x 20 cm. A inspeção se realizou antes e depois de serem colocados em uma autoclave. Nenhum dos corpos de prova, tanto para o padrão como para a formulação T20, apresentou gretagem antes ou depois do ensaio. Os resultados obtidos demonstraram que a camada de esmalte com substituição de vidro CRT não apresentou nenhum tipo de gretas nem lascamentos ocasionados pela falta de acoplamento entre o suporte cerâmico e a camada de vidrado.

Tabela 27. Resultados do Ensaio de gretamento.

	Padrão	T20
Antes do Ensaio	Não Gretou	Não Gretou
Depois do Ensaio	Não Gretou	Não Gretou

Os resultados do teste de resistência ao manchamento são apresentados na tabela 28. O ensaio foi realizado seguindo o estabelecido na norma ABNT-NBR:13818/97 – Anexo G. Para cada agente manchante foram utilizados dois corpos de prova de 5 cm x 5 cm. Foram avaliados três tipos de agentes manchantes: um de ação penetrante, um de ação oxidante e um com formação de película. Segundo a classificação do digrama da Figura 25, todas as amostras para os três agentes manchantes foram classificadas em grau 5 de limpabilidade, ou seja, as manchas podem ser removidas facilmente com uma lavagem simples de água quente sobre a superfície do esmalte.

Tabela 28. Resultados da resistência ao manchamento.

Agente Manchante	Padrão	T20
Ação penetrante (verde de cromo)	5	5
Ação oxidante (lodo em solução alcoólica)	5	5
Com formação de película (óleo de oliva)	5	5

Na tabela 29 são mostrados os resultados do ensaio de resistência ao ataque químico descrito na norma ABNT-NBR:13818/97 – Anexo H. Se fez a avaliação para produtos químicos domésticos e ácidos e álcalis de baixa concentração. As concentrações das soluções utilizadas são descritas na coluna de soluções do ensaio da tabela 29. Para cada solução foram utilizados dois corpos de prova com dimensões de 5 cm x 5 cm. Os resultados tanto para o padrão como para a formulação T20 foram iguais, o que confirma que a formulação de esmalte substituindo 20% de frita por vidro de painel tem um desempenho similar na resistência ao ataque químico. No caso dos produtos químicos domésticos, não foram observados efeitos visuais (GA), pelo que se considera que o esmalte tem uma boa resistência química a esse tipo de produtos. Enquanto no ataque com ácidos de baixa concentração, foram observadas mudanças acentuadas no aspecto

(GLB), e no ataque com álcalis de baixa concentração não se apresentaram efeitos visíveis (GLA). A presença de elementos alcalinos na composição química das duas formulações pode afetar a resistência do esmalte ao ataque de ácidos.

Tabela 29. Resultados do ensaio de resistência ao ataque químico.

Tipo	Soluções do ensaio	Padrão	T20
Produtos químicos domésticos	Cloreto de Amônio 200 g/L	GA	GA
	Hipoclorito de Sódio 20 mg/L	GA	GA
Ácidos e álcalis de baixa concentração	Ácido Cítrico 100 g/L	GLB	GLB
	Ácido Clorídrico 3%	GLB	GLB
	Hidróxido de Potássio 30 g/L	GLA	GLA

Onde:

GA - efeitos não visuais

GLA - efeitos não visuais

GLB - mudança acentuada no aspecto

6. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos, podemos concluir que:

- A substituição de frita por vidro de painel CRT aumenta as concentrações de óxidos básicos, em especial de íons alcalinos e alcalino-terrosos como sódio, potássio, bário e estrôncio, em formulação de esmalte para revestimento cerâmico, que ao entrar na estrutura vítrea são determinantes na quebra de ligações Si-O, contribuindo para o aumento da fusibilidade do material e por tanto reduzindo a temperatura de maturação dos esmaltes;
- Os modelos empíricos e base de dados acessados através do software Sciglass foram ferramentas úteis em prever o comportamento do CET e da T_g com a variação da composição da formulação do esmalte. Os valores calculados de CET e T_g foram com grande aproximação semelhante aos resultados experimentais, e na maioria dos casos ficaram próximos à média calculada e dentro dos limites dados pelo desvio padrão dos resultados dos modelos. Para o caso do CET a maior diferença foi de $6,0 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para uma adição de 30% em peso de vidro CRT, enquanto que para os valores de T_g a maior diferença entre foi de 17 °C;
- Os valores experimentais de viscosidade em altas temperaturas para a formulação padrão tiveram um bom ajuste com a equação de VFT da viscosidade em função da temperatura. Assim, foi possível determinar as temperaturas de importantes viscosidades características, que não são fáceis de medir no laboratório. A determinação da temperatura onde começa o amolecimento ou de selamento da superfície do suporte foram importantes para conhecer a faixa de maturação do esmalte;
- As diferenças entre os valores calculados pelo Sciglass e os resultados experimentais está relacionada com a falta de homogeneidade no estado vítreo da camada de esmalte depois da queima, que pôde ser observada por MEV, na forma de poros de distintos tamanhos, produto das reações de componentes do vidrado e do suporte cerâmica, além de possível separação de fases líquidas, pobre homogeneização da matéria-prima, e cristalização. A proporção de

heterogeneidades no vidrado aumenta com a quantidade de vidro de painel adicionado à formulação, afetando suas características estéticas finais, como a transparência;

- A mudança no ciclo de queima de 20 para 30 min não afeta significativamente os resultados de CET, mas um ciclo de queima mais rápido desloca ligeiramente as curvas dilatométricas para zonas de maior temperatura, e as temperaturas de transição vítrea e amolecimento dilatométrico também aumentam como consequência. Entretanto, tempos de queima menores podem não ser suficientes para a saída de gases produzidos por reações de decomposição do carbonato de cálcio contido na massa do suporte cerâmico, pelo que é recomendável usar ciclos de queima mais lento;
- Formulações com maior substituição de frita por vidro reciclado (30 e 40% em peso) apresentam furos (pites) na superfície do esmalte, além de perda da transparência do vidrado comparado ao padrão. O aumento do conteúdo de vidro de painel diminui a diferença entre a temperatura de decomposição do material calcário e a temperatura de maturação do vidrado, levando o esmalte a amolecer mais rápido e em menor temperatura, impermeabilizando a superfície do suporte cerâmico e aprisionando poros no interior da camada de esmalte;
- A diferença dos parâmetros colorimétricos do sistema CIELab de cada formulação de esmalte testado em comparação com o padrão permitiu avaliar a transparência dos esmaltes queimados; as formulações de 10 e 20% de adição de vidro de painel não apresentaram mudanças significativas e estiveram próximas a zero, o que resulta em uma transparência igual ou parecida a do padrão, enquanto que adições de 30 e 40% de vidro resultam em diferenças muito maiores, que visualmente apresentam tonalidade esbranquiçada, ocasionada pela presença de furos (pites) e heterogeneidades na fase vítrea;
- A máxima substituição de frita por vidro reciclado que se pode realizar em uma formulação de esmalte transparente é de 20% em peso, que na validação no processo industrial apresentou características dilatométricas, amolecimento e

transparência adequados mesmo com alguma presença de furos (pites) na superfície, que podem ser corrigido com a mudança no ciclo térmico. A mudança do ciclo térmico de queima aumenta as possibilidades do uso deste resíduo como substituto parcial da frita;

- Os testes normalizados realizados em placas com esmalte com 20% de vidro de painel mostraram que um vidrado com adição de vidro reciclado de painel cumpre com as exigências para aplicação em revestimentos, de acordo com ensaios de resistência ao gretamento, ao manchamento e à resistência a ácidos e álcalis de baixa concentração. Os resultados desses testes mostraram que o esmalte com 20% de vidro de painel apresenta um desempenho equivalente ao de um esmalte transparente comercial usado como referência, contendo 100% frita.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Complementar os análises com testes em um dilatômetro ótico para conferir os dados de CET, T_g e T_a obtidos dos modelos empíricos do SciGlass.
- Avaliar o comportamento de esmaltes com diferentes proporções de vidro CRT modificando os perfis de temperatura durante o processo de queima.
- Estudar o comportamento reológico das suspensões cerâmicas contendo vidro reciclado.
- Avaliar como a distribuição de tamanho de partícula do vidrado depois da moagem afeta os resultados da queima.
- Estudar a influencia da adição de vidro reciclado na separação de fases na camada de esmalte.
- Estudar a tensão superficial do esmalte no suporte cerâmico a partir da viscosidade e da temperatura de queima

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 1381:1997 Placas cerâmicas para revestimento Especificação e métodos de ensaios..**

AMORÓS, J. L. et al. Acordo Esmalte-Suporte (I): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento Curvaturas e Tensões Esmalte-Suporte nos Revestimentos Queimados. **Cerâmica Industrial**, v. 01, n. 04/05, p. 6–13, 1996.

AMORÓS, J. L. et al. Acordo Esmalte-Suporte (II) Expansão Térmica de Suportes e Esmaltes Cerâmicos Dilatação Térmica dos Vidrados. **Cerâmica Industrial**, v. 02, n. 01/02, p. 8–16, 1997.

AMORÓS, J. L. Vidrados para Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos : Evolução e Perspectivas . Parte II . **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 6, p. 18–27, 2001.

AMORÓS, J. L. Vidrados para Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos Evolução e Perspectivas : Parte I de Fabricação. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 4, p. 41–50, 2001.

ANDREOLA, F. et al. Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 25, n. 2, p. 183–9, jan. 2005.

ANDREOLA, F. Cathode ray tube glass recycling: an example of clean technology. **Waste Management & Research**, v. 23, n. 4, p. 314–321, 1 ago. 2005.

ANDREOLA, F. et al. CRT glass state of the art. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 1623–1629, jan. 2007.

ANFACER. Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos. O mercado brasileiro. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br/site/default.aspx?idConteudo=159&n=Brasi>>. Acesso em: 6 out. 2014.

BARALDI, L. World production and consumption of ceramic tiles. **Ceramic World Review**, n. 103, p. 42–61, 2013.

BARBA, J. A. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas-2ª ED.** [s.l.] Instituto de Tecnología Cerámica, ITC, 2000. p. 291

BENTO, A. C. et al. Glass foam of macroporosity using glass waste and sodium hydroxide as the foaming agent. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2423–2430, abr. 2013.

BISCARO, E. et al. O Efeito da Natureza dos Caulins Sobre a Transparência de Esmaltes de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 17, n. 2, p. 15–19, 2012.

BOSA, A. et al. Influência do Resíduo in natura das Matérias-primas , Carga de Bolas e Resíduo Final no Tempo de Moagem via Úmida em Moinho de Bolas. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 6, 2007.

CALVÃO, A. M. et al. **O Lixo Computacional na Sociedade Contemporânea** ENINED - Encontro Nacional de Informática e Educação. **Anais...**Cascavel, PR: 2009

CASASOLA, R.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Glass–ceramic glazes for ceramic tiles: a review. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 2, p. 553–582, 4 out. 2011.

COUCEIRO, J. M. **Conformação Automática De Formas Complexas Em Vidro De Mesa**. 2010. 327 p. Tese (Doutorado em em Ciência e Engenharia dos Materiais). Departamento em Engenharia de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

DAL BÓ, M.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D. Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design. **Journal of Cleaner Production**, fev. 2014.

DONDI, M. et al. Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 29, n. 6, p. 1945–51, jun. 2009.

DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. **Applied Clay Science**, fev. 2014.

ESCRIG, M. C. **Composiciones de Fritas Cerámicas**. Desarrollo de de Composiciones 2007-08. I.E.S. El Caminás-Castelló. 1–84.FERNANDES, H. R. et al. The use of egg shells to produce Cathode Ray Tube (CRT) glass foams. **Ceramics International**, p. 1–8, maio 2013.

FERRARI, K. R. et al. Transformações das Matérias-Primas do Suporte Durante a Queima de Revestimento Cerâmico Introdução. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 2, p. 53–58, 2000.

GAIDZINSKI, R. **Fatores Envolvidos no Sazonamento e Suas Implicações nas Propriedades de Argilas para a Indústria Cerâmica**. 2006. 202 p. Tese (Doutor em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ-Brasil.

GAZULLA, M. F. et al. Chemical Characterisation of Geological Raw Materials Used in Traditional Ceramics. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 28, n. 2, p. 203–212, jul. 2004.

IAN URBINA. Unwanted Electronic Gear Rising in Toxic Piles. **The New Yoork Times**, p. 1–5, 18 de Março de 2013.

FERNANDEZ J. M.. **El Vidrio**, 2003, 3ª edição, Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) e Sociedad Española de Cerámica e Vidrio (SECV). Madrid - España.

JOAQUIM, M.; RIBEIRO, P. M.; ABRANTES, C. Moagem em Moinho de Bolas : Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 7–11, 2001.

MARTIN, J. W. **Concise encyclopedia of the structure of materials**. [s.l.] Elsevier, 2006. p. 512. ISBN 978-0-08-045127-5.

MAZURIN, O. V. Glass properties: compilation, evaluation, and prediction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 12-13, p. 1103–1112, maio 2005.

MAZURIN, O. V. Problems of compatibility of the values of glass transition temperatures published in the world literature. **Glass Physics and Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 22–36, fev. 2007.

MÉAR, F. et al. The characterization of waste cathode-ray tube glass. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 26, n. 12, p. 1468–76, jan. 2006.

MELCHIADES, F. G. et al. Alternativas para Eliminar (ou Reduzir) os Furos no Esmalte Causados por Partículas de Calcário em Revestimentos Fabricados por Via Seca. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 1, p. 7–14, 2001.

MELCHIADES, F. G.; NETO, C. L. Formulação de Fritas Cerâmicas com Auxílio da Técnica de Planejamento Estatístico de Experimentos. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 3, p. 23–29, 2009.

MENAD, N. Cathode ray tube recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 26, n. 3-4, p. 143–154, jun. 1999.

MENDUNI, S. Brazil maintains a good pace. **Ceramic World Review**, n. 103, p. 62–65, 2013.

MUELLER, J. R.; BOEHM, M. W.; DRUMMOND, C. Direction of CRT waste glass processing: electronics recycling industry communication. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 32, n. 8, p. 1560–5, ago. 2012.

MYSEN, B.; RICHET., P. **Silicate Blasses and melts. Properties and Structure.**, Elsevier ed. [s.l: s.n.]. 2005, p. 558, Amsterdam.

NNOROM, I. C.; OSIBANJO, O.; OGWUEGBU, M. O. C. Global disposal strategies for waste cathode ray tubes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 3, p. 275–290, jan. 2011.

PETERSON, M. **Avaliação do Método de Steger na Determinação do Acoplamento Esmalte/Suporte Cerâmico**. 2002. 70 p. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia De Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC-Brasil. Brasília, Presidência da Republica de Brasil. **Lei 12305. Política Nacional de Resíduos Sólidos e Logística Reversa**. de 2 de agosto de 2010.

PRACIDELLI, S. Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. 8–20, 2008.

PRADO, U. S. DO; BRESSIANI, J. C. Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira na Última Década. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 1, p. 7–11, 2013.

PRIVEN, A. I.; MAZURIN, O. V. Glass Property Databases: Their History, Present State, and Prospects for Further Development. **Advanced Materials Research**, v. 39-40, p. 147–152, 2008.

PRIVEN, A. I. General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature. **Glass Technology**, v. 45, n. 6, p 244-254, 2004.

RAIMONDO, M. et al. Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 33, n. 4, p. 615–623, maio 2007.

REINOSA, J. J. et al. Sintering behaviour of nanostructured glass-ceramic glazes. **Ceramics International**, v. 36, n. 6, p. 1845–1850, ago. 2010.

RODRIGUES, A. C. **Fluxo domiciliar de geração e destinação de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos no município de São Paulo/SP: caracterização e subsídios para políticas públicas**. 2012. 247 p. Tese (Doutorado. em Saúde Pública) Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP-Brasil.

SÁNCHEZ, E. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3/4, p. 32–40, 1997.

SCHABBACH, L. M. **Utilização da Espectrofotometria na Caracterização e Predição de Cores de Esmaltes Cerâmicos Monocromáticos Opacos**. 2004. 200 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia De Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC-Brasil. SCHMELZER, J. W. P. et al. Methods of Prediction of Glass Properties from Chemical

Compositions. In: **Glasses and the Glass Transition**. Weinheim, Germany.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. p. 255–309.

SCHOLZE, H. **Glass: Nature, Structure and Properties**. 1st Editio ed. New York: Springer-Verlag, 1991. p. 463

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology. 2nd Edition**. The Royal ed. [s.l: s.n.].

SONG, Q. et al. Life cycle assessment of TV sets in China: a case study of the impacts of CRT monitors. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 32, n. 10, p. 1926–36, out. 2012.

TORRES, F. J.; RUIZ DE SOLA, E.; ALARCÓN, J. Mechanism of crystallization of fast fired mullite-based glass–ceramic glazes for floor-tiles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 21-22, p. 2159–2165, jul. 2006.

XU, Q. et al. Cathode ray tube (CRT) recycling: current capabilities in China and research progress. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 32, n. 8, p. 1566–74, ago. 2012.

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE, A. R. Viscous Flow of Glass-Forming Liquids: Experimental Techniques for the High Viscosity Range. In: **Characterization Techniques of Glasses and Ceramics**. [s.l.] Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. p. 138–149.