



TOMÁS PEDRO QUITÉRIO CUSTÓDIO
Licenciado em Engenharia de Materiais

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE VIDRADOS OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS – EFEITO DA COR E RESISTÊNCIA AO ATAQUE QUÍMICO

Dissertação de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
Universidade NOVA de Lisboa
Outubro, 2024

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE VIDRADOS OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS – EFEITO DA COR E RESISTÊNCIA AO ATAQUE QUÍMICO

TOMÁS PEDRO QUITÉRIO CUSTÓDIO

Licenciado em Engenharia de Materiais

Orientadora: Doutora Maria Margarida Rolim Augusto Lima,
Professora Auxiliar do Departamento de Ciência dos Materiais da NOVA School of Science and Technology | NOVA FCT

Coorientadores: Doutor João Pedro Veiga,
Professor Associado do Departamento de Ciência dos Materiais da NOVA School of Science and Technology | NOVA FCT, NOVA University Lisbon

Júri:

Presidente: Doutor Alexandre José da Costa Velhinho,
Professor Auxiliar do Departamento de Ciência dos Materiais da NOVA School of Science and Technology | NOVA FCT

Arguentes: Doutora Mathilda Amelia Gonçalves Larsson Dias Coutinho,
Investigadora do Laboratório HERCULES da Universidade de Évora

Orientadora: Doutora Maria Margarida Rolim Augusto Lima,
Professora Auxiliar do Departamento de Ciência dos Materiais da NOVA School of Science and Technology | NOVA FCT

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE VIDRADOS OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS
– EFEITO DA COR E RESISTÊNCIA AO ATAQUE QUÍMICO**

Copyright © TOMÁS PEDRO QUITÉRIO CUSTÓDIO, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedico este trabalho à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer profundamente à minha orientadora, Prof. Doutora Margarida Rolim, pela sua constante orientação, paciência e incentivo ao longo de todo o desenvolvimento desta tese. A sua experiência, dedicação e disponibilidade foram fundamentais para que eu conseguisse superar os desafios proporcionando um ambiente de constante aprendizagem. Destaco a confiança depositada nas minhas capacidades, permitindo-me autonomia no trabalho e uso dos equipamentos no laboratório. Ao meu co-orientador, Prof. Doutor João Pedro Veiga, agradeço a disponibilidade e o contributo valioso prestado, sobretudo, na análise por difração de raios-X, que enriqueceram este trabalho. Um especial agradecimento à Dr.^a Fernanda, pela sua ajuda incansável nas diversas fases de caracterização das amostras e por estar sempre disposta a ajudar com as dúvidas que me foram surgindo. A sua dedicação em me ajudar e conhecimento foram cruciais para a obtenção de resultados precisos e para o aprofundamento técnico do trabalho. À Doutora Susete Fernandes e à Doutora Catarina Leal, gostaria de expressar a minha gratidão pela ajuda prestada na análise reológica das suspensões. Aos meus colegas de universidade, agradeço a amizade e companheirismo ao longo deste percurso. A vossa ajuda e partilha de ideias foram fundamentais para ultrapassarmos juntos os desafios que surgiram durante este período. Por fim, um especial agradecimento à minha família e amigos, pelo apoio incondicional, compreensão e força em todos os momentos. Sem o vosso incentivo e confiança, este trabalho teria sido muito mais difícil.

“And in the end, it’s not the years in your life that count. It’s the life in your years.”
(Abraham Lincoln).

RESUMO

O vidrado é um revestimento vítreo aplicado em peças cerâmicas para melhorar as suas propriedades estéticas e funcionais. Este trabalho visa o desenvolvimento e a produção de fritas e vidrados cerâmicos utilizando casco verde (CV) reciclado e três tipos de resíduos industriais: escória de aciaria (SS), pó de xisto e de basalto, em proporções de 5% e 15% em peso. Os vidrados obtidos foram aplicados em dois tipos de chacotas, TVM e Terracota, de modo a estudar o seu revestimento. A difração de raios-X (DRX) confirmou a amorficidade de todos as amostras fundidas, verificando-se a formação de fases cristalinas nos vidrados crus. A análise granulometria, realizada através de difração a laser, evidenciou uma granulometria bastante fina das fritas e do vidrado 5%SS cru comparativamente com os demais vidrados. Por análise térmica diferencial (DTA), verificou-se que o aumento de Al_2O_3 no vidrado 15%SS cru, torna-o mais refratário aumentando a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_p). Pelo método de indentação Vickers, obteve-se uma dureza ligeiramente inferior nos vidrados crus, que pode dever-se à sua opacidade. O cálculo da porosidade permitiu constatar que a chacota TVM apresenta uma porosidade superior, 29,5%, permitindo uma melhor adesão do vidrado à sua superfície. Através da colorimetria concluiu-se que a adição de SS resulta num escurecimento da coloração dos vidrados, devido ao aumento de Fe_2O_3 na composição. Foi estudada a resistência ao ataque químico em soluções de detergente ácido e básico, onde se verificou um aumento na variação de massa nas superfícies vidradas. Por microscopia ótica, verificou-se o aparecimento de cristais nos vidrados crus e que os mesmos se desenvolvem com o acréscimo de SS. O ensaio de viscosidade constatou que de todos os vidrados, o 5%SS cru apresenta a menor viscosidade a baixas velocidades de corte, uma vez que é o vidrado que possui a granulometria mais fina. Analisou-se a viscosidade das fritas e vidrados e concluí-se que um incremento de SS diminui a viscosidade.

Palavas chave: Vidrado cru, Vidrado fundido, Escória de aciaria, Chacota, Colorimetria, Ataque químico

ABSTRACT

The glaze is a vitreous coating applied to ceramic pieces to enhance their aesthetic and functional properties. This work aims to develop and produce frits and ceramic glazes using recycled green glass (CV) and three types of industrial waste: steel slag (SS), shale powder and basalt powder, in weight proportions of 5% and 15%. The resulting glazes were applied to two types of ceramic bodies, TVM and Terracotta, in order to study their coating. X-ray diffraction (XRD) confirmed the amorphous nature of all the fused samples, while crystalline phases were observed in the raw glazes. Granulometry analysis, performed by laser diffraction, revealed a much finer particle size distribution in the frits and 5%SS raw glaze compared to the other glazes. Differential thermal analysis (DTA) revealed that the increase in Al_2O_3 in the 15% SS raw glaze made it more refractory, raising the glass transition temperature (T_g) and the crystallization temperature (T_p). Vickers indentation testing indicated a slightly lower hardness in the raw glazes, which may be attributed to their opacity. Porosity calculations revealed that the TVM ceramic body has a higher porosity, 29,5%, allowing for better adhesion of the glaze to its surface. Colorimetry analysis concluded that the addition of SS results in a darkening of the glaze color, due to the increased Fe_2O_3 content in the composition. The chemical attack resistance was tested in acidic and basic detergent solutions, where an increase in mass variation was observed on the glazed surfaces. Optical microscopy showed the appearance of crystals in the raw glazes, which develop with increasing SS content. Viscosity testing of the suspensions indicated that among all the glazes, the 5% SS raw glaze exhibits the lowest viscosity at low shear rates, as it has the finest particle size distribution. The viscosity of the frits and glazes was analyzed, and it was concluded that an increase in SS reduces the viscosity.

Keywords: Raw glaze, Fused glaze, Steel slag, Ceramic body, Colorimetry, Chemical attack

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Reutilização de resíduos em vidrados cerâmicos.....	1
1.2	Vidrados cerâmicos: estrutura, função e estética	2
1.2.1	Composição do vidrado	3
1.2.2	Granulometria.....	3
1.2.3	Viscosidade.....	4
1.2.4	Ataque químico	5
1.2.5	Efeito da cor	5
2	MOTIVAÇÃO	8
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	11
3.1	Processamento das amostras e obtenção dos vidrados.....	11
3.1.1	Preparação das amostras	11
3.1.2	Fusão.....	12
3.1.3	Moagem e peneiração	12
3.1.4	Revestimento	13
3.1.5	Cozedura.....	14
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	17
4.1	Análise da composição química	17
4.2	Caracterização granulométrica.....	19
4.3	Caracterização térmica.....	21

4.4	Caracterização por difração de raios-X	23
4.5	Análise da dureza	25
4.6	Cálculo da porosidade	25
4.7	Análise colorimétrica	26
4.8	Análise do ataque químico	28
4.9	Microscopia ótica	30
4.10	Viscosidade das suspensões	33
4.11	Viscosidade das fritas e vidrados	34
5	CONCLUSÃO E PERSPETIVAS FUTURAS	37
6	BIBLIOGRAFIA.....	39
A	ANEXOS	43
A.1	Técnicas de Caracterização.....	43
A.2	Viscosidade.....	46
A.3	Ataque químico.....	46
A.4	DRX.....	47
A.5	Imagens.....	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 — Diagrama das etapas de preparação dos vidrados.....	11
Figura 3.2 — Amostras dos vidrados obtidos aplicados nas chacotas TVM e Terracota, utilizando o mergulho como revestimento.....	15
Figura 4.1 — Curvas DTA das amostras de vidro cru	23
Figura 4.2 — Difratoograma das amostras de 5% e 15%Xisto fundido	24
Figura 4.3 — Difratoograma das amostras de 5% e 15%SS cru.....	24
Figura 4.4 — Variações de massa, em %, da chacota TVM e amostras de Xisto fundido e SS cru aplicadas na chacota TVM após 1 e 7 dias numa solução de desinfetante de hipoclorito de sódio (NaOCl), com pH básico.....	29
Figura 4.5 — Variações de massa, em %, da chacota TVM e amostras de Xisto fundido e SS cru aplicadas na chacota TVM após 1 e 7 dias numa solução de detergente de limpeza industrial à base de ácido cítrico, com pH ácido.....	29
Figura 4.6 — Vidrado 15%Xisto fundido aplicado na Terracota antes do ataque químico do detergente com pH ácido.....	31
Figura 4.7 — Vidrado 15%Xisto fundido aplicado na Terracota com 7 dias de ataque químico do detergente com pH ácido	31
Figura 4.8 — Imagem obtida por MO da amostra 15%Xisto fundido aplicada na chacota TVM	32
Figura 4.9 — Imagem obtida por MO da amostra 15%SS cru aplicada na chacota TVM.....	32
Figura 4.10 — Imagem obtida por MO da chacota TVM.....	32
Figura 4.11 — Imagem obtida por MO da chacota Terracota	32
Figura 4.12 — Imagem obtida por MO da chacota Terracota	33
Figura 4.13 — Gráfico das viscosidades dos vidrados 5 e 15%SS cru.....	35
Figura 4.14 — Gráfico das viscosidades das fritas 5%SS, 5%Basalto e 5%Xisto	36

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1— Composição química dos resíduos industriais, das fritas e das chacotas, em percentagem de óxidos.....	17
Tabela 4.2— Composição química das diversas amostras de vidro, em percentagem de óxidos.....	18
Tabela 4.3— Distribuição granulométrica das suspensões das fritas e amostras de vidro, indicando os tamanhos de partículas para 10%, 50% e 90% do material, expressos em μm ...	19
Tabela 4.4— Valores de T_g e T_p determinados por DTA das amostras.....	21
Tabela 4.5— Valores da Indentação de Vickers para as amostras de vidro.....	25
Tabela 4.6— Valores CIE L^* , a^* , b^* dos vidros.....	26
Tabela 4.7— Valores CIE L^* , a^* , b^* das chacotas.....	26
Tabela 4.8— Cores dos vidros e chacotas obtidas a partir dos parâmetros R, G, B.....	28

SIGLAS

CV	Casco Verde
SS	Escória de aciaria
DRX	Difração de raios-X
FRX	Fluorescência de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _p	Temperatura de pico de cristalização
Hv	Dureza Vickers
MO	Microscopia ótica

INTRODUÇÃO

1.1 Reutilização de resíduos em vidrados cerâmicos

Atualmente, a indústria cerâmica é uma das maiores consumidoras de matérias-primas não renováveis, impulsionada pela crescente demanda por produtos como louças sanitárias, pisos e revestimentos. No entanto, esse aumento na capacidade produtiva resulta numa intensificação do uso de matérias-primas naturais, causando, assim, impactos ambientais significativos, como o esgotamento de recursos naturais. Nesse contexto, a reutilização de resíduos industriais, como vidro reciclado, na produção de vidrados cerâmicos, surge como uma alternativa sustentável, reduzindo o consumo de matérias-primas, a energia e a poluição associada ao descarte de resíduos[1][2].

Uma das matérias-primas mais utilizadas na preparação dos vidrados cerâmicos é a frita, um componente essencial na formulação de vidrados. A frita consiste numa mistura de materiais inorgânicos que foi previamente fundida e arrefecida rapidamente, originando um vidro. O elevado custo na produção da frita, especialmente devido ao consumo energético no processo de fusão, aumenta os custos do produto final, representando um desafio econômico significativo para a indústria cerâmica. Assim, a substituição parcial ou total da frita por vidro reciclado é uma solução atraente, tanto econômica quanto ambientalmente, além de permitir a criação de vidrados com texturas e propriedades inovadoras[1]. Neste contexto, foram produzidos vidrados sem a ocorrência da fusão, com o objetivo de analisar e compará-los com os vidrados submetidos ao processo de fusão, a fim de concluir se a etapa de fusão é realmente indispensável na produção de vidrados cerâmicos.

O conceito de economia circular, que visa a redução, reutilização e reciclagem de materiais, encontra no vidro reciclado um exemplo de sucesso, uma vez que o vidro pode ser

reciclado indefinidamente sem perder as suas propriedades. Contudo, a integração de resíduos no processo cerâmico requer compatibilidade química e controlo rigoroso dos parâmetros de cozedura para garantir a qualidade final dos vidrados[3].

A pesquisa contínua e o desenvolvimento de técnicas para a incorporação de resíduos industriais, como escórias, cinzas ou vidro reciclado, são, portanto, de extrema relevância para o futuro da indústria cerâmica, promovendo um balanço sustentável entre inovação, eficiência econômica e preservação ambiental.

1.2 Vidrados cerâmicos: estrutura, função e estética

Os vidrados cerâmicos são revestimentos vítreos aplicados sobre superfícies cerâmicas para melhorar tanto a estética quanto as propriedades funcionais. Eles oferecem uma variedade de cores, texturas e acabamentos, tornando as cerâmicas vidradas muito valorizadas em contextos decorativos. Além disso, conferem impermeabilidade, resistência química, mecânica e térmica, protegendo as peças contra líquidos, produtos químicos e abrasão, tornando-os ideais para itens como pratos e azulejos[4].

Esses revestimentos são formados por uma fina camada amorfa, resultante da fusão e vitrificação de materiais aplicados à cerâmica e submetidos a uma queima de alta temperatura. Durante a cozedura, ocorre a difusão de elementos químicos entre o corpo cerâmico e o vidro, gerando uma zona de transição e, por vezes, alterando a cor do vidro devido à migração de óxidos metálicos, como o óxido de ferro[4].

A estrutura do vidro é essencialmente amorfa, formada quando os componentes do vidro se fundem durante a cozedura e depois se solidificam rapidamente ao arrefecerem, contudo pode conter pequenas fases cristalinas, bolhas e fissuras. Bolhas resultam de gases aprisionados durante a fusão, enquanto as fissuras, causadas por tensões internas durante o arrefecimento, podem comprometer a resistência à corrosão[4]. Após a aplicação e segunda queima, o vidro forma uma camada vítrea que interage com o corpo cerâmico de forma ativa, ao contrário do vidro, que permanece estável durante a cozedura[4][5].

1.2.1 Composição do vidro

A sílica (SiO_2) é o principal componente da estrutura dos vidrados, garantindo uma estrutura sólida e estável após a queima. Representando entre 60% e 70% do peso total do vidro, ela é essencial para manter a integridade estrutural do revestimento. Elementos como os óxidos de sódio (Na_2O) e potássio (K_2O) são denominados de fundentes e são essenciais na formulação dos vidrados cerâmicos, pois ajudam a reduzir a temperatura de fusão da sílica, facilitando o processo de vitrificação a temperaturas mais baixas. Embora o óxido de cálcio (CaO) tenha a principal função de fundente, ele não age tanto pelo seu elevado ponto de fusão, mas sim por reduzir a viscosidade do vidro quando está fundido. Nos vidrados, os estabilizadores, como o óxido de alumínio (Al_2O_3), desempenham um papel crucial ao aumentar a durabilidade e a resistência química e mecânica do vidro, controlando a sua viscosidade durante a fusão e evitando que o material escorra. Como tal, a interação entre a sílica, os fundentes e os estabilizadores é crucial para o comportamento do vidro durante a queima. À medida que a temperatura sobe, os fundentes iniciam a fusão e facilitam a dissolução da sílica, formando uma mistura líquida que, ao arrefecer rapidamente, solidifica num estado amorfo. A presença de óxidos de estabilizadores, como o Al_2O_3 , controla a viscosidade dessa mistura fundida, impedindo que o vidro flua excessivamente e garantindo que ele se solidifique de forma uniforme na superfície cerâmica[5][6]. Neste trabalho as amostras de vidro preparadas e estudadas continham em maior percentagem três principais elementos, SiO_2 , Na_2O e CaO .

1.2.2 Granulometria

Nas matérias-primas a caracterização granulométrica é essencial para controlar o processo de fabrico e as propriedades finais dos produtos cerâmicos, assegurando uma dispersão homogênea das partículas, o que afeta a reologia e a qualidade da superfície após a queima. No entanto, a medição da distribuição granulométrica de misturas de resíduos pode ser desafiadora devido à variação de densidade e índice de refração das partículas, além de fatores como humidade e armazenamento inadequado que podem distorcer os resultados[7].

Existem diversos métodos para realizar a análise granulométrica, sendo os mais comuns a peneiração, sedimentação e difração a laser. No caso deste trabalho laboratorial, utilizou-se a técnica de difração a laser, que mede a intensidade da luz dispersa quando um feixe de laser interage com as partículas dispersas na amostra. Optou-se por este método pelo facto de ser avançado e preciso, capaz de medir partículas de diferentes tamanhos, incluindo a aplicação

de ultrassom para desagregar aglomerações e garantir a medição precisa das partículas individuais[7][8].

A granulometria das partículas de vidro influencia diretamente a funcionalidade e estética dos revestimentos. Estudos demonstram que a diminuição do tamanho das partículas até cerca de 0,4µm resulta num aumento da absorção da luz, intensificando a cor do vidro. Abaixo desse valor, a absorção mantém-se constante. Por outro lado, o empacotamento eficiente das partículas com tamanhos variados, no qual as partículas menores conseguem acomodar-se nos espaços entre as maiores, resulta em superfícies mais densas e menos porosas. Isso afeta a penetração das suspensões decorativas, alterando o comportamento da tinta nas superfícies cerâmicas[9][10][11].

1.2.3 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade essencial na produção de vidrados cerâmicos, influenciando a aplicação do vidro, as condições de fusão nos fornos e o consumo de energia. Ela afeta a uniformidade da camada de vidro e o controle da temperatura durante o arrefecimento, sendo influenciada pela composição química e pela proporção dos óxidos presentes[12].

É importante que a viscosidade seja baixa o suficiente para permitir a liberação de bolhas e o preenchimento de buracos, mas alta o suficiente para evitar que o vidro escorra da peça cerâmica. A estabilidade da viscosidade durante a cozedura é crucial para a qualidade do produto, pois uma viscosidade inadequada pode comprometer tanto a estética quanto a funcionalidade da superfície vidrada. O equilíbrio da viscosidade é determinado pela composição química do vidro e pela fase do sistema[13][14].

De modo a calcular a viscosidade da frita e dos vidrados recorreu-se ao método de Vogel-Fulcher-Tamman:

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1.1)$$

onde η é a viscosidade, T é a temperatura (°C) e A , B e T_0 são constantes independentes da temperatura e dependentes da concentração dos óxidos no vidro. Essas constantes são determinadas através do método de cálculo de "Alexander Fluegel"[15].

1.2.4 Ataque químico

A utilização de vidrados em materiais cerâmicos é amplamente justificada pela sua elevada resistência à corrosão, especialmente em ambientes onde o contacto com agentes químicos, como detergentes e outros produtos de limpeza, é frequente. Os vidrados são preferidos pela sua durabilidade e manutenção das propriedades estéticas e funcionais, desempenhando um papel crucial na resistência à corrosão química em soluções ácidas ou alcalinas[16].

A corrosão dos vidrados é complexa, envolvendo uma superfície multifásica com fases vítreas e cristalinas[17]. Os dois principais mecanismos de corrosão são associados à ação de ácidos e bases. Ácidos, como o ácido clorídrico (HCl), atacam componentes básicos do vidrado, como o Na_2O , CaO e K_2O , enfraquecendo a estrutura e tornando-a mais porosa e menos resistente. Bases fortes, como NaOH, atacam diretamente a rede de SiO_2 , levando à quebra das ligações Si-O-Si e, conseqüente, dissolução da estrutura vítrea, resultando numa menor durabilidade[18][19].

Fatores como temperatura, tempo de exposição e pH do meio corrosivo afetam a corrosão dos vidrados. Aumentos na temperatura e no tempo de exposição aceleram a degradação, enquanto o pH extremo (muito ácido ou muito alcalino) aumenta a reatividade da superfície cerâmica[19].

1.2.5 Efeito da cor

A cor dos vidrados é essencial não apenas a nível estético, mas também para o valor comercial das peças cerâmicas, influenciando tanto a aparência quanto a sofisticação do produto. As cores dos vidrados são obtidas através de reações químicas durante a cozedura, envolvendo interações entre gases, oxigênio e componentes do vidrado. Óxidos metálicos, como o óxido de ferro (Fe_2O_3), são comumente usados para criar diferentes tonalidades. Esse efeito pode variar de acordo com a atmosfera do forno e os componentes fundamentais do vidrado. As condições de cozedura, o teor de ferro e a sua distribuição nas camadas do vidrado são fatores determinantes que influenciam diretamente a coloração dos vidrados. O óxido de ferro, por exemplo, pode gerar cores que vão do amarelo-claro ao castanho-escuro em atmosfera oxidante e tons de cinza, verde e metálico em atmosfera redutora[20][21][22].

O sistema CIELAB é amplamente utilizado para medir e descrever as cores dos vidrados, definindo-as através de três parâmetros: luminosidade (L^*), vermelho-verde (a^*) e amarelo-azul (b^*). O eixo $+a^*$ corresponde aos estímulos vermelhos e o eixo $-a^*$ aos estímulos de cor

verde; b^* é a escala que se estende do eixo azul ($-b^*$) ao eixo amarelo ($+b^*$); já a luminosidade L^* varia do preto ($L^*=0$) ao branco ($L^*=100$)[9][23]. Este sistema permite uma descrição precisa e consistente das cores, essencial para garantir a qualidade estética e funcional das peças cerâmicas. O uso de espectrofotômetros para medir os valores CIELAB ajuda a ajustar a formulação dos vidrados e a prever como as cores se comportarão após a queima[24][25][26].

MOTIVAÇÃO

A crescente preocupação com a sustentabilidade e a gestão eficiente de recursos tem impulsionado a busca por soluções inovadoras que promovam a valorização de resíduos industriais. O setor cerâmico, em particular, apresenta um grande potencial para a incorporação de resíduos nos seus processos de produção, permitindo não apenas a redução do impacto ambiental, mas também a criação de materiais com novas propriedades funcionais e estéticas.

Neste contexto, o presente trabalho surge motivado pela necessidade de desenvolver vidrados cerâmicos que integrem resíduos industriais como matéria-prima alternativa, visando reduzir o consumo de recursos naturais e a deposição de resíduos em aterros. A utilização de materiais como escória de aciaria (SS), pó de xisto e pó de basalto, provenientes de processos industriais, apresenta uma oportunidade significativa de transformar passivos ambientais em componentes valiosos para a indústria cerâmica. O pó de pedra, frequentemente descartado como resíduo, representa um passivo ambiental significativo devido ao seu acúmulo em grandes quantidades. No entanto, neste estudo, propõe-se a sua utilização como material de revestimento em ladrilhos cerâmicos, por exemplo, oferecendo uma solução sustentável e valorizando um subproduto que, de outra forma, seria abandonado.

Assim, este projeto é impulsionado pela ambição de unir a inovação tecnológica à responsabilidade ambiental, propondo uma solução prática e sustentável para o setor cerâmico, que alia a eficiência dos processos industriais ao compromisso com a preservação do meio ambiente.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Processamento das amostras e obtenção dos vidrados

A preparação das amostras e, conseqüente, obtenção dos vidrados foi um processo que envolveu diversas etapas, como ilustrado na figura abaixo. Como resultado deste trabalho, foram obtidos dois tipos diferentes de vidrados: os vidrados mistos, nos quais foi adicionada matéria prima na forma crua, que serão denominados "vidrados crus"; e os "vidrados fundidos", que passaram pelo processo de fusão dos materiais. Foram ainda preparadas fritas, contudo, contrariamente ao que se sucedeu com os vidrados, não foi possível obter um revestimento uniforme das mesmas nas chacoatas, tal como é possível observar na figura A.5.2 em anexo. A seguir, cada etapa é descrita em detalhe.

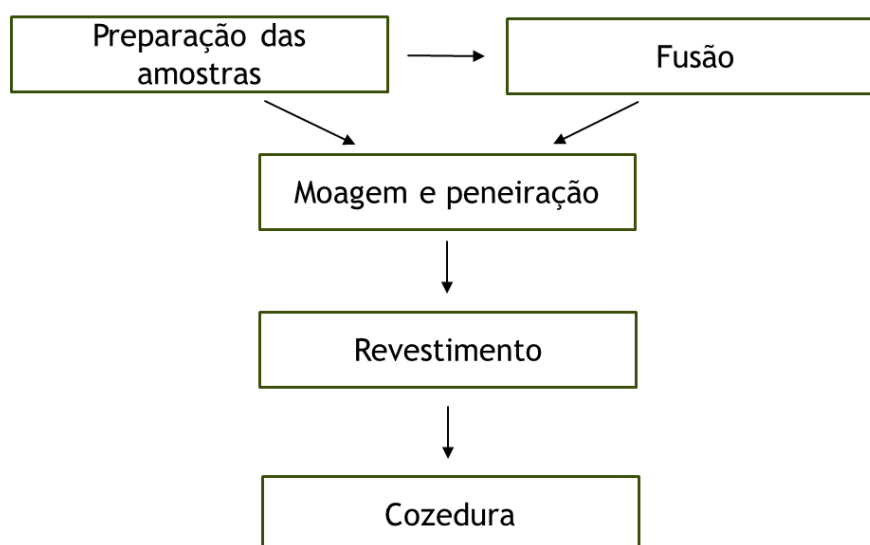


Figura 3.1 - Diagrama das etapas de preparação dos vidrados

3.1.1 Preparação das amostras

O processamento das amostras teve início com a recolha de casco verde reciclado (CV), fornecido pela empresa VidroCiclo. Adicionalmente, foram obtidos resíduos em pó de escória de aciaria (SS), fornecida pela Siderurgia Nacional - Seixal, e de xisto e basalto, provenientes do corte de pedra nas regiões de Mourão e Monsanto.

O vidro reciclado foi inicialmente lavado com água para remover impurezas e, em seguida, colocado numa estufa (Memmert) a 100°C por um período suficiente para a sua secagem completa. Após a secagem, o CV foi fragmentado utilizando uma britadeira de maxilas (Retsch), reduzindo o tamanho das partículas para metade. Posteriormente, o material fragmentado foi pulverizado num moinho de martelos (Retsch), com o objetivo de obter partículas suficientemente finas para serem misturadas com outros componentes.

Foram preparadas três misturas, cada uma contendo 71,25g de vidro reciclado e 1,5g de soda Solvay (Na_2CO_3), utilizada para reduzir o ponto de fusão. A cada mistura foram adicionados 3,75g de diferentes resíduos: SS, xisto e basalto. As misturas foram transferidas para frascos de plástico e homogeneizadas num misturador (Túrbula System Shatz) durante 30 minutos, para garantir a uniformidade das composições.

3.1.2 Fusão

As misturas homogeneizadas foram colocadas em cadinhos de 100mL e levadas ao forno (Friportus) para o processo de fusão, a uma temperatura programada de 1450°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto. Após atingir essa temperatura, as amostras foram mantidas em fusão por 2 horas, permitindo a completa fusão dos componentes e a formação de uma massa vítrea homogênea. Posteriormente, as amostras foram retiradas do forno e rapidamente imersas em água destilada à temperatura ambiente (um processo conhecido como têmpera), originando as fritas. Essa técnica foi utilizada a fim de promover um arrefecimento rápido, evitando a formação de cristais de grandes dimensões indesejáveis para as características vítreas dos vidrados. De seguida, as amostras foram retiradas de dentro da água destilada, colocadas em caixas de Petri e levadas à estufa (Memmert) a 120°C durante várias horas, com o objetivo de realizar a secagem completa.

3.1.3 Moagem e peneiração

A moagem das amostras foi realizada em diferentes estágios, tanto para as fritas como para os vidrados crus e fundidos, garantindo a redução das partículas e a uniformidade das suspensões.

Foram preparadas duas suspensões de vidrados crus com diferentes concentrações de SS. A primeira suspensão continha 19,95 g de CV, 20 g de água destilada e 1,05 g de SS (5% em peso), enquanto a segunda suspensão consistia em 17,85 g de CV, 20 g de água destilada e 3,15 g de SS (15% em peso). Essas suspensões foram transferidas para um recipiente de ágata contendo esferas de 3 cm e moídas num moinho de bolas (Retsch), operando a 500 rpm por um total de 3 horas.

Utilizando as fritas previamente obtidas, prepararam-se três suspensões, cada uma contendo 20 g de frita (SS, xisto e basalto) e 20 g de água destilada.

Com base nessas fritas, foram formuladas seis suspensões de vidrados fundidos, distribuídas da seguinte forma:

- Três suspensões contendo 19,95 g de CV, 20 g de água destilada e 1,05 g de frita (5%): SS, xisto e basalto.
- Três suspensões com 17,85 g de CV, 20 g de água destilada e 3,15 g de frita (15%): SS, xisto e basalto.

As suspensões de fritas e vidrados fundidos foram submetidas a uma moagem num moinho de bolas ultrarrápido, a 400 rpm, durante 1 hora com esferas de zircônia de diâmetro superior ao dos fragmentos de vidro, para garantir a redução do tamanho das partículas da mistura. Posteriormente, esferas menores (2-3 mm) foram utilizadas para continuar a moagem, por mais 3 horas, garantindo a completa redução das partículas. Após a moagem, todas as suspensões foram peneiradas utilizando crivo de malha de 45 μ m, assegurando a remoção de partículas maiores que poderiam comprometer a qualidade superficial dos vidrados.

3.1.4 Revestimento

Foram utilizados pedaços de chacota TVM e Terracota como substrato das amostras. A preparação das chacotas envolveu o corte com um cortador manual de azulejo (Dexter) equipado com uma lâmina de carboneto de tungstênio e roda de titânio, seguido de desbaste e polimento, com lixas de carboneto de silício, das bordas para garantir um acabamento uniforme e adequado para o revestimento. As suspensões foram, de seguida, homogeneizadas no misturador de rolos por 15 minutos antes da aplicação. Cada peça de chacota foi

mergulhada duas vezes nas suspensões, garantindo uma cobertura uniforme e consistente em toda a superfície. A técnica de aplicação por pincelagem também foi testada, porém os resultados obtidos foram menos satisfatórios.

3.1.5 Cozedura

As chacotas revestidas foram secas à temperatura ambiente e, posteriormente, dispostas verticalmente em suportes revestidos com alumina para evitar a adesão durante a queima. O processo de recozimento foi realizado no forno, seguindo três etapas térmicas:

1. **Primeiro patamar:** Aquecimento à taxa de 10°C/minuto até 200°C, com patamar de 20 minutos para a eliminação de água residual.
2. **Segundo patamar:** Aquecimento à taxa de 20°C/minuto até 1050°C, com um tempo total de 43 minutos para a vitrificação dos vidrados.
3. **Arrefecimento:** O arrefecimento foi conduzido de forma controlada, desde 1050°C até à temperatura ambiente.

















Amostras	Chacota TVM	Chacota Terracota
5%SS Cru		
5%SS fundido		
5%Xisto fundido		
5%Basalto fundido		
15%SS Cru		
15%SS fundido		
15%Xisto fundido		
15%Basalto fundido		

Figura 3.2 - Amostras dos vidrados obtidos aplicados nas chacotas TVM e Terracota, utilizando o mergulho como revestimento

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 Análise da composição química

A técnica de FRX foi utilizada para obter informações detalhadas sobre a composição elementar das amostras. Este procedimento permitiu a determinação da composição elementar das amostras, que para além de correlacionar as variações de composição com as propriedades finais das amostras, fornece dados essenciais para a caracterização química dos materiais utilizados e dos produtos obtidos.

Tabela 4.1 – Composição química dos resíduos industriais, das fritas e das chacotas, em percentagem de óxidos

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Ti ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	Outros
CV	71,4	1,83	13,1	0,733	0,9	0,059	-	10,8	0,909	0,027	0,125	0,029
SS	16,4	8,09	25,7	37,9	0,027	0,608	0,322	-	3,43	4,36	2,62	0,569
Basalto	42,8	13,2	10,1	13,4	0,99	3,54	-	3,84	11,1	0,195	0,089	0,872
Xisto	64,3	19,6	4,8	7,73	4,78	1	0,093	1,08	1	0,213	0,083	0,151
5%SS	67,2	2,28	13,9	3,24	1	0,108	0,075	10,3	1,12	0,32	0,298	0,188
5%Basalto	69,6	2,32	13,6	1,67	1,01	0,342	0,076	9,85	1,33	0,037	0,109	0,100
5%Xisto	70,4	2,77	13,1	1,2	1,22	0,158	0,074	9,79	0,951	0,045	0,13	0,091
Chacota TVM	50,27	23,16	9,61	1,54	1,42	0,49	0,117	8,06	1,45	0,854	0,584	0,78
Chacota Terracota	56,03	27,35	7,08	1,74	1,21	0,54	0,09	-	-	-	-	0,54

Tabela 4.2 – Composição química das diversas amostras de vidro, em percentagem de óxidos

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Ti ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	Outros
5%SS cru	69,2	2,27	12,9	2,25	0,99	0,088	0,098	10,5	1,16	0,245	0,217	0,055
5%SS fundido	71,8	1,69	13,2	0,721	0,935	0,068	0,13	10,1	1,2	0,07	0,103	0,007
5%Xisto fundido	71,9	1,69	14,2	0,587	1,17	0,081	0,093	9,2	0,881	0,029	0,083	0,06
5%Basalto fundido	71,5	1,65	13,5	0,573	1,05	0,07	0,086	10,4	1,08	0,037	0,104	0,05
15%SS cru	62,1	2,81	15,6	7,33	0,855	0,183	0,117	8,06	1,45	0,854	0,584	0,145
15%SS fundido	71,2	1,92	14,6	0,939	1,2	0,075	0,078	8,89	0,854	0,081	0,148	0,059
15%Xisto fundido	72	1,95	11,8	0,575	0,96	0,069	0,093	11,5	0,825	0,032	0,101	0,035
15%Basalto fundido	71,4	2,09	12,6	0,643	1	0,113	0,099	10,8	1,19	0,037	0,097	0,078

Em primeiro lugar, é relevante destacar que os componentes presentes em menor quantidade nas amostras foram agrupados na coluna designada como "Outros".

Na tabela 4.1, destacam-se os elevados teores de Al₂O₃ nos resíduos de basalto (13,2%) e xisto (19,6%). Essas composições estão associadas à presença de aluminossilicatos anidros, como os feldspatos, e aluminossilicatos hidratados, como os minerais argilosos[27]. Estes valores vão de encontro às quantidades de Al₂O₃ obtidas nas fritas, onde o 5%Basalto e 5%Xisto apresentam teores superiores. A presença de Fe₂O₃ na composição das fritas tem um impacto sobre a densidade do material. O aumento do teor deste óxido está diretamente relacionado com o aumento da densidade das fritas[28]. Tal como é possível concluir pelos valores de densidade obtidos, através do princípio de Arquimedes: 2,53 g/cm³ para a frita 5%SS; 2,5 g/cm³ para 5%Basalto e 2,49g/cm³ para 5%Xisto. Ainda relativamente à presença de Fe₂O₃, ele é especialmente elevado na SS, que se traduz, consequentemente, num maior teor na frita 5%SS em relação às restantes fritas. O aumento do teor de CaO nas fritas de basalto e xisto relativamente a esses resíduos industriais deve-se, possivelmente, à necessidade de reduzir a viscosidade das fritas fundidas a altas temperaturas.

Ao analisar a tabela 4.2, observa-se que, como previsto pela literatura[5], o SiO₂ é o componente mais abundante em todas as amostras, com percentagens variando entre 60% e 70%, o que se justifica pelo facto de a sílica ser o principal formador de vidro. Destacam-se, também,

os elevados teores de Fe_2O_3 e Cr_2O_3 nos vidrados crus, sendo que o vidrado com 15% SS cru apresenta os maiores valores (7,33% de Fe_2O_3 e 0,584% de Cr_2O_3). Esses óxidos atuam como colorantes cerâmicos, resultando em tonalidades escuras. Especificamente, a alta concentração de Fe_2O_3 nas amostras de SS cru sugere que esses vidrados podem apresentar tonalidades esverdeadas ou verde-escuras, característico de atmosferas redutoras, como foi observado após a queima nos vidrados com 5% e 15% de SS cru[21].

Além disso, a presença de MnO, que só existe acima de 1080°C onde o dióxido se dissocia para libertar o seu oxigênio e originar o monóxido de manganês, é mais elevada nas misturas de SS cru. Esse fenômeno deve-se ao elevado teor (4,36%) de MnO na SS presente na tabela 4.1. Tal concentração intensifica a coloração castanho-escura e aumenta a opacidade dos vidrados crus, como evidenciado na figura 3.2[29].

4.2 Caracterização granulométrica

A realização da granulometria é um método importante na medida que revela o grau de dispersão dos tamanhos das partículas, permitindo entender se o material foi moído de forma homogênea ou se há grandes variações, que podem afetar a consistência do vidrado final.

Tabela 4.3 – Distribuição granulométrica das suspensões das fritas e amostras de vidrado, indicando os tamanhos de partículas para 10%, 50% e 90% do material, expressos em μm

Amostras	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
5%SS	0,568	1,121	8,482
5%Xisto	0,32	0,5	0,805
5%Basalto	0,68	1,507	4,676
5%SS cru	0,468	0,842	5,047
5%SS fundido	2,307	14,371	34,204
5%Xisto fundido	1,977	10,067	24,104
5%Basalto fundido	1,942	10,247	24,069
15%SS cru	2,108	13,13	31,301
15%SS fundido	1,816	9,674	24,473
15%Xisto fundido	1,945	10,81	27,101
15%Basalto fundido	1,935	9,899	24,125

A Tabela 4.3 ilustra a distribuição do tamanho das partículas das suspensões das fritas e dos vidrados após o processo de moagem. Os parâmetros estatísticos d(0,1), d(0,5) e d(0,9)

correspondem ao diâmetro das partículas quando a percentagem de massa é igual a 10, 50 e 90% do total, respetivamente[10].

As amostras fritas apresentam uma granulometria bastante fina, contudo homogênea entre todas. Destaca-se a frita 5%Xisto, que apresenta valores inferiores a 1 μm para 90% do material.

A análise granulométrica das amostras de vidrados revela uma tendência geral de distribuição de partículas relativamente homogênea, com variações relativamente pequenas entre as diferentes amostras. Isso sugere que, apesar das diferenças de composição, o processo de moagem foi eficaz e controlado, limitando variações extremas na granulometria.

No entanto, há uma exceção que se destaca das restantes amostras, o vidrado 5%SS cru apresenta uma granulometria muito mais fina que as demais, especialmente em comparação com a amostra 15%SS cru, que passou pelas mesmas etapas de preparação. Na coluna $d(0,9)$, a amostra 5%SS cru apresenta um valor de 5,047 μm , bem inferior aos 31,301 μm obtidos pelo vidrado 15%SS cru. Uma das possíveis razões para tal diferença de valores é a eficiência da moagem em diferentes concentrações. A menor concentração de SS cru (5%) pode ter sido moída de forma mais eficiente, com melhor dispersão do material e conseqüente redução do tamanho das partículas. Em amostras com maior concentração, como no caso de 15%SS cru, pode haver um maior aglomerado de partículas ou menos espaço para movimentação no moinho, resultando em partículas maiores.

Relativamente às amostras fundidas, a distribuição de partículas segue uma tendência mais uniforme, com os valores do tamanho médio da partícula ($d(0,5)$) a variar entre 9,674 e 14,371 μm . Essa uniformidade deve-se à natureza amorfa e homogênea dos vidros, que facilita uma moagem controlada, resultando em tamanhos de partículas mais similares. Importa salientar que o vidrado 5%SS fundido apresentou os valores mais elevados nos três parâmetros estatísticos, entre todas as amostras.

Em termos de impacto nas propriedades dos vidrados, partículas mais finas, como as da amostra 5%SS cru, tendem a fundir mais rapidamente e de forma mais homogênea, resultando em vidrados mais lisos e translúcidos. Por outro lado, as amostras com partículas maiores, como a 15%SS cru, podem fundir de forma menos homogênea, potencialmente criando superfícies mais opacas e irregulares, como se observa na figura A.4.6, além de maior propensão à formação de cristais durante a queima, como se observou na microscopia ótica.

Outro aspeto a ter em consideração, é o facto de 90% dos grãos de todas as amostras, ou seja, quase a totalidade do material, apresentarem valores bem inferiores a 45µm, valor correspondente à malha do crivo utilizado na peneiração, comprovando a eficiência do processo utilizado.

4.3 Caracterização térmica

A tabela 4.4 apresenta um resumo das temperaturas de transição vítrea (Tg) e temperaturas de pico de cristalização (Tp) medidas por DTA. Os resultados obtidos para os vidrados crus por meio da DTA estão ilustrados na Figura 4.1.

Tabela 4.4 – Valores de Tg e Tp determinados por DTA das amostras

Amostras	Tg (°C)	Tp (°C)
5%SS	598	771/789/894
5%Xisto	599	792/883
5%Basalto	609	777/901
5%SS cru	660	793/909
5%SS fundido	662	778
5%Xisto fundido	595	789
5%Basalto fundido	608	772
15%SS cru	656	801
15%SS fundido	595	788
15%Xisto fundido	666	784
15%Basalto fundido	670	798

A Tg é o ponto em que o material vítreo passa de um estado rígido para um estado mais viscoso. As Tg das amostras analisadas variam entre 595°C e 670°C, estando em conformidade com os intervalos esperados para materiais vítreos à base de sílica[20]. Observa-se que o aumento da percentagem de basalto e xisto nas composições resulta num aumento nos valores de Tg. Em contraste, no caso da SS (tanto para os vidrados crus quanto fundidos), verifica-se o comportamento oposto: o aumento do teor de SS na composição provoca uma redução no valor da Tg. Isso indica que, enquanto o aumento de basalto e xisto eleva a resistência térmica do vidro, tornando a transição vítrea mais tardia, o aumento da SS tem o efeito de reduzir a Tg, sugerindo uma maior facilidade de fusão.

Relativamente à T_p indica o ponto em que a cristalização atinge o seu máximo durante o aquecimento. A análise térmica revelou que, até aproximadamente 770°C, as curvas DTA das amostras exibem um comportamento semelhante. Acima dessa temperatura, todas as amostras apresentam um pico exotérmico mais intenso em T_p , exceto as fritas e o vidro 5%SS cru no qual se verifica a existência de múltiplos picos de cristalização. A intensidade desses picos varia conforme o teor de material nos vidrados. Nas amostras de basalto fundido e SS cru, verifica-se um aumento da intensidade do pico exotérmico ao passar de 5% para 15% de material. Em contrapartida, nas amostras de xisto fundido e SS fundida, ocorre uma diminuição da intensidade do pico à medida que a percentagem de material aumenta, sugerindo uma menor taxa de cristalização nessas condições.

Comparando as amostras 5%Basalto fundido e 15%SS cru, constata-se um aumento significativo tanto nos valores da temperatura de transição vítrea quanto nos da temperatura de pico de cristalização ao passar de 5%Basalto para 15%SS cru. Verifica-se um aumento de 48°C na T_g e de 29°C na T_p . Tal fenómeno pode estar diretamente relacionado com o maior teor de Al_2O_3 na amostra 15%SS cru, conforme indicado na tabela 4.2. A presença de alumina desempenha um papel crucial na estabilização da rede vítrea, contribuindo para a sua incorporação na estrutura vítrea. O aumento do teor de alumina torna o material mais refratário, ou seja, mais resistente à deformação e fusão a elevadas temperaturas. Dessa forma, o vidro com maior composição de alumina apresenta maior resistência térmica, resultando num atraso nas T_g e T_p [20].

Outro aspeto relevante a destacar, é o facto de que as amostras que apresentaram mais de um pico exotérmico de cristalização são aquelas que possuem uma granulometria mais fina. Esse fenómeno pode estar diretamente relacionado à redução do tamanho das partículas, que promove um aumento da área superficial. Esse aumento, por sua vez, resulta numa melhoria na transferência de massa por difusão. Quando essa difusão é facilitada, diferentes regiões do material podem cristalizar em temperaturas distintas, originando, assim, um maior número de picos de cristalização[30].

Analisando o gráfico abaixo apresentado, a curva que representa a amostra 5%SS cru, apresenta uma T_g em torno de 660°C, com uma inflexão endotérmica, indicando o início da transição para uma fase mais viscosa. Os picos de cristalização ocorrem a 793°C, onde há um aumento acentuado na curva, e 909°C. Por outro lado, a curva do 15%SS cru mostra a T_g a

656°C, com uma queda endotérmica indicando a transição vítrea. A T_p ocorre a 801°C, evidenciado por um único pico exotérmico.

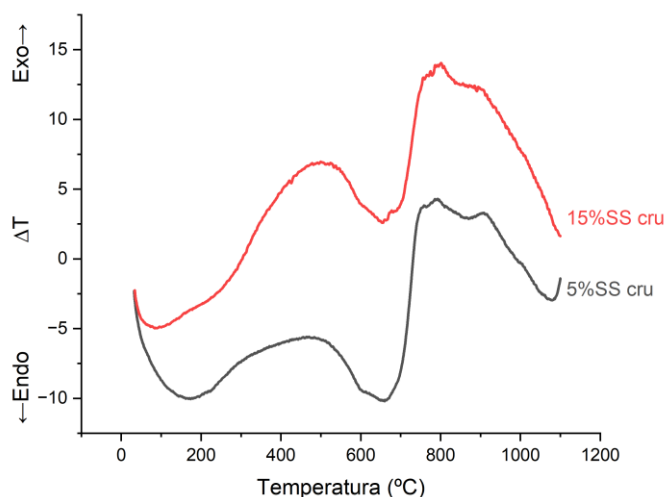


Figura 4.1 – Curvas DTA das amostras de vidro cru

4.4 Caracterização por difração de raios-X

Foram preparadas todas as amostras de fritas e vidrados e submetidas às análises de DRX. O difractograma obtido dos vidrados fundidos de Xisto está ilustrado na figura 4.2, onde se observa que inexistência de picos característicos de fases cristalinas, confirmando a amorficidade das amostras. Nota-se claramente a presença de uma curvatura típica dos vidros na região em torno dos 25°[31][32]. Estas características são também observadas nos demais vidrados fundidos e nas fritas, figura A.4.1 em anexo.

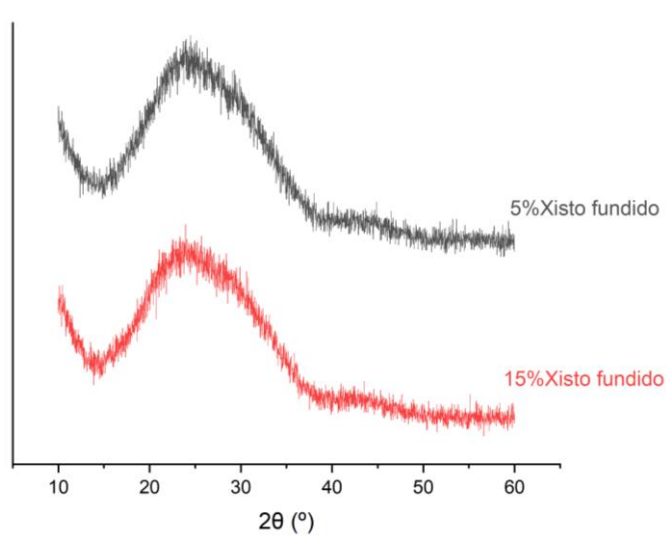


Figura 4.2 – Difratoograma das amostras de 5% e 15%Xisto fundido

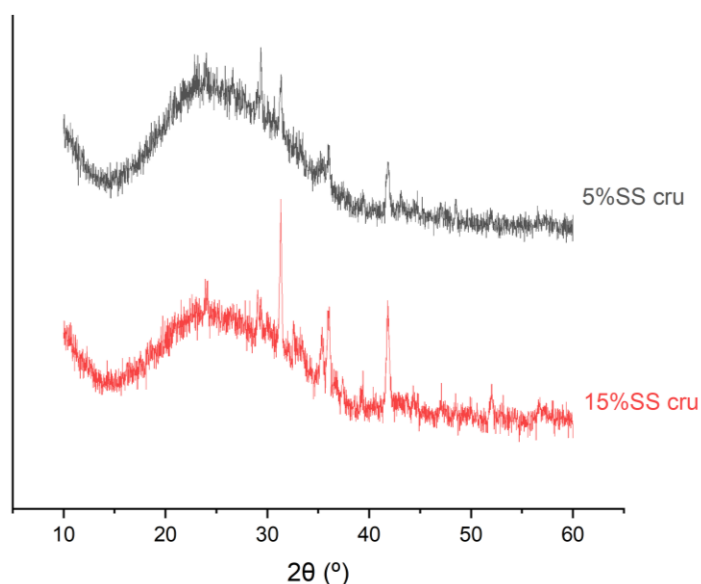


Figura 4.3 – Difratoograma das amostras de 5% e 15%SS cru

Por outro lado, nos vidrados crus registou-se o aparecimento de picos cristalinos nas suas estruturas. Foi observado a existência da lombra, característica dos materiais amorfos, na zona dos 25°, contudo não é tão pronunciada como nos espectros das amostras fundidas. Além disso, pode-se também concluir que o teor de SS influencia diretamente a intensidade dos picos, uma vez que o vidro contendo 15% de SS apresenta picos significativamente mais intensos quando comparado com o vidro com 5%.

4.5 Análise da dureza

A caracterização dos vidrados por meio de indentação Vickers permitiu determinar os valores de dureza das amostras, utilizando quatro indentações por amostra, a fim de calcular a média e o erro associado. Começou-se por utilizar cargas de 100, 200, 300 e 500g para realizar as medições, contudo verificou-se que essas cargas não eram elevadas o suficiente para deixar uma marca visível na superfície do vidrado. Assim sendo, realizou-se o ensaio com uma carga de 1kg, tendo a designação de Hv1.

Conforme apresentado na tabela 4.5, apesar de se observar uma ligeira diferença entre os valores de dureza dos vidrados crus e fundidos, esta não é significativa. Os vidrados crus apresentam dureza em torno de 450 Hv, equivalente a 4,41 GPa, enquanto os vidrados fundidos atingem valores na ordem dos 540 Hv, o que corresponde a aproximadamente 5,29 GPa, um valor característico de superfícies vitrificadas[33]. Esta pequena diferença de valores pode estar relacionada com o facto de os vidrados crus serem opacos, como se pode observar na figura 3.2, pois a grande desvantagem dos vidrados opacos é a sua baixa dureza[34].

Tabela 4.5 – Valores da Indentação de Vickers para as amostras de vidrado

Amostras	Carga	Hv1
5%SS cru	1kg	450±7
5%SS fundido		538±5
5%Xisto fundido		548±8
5%Basalto fundido		549±8
15%SS cru		453±9
15%SS fundido		515±9
15%Xisto fundido		552±14
15%Basalto fundido		539±15

4.6 Cálculo da porosidade

Conforme descrito no procedimento experimental, a porosidade aberta das chacotas TVM e Terracota foi calculada através do princípio de Arquimedes. A chacota TVM apresentou uma porosidade de 29,4%±0,7, já para a Terracota registou-se o valor de 26,7%±1,3. A chacota TVM aproxima-se mais dos ladrilhos tradicionais, daí ter maior porosidade. Essa diferença na

porosidade entre as duas chacotas foi evidente no revestimento vidrado após o recozimento final, onde se observou que a chacota TVM apresentou um revestimento significativamente melhor em comparação com a Terracota. Esse fenômeno deveu-se ao facto de que a maior porosidade da chacota TVM oferece mais espaços vazios na sua superfície, permitindo uma melhor penetração do vidrado. Como resultado, há uma melhoria na adesão do vidrado à superfície cerâmica, como se observar nas figuras 3.2 e A.5.4, o que contribui para uma qualidade superior do revestimento nas chacotas com maior porosidade.

4.7 Análise colorimétrica

Os valores CIE L*a*b das amostras de vidrados cerâmicos e chacotas foram medidos e os resultados são apresentados na tabela 4.6 e 4.7, respetivamente.

Tabela 4.6 – Valores CIE L*, a*, b* dos vidrados

Amostras	TVM			Terracota		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
5%SS cru	77,31	-3,05	12,6	86,76	7,37	24,26
5%SS fundido	80,14	-0,97	23,12	87,49	3,44	15,92
5%Xisto fundido	76,50	-3,05	25,54	80,33	-2,39	22,64
5%Basalto fundido	84,17	-0,56	19,57	87,58	8,96	28,21
15%SS cru	63,36	1,50	12,23	67,3	7,67	15,69
15%SS fundido	86,03	-6,04	15,78	90,33	2,7	18,28
15%Xisto fundido	77,79	-4,25	24,35	82,14	1,17	26,84
15%Basalto fundido	79,56	-6,81	16,72	80,53	-3,13	23,11

Tabela 4.7 – Valores CIE L*, a*, b* das chacotas

Amostras	L*	a*	b*
Chacota TVM	95,54	7,22	16,38
Chacota Terracota	98,45	15,17	26,27

Observa-se que para os vidrados crus os valores L* são inferiores, especialmente para o 15%SS cru, comparado com os vidrados fundidos. Este fenómeno está diretamente

relacionado com a percentagem de Fe_2O_3 na composição das amostras, visto que à medida que o rácio de Fe_2O_3 aumenta, verifica-se uma diminuição gradual dos valores L^* , levando a uma transição para tonalidade mais escuras, aproximando-se do preto. Daí o vidro 15%SS cru ser a amostra com valores L^* mais baixos e coloração mais escura, uma vez que possui a maior concentração de Fe_2O_3 [21].



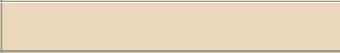




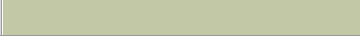
Relativamente ao parâmetro a^* , constata-se que nos vidrados crus o valor aumenta com o incremento de SS no vidro. Contrariamente, ao que acontece nos vidrados fundidos onde à medida que a composição de resíduos aumenta o valor de a^* diminui, exceção feita ao 5%Xisto fundido na chacota Terracota. Estes valores estão em concordância com cores observadas, presentes na tabela 4.8. Conforme mencionado anteriormente, as amostras que apresentam valores de a^* superiores tendem a exibir cores mais próximas do vermelho (como é o caso do 15%SS cru), enquanto os vidrados com valores negativos de a^* aproximam-se da coloração verde.

O parâmetro b^* apresenta uma diminuição evidente dos valores à medida que se aumenta o teor de resíduos industriais para a chacota TVM. Estes resultados estão igualmente em consonância com as cores exibidas na tabela 4.8, uma vez que todos os vidrados apresentam valores positivos de b^* , o que indica uma aproximação a tonalidades amareladas.

De salientar, a enorme diferenciação de valores que existe na amostra 5%SS cru quando aplicado na chacota TVM em comparação com a Terracota, o que reforça a ideia da muito melhor adesão do vidro à superfície cerâmica que existe na chacota TVM, como é evidente na figura 3.2.

Relativamente aos valores obtidos para as chacotas, vão de encontro ao esperado, nomeadamente, nos parâmetros a^* e b^* , onde a Terracota apresenta uns valores significativamente superiores, que reforça a sua típica coloração alaranjada, como é possível constatar pela figura A.5.5 em anexo.

Tabela 4.8 – Cores dos vidrados e chacotas obtidas a partir dos parâmetros R, G, B

Amostras	Cor	
	TVM	Terracota
5%SS cru		
5%SS fundido		
5%Xisto fundido		
5%Basalto fundido		
15%SS cru		
15%SS fundido		
15%Xisto fundido		
15%Basalto fundido		

Através dos parâmetros R, G, B obtidos no ensaio colorimétrico, foi possível identificar as cores características de cada amostra de vidro aplicado nas duas chacotas, bem como das próprias chacotas. A análise da tabela 4.8 evidencia que os revestimentos vidrados na chacota TVM apresentam colorações bastante mais escuras e com tonalidades esverdeadas em comparação à Terracota. Este comportamento está alinhado com o facto de a chacota TVM apresentar uma melhor adesão do vidro à sua superfície, conforme mencionado anteriormente. Além disso, verifica-se que o aumento da concentração de resíduos industriais nas suspensões resulta num escurecimento progressivo da coloração dos vidrados. Destaca-se, ainda, a coloração castanho-escura observada no vidro 15%SS cru, atribuída à elevada concentração de óxido de ferro (Fe_2O_3) presente na sua composição[35].

4.8 Análise do ataque químico

Foi realizado um ensaio de ataque químico para estudar a resistência à corrosão das chacotas TVM e Terracota, bem como dos vidrados de xisto fundido e SS cru aplicados a essas chacotas. Os vidrados foram escolhidos com base nas suas características: o SS cru para comparar as suas propriedades em relação aos vidrados fundidos e o xisto fundido por apresentar a maior dureza. Utilizaram-se duas soluções de limpeza com pH opostos para simular condições de limpeza em pavimentos e azulejos. A variação de massa das amostras

foi utilizada para caracterizar o ataque químico, com medições após 1 e 7 dias em soluções de hipoclorito de sódio (pH básico) e detergente à base de ácido cítrico (pH ácido).

Nas figuras 3.6 e 3.7 estão ilustrados os gráficos das variações de massa, em percentagem, da chacota TVM e amostras de Xisto fundido e SS cru aplicadas na chacota TVM. As variações de massa correspondentes à chacota Terracota e às amostras de Xisto fundido e SS cru aplicadas nessa chacota, estão representadas nas figuras A.3.1 e A.3.2 em anexo.

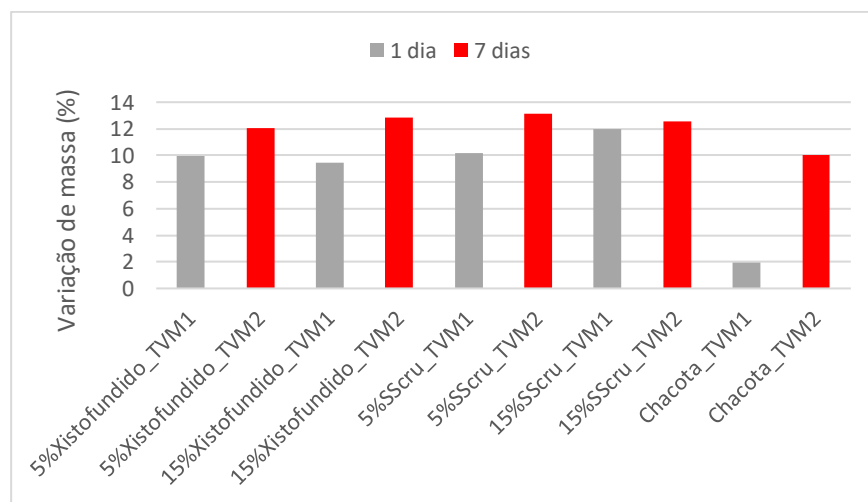


Figura 4.4 – Variações de massa, em %, da chacota TVM e amostras de Xisto fundido e SS cru aplicadas na chacota TVM após 1 e 7 dias numa solução de desinfetante de hipoclorito de sódio (NaOCl), com pH básico

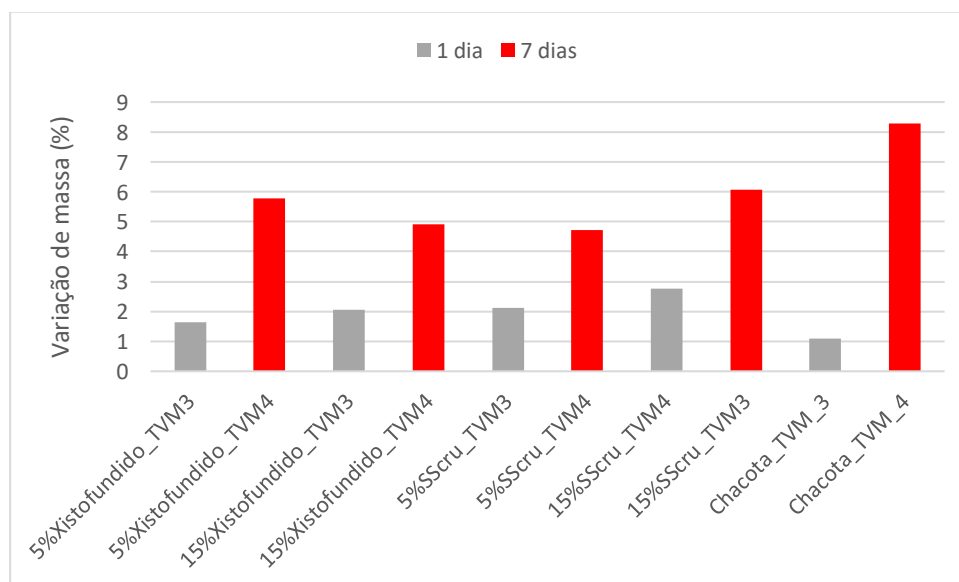


Figura 4.5 – Variações de massa, em %, da chacota TVM e amostras de Xisto fundido e SS cru aplicadas na chacota TVM após 1 e 7 dias numa solução de detergente de limpeza industrial à base de ácido cítrico, com pH ácido

Primeiramente importa destacar que, no que diz respeito à análise da variação de massa, verificou-se que, independentemente do tempo de imersão ou do tipo de detergente

a que os vidrados foram sujeitos, em todas as amostras ocorreu um aumento do valor da massa após o ataque químico. Este fenómeno deve-se, provavelmente, à formação de produtos de reação na superfície ou à adsorção prolongada de iões da solução. Observou-se o aparecimento de resquícios das soluções na superfície vidrada, apesar das lavagens na máquina de limpeza ultrassónica e posterior secagem na estufa a que foram sujeitas as amostras após o ataque químico. Um aspeto que reforça esse ponto, é o facto de que as amostras que ficaram imersas por um período de 7 dias, independentemente do tipo de produto de limpeza utilizado, apresentaram uma variação de massa, em percentagem, maior em comparação com as amostras que apenas tiveram 1 dia submersas. O maior tempo de imersão permitiu que as amostras retivessem uma quantidade maior de resíduos das soluções, resultando num aumento significativo da variação de massa em relação às amostras submetidas a apenas 1 dia de imersão.

Comparando todas as figuras, conclui-se que as amostras atacadas pela solução de desinfetante de NaOCl apresentam uma variação de massa significativamente maior que as atacadas pelo detergente de limpeza industrial à base de ácido cítrico.

Verifica-se, ainda, que a chacota TVM e amostras de Xisto fundido e SS cru aplicadas nessa chacota ao sofrerem ataque química da solução de NaOCl, apresentam valores percentuais significativamente elevados de ganho de massa. Esse fenómeno pode estar relacionado com o alto teor de Na_2O que a chacota TVM apresenta (8,06%), já a chacota Terracota não possui esse óxido na sua composição. A presença significativa de Na_2O na chacota TVM indica uma maior tendência para interagir com o NaOCl, resultando numa retenção de iões ou a formação de compostos insolúveis que podem aumentar o ganho de massa.

4.9 Microscopia ótica

Foram realizadas microscopias às amostras de vidro e às chacotas de forma a observar e analisar as suas superfícies. Um dos objetivos era comparar as superfícies vidradas antes e após sofrerem ataque químico. As duas imagens da amostra 15%Xisto fundido foram obtidas por microscopia ótica, utilizando uma ampliação de 100X.

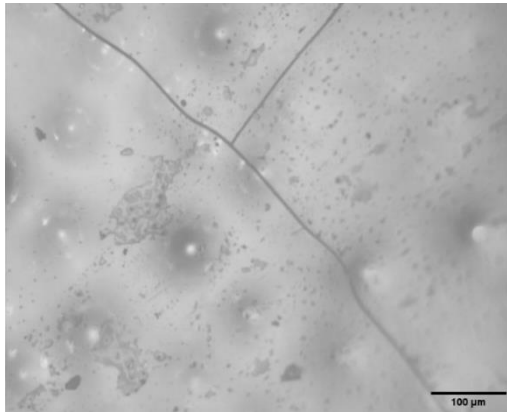


Figura 4.6 – Vidrado 15%Xisto fundido aplicado na Terracota antes do ataque químico do detergente com pH ácido

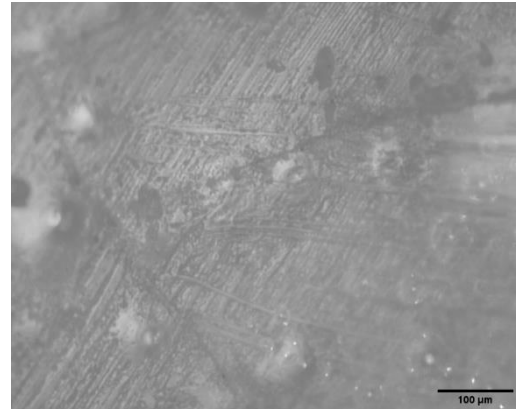


Figura 4.7 – Vidrado 15%Xisto fundido aplicado na Terracota com 7 dias de ataque químico do detergente com pH ácido

Na figura 4.7 é possível observar o aparecimento de fissuras e rugosidades no vidrado 15%Xisto fundido após o ataque químico, além do surgimento de algumas manchas resultantes da ação do detergente à base de ácido cítrico na superfície do vidrado. Uma das causas para o aparecimento das fissuras no corpo cerâmico está relacionada com o elevado teor de soda presente no vidrado. Como tal, o vidrado 15%Xisto fundido, que contém a maior quantidade de Na_2O (11,5%), é mais suscetível ao desenvolvimento de fissuras devido ao elevado coeficiente de expansão térmica que a soda confere ao vidrado[5].

Pretendeu-se, também, visualizar a presença de cristais, característicos das fases cristalinas dos vidrados crus, e compará-los com vidrados amorfos. Na figura 4.8, é apresentada uma imagem com ampliação de 100X do vidrado 15%Xisto fundido, que se mostra completamente amorfo com total ausência de cristais. Em contraste, a figura 4.9 exhibe o vidrado 15%SS cru, sob a ampliação de 200X, onde é possível observar a formação de cristais na superfície vidrada.

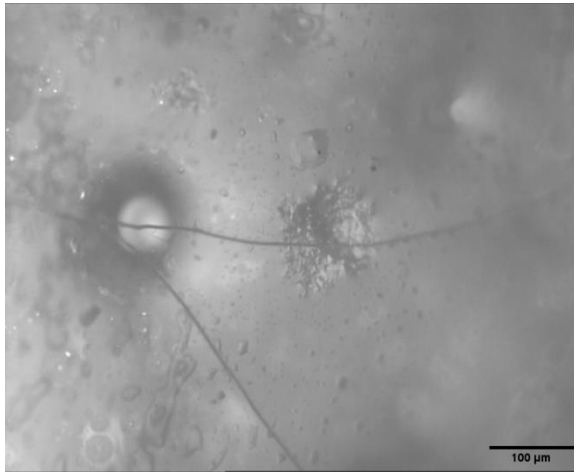


Figura 4.8 – Imagem obtida por MO da amostra 15%Xisto fundido aplicada na chacota TVM

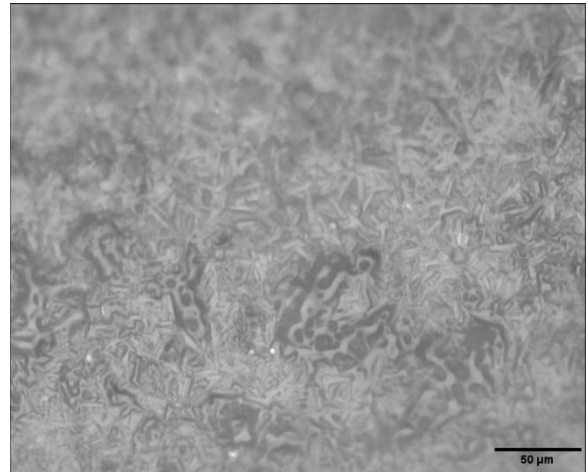


Figura 4.9 – Imagem obtida por MO da amostra 15%SS cru aplicada na chacota TVM

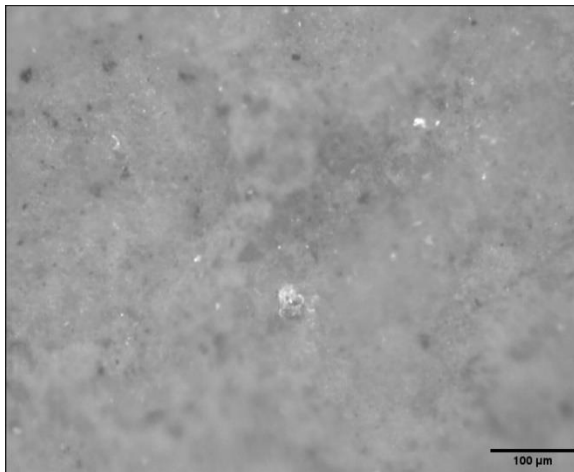


Figura 4.10 – Imagem obtida por MO da chacota TVM

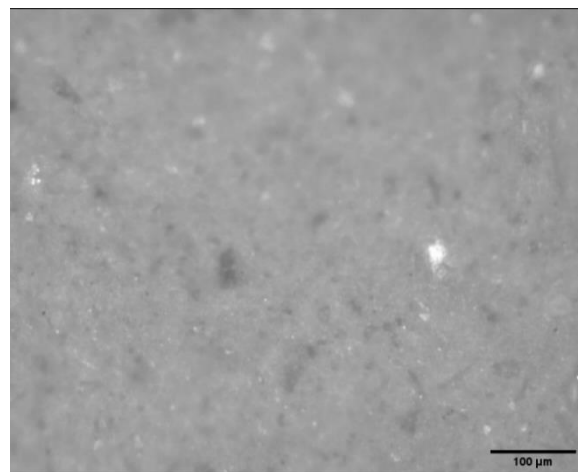


Figura 4.11 – Imagem obtida por MO da chacota Terracota

Foram, ainda, obtidas imagens microscópicas das chacotas TVM e Terracota com uma ampliação de 100X. A análise dessas imagens revela uma maior presença de manchas escuras, que indicam regiões com menor densidade ou falhas na compactação, na superfície da chacota TVM, as quais estão associadas à maior porosidade desse material.

4.10 Viscosidade das suspensões

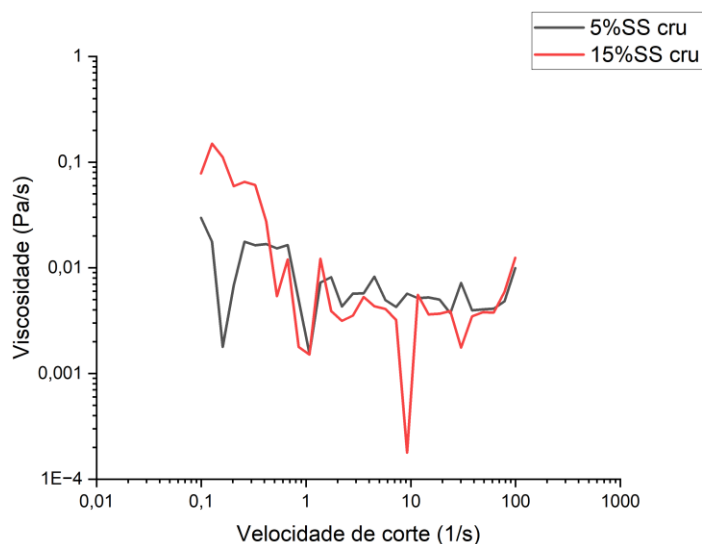


Figura 4.12 - Variação da viscosidade com a velocidade de corte nos vidrados crus

O gráfico acima ilustra as curvas de viscosidade dos vidrados crus em função da velocidade de corte. Observa-se que, para uma velocidade de corte inicial de $0,1\text{s}^{-1}$, o vidrado 15%SS cru apresenta uma viscosidade superior quando comparado à amostra 5%SS cru. Esse fenômeno pode ser atribuído à presença de aglomerados na suspensão vidrada. A formação de aglomerados tende a aumentar a viscosidade a baixas taxas de corte, sem, contudo, influenciar a viscosidade a altas velocidades de corte, conforme demonstrado na figura 4.12. Este comportamento ocorre porque, à medida que a suspensão é submetida a um fluxo, os aglomerados começam a desfazer-se progressivamente, até que, a taxas de corte mais elevadas restam apenas partículas individuais[36]. Esta tendência é corroborada pela análise granulométrica efetuada presente na tabela 4.3, que indicou que o vidrado 5%SS cru apresenta uma granulometria consideravelmente mais fina, sem a presença de aglomerados. Isso explica o porquê de o mesmo apresentar uma viscosidade inferior a baixas velocidades de corte em comparação com o vidrado 15%SS cru, que possui uma granulometria muito maior, e, portanto, a existência de aglomerados. Esse comportamento é observado em todas as restantes amostras, quando comparadas ao vidrado 5%SS cru, uma vez que todos os demais vidrados apresentam granulometrias significativamente superiores.

4.11 Viscosidade das fritas e vidrados

No que diz respeito à viscosidade das fritas e dos vidrados, esta foi calculada com recurso à equação anteriormente mencionada (1.1) e com recurso à olha de cálculo de “Alexander Fluegel”.

No gráfico abaixo é possível observar as duas curvas de viscosidade dos vidrados crus e respetivos valores das suas constantes. Primeiramente, verifica-se que ambas as curvas mostram uma tendência de redução da viscosidade com o aumento da temperatura. Isso é um comportamento típico em vidrados uma vez que a viscosidade está relacionada com a facilidade com que as moléculas se movem entre si, influenciada pelo volume livre do fluido e pelas interações moleculares. O aumento da temperatura aumenta o volume livre (reduzindo a densidade) e, conseqüentemente, diminui a viscosidade[37].

Observa-se que, tanto a baixas quanto a altas temperaturas, o declive das curvas de viscosidade é diferente, coincidindo apenas no intervalo entre 700°C e 800°C. Estes resultados indicam que, com o incremento do teor de SS e, conseqüentemente, do Fe_2O_3 , a partir dos 800°C, a viscosidade do 15%SS cru diminui ligeiramente em relação ao 5%SS cru[20].

Outro óxido que afeta significativamente a viscosidade é o CaO, que atua como fundente apenas a altas temperaturas, devido à sua contribuição para a redução da viscosidade do vidro[38]. Esse fenómeno está em consonância com aos valores da percentagem de CaO obtidos na análise de FRX, uma vez que o vidro 15%SS cru apresenta um teor superior de CaO de 15,6%, superior ao de 12,9% do 5%SS cru. Como resultado, o vidro 15%SS cru apresenta uma viscosidade inferior ao 5%SS cru a elevadas temperaturas.

Conclui-se, portanto, que a adição de SS pode atrasar ligeiramente as temperaturas ou, alternativamente, promover uma diminuição da viscosidade.

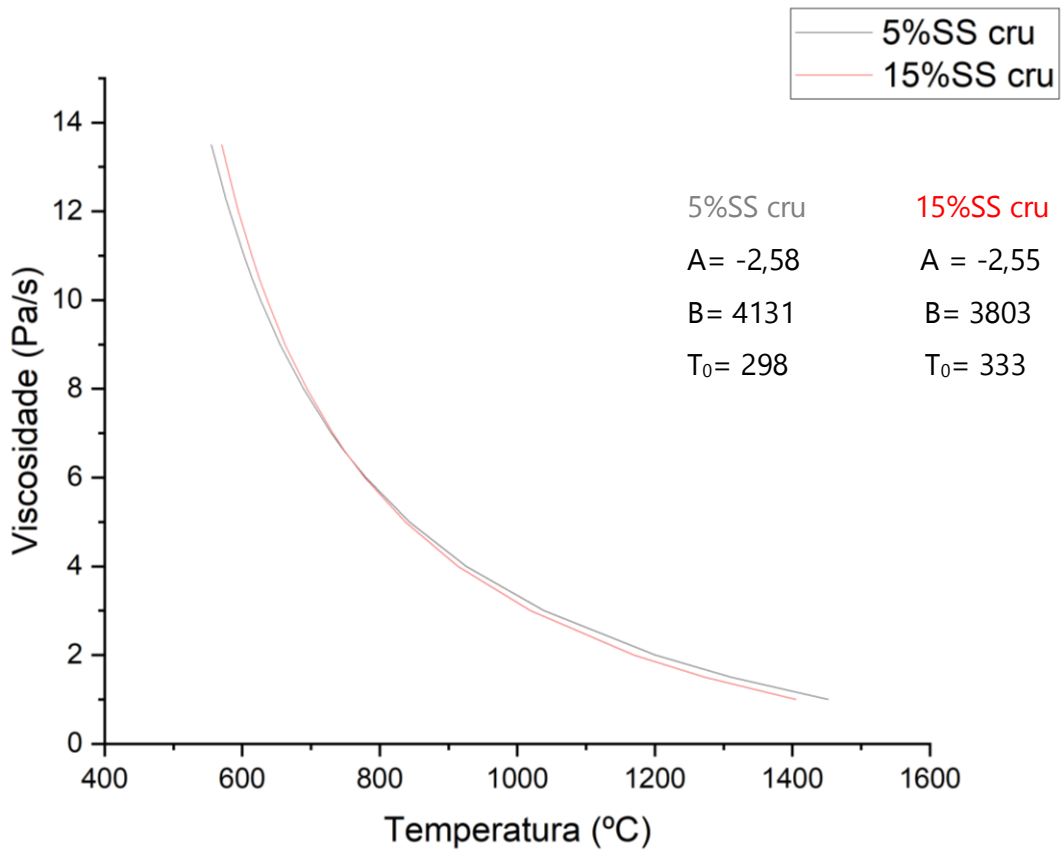


Figura 4.13 - Gráfico das viscosidades dos vidrados 5 e 15%SS cru

Os mesmos fenómenos observados nos vidrados crus repetem-se nas amostras de fritas. Através da análise da figura 4.14, constata-se que a frita de 5%SS apresenta sempre viscosidades mais baixas ao longo de toda a curva, uma vez que contém maior quantidade de Fe_2O_3 (3,24%), conforme verificado na tabela 4.1. A baixas temperaturas observa-se que os declives das amostras de xisto e basalto são idênticos, registando-se apenas diferenças a elevadas temperaturas. Isto deve-se, sobretudo, ao efeito do CaO na redução da viscosidade a altas temperaturas[38]. A frita 5%Xisto apresenta a menor quantidade de CaO (13,1%) e, como tal, regista maior viscosidade a elevadas temperaturas, já a amostra 5%SS contém a maior quantidade de óxido de cálcio (13,9%), conferindo-lhe os valores de viscosidade mais baixos a temperaturas elevadas.

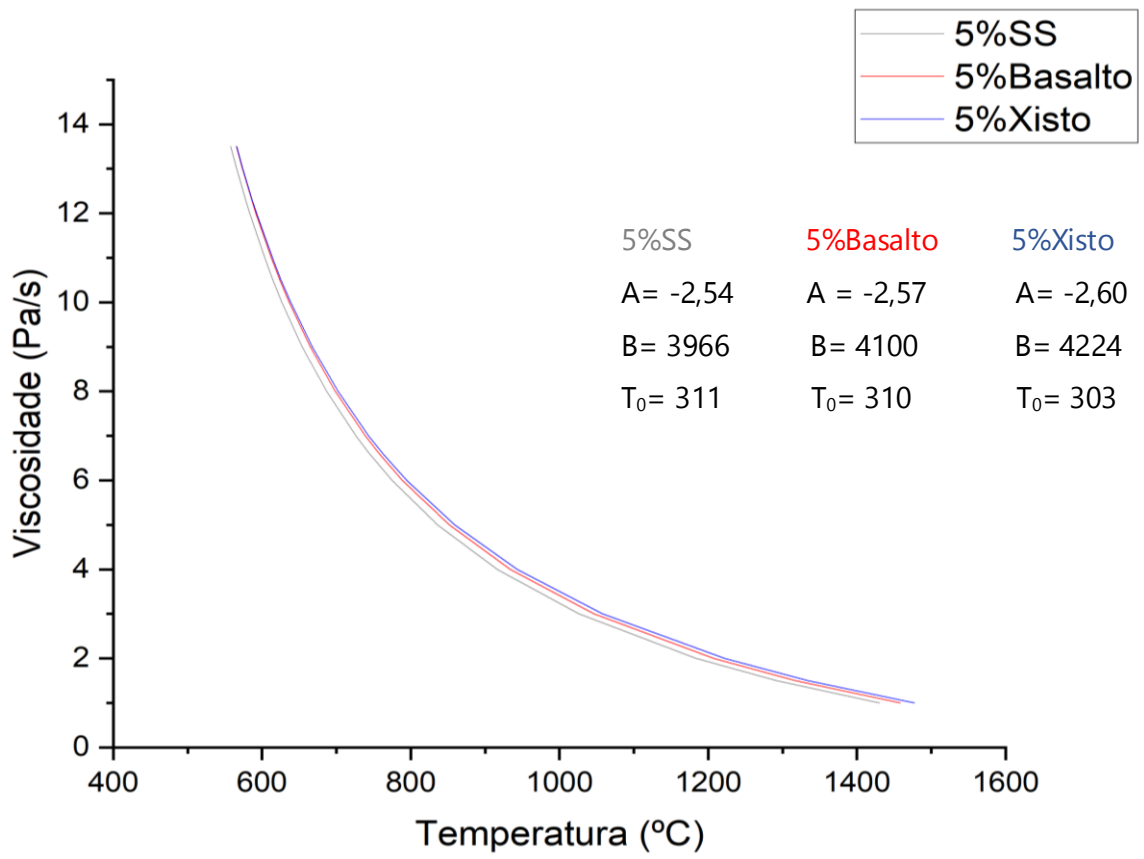


Figura 4.14 - Gráfico das viscosidades das fritas 5%SS, 5%Basalto e 5%Xisto

CONCLUSÃO E PERSPETIVAS FUTURAS

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de vidrados cerâmicos a partir de casco verde reciclado ao qual se adicionou resíduos industriais, nomeadamente escória de aciaria, pó de xisto e pó de basalto, integrando esses materiais em fritas cerâmicas para revestimento. Foram preparadas duas amostras de vidrados crus, sem a ocorrência de fusão, seis vidrados fundidos e três fritas, que não resultaram num revestimento vidrado adequado. Todas as amostras foram caracterizadas, tendo-se obtido vidrados com boas propriedades estéticas e funcionais. Através do FRX, verificou-se a presença de elevados teores de Fe_2O_3 nos vidrados crus devido à adição de SS à sua composição. A DRX revelou que as amostras que sofreram fusão são amorfas, existindo a formação de fases cristalinas nos vidrados crus. Este comportamento foi especialmente evidente nas amostras que contém maiores teores de SS, apresentando a existência de picos cristalinos mais intensos. A análise granulométrica revelou que as fritas e o vidrado 5%SS cru apresentaram uma granulometria significativamente fina, que está diretamente relacionada com o aparecimento de múltiplos picos de cristalização nessas amostras. Os ensaios térmicos, como a DTA, constataram que comparando as amostras 5%Basalto fundido e 15%SS cru, o incremento do teor de Al_2O_3 na amostra 15%SS cru torna o vidrado mais refratário, atrasando o aparecimento das T_g e T_p . O ensaio de dureza constatou uma ligeira diferença na dureza dos vidrados crus, que pode estar relacionada com a sua opacidade. A chacota TVM apresenta uma porosidade superior à chacota Terracota, que resulta numa melhor adesão do vidrado à sua superfície e, conseqüentemente, num melhor revestimento vidrado. Através da colorimetria concluiu-se que a adição de SS resulta num escurecimento da coloração dos vidrados, devido ao aumento de Fe_2O_3 na composição. Esta técnica permitiu, ainda, comprovar que a Terracota apresenta valores a^* e b^* significativamente superiores, destacando a sua típica coloração alaranjada. Foi estudada a resistência ao ataque químico em soluções de detergente ácidos e básicos, onde se verificou o ganho de massa nos vidrados após o ataque devido à formação de produtos de reação na superfície vidrada. Por microscopia ótica, comprovou-se o aparecimento de cristais nos vidrados crus e que os mesmos se desenvolvem com o aumento de SS. O ensaio de viscosidade das suspensões constatou

que de todos os vidrados, o 5%SS cru apresenta a menor viscosidade a baixas velocidades de corte, uma vez que é o vidrado que possui a granulometria mais fina. Foi analisada a viscosidade das fritas e vidrados obtida pelo método de Vogel-Fulcher-Tamman, no qual foi possível concluir que, com o aumento da percentagem de escória de aciaria, a viscosidade diminui. Em suma, os resultados obtidos mostram que é possível desenvolver vidrados cerâmicos a partir de resíduos industriais, contribuindo para a sustentabilidade ambiental sem comprometer as propriedades funcionais dos vidrados. A escória de aciaria, o pó de xisto e o pó de basalto mostraram-se eficientes como fontes de óxidos fundentes e formadores de rede, alterando as características térmicas e mecânicas dos vidrados de maneira controlada.

Para aprofundar e complementar os resultados obtidos neste estudo, várias técnicas adicionais de caracterização podem ser aplicadas em trabalhos futuros, proporcionando uma compreensão mais detalhada das propriedades e do comportamento dos vidrados desenvolvidos a partir de resíduos industriais. Como trabalho futuro seria interessante analisar a aplicação da perfilometria, para estudar a rugosidade da superfície dos vidrados aplicados. A análise da rugosidade é relevante para correlacionar as condições de processamento com o acabamento superficial e com o desempenho funcional do vidrado. A utilização do SEM/EDS seria de extrema importância para observar a interface entre a chacota e o vidrado, bem como a difusão de átomos entre as duas camadas durante o processo de cozedura. Seria conveniente realizar um mapeamento por análise DRX dos resíduos industriais utilizados, para depois os comparar com os respectivos vidrados a que deram origem.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Gol, F., Yilmaz, A., Kacar, E., Simsek, S., Sartas, Z.G., Ture, C., Arslan, M., Bekmezci, M., Burhan, H., Sen, F., "Reuse of glass waste in the manufacture of ceramic tableware glazes," *Ceram Int*, vol. 47, no. 15, pp. 21061–21068, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.108.
- [2] M. Kalirajan, R. Ranjeeth, R. Vinothan, S. M. Vidyavathy, and N. R. Srinivasan, "Influence of glass wastes on the microstructural evolution and crystallization kinetics of glass-ceramic glaze," *Ceram Int*, vol. 42, no. 16, pp. 18724–18731, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.09.011.
- [3] G. Cardoso de Souza-Dal Bó, M. D. Bó, and A. M. Bernardin, "Reuse of laminated glass waste in the manufacture of ceramic frits and glazes," *Mater Chem Phys*, vol. 257, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123847.
- [4] T. Pradell and J. Molera, "Ceramic technology. How to characterise ceramic glazes," *Archaeol Anthropol Sci*, vol. 12, no. 8, Aug. 2020, doi: 10.1007/s12520-020-01136-9.
- [5] R.A. Eppler and D.R. Eppler, *Glazes and Glass Coatings*, *The American Ceramic Society, Westerville, OH*. American Ceramic Society, 2000.
- [6] A. Seabra, "Reciclagem de vidros para aplicações em joalheria.", Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, Nov. 2021.
- [7] M. J. Orts, B. Campos, M. Pico, and A. Gozalbo, "Methods of granulometric analysis application in the granulometry control of raw materials." , *Tile Brick Int* 9 (3) 143-150, 1993
- [8] W. Pabst and / E Gregorová, "Characterization of particles and particle systems" *ICT Prague* 122 (2007) 122.

- [9] V. S. Silva, J. S. Silva, B. D. S. Costa, C. Labes, and R. M. P. B. Oliveira, "Preparation of glaze using electric-arc furnace dust as raw material," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 5504–5514, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.09.018.
- [10] L. J. Jaramillo Nieves, A. V. Lot, F. G. Melchades, and A. O. Boschi, "Digital decoration for ceramic tiles: The effect of glazes particle size distribution on the inkjet decoration," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 59, no. 1, pp. 44–48, 2020, doi: 10.1016/j.bsecv.2019.06.005.
- [11] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, M. Blosi, C. Zanelli, and P. Zannini, "Ink technology for digital decoration of ceramic tiles: An overview." [Online], 2014, Proceedings of the 13th World Congress on Ceramic Tile Quality, QUALICER. 1-14, Available: www.qualicer.org
- [12] A. Fluegel, "Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach," *Glas. Technol. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part A*, vol. 48, no. 1, pp. 13–30, 2007.
- [13] M. S. Tite, I. Freestone, R. Mason, J. Molera, M. Vendrell-Saz, and N. Wood, "Lead glazes in antiquity - Methods of production and reasons for use," *Archaeometry*, vol. 40, no. 2, pp. 241–260, 1998, doi: 10.1111/j.1475-4754.1998.tb00836.x.
- [14] K. Pasiut and J. Partyka, "Thermal properties of glass-ceramic glazes with zirconium oxide added to multicomponent system SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO-Na₂O," *J Therm Anal Calorim*, vol. 148, no. 5, pp. 1867–1874, Mar. 2023, doi: 10.1007/s10973-022-11869-5.
- [15] J. J. Reinoso, F. Rubio-Marcos, E. Solera, M. A. Bengochea, and J. F. Fernández, "Sintering behaviour of nanostructured glass-ceramic glazes," *Ceram Int*, vol. 36, no. 6, pp. 1845–1850, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.03.029.
- [16] S. Wang, X. Li, Y. Wang, and J. Wu, "Corrosion resistance and cleanability of glazed surface," *Int J Appl Ceram Technol*, vol. 17, no. 5, pp. 2162–2170, Sep. 2020, doi: 10.1111/ijac.13544.
- [17] S. Vane-Tempest, T. Kronberg, L. Froberg, and L. Hupa, "Chemical resistance of fast-fired raw glazes in solutions containing cleaning agents, acids or bases.", Proceedings: *8th World Congress on Ceramic Tile Quality* (Qualicer 2004), March 7-10, 2004, Castellon, Spain, ISBN 84-95931-12-5 SET
- [18] J. Partyka and J. Lis, "Chemical corrosion of sanitary glazes of variable grain size composition in acid and basic aqueous solution media," *Ceram Int*, vol. 38, no. 1, pp. 553–560, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.07.043.

- [19] L. Fröberg, T. Kronberg, S. Törnblom, and L. Hupa, "Chemical durability of glazed surfaces," *J Eur Ceram Soc*, vol. 27, no. 2–3, pp. 1811–1816, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceram-soc.2006.04.162.
- [20] P. Guimarães, "Vidros e vitrocerâmicos obtidos por reciclagem de casco e resíduos industriais." Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, Dez. 2022.
- [21] F. Gol *et al.*, "Coloring effect of iron oxide content on ceramic glazes and their comparison with the similar waste containing materials," *Ceram Int*, vol. 48, no. 2, pp. 2241–2249, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.001.
- [22] J. G. . Heinrich and C. G. . Aneziris, "*Proceedings of the 10th Conference of the European Ceramic Society*", Berlin, Germany, June 17-21, 2007. Göller, 2008.
- [23] J. J. P. Aparicio and J. Lehrke, "Method for colour adjustment in coloured opaque glazes (i).", *Proceedings: 8th World Congress on Ceramic Tile Quality (Qualicer 2004)*, March 7-10, 2004, Castellon, Spain
- [24] V. S. Silva, J. S. Silva, B. D. S. Costa, C. Labes, and R. M. P. B. Oliveira, "Preparation of glaze using electric-arc furnace dust as raw material," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 5504–5514, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.09.018.
- [25] E. Ozel and S. Turan, "Production of coloured zircon pigments from zircon," *J Eur Ceram Soc*, vol. 27, no. 2–3, pp. 1751–1757, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.008.
- [26] L. M. Schabbach, F. Bondioli, A. M. Ferrari, T. Manfredini, C. O. Petter, and M. C. Fredel, "Color in ceramic glazes: Analysis of pigment and opacifier grain size distribution effect by spectrophotometer," *J Eur Ceram Soc*, vol. 28, no. 9, pp. 1777–1781, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.001.
- [27] M. Flores Nicolás, M. M. Chávez, M. Vlasova, and T. Pi Puig, "Low-temperature sintering of ceramic bricks from clay, waste glass and sand," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2024, doi: 10.1016/j.bsecv.2024.06.003.
- [28] C. Zisheng *et al.*, "Effect of the iron oxide content on the structure and alkali resistance of glass fibres prepared from red mud," *Ceramics - Silikaty*, vol. 67, no. 2, pp. 198–206, 2023, doi: 10.13168/cs.2023.0018.
- [29] J. Molera, M. Colomer, O. Vallcorba, and T. Pradell, "Manganese crystalline phases developed in high lead glazes during firing," *J Eur Ceram Soc*, vol. 42, no. 9, pp. 4006–4015, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.03.028.

- [30] Z. Zhang, H. Bai, H. Chen, H. Yuan, L. Li, and M. Zhong, "Effect of granulometric composition of raw materials on performance of ceramic coating on copper prepared by slurry method," *Surf Coat Technol*, vol. 417, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127178.
- [31] M. G. Rasteiro, T. Gassman, R. Santos, and E. Antunes, "Crystalline phase characterization of glass-ceramic glazes," *Ceram Int*, vol. 33, no. 3, pp. 345–354, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.ceramint.2005.10.002.
- [32] L. F. Davim, H. J. C. Oliveira, and M. H. V Fernandes, "Desenvolvimento de Novos Esmaltes de Alta Temperatura para Vitrocerâmicos de Grês Porcelanato*.", *Cerâmica Industrial, Aveiro*, v. 13, n. 5, p.7-15, set. 2008.
- [33] J. Martínez *et al.*, "Synthesis and characterisation of glazes with a high refractive index and hardness.", (Qualicer 2006), Castellon, Spain
- [34] N. Tamsu Selli and N. Basaran, "Controlling the hardness and wear resistance of opaque white glaze by addition of halloysite clay in the composition," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 62, no. 3, pp. 243–256, May 2023, doi: 10.1016/j.bsecv.2022.01.002.
- [35] R. C. Da Silva, S. A. Pianaro, and S. M. Tebcherani, "Preparation and characterization of glazes from combinations of different industrial wastes," *Ceram Int*, vol. 38, no. 4, pp. 2725–2731, May 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.11.041.
- [36] J. ; Marco *et al.*, "Rheological behaviour of glaze suspensions. influence of frit solubility, ph, water hardness and additives.", (Qualicer 1996), Castellon, Spain
- [37] B. E. Meza, J. M. Peralta, and S. E. Zorrilla, "Effect of temperature and composition on rheological behaviour and sagging capacity of glaze materials for foods," *Food Hydrocoll*, vol. 117, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.foodhyd.2021.106689.
- [38] K. Pekkan, N. K. Üniversitesi, E. Taşçı, and V. Uz, "Production of Metallic Glazes and Their Industrial Applications," *Journal of the Australian Ceramic Society*, 51, 110-115, 2015 [Online], Available: <https://www.researchgate.net/publication/282681704>

A.1 Técnicas de caracterização

A.1.1 Análise térmica diferencial (DTA)

A caracterização térmica das suspensões de vidrados e das fritas foi realizada por DTA, utilizando o equipamento LINSEIS STA PT1600. Foram utilizadas aproximadamente 50 mg de pó de cada amostra, colocados em cadinhos de alumina. As amostras foram submetidas a um ciclo de aquecimento controlado, com uma taxa de 10°C/min até uma temperatura máxima de 1100°C. Este método permitiu a determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_p).

A.1.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica das suspensões de vidrados foi realizada com recurso à técnica de difração a laser, conduzida pelo granulómetro a laser Mastersizer Hydro 2000MU. Os ensaios foram realizados com uma velocidade da bomba de 1500 rpm, com o auxílio de ultrassons a uma velocidade de 1100 rpm, sendo o dispersante utilizado água destilada. As medições foram realizadas com um tamanho de partícula variando entre 0,1 e 1000 μm .

A.1.3 Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química elementar das suspensões de vidrados, das fritas, dos resíduos industriais e das chacotas foi determinada por Fluorescência de Raios-X (FRX), utilizando o espectrómetro PANalytical Axios 4.0, equipado com um sistema dispersivo de comprimento de onda (WDXRF).

A.1.4 Difração de raios-X (DRX)

Na análise de DRX das fritas e suspensões de vidro utilizou-se um difratômetro Rigaku (DMAX III-C 3KW), equipado com uma ampola de cobre (Cu), excitada a uma tensão de 50 kV, uma corrente de filamento de 20 mA e um varrimento de 10° a 60° (2θ), com um intervalo de amostragem de 0.02° e um tempo de aquisição de 1s.

A.1.5 Microscopia ótica (MO)

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada por MO, utilizando o microscópio Olympus CX40 acoplado a uma câmara Sony CCD-IRIS. Foram observadas as chacotas TVM e Terracota e as amostras de vidrados, ambas sem polimento prévio. As observações foram feitas com ampliações de 100X e 200X.

A.1.6 Ensaio de dureza

O ensaio de dureza foi realizado nas amostras de vidro e conduzido utilizando o equipamento de medição Zwick Roell Indentec, equipado com uma ponta diamantada. As medições foram realizadas com uma carga de indentação Vickers de Hv1, correspondente a 1 kg, com um tempo de aplicação de 10 segundos.

A.1.7 Porosidade

A porosidade aberta foi calculada para chacotas TVM e Terracota através do cálculo do volume de poros abertos e do volume total da amostra, princípio de Arquimedes. As amostras foram submersas em água destilada e colocadas no agitador com placa de aquecimento, com uma agitação de 500 rpm até à ebulição durante cerca de 15 minutos. As chacotas foram, depois, arrefecidas até à temperatura ambiente.

A.1.8 Análise colorimétrica

A análise colorimétrica das amostras de vidro e das chacoas TVM e Terracota foi realizada utilizando o espectrofotômetro Lovibond TR 520. O equipamento foi configurado com uma abertura de 4mm e cada medição durou aproximadamente 2,6s.

A.1.9 Ataque químico

Para o estudo da resistência à corrosão dos vidrados, foram utilizadas quatro formulações de vidrados: vidrados fundidos contendo 5% e 15% de xisto e vidrados crus com 5% e 15% de SS, aplicadas nas chacoas TVM e Terracota. As amostras revestidas foram imersas durante dois períodos distintos, de 1 dia e 7 dias, em duas soluções corrosivas diferentes: uma solução de detergente de limpeza industrial à base de ácido cítrico, com pH ácido, e uma solução de desinfetante de hipoclorito de sódio (NaOCl), com pH básico.

A.1.10 Viscosidade das suspensões

A viscosidade das suspensões de vidro foi medida utilizando um reômetro, Malvern Gemini Hnano Rotational, operando a 25°C. Foi utilizada uma geometria de pratos paralelos, com um diâmetro de 20 mm e um intervalo entre pratos de 1,0 mm. As medições foram realizadas com uma velocidade de corte variando entre 0,1 e 100s⁻¹.

A.1.1 Viscosidade das fritas e vidrados

Utilizou-se a equação de Vogel-Fulcher-Tammann (1.1) juntamente com a folha de cálculo de "Alexander Fluegel" para determinar as viscosidades das fritas e vidrados.

A.2 Viscosidade

Concentrations in wt %			log ₁₀ (visc./(Pa*s))	T in °C	log ₁₀ (visc./Poise)	Concentrations in mol %		
	Value	Error					Value	Error
SiO ₂	70,400	0,000	1	1477,7	2	SiO ₂	71,471	0,000
B ₂ O ₃	0,000	0,000	1,5	1334,3	2,5	B ₂ O ₃	0,000	0,000
Al ₂ O ₃	2,770	0,000	2	1222,2	3	Al ₂ O ₃	1,657	0,000
Na ₂ O	9,790	0,000	3	1058,0	4	Na ₂ O	9,635	0,000
K ₂ O	1,220	0,000	4	943,6	5	K ₂ O	0,790	0,000
MgO	0,951	0,000	5	859,3	6	MgO	1,439	0,000
CaO	13,100	0,000	6	794,7	7	CaO	14,249	0,000
Li ₂ O	0,000	0,000	6,6	762,6	7,6	Li ₂ O	0,000	0,000
PbO	0,000	0,000	7	743,5	8	PbO	0,000	0,000
ZrO ₂	0,017	0,000	8	701,9	9	ZrO ₂	0,008	0,000
BaO	0,000	0,000	9	667,6	10	BaO	0,000	0,000
SrO	0,014	0,000	10	638,7	11	SrO	0,008	0,000
TiO ₂	0,158	0,000	10,5	625,9	11,5	TiO ₂	0,121	0,000
Fe ₂ O ₃	1,200	0,000	11	614,0	12	Fe ₂ O ₃	0,458	0,000
ZnO	0,012	0,000	12	592,7	13	ZnO	0,009	0,000
CeO ₂	0,000	0,000	12,3	586,9	13,3	CeO ₂	0,000	0,000
MnO ₂	0,045	0,000	13	574,2	14	MnO ₂	0,032	0,000
P ₂ O ₅	0,000	0,000	13,5	565,7	14,5	P ₂ O ₅	0,000	0,000
SO ₃	0,074	0,000	Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Equation $\log_{10}(\text{visc.}/(\text{Pa}^*\text{s})) = A + B / (T \text{ in } ^\circ\text{C} - T_0)$ A = -2,5966 B = 4223,6 T ₀ = 303,357			SO ₃	0,056	0,000
F	0,000	0,000				F	0,000	0,000
Cl	0,000	0,000				Cl	0,000	0,000
Bi ₂ O ₃	0,000	0,000				Bi ₂ O ₃	0,000	0,000
V ₂ O ₅	0,000	0,000				V ₂ O ₅	0,000	0,000

Figura A.2.1 - Cálculo da viscosidade com o auxílio da folha de cálculo de "Alexander Fluegel" da frita

5%Xisto

A.3 Ataque químico

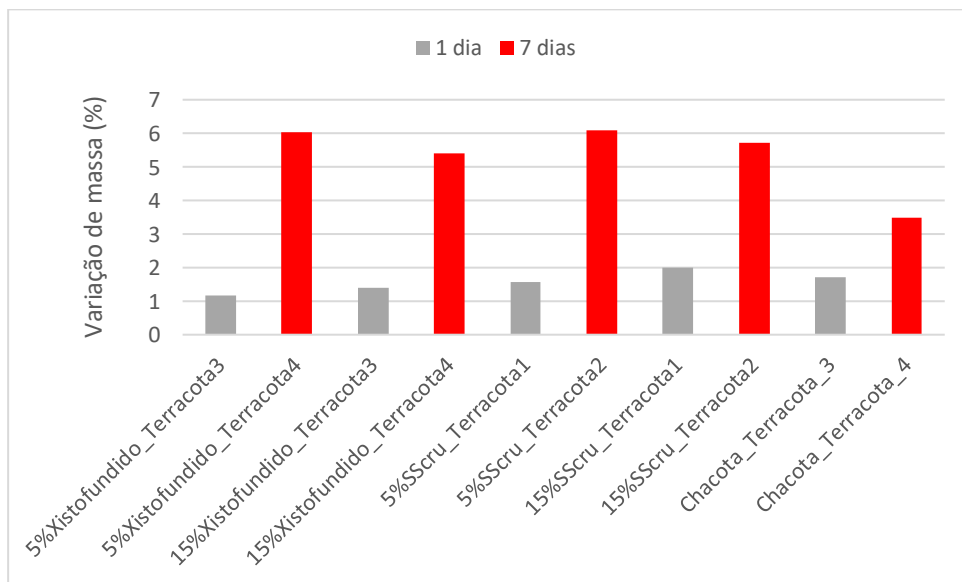


Figura A.3.1 – Variações de massa, em %, da chacota Terracota e amostras de Xisto fundido e SS cru aplicadas na chacota Terracota após 1 e 7 dias numa solução de detergente de limpeza industrial à base de ácido cítrico, com

pH ácido

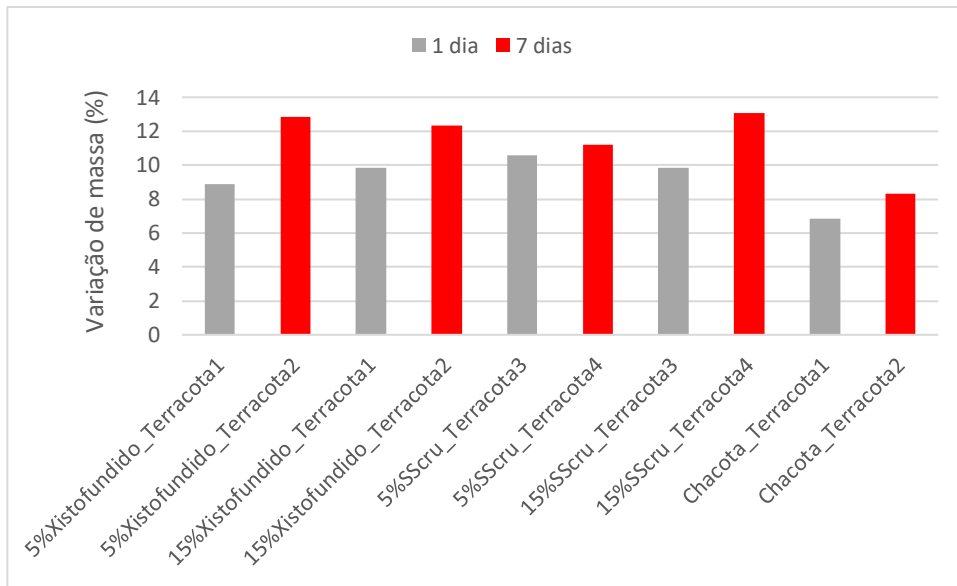


Figura A.3.2- Variações de massa, em %, da chacota Terracota e amostras de Xisto fundido e SS cru aplicadas na chacota Terracota após 1 e 7 dias numa solução de desinfetante de hipoclorito de sódio (NaOCl), com pH básico

A.4 DRX

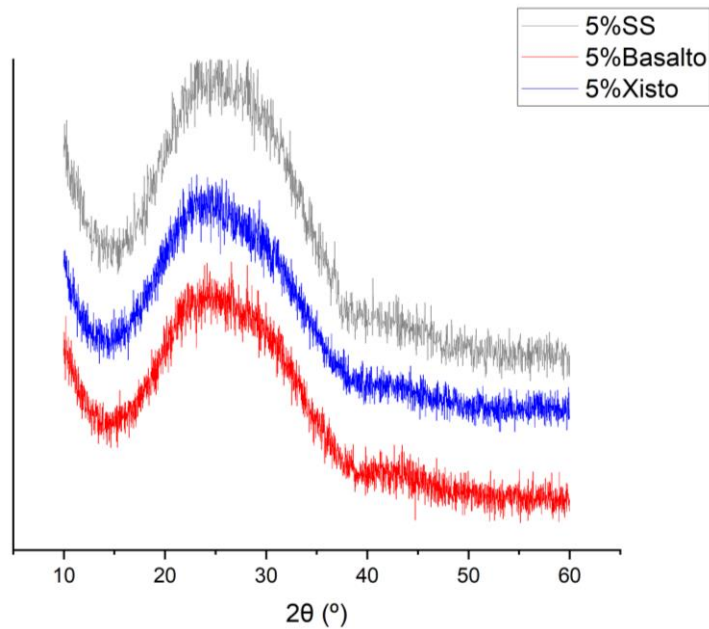


Figura A.4.1 – Difractograma das três fritas

A.5 Imagens



Figura A.5.1 - Restos das fritas 5%Basalto, 5%Xisto e 5%SS (por ordem da esquerda para a direita)



Figura A.5.2 – Amostras 5%SS cru, 5%Basalto, 5% Xisto, 5% SS, 5%Basalto fundido (por ordem da esquerda para a direita) utilizando a pincelagem como técnica de revestimento

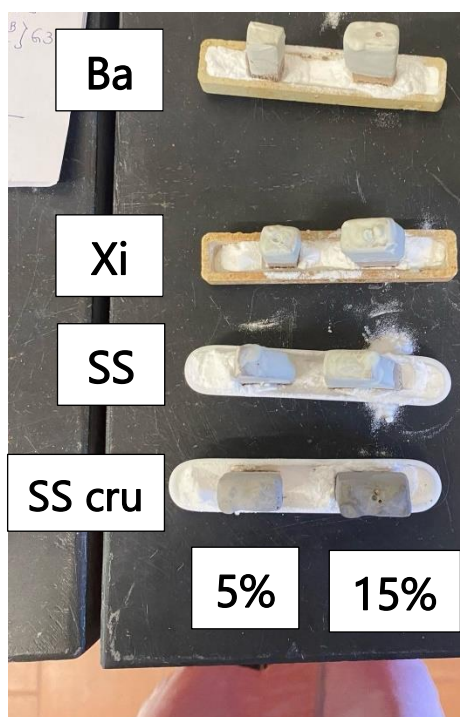


Figura A.5.3 – Amostras das suspensões de vidrado aplicadas na chacota TVM antes da cozedura

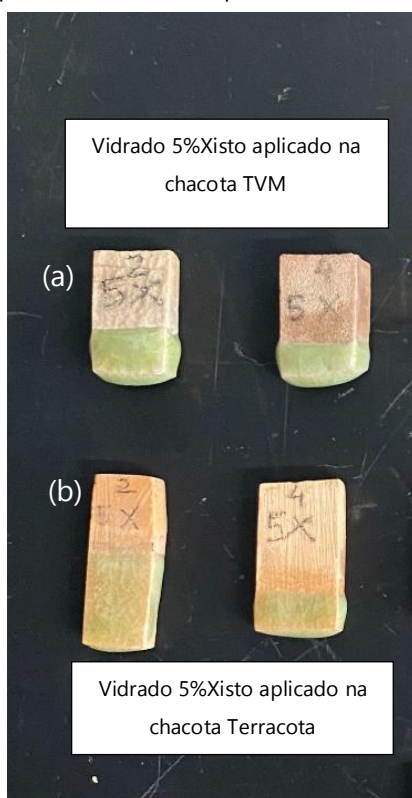


Figura A.5.4 – (a) Vidrado 5%Xisto aplicado na chacota TVM, (b) Vidrado 5%Xisto aplicado na chacota Terracota

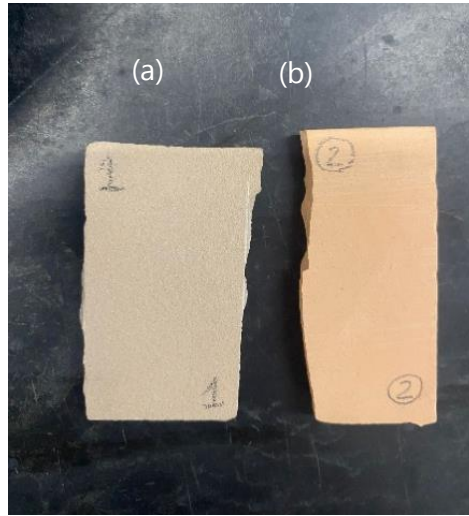


Figura A.5.5 – (a) Chacota TVM, (b) Chacotas Terracota



2024

TOMÁS PEDRO QUITÉRIO
CUSTÓDIO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE VIDRADOS OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS
INDUSTRIAIS – EFEITO DA COR E RESISTÊNCIA AO ATAQUE QUÍMICO