

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MICHELLE PEREIRA BABISK

**DESENVOLVIMENTO DE VIDROS SODO-CÁLCICOS A PARTIR DE
RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Luís Henrique Leme Louro – PhD.

Co-orientação: Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva – D.Sc. e José Carlos da Rocha – D.Sc.

Rio de Janeiro

2009

c2009

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

B114d Babisk, Michelle Pereira.

Desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais / Michelle Pereira Babisk. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2009.
90 f. : il., tab.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2009.

1. Vidros sodo-cálcicos. 2. Rochas ornamentais. 3. Resíduos. I. Instituto Militar de Engenharia. II. Título.

CDD 620.11

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MICHELLE PEREIRA BABISK

**DESENVOLVIMENTO DE VIDROS SODO-CÁLCICOS A PARTIR DE RESÍDUOS
DE ROCHAS ORNAMENTAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Luís Henrique Leme Louro – PhD.

Co-orientadores: Marcelo Henrique Prado da Silva – D.Sc. e José Carlos da Rocha – D.Sc.

Aprovada em 17 de agosto de 2009 pela seguinte Banca Examinadora:

Luís Henrique Leme Louro – PhD do IME - Presidente

Marcelo Henrique Prado da Silva – D.Sc. do IME

José Carlos da Rocha – D.Sc. do INT

Eduardo de Sousa Lima – DC do IME

Alaelson Vieira Gomes – DC do IME

Antônio José do Nascimento Dias – DSc do INT

Rio de Janeiro

2009

À minha mãe

Maria Helena...

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Instituto Militar de Engenharia e ao Instituto Nacional de Tecnologia, pela oportunidade de realizar este trabalho.

A CAPES, inicialmente, e a Faperj pelo auxílio financeiro através das bolsas.

Ao meu orientador, Prof. Luís Henrique Leme Louro, pelo apoio e atenção demonstrada durante e principalmente na reta final deste trabalho.

Ao meu co-orientador, José Carlos da Rocha, meu companheiro de laboratório, pelo total interesse, dedicação e disponibilidade. Pelos valiosos ensinamentos, não só na iniciação a pesquisa ou no trabalho experimental, mas também como pessoa, por acreditar e valorizar o meu trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva, pela idéia inicial, ponto de partida deste trabalho, trazida do CBPF e do Projeto Lamas.

A todos os professores do curso de Ciência dos Materiais do IME, pelos ensinamentos, que me fizeram apaixonar pelo curso, e que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

A todo corpo técnico da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, funcionários e técnicos do IME, SE-4, especialmente a Heloísa, pelo sorriso e atenção.

As Professoras Ana Cândida e Mirna, da UFES, pela receptividade e pronta colaboração nas visitas realizadas as serrarias.

Ao Tecnologista Carlos Roberto, do IME, pelas recomendações e sugestões no laboratório de cerâmica.

Ao Tecnologista Leonardo, do IME, pela colaboração nas análises de dureza.

Ao Pesquisador Dr. Antônio José, do INT, pelas análises de difração de raios-x e discussões dos resultados.

A equipe do laboratório de cristalografia e difração de raios-x do CBPF pelas análises de difração de raios-x.

À Pesquisadora Cleonice, do CBPF, pela realização das análises de Fluorescência de raios-x.

Ao Fábio, do INT, pela realização das análises de tamanho e distribuição de tamanho de partículas.

Ao Prof. Carlos e ao aluno Alexandre, do IME, pelas análises de espectroscopia.

Ao amigo Luiz Carlos, do INT, pela colaboração com as análises de densidade.

Ao amigo Alan Lecker pelo apoio e pela contribuição em várias etapas desse trabalho, sua colaboração foi essencial.

Aos colegas do INT, Alexandre, Edmilson, Sérgio, Solange, e do IME, Ricardo, Patrícia, Rodrigo, Vânia, Liliane, Luciana e Ana Paula, que de alguma forma, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho, e também pela excelente convivência.

As amigas Fernanda e Aline, companheiras de comemorações, frustrações e expectativas.

As amigas Débora e Andréia, dois grandes presentes que Deus me deu no decorrer do curso; pelo apoio, receptividade, colaborações, paciência, por todos os bons momentos de convivência e principalmente pela amizade sincera e desinteressada.

Ao meu namorado Jocimar, por sua compreensão pela minha ausência, pela paciência com as minhas chatices e pelo apoio incondicional, principalmente nos últimos dias da finalização desse trabalho.

Especialmente a minha família, minha mãe Maria Helena, meu pai Stéfano, irmãos, Adriana e Alex, sobrinhos, Igor, Arthur e Alexander, e cunhadas(os), Cida e Fabiano. Pelo apoio, pelo incentivo e por compreender a minha ausência durante esses longos anos de estudo. Vocês são o que tenho de mais importante em minha vida!!

“Tudo posso Naquele que me fortalece!”
(Filipenses 4,13)

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	11
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	14
LISTA DE SIGLAS	15
1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivo	18
1.2 Posicionamento do Trabalho	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Rochas Ornamentais	21
2.1.1 A Importância da Indústria	23
2.1.2 O Processo Produtivo e a Geração de Resíduos	24
2.1.3 O Impacto Ambiental	28
2.1.4 Composição dos Resíduos	30
2.1.5 Trabalhos Anteriores	31
2.2 Vidros	32
2.2.1 Estrutura	33
2.2.2 Tipos de Vidros	36
2.2.3 Vidros Sodo-cálcicos	38
2.2.4 Características	39
2.2.5 Propriedades	40
2.2.5.1 Viscosidade	40
2.2.5.2 Densidade	42
2.2.5.3 Resistência ao Choque Térmico	42
2.2.5.4 Dureza	43
2.2.5.5 Resistência Mecânica	43

2.2.5.6	Cor.....	44
2.2.5.7	Transmissão da Luz	46
2.2.5.8	Resistência Hidrolítica	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1	Matérias-Primas.....	50
3.1.1	Trabalho de Campo e Coleta das Matérias-Primas.....	50
3.1.2	Adequação das Matérias-Primas.....	51
3.1.3	Reagentes Químicos	51
3.2	Preparação da Misturas.....	51
3.3	Fusão do Resíduo e das Misturas	52
3.4	Obtenção dos Vidros de Referência.....	53
3.5	Métodos de Caracterização das Matérias-Primas	53
3.5.1	Fluorescência de Raios-x	54
3.5.2	Análise de Tamanho e Distribuição de Tamanho de Partículas	54
3.5.3	Difração de Raios-x	54
3.6	Métodos de Caracterização e de Medidas das Propriedades dos Vidros.	55
3.6.1	Densidade	55
3.6.2	Microscopia Ótica	56
3.6.3	Análise Térmica Diferencial.....	56
3.6.4	Microdureza Vickers	57
3.6.5	Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-VIS)	57
3.6.6	Resistência Hidrolítica	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1	Caracterização das Matérias-Primas.....	60
4.1.1	Composição das Matérias-Primas.....	60
4.1.2	Distribuição de Tamanho de Partículas	64
4.2	Desenvolvimento e Caracterização dos Vidros	67
4.2.1	Formulação da Composição dos Vidros.....	67
4.2.2	Fusão e Caracterização dos Vidros.....	68

4.2.2.1	Temperaturas de Fusão	68
4.2.2.2	Fusão do Resíduo a 1500°C.....	70
4.2.2.3	Aquecimento das Misturas a 1500°C.....	71
4.2.2.4	Decomposição dos Carbonatos.....	73
4.2.2.5	Caracterização dos Vidros.....	74
4.3	Medidas e Comparação das Propriedades.....	76
4.3.1	Propriedade Física.....	76
4.3.1.1	Densidade	76
4.3.2	Propriedade Mecânica.....	77
4.3.2.1	Dureza	77
4.3.3	Propriedade Ótica.....	78
4.3.3.1	Transmissão da luz.....	78
4.3.4	Propriedade Química.....	83
4.3.4.1	Resistência Hidrolítica	83
5	CONCLUSÕES	85
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
7	REFERÊNCIAS	87

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Tear com mistura abrasiva (Calmon e Silva, 2006).....	24
FIG. 2.2	Tanque de bombeamento da lama abrasiva em funcionamento.....	25
FIG. 2.3	(a) Tanque típico de disposição final exatamente no momento em que o resíduo está sendo descartado (Calmon e Silva, 2006), e (b) Pilha de descarte do resíduo úmido após passar pelo filtro-prensa.....	26
FIG. 2.4	Tanque em condições finais de saturação (Calmon e Silva, 2006)....	28
FIG. 2.5	Curso de água contaminado com o lançamento de resíduos de rochas ornamentais (Calmon e Silva, 2006).....	29
FIG. 2.6	Unidade básica da sílica. (a) Representação tridimensional; (b) Representação bidimensional (Sichieri et al, 2007).	33
FIG. 2.7	Representação bidimensional da sílica vítrea (Higgins, 1997).....	34
FIG. 2.8	Representação bidimensional do cristal de sílica (Higgins, 1997).....	35
FIG. 2.9	Representação bidimensional de um vidro sodo-cálcico (Pilkington).	38
FIG. 2.10	Curva Viscosidade X Temperatura de um vidro sodo-cálcico (Akerman, 2000).....	40
FIG.2.11	Espectro da luz visível.....	45
FIG. 2.12	Transmissão de vidros incolores típicos com espessura de 3mm (Ashare <i>apud</i> Caram, 1998).....	46
FIG. 4.1	Difratograma de raios-x da areia.....	60
FIG. 4.2	Difratograma de raios-x do resíduo de granito.....	62
FIG. 4.3	Difratograma de raios-x do resíduo de mármore.....	63
FIG. 4.4	Distribuição de tamanho de partículas da areia.....	64
FIG. 4.5	Distribuição de tamanho de partículas do resíduo de granito.....	64
FIG. 4.6	Distribuição de tamanho de partículas do resíduo de mármore.....	65

FIG. 4.7 Imagem do vidro 4 mostrando a não homogeneidade da cor, com aumento de 7X.....	68
FIG. 4.8 Imagem do Vidro 2 mostrando as trincas e pequenas bolhas, com aumento de 20X.....	68
FIG. 4.9 Imagem do resíduo de granito fundido com aumento de 7X.....	69
FIG. 4.10 Difratoograma de raios-x do resíduo de granito fundido.....	70
FIG. 4.11 Imagens obtidas por microscopia estereoscópica dos vidros com aumento de 7X. (a) Vidro 1, (b) Vidro 2, (c) Vidro 3 e (d) Vidro 4.....	71
FIG. 4.12 Curvas termogravimétricas das misturas dos vidros.....	72
FIG. 4.13 Difratoogramas de raios-x dos vidros produzidos e comerciais.....	74
FIG. 4.14 Curva de transmissão espectral do vidro 1 (espessura de 7,832mm).....	77
FIG. 4.15 Curva de transmissão espectral do vidro 2 (espessura de 5,686mm).....	78
FIG. 4.16 Curva de transmissão espectral do vidro 3 (espessura de 9,946mm).....	78
FIG. 4.17 Curva de transmissão espectral do vidro 4 (espessura de 8,013mm).....	79
FIG. 4.18 Curva de transmissão espectral do vidro J (espessura de 3,423mm).....	79
FIG. 4.19 Curva de transmissão espectral do vidro B (espessura de 3,475mm).....	80
FIG. 4.20 Curva de transmissão espectral ideal para vidros redutores de calor (Caram, 1998).....	81

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Classificação das rochas carbonáticas em função dos teores de cálcio e magnésio (Rêgo, 2005).....	21
TAB. 2.2 Comparativo econômico entre rochas ornamentais e outros minérios (Abirochas, 2008).....	22
TAB. 2.3 Comparativo de composições de vidros sodo-cálcicos.....	37
TAB. 2.4 Colorantes utilizados na fabricação de vidro (Helmenstine).....	44
TAB. 3.1 Composição em gramas (g) das amostras preparadas.....	51
TAB. 3.2 Espessura das amostras depois de embutidas, lixadas e polidas....	57
TAB. 3.3 Valores limite e interpretação dos resultados, no teste de resistência hidrolítica segundo norma ISO 719.	58
TAB. 4.1 Composição química das matérias-primas (% em peso).....	59
TAB. 4.2 Comparativo dos resultados das análises químicas entre o resíduo de granito estudado e o de outros pesquisadores (% em peso).....	61
TAB. 4.3 Tamanho médio das partículas.....	65
TAB. 4.4 Composições calculadas dos vidros (% em peso).....	66
TAB. 4.5 Valores de densidade dos vidros.....	75
TAB. 4.6 Valores de dureza dos vidros.....	76
TAB. 4.7 Valores da transmissão no visível.....	82
TAB. 4.8 Classificação dos vidros quanto à resistência hidrolítica, conforme a norma ISO 719.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DRX	- Difração de Raios-x
FRX	- Fluorescência de Raios-x
V1	- Vidro 1
V2	- Vidro 2
V3	- Vidro 3
V4	- Vidro 4
VJ	- Vidro comercial de janela
VB	- Vidro comercial de embalagem de bebida
ρ_s	- Densidade do sólido
ρ_l	- Densidade do líquido (água)
M_s	- Massa seca
M_u	- Massa úmida
M_i	- Massa imersa
e_1	- Espessura medida
e_2	- Espessura desejada (3 mm)
P_2	- Porcentagem transmitida para a espessura e_2
P_1	- Porcentagem transmitida para a espessura e_1
TL	- Transmissão Luminosa

LISTA DE SIGLAS

IME	Instituto Militar de Engenharia
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standard
ISO	International Organization for Standardization
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
SI	Sistema Internacional de Unidades
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
FAPERJ	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro

RESUMO

Na produção de rochas ornamentais, entre outras etapas, é feita a serragem de blocos para transformá-los em chapas ou placas semi-acabadas. Nesta fase são geradas quantidades expressivas de resíduos, os quais são dispostos de forma inadequada na natureza, sem previsão de utilização.

Os resíduos de rochas silicáticas apresentam, em sua composição, óxidos que são matérias primas utilizadas na fabricação de vidros sodo-cálcicos (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O e K_2O). Os resíduos de rochas carbonáticas são constituídos de óxidos modificadores de rede (CaO e MgO).

Neste trabalho foram desenvolvidos quatro vidros tipo sodo-cálcicos utilizando resíduos de rochas ornamentais, as composições foram ajustadas com adição de areia e carbonatos de sódio e cálcio. Os vidros obtidos foram caracterizados quanto à densidade pelo método de Arquimedes, microscopia ótica, análise de fases cristalinas por difração de raios X, dureza Vickers, espectroscopia no ultravioleta visível (UV/VIS) e resistência hidrolítica segundo a norma ISO 719.

A análise de difração de raios-x confirmou a vitrificação total das composições que, devido à presença de óxido de ferro, apresentam coloração verde. As medidas das propriedades foram comparadas com as de vidros comerciais visando avaliar o seu emprego industrialmente, e variaram principalmente em relação à quantidade de carbonatos incorporados.

Os resultados mostram que estes resíduos podem ser utilizados como aditivo na fabricação de vidros, obtendo assim uma destinação a este resíduo e minimizando o impacto ambiental.

ABSTRACT

During the ornamental rocks production, among other steps, one saw the rock blocks in order to transform them into semi-finished plates. In this step, expressive amounts of residues are generated, which are not properly discharged in nature, without any programmed utilization.

The residues of silicide rocks present, in their compositions, oxides which are raw materials employed to fabricate soda-lime type glasses (containing SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O and K_2O). On the other hand the residues of carbonatic rocks are constituted of glass net modifier oxides, like CaO and MgO .

In this work it was developed four types of soda-lime glasses using ornamental rock residues, where the glasses compositions were adjusted by adding sand, as silica source, as well as sodium and calcium carbonates as sources of Na_2O and CaO , respectively.

The obtained glasses were characterized by means of Archimed's method for densities measurements, microstructure by using optical and electronic microscopy, phases by means of X-ray diffraction (XRD), hardness by Vickers indentation, espectroscopy (UV/VIS), and hydrolytic resistance according to ISO 719.

The XRD analyses confirmed the compositions total vitrification, where the greened aspect of the samples was due to the presence of the iron oxides. The produced glasses properties were compared with those of commercial glasses aiming their industrial employment. The main difference between the produced glasses and those commercials varied primarily regarding the amount of carbonates incorporated.

The results showed that the ornamental rocks residues may be used as raw materials for glasses fabrication, and they found a useful economic destination rather than discharge which promotes undesirable environmental impact.

1 INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo desenvolver vidros sodo-cálcicos através do aproveitamento dos resíduos produzidos no beneficiamento de rochas ornamentais, mediante ajuste de composição, caracterizar os vidros obtidos e comparar suas propriedades com as de vidros comerciais, visando avaliar o seu potencial de emprego industrial.

1.2 POSICIONAMENTO DO TRABALHO

A produção e o consumo de rochas ornamentais vêm aumentando expressivamente ao longo dos últimos anos no mundo e o Brasil situa-se entre os maiores produtores mundiais, sendo o estado do Espírito Santo responsável pela metade da produção total do País. A importância do setor para a economia nacional é indiscutível, mas, como toda atividade mineradora, tem grande potencial de causar impactos ambientais indesejáveis. No caso da produção de rochas ornamentais, entre outras etapas, faz-se a serragem de blocos para transformá-los em chapas ou placas semi-acabadas. Nesta fase, gera-se quantidades expressivas de resíduos (Calmon e Silva, 2006).

Em algumas empresas, realizam-se processos de separação de fases, onde os resíduos, na forma de lama, são prensados para retirar o excesso de água. Mas evidências revelam que, na quase a totalidade dos casos, as empresas lançam estas lamas em tanques de acúmulo diretamente no solo.

Sem recirculação, parte do líquido evapora ou se infiltra no solo, enquanto a outra parte permanece como umidade nos resíduos acumulados, sem nenhuma previsão de utilização ou reuso. Estima-se que 3 mil toneladas de efluentes sejam lançados por dia no meio ambiente (Prezotti, 2003).

Embora a atividade de exploração e beneficiamento de rochas ornamentais por um lado cause um considerável impacto ambiental, por outro, ela não pode ser simplesmente paralisada devido a sua importância econômica.

Vários trabalhos já foram realizados e há várias alternativas em estudo para utilização desses resíduos, sendo algumas delas já incorporadas a novos produtos e processos, como por exemplo, emprego desses resíduos em produtos para a construção civil (tijolos a base de cimento), em composições de cerâmica vermelha (telhas e tijolos), em artefatos de borracha (sem uso estrutural), na formulação de argamassas industriais, dentre outros.

Resíduos contaminados com expressivas quantidades de óxido de ferro, em função do processo produtivo, como por exemplo, aquele predominantemente utilizado pelas indústrias do Espírito Santo, pelo uso da granalha (mini esferas de aço ou ferro fundido) como elemento auxiliar no corte das rochas ornamentais, são mais complicados de serem utilizados. Uma aplicação deste produto via emprego das alternativas citadas e, tentativas de soluções de retirar o ferro por meios químicos do resíduo esbarra no fator custo, que, na prática torna-se inviável. Portanto necessita-se buscar uma saída tecnológica inovadora, simples, que agregue valor e que viabilize, de forma competitiva, o uso desses resíduos em aplicações industriais, na forma como eles se encontram em decorrência do processo produtivo.

Uma alternativa inovadora é a da produção de vidros, especialmente os do tipo sodo-cálcicos, a partir do emprego “in natura” desses resíduos. Isso por que, além do ferro, eles apresentam em sua composição química óxidos que são matérias primas utilizadas na fabricação de vidros sodo-cálcicos: a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), seguidos pela cal (CaO) e óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O).

Portanto, esses resíduos têm grande potencial, mediante ajuste na composição, para fabricação destes vidros. Desta forma dá-se uma destinação a este resíduo, agregando valor ao mesmo e minimizando o impacto ambiental. Como

consequência tem-se também uma diminuição na utilização de areia, outra atividade de extração mineral que apresenta impacto desfavorável ao meio ambiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ROCHAS ORNAMENTAIS

O termo rocha ornamental é empregado para designar rochas que, “após serragem, polimento e lustração, ressaltam suas características intrínsecas (textura, estrutura, trama dos minerais, etc), conferindo-lhes grande beleza e permitindo seu uso em revestimentos, pisos e ornamentação” (Abreu *et al. apud* Giaconi, 1998).

Cerca de 80% da produção mundial de rochas ornamentais é atualmente transformada em chapas e ladrilhos para revestimentos, 15% desdobrada em peças para arte funerária e 5% para outros campos de aplicação. Aproximadamente 60% dos revestimentos referem-se a pisos, 16% a fachadas externas, 14% a interiores e 10% a trabalhos especiais de acabamento (Abirochas, 2008).

Comercialmente, as rochas ornamentais subdividem-se em dois grandes grupos: granitos e mármore. Os granitos enquadram-se genericamente como rochas silicáticas, enquanto os mármore são rochas carbonáticas (Abirochas, 2008). Embora rochas como quartzitos, serpentinitos e ardósias sejam consideradas ornamentais, são também consideradas como tipos secundários (Santos e Chiodi Filho, 1991).

Os mármore representam, na atualidade, cerca de 45% da produção mundial, com 40% atribuídos aos granitos, 5% aos quartzitos e similares, e 5% às ardósias (Abirochas, 2008).

O granito é uma rocha ígnea, constituído, principalmente, de feldspatos, quartzo, micas e minerais portadores de ferro. O quartzo é o mineral mais abundante da crosta terrestre (cerca de 12% do volume) e, com o feldspato, responde pela maior concentração percentual na formação da rocha granítica. Apresenta uma estrutura de sílica cristalizada (Andrade, 2006).

Os feldspatos constituem uma série de silicatos de alumínio e bases alcalinas ou alcalino terrosas. Geralmente estão presentes tanto com feldspatos potássicos quanto sódicos.

As micas constituem uma classe de minerais que apresentam em menor percentual na composição das rochas graníticas. Pertencem ao grupo dos silicatos de alumínio e outros metais (Andrade, 2006).

A composição mineralógica dos granitos é definida por associações variáveis de quartzo, feldspatos, micas. Alguns desses minerais podem estar ausentes em determinadas associações mineralógicas, observando-se diversos outros minerais acessórios em proporções bem mais reduzidas (Abirochas, 2008).

As principais rochas carbonáticas abrangem calcários e dolomitos, sendo os mármore os seus correspondentes metamórficos. Os calcários e os dolomitos são rochas sedimentares compostas, principalmente, de calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) (Abirochas, 2008).

Portanto, o mármore é uma rocha metamórfica predominantemente constituída de minerais carbonáticos: calcita e dolomita, além de constituintes em menores quantidades denominados de impurezas (ex: quartzo, micas, etc.). Sua composição mineralógica depende da composição química dos sedimentos.

As rochas carbonáticas podem ser classificadas em função dos teores de cálcio e magnésio e da razão entre seus óxidos (TAB. 2.1).

TAB. 2.1: Classificação das rochas carbonáticas em função dos teores de cálcio e magnésio.

Classificação	Teores de MgO%	Razão MgO/CaO
Calcário Calcítico	0,0-0,1	0,00-0,02
Calcário Magnesiano	1,2-4,3	0,03-0,08
Calcário Dolomítico	4,4-10,5	0,09-0,25
Dolomítico Calcítico	10,6-19,1	0,26-0,56
Dolomito	≥19,2	≥0,57

Referência: Rêgo, 2005.

2.1.1 A IMPORTÂNCIA DA INDÚSTRIA

A produção mundial noticiada de rochas ornamentais e de revestimento evoluiu de 1,5 milhões de t/ano, na década de 20, para um patamar atual de 65 milhões de t/ano. Estima-se que os negócios do setor movimentem pelo menos US\$ 40 bilhões/ano (Abirochas, 2008).

Estima-se movimentação de US\$ 18 bilhões/ano nos mercados internos dos países produtores, de US\$ 12 bilhões/ano com a comercialização de materiais brutos e beneficiados, no mercado internacional, bem como de US\$ 10 bilhões/ano para negócios com máquinas, equipamentos, insumos, materiais de consumo e prestação de serviços (Abirochas, 2008).

Como materiais dimensionais, portanto aproveitados em volume, as rochas ornamentais têm valor comercial muito significativo frente a outras matérias primas minerais. O quadro comparativo do seu valor em peso em relação aos minérios de ferro e ouro, que constituem “commodities” minerais bastante conhecidos e importantes na pauta brasileira de produção e exportação, é apresentado na TAB. 2.2 e permite ilustrar a questão (Abirochas, 2008).

TAB. 2.2: Comparativo econômico entre rochas ornamentais e outros minérios

Minério de ferro	Minério de ouro	Rochas Ornamentais
US\$ 22/tonelada	US\$ 93/tonelada	US\$ 185/tonelada

Referência: Modificada de Abirochas, 2008.

O setor brasileiro de rochas ornamentais movimenta cerca de US\$ 2,1 bilhões/ano, incluindo-se a comercialização nos mercados interno e externo e as transações com máquinas, equipamentos, insumos, materiais de consumo e serviços, gerando cerca de 105 mil empregos diretos em aproximadamente 10.000 empresas.

O estado do Espírito Santo é o principal produtor, com 47% do total brasileiro (Abirochas, 2008). A grande maioria das empresas do Espírito Santo, praticamente 91% delas, está localizada nas regiões sul e norte do estado (Villaschi Filho e Sabadini, 2000). Atualmente, a mineração das rochas está localizada em dois pólos

distintos no Estado. O mais antigo fica no município de Cachoeiro do Itapemirim, onde se encontram muitas jazidas de mármore e a maior parte do parque industrial de beneficiamento.

No município de Nova Venécia, na região norte, destaca-se a produção de granito em diversas tonalidades (Aderes, 2003). No estado, existem entre 750 e 1.200 empresas no setor com um número próximo de 20 mil empregos diretos. O setor é muito significativo na economia capixaba, possuindo grande prestígio no exterior, principalmente na Itália, seu principal importador (Calmon e Silva, 2006).

2.1.2 O PROCESSO PRODUTIVO E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS

O processo produtivo das rochas ornamentais envolve complexidade desde a exploração das jazidas, passando pelo beneficiamento (serragem e polimento) até o armazenamento e o transporte. Em todos os subsistemas sempre existem causas e impactos sobre o meio ambiente (água, ar e solo). Assim sendo, considerando a extensão do assunto, procurar-se-á enfatizar as etapas do beneficiamento nas quais são geradas quantidades expressivas de resíduos (Calmon e Silva, 2006).

O beneficiamento de rochas ornamentais refere-se ao desdobramento de materiais brutos, extraídos nas pedreiras em forma de blocos. Os blocos são beneficiados, sobretudo através da serragem (processo de corte) em chapas com espessuras que variam de 1 a 3 cm, por máquinas denominadas teares, para posterior acabamento e esquadrejamento até sua dimensão final (Abirochas, 2008).

Durante a serragem, em teares tradicionais de lâminas de aço, gera-se uma lama proveniente de uma polpa abrasiva utilizada com os objetivos de lubrificar e esfriar as lâminas de serragem, evitar a oxidação das mesmas, limpar os canais entre chapas e servir como abrasivo para facilitar a serragem. Essa polpa é composta basicamente de água, gralha (mini esferas de aço ou ferro fundido), cal (calcário ou carbureto de cálcio) e rocha moída (Gonçalves, 2000).

Os teares são equipamentos robustos constituídos por quatro colunas, as quais sustentam um quadro que realiza movimento pendular. Neste quadro, são dispostas

lâminas de aço no sentido longitudinal do equipamento, umas paralelas às outras. Essas lâminas são de aço carbono de alta dureza, para melhor resistir aos esforços de tração e abrasão (SENAI *apud* Calmon e Silva, 2006).

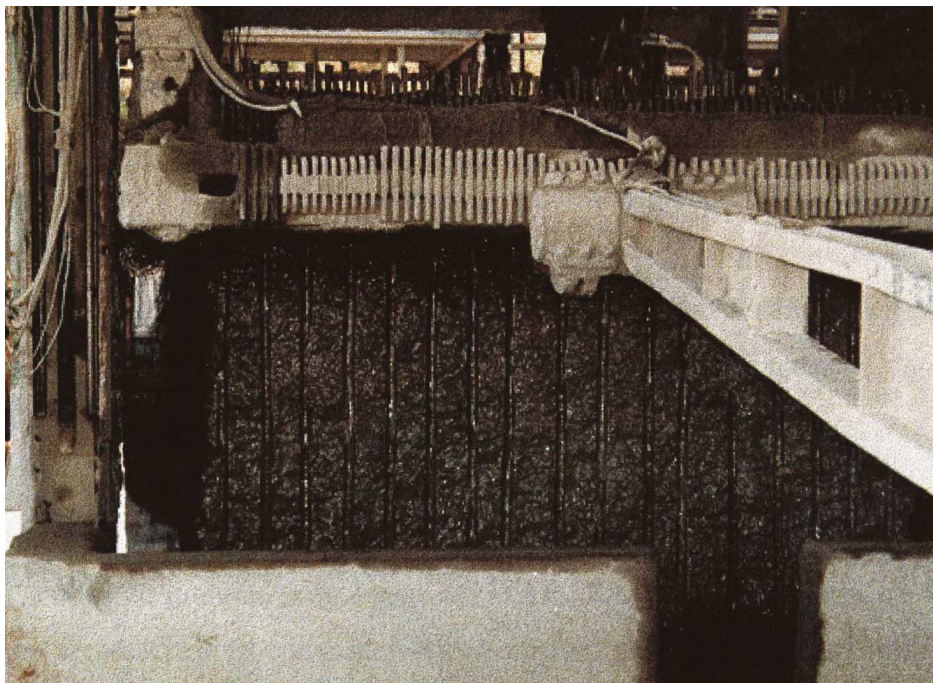


FIG. 2.1: Tear com mistura abrasiva (Calmon e Silva, 2006).

Com o movimento pendular, a lâmina funciona como um pistão em um cilindro provocando alternadamente compressão e depressão que geram desagregação dos minerais (Gonçalves, 2000). A FIG. 2.1 mostra um modelo característico de tear com mistura abrasiva usado para desdobramento dos blocos de rochas ornamentais.

A polpa ou mistura abrasiva é distribuída por chuveiros sobre o bloco por meio de bombeamento. Após infiltrar-se nos canais abertos pelas lâminas no bloco, a polpa retorna ao tanque de bombeamento, quando novamente é bombeada, configurando-se assim uma operação em circuito fechado (Freire e Mota *apud* Calmon e Silva, 2006).



FIG. 2.2: Tanque de bombeamento da lama abrasiva em funcionamento.

A FIG. 2.2 mostra um tanque de bombeamento utilizado no controle da composição da mistura, que fica localizado abaixo do tear, onde a lama abrasiva de menor granulometria é descartada, e a outra parcela da lama é submetida à recirculação.

A partir desse descarte, a lama será transportada por uma canaleta para ser depositada em um poço e posteriormente bombeada para os tanques de disposição final, que podem apresentar as mais variadas formas e dimensões (Calmon e Silva, 2006). Algumas empresas utilizam sistemas de desidratação, como o filtro-prensa, que consiste em um processo de prensagem que elimina da lama abrasiva o excesso de água e devolve à indústria esta mesma água para ser reutilizada, o resíduo úmido obtido é então descartado. A FIG. 2.3 mostra exemplos destes descartes.



(a)



(b)

FIG. 2.3: (a) Tanque típico de disposição final exatamente no momento em que o resíduo está sendo descartado (Calmon e Silva, 2006), e (b) Pilha de descarte do resíduo úmido após passar pelo filtro-prensa.

Além dos teares que utilizam granalha, existem teares de lâminas diamantadas e os que utilizam discos diamantados (talha blocos). Na produção brasileira, observa-se que a utilização de teares diamantados ainda não é muito significativa, enquanto nos países desenvolvidos a produção que usa o referido tear inclui a totalidade do setor.

Esses teares utilizam um chuveiro de água para promover a limpeza, a lubrificação e o resfriamento das lâminas, e diferenciam daqueles de lâminas de aço carbono de alta dureza por possuir, em sua parte inferior, diamantes industriais afixados. Este processo é oneroso por causa da reposição e da manutenção das lâminas diamantadas e também pelo elevado custo de aquisição do tear (Calmon e Silva, 2006).

Porém, a velocidade de avanço do corte em teares (tradicionais) com lâminas de aço, situa-se na faixa de 20 a 30 cm/h para mármore e 2 cm/h para granitos. A velocidade de avanço do corte em teares com lâminas diamantadas pode chegar a 50 a 60 cm/h nos mármore e 4 cm/h em granitos (Abirochas, 2008).

As placas obtidas logo após a serragem são polidas e lustradas. Uma vez conferido o aspecto final da superfície das chapas, são dadas a forma e as dimensões almejadas. O polimento é realizado com aplicações sucessivas de politrizes que trabalham com abrasivos sucessivamente mais finos e as operações finais são normalmente executadas com o emprego de serras rotativas com discos diamantados (Calmon e Silva, 2006).

Os resíduos provenientes desta etapa de beneficiamento são constituídos de resíduos semi-sólidos em forma de lama fluida, contendo material com granulometria fina, que depois de sedimentado é levado por meio de bombas hidráulicas para locais de acúmulo também dispostos no solo.

2.1.3 O IMPACTO AMBIENTAL

Diversos são os impactos causados pelo setor de rochas ornamentais, desde a pesquisa mineral até o corte de blocos e polimento de chapas. Os impactos classificam-se também quanto à sua natureza, se de ordem social, econômica ou civil-trabalhista, se causam danos diretamente à saúde do homem ou indiretamente por contaminação do meio ambiente (Calmon e Silva, 2006).

Enfatizando a etapa de beneficiamento, quase na totalidade dos casos, as empresas lançam seus resíduos, na forma semi-sólida (lama fluida), em locais inadequados, em tanques de acúmulo diretamente no solo sem a devida impermeabilização. Não há nenhum tipo de recirculação do líquido. Ocorre eliminação de parte da água contida no resíduo, através de evaporação e infiltração no solo, permanecendo a outra parte como umidade dos resíduos acumulados no solo a céu aberto (Calmon e Silva, 2006). Esse processo de infiltração da água e sua movimentação no perfil do solo ainda é um assunto desconhecido no caso dos efluentes de lama abrasiva, mas dentre as várias possibilidades esses resíduos podem alterar as condições naturais do subsolo e do lençol de água subterrâneo.

Uma vez cessada a disponibilidade de armazenamento desses tanques (FIG. 2.4), geralmente construídos de maneira inadequada, o volume depositado é

removido para que o tanque fique pronto para estocar nova lama e o resíduo retirado é descartado na natureza.

A lama quando seca, gera poeira, finamente granulada, devido ao processo de serragem, que quando inspirada é prejudicial à saúde de homens e animais.



FIG. 2.4: Tanque em condições finais de saturação (Calmon e Silva, 2006).

Resultados das pesquisas realizadas por Prezotti (2003) mostram números em torno de $1.500 \text{ m}^3/\text{dia}$ ou três mil toneladas/dia de lançamentos de lama abrasiva nos tanques de disposição final, o que significa 90 mil toneladas/mês (massa úmida) de efluentes líquidos do setor. Estima-se que a quantidade gerada deste resíduo no Estado do Espírito Santo esteja em torno de 60 mil toneladas/mês (massa úmida) ou 49 mil toneladas/mês (massa seca), considerando apenas 60% da capacidade de serragem (Calmon e Silva, 2006).

No caso da lama abrasiva, são utilizados cerca de 500 kg de granalha de aço por serrada (um conjunto de lâminas realiza cerca de duas serradas). Pode-se estimar que juntamente com os efluentes sejam descartados cerca de 186 mil kg/dia de resíduos ferrosos sem o devido controle de redução de impactos ambientais. Cabe ressaltar que, durante o processo de serragem, 25% a 30% em peso do bloco são transformados em pó (Prezotti, 2003).

Em alguns casos, os resíduos são lançados diretamente em cursos de água (FIG. 2.5) poluindo e podendo causar assoreamento dos mesmos, alterando a cor da água e o seu pH (trazendo prejuízos à fauna e à flora).



FIG. 2.5: Curso de água contaminado com o lançamento de resíduos de rochas ornamentais (Calmon e Silva, 2006).

2.1.4 COMPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS

As composições dos resíduos dependem da serraria em que foram gerados, tanto pela composição da rocha beneficiada, se granitos ou mármore, ou ainda granitos juntamente com mármore, e do processo utilizado na serragem, se teares diamantados ou tradicionais, no qual o resíduo conterá maiores teores de ferro e cal.

2.1.5 TRABALHOS ANTERIORES

Vários trabalhos estão sendo realizados buscando uma destinação para os resíduos de rochas ornamentais, que aumentam proporcionalmente ao crescimento do setor.

Dentre eles, Menezes *et al.* (2002) caracterizaram e avaliaram a possibilidade de utilizar os resíduos como matéria-prima cerâmica alternativa na produção de blocos e revestimentos cerâmicos, incorporando de 20 a 60% de resíduo.

Mello (2006) concluiu que é viável a utilização de resíduos, podendo ser incorporada em até 40% em massa, em produtos de cerâmica vermelha.

Pontes e Vidal (2005) estudaram a viabilidade técnica de purificar o resíduo, através da remoção do Fe, e aplicações industriais na indústria de cerâmica; cerâmica vermelha (telhas, tijolos e lajotas); blocos estruturais e piso para pavimentação; e argamassas.

Moreira *et al.* (2003) usaram o resíduo de granito, com adições de até 10% em peso, como aditivo na massa utilizada na fabricação de produtos cerâmicos.

Gonçalves (2000) estudou a viabilidade técnica do uso do resíduo de granito em concretos, com adição em teores de 10% e 20% em relação à massa de cimento, concluindo que esta adição é viável tecnicamente e que a formulação com 10% de adição apresenta melhor desempenho.

Souza *et al.* visaram a utilização de resíduos de rochas graníticas como filler em mistura asfáltica, que tem como finalidade aumentar a viscosidade do asfalto e melhorar seu desempenho reológico, mecânico, térmico e de sensibilidade a água. E obtiveram resultado satisfatório para a utilização dos resíduos em substituição aos produtos convencionais na proporção de 6% de material.

Alguns trabalhos inclusive, já estão sendo incorporados a novos produtos e processos, como na pesquisa realizada por Carvalho *et al.* (2002), em que foi estudada a aplicação dos resíduos das serrarias de Santo Antônio de Pádua na formulação da argamassa industrial substituindo o calcário, e hoje, nesta mesma cidade já funciona uma fábrica de argamassa produzida com incorporação de resíduo. Nesta mesma pesquisa foi estudada a incorporação de 10 a 30% de resíduo na fabricação da cerâmica vermelha, substituindo a argila “magra” e também

a utilização dos resíduos como carga em formulações de borracha, verificando a possibilidade do uso do resíduo em até 40% em volume.

Fica evidente a importância dos trabalhos realizados, buscando e encontrando finalidades para os resíduos de rochas ornamentais, pois agregam valor a um material que polui, minimizam o impacto ambiental através da diminuição da disposição dos resíduos diretamente na natureza.

Algumas destas alternativas podem ainda diminuir a utilização de outros recursos naturais, dependendo do processo estudado, como o caso do presente trabalho, onde é reduzida significativamente a quantidade de areia utilizada na formulação do vidro, que é uma matéria-prima obtida através da atividade de extração mineral, que de acordo com Lelles *et al.* (2005), é responsável por mais de 35 impactos ambientais negativos.

2.2 VIDROS

O vidro é um material que está presente no dia-a-dia da população em diferentes formas, tamanhos e cores. Ele é utilizado na construção civil e automobilística, na produção de embalagens, móveis, utensílios domésticos, entre outros.

É complexo definir vidro, em vista da multiplicidade de conotações que lhe é conferido; ao definirmos algo é necessário que contenha nesta definição a essência dos seus diferentes sentidos, explicitando o todo, o que não é possível para o vidro. Devido a isso discordâncias e contradições são geradas entre diferentes autores (Sampaio, 2001).

Dentre várias definições de vidro a mais usada é de que é uma substância fisicamente homogênea obtida pelo resfriamento de uma massa inorgânica em fusão, que se solidifica sem cristalizar através de um aumento contínuo de viscosidade.

Outra definição que surgiu a fim de sanar estas contradições foi do comitê do “U. S. National Research Council”, onde propuseram uma definição mais geral para o vidro: “O vidro é por difração de raios-x um material amorfo que exibe a temperatura de transição vítrea, definida como um fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, devido à mudança de temperatura, em razão de uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação a suas respectivas fases cristalina e líquida” (Wong e Angel *apud* Sampaio, 2001).

Diferentes dos cristais, os vidros não possuem arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes, por isso são referenciados como materiais amorfos (significando, literalmente, sem forma), algumas vezes sendo chamados de líquidos super-resfriados (Callister, 2006).

2.2.1 ESTRUTURA

Os principais constituintes dos vidros podem ser agrupados de acordo com seu mecanismo de ação:

Óxidos Formadores de Rede

São os responsáveis por formar a rede vítrea, onde os cátions e os íons oxigênio encontram-se ligados entre si, originando ilhas estáveis dentro de uma estrutura de alta viscosidade. Os óxidos SiO_2 , B_2O_3 e GeO_2 são formadores de rede, seus cátions são de alto valor de intensidade de campo. Observa-se que estes cátions são de pequeno raio iônico e alta densidade de carga iônica, o que faz com que suas ligações sejam fortes (Riella, 2003).

Óxidos modificadores de Rede

São os óxidos responsáveis por romper a estrutura vítrea, diminuindo assim a viscosidade do vidro. Possuem cátions de baixo valor de intensidade de campo e entre eles encontram-se os alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição (Riella, 2003). Os óxidos de sódio, cálcio, magnésio e potássio são os mais utilizados industrialmente.

Óxidos Intermediários

Entre os cátions formadores e os modificadores, encontram-se os cátions intermediários, como o alumínio. Os cátions intermediários podem agir como formadores de rede, como o exemplo do Al na rede de SiO_2 , aumentando a viscosidade do meio e podem agir como modificadores quando o meio for favorável (Riella, 2003).

Industrialmente, pode-se restringir o conceito de vidro aos produtos resultantes da fusão de óxidos ou seus derivados e misturas, tendo geralmente como constituinte principal a sílica (Sichieri et al, 2007).

A unidade estrutural básica da rede da sílica é o tetraedro silício-oxigênio (SiO_4^{4-}), no qual um átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio (FIG. 2.6). Os tetraedros de sílica estão ligados pelos vértices, por meio do compartilhamento do átomo de oxigênio, por dois átomos de silício (Sichieri et al, 2007 e Akerman, 2000).

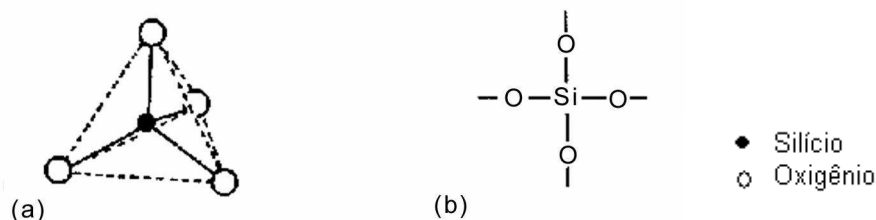


FIG. 2.6: Unidade básica da sílica. (a) Representação tridimensional; (b) Representação bidimensional (Sichieri et al, 2007).

Estes oxigênios partilhados são chamados de oxigênios de ligação. Em vidros ou em minerais de sílica pura, como o quartzo, a relação entre silício e oxigênio é de 1:2.

A FIG. 2.6 (b) mostra a formulação bidimensional da rede da sílica, porém todos os quatro átomos de oxigênio de um tetraedro podem ser compartilhados com quatro outros tetraedros formando uma rede tridimensional (cada átomo de silício está ligado a um quarto átomo de oxigênio abaixo ou acima do plano do papel) (Akerman, 2000).

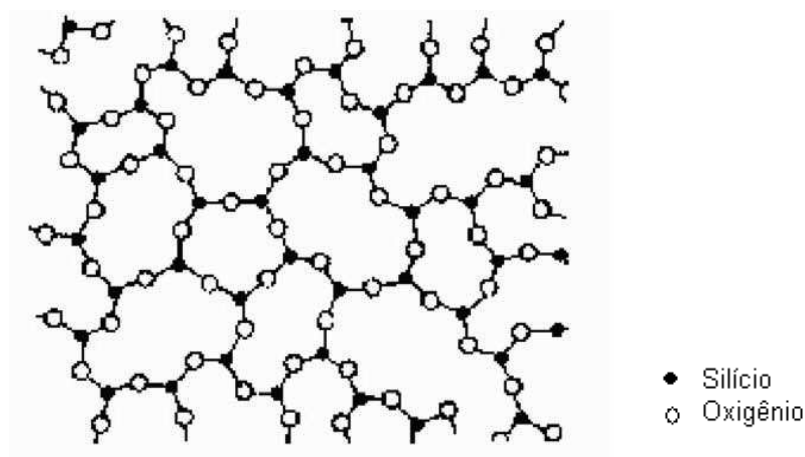


FIG. 2.7: Representação bidimensional da sílica vítrea (Higgins, 1997).

Nesta FIG. 2.7, a ligação entre os tetraedros não respeita uma ordem de longo alcance, caracterizando assim uma configuração de sílica vítrea. Quando a ligação entre os tetraedros se dá através de uma ordem de longo alcance, tem-se uma estrutura correspondente à sílica cristalina (FIG. 2.8), que pode organizar-se como quartzo, tridimita ou cristobalita, dependendo da faixa de temperatura considerada.

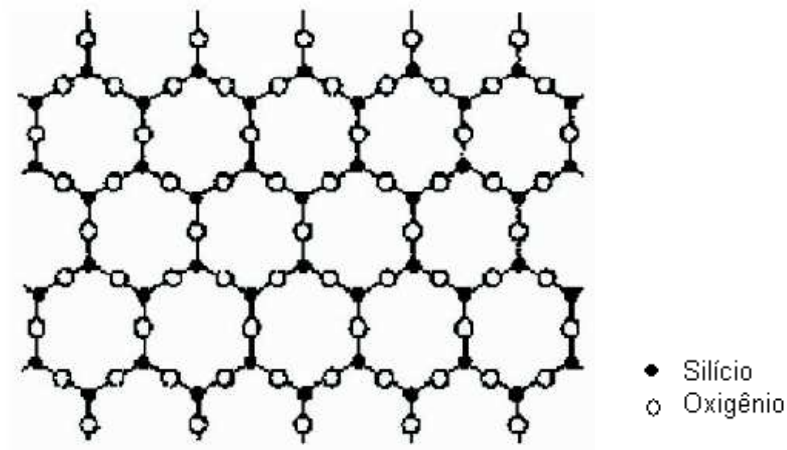


FIG. 2.8: Representação bidimensional do cristal de sílica (Higgins, 1997).

2.2.2 TIPOS DE VIDROS

Considerando o número de materiais disponíveis e necessários para fabricar o vidro, pode-se constatar que podem ser produzidos vidros com composições e desempenhos variáveis. Quimicamente, no entanto, os vidros mais usados são classificados em cinco grupos principais:

Vidros de Sílica Fundida ou Quartzo

Esses vidros necessitam de altas temperaturas de fusão e trabalho e possuem um coeficiente de expansão térmica baixo (e assim resistência ao choque térmico), e alta inércia química. O seu alto ponto de fusão o torna caro e difícil de produzir. Os vidros dessa família são aplicados em laboratórios de alta tecnologia, sendo ideal para janelas de veículos espaciais, espelhos astronômicos e outras aplicações aonde são exigidas baixa expansão térmica (Akerman, 2000).

Vidros de Borossilicato

Esses vidros são muito resistentes à corrosão química e têm um coeficiente de expansão térmica baixo. Esta família de vidros tem uma enorme gama de usos; incluindo-se utensílios domésticos (Ex: alguns pratos, copos...) e de laboratórios (Akerman, 2000).

Vidros de Chumbo

É um vidro com baixas temperaturas de fusão e trabalho, possui um alto índice de refração e densidade. Têm sido usados por séculos para produção de artigos finos de mesa e peças de arte. É um vidro nobre aplicado em copos e taças finas conhecido como cristal. Devido ao fato do óxido de chumbo ser um bom fundente e não reduzir a resistividade elétrica, como os óxidos alcalinos, são usados largamente na indústria eletro-eletrônica. Funil de tubo de televisão a cores é um exemplo de aplicação comercial devido essas características elétricas, assim como da propriedade de absorção dos raios X destes vidros (Akerman, 2000).

Vidros de Alumino-Borossilicato

Compreendem o alumínio em porcentagem dez vezes mais do que nos vidros sodo-cálcicos. O óxido de boro também está presente e o vidro resultante tem alta estabilidade química. São utilizados em tubos de combustão, fibras de reforço, vidros com alta resistência química e vitro-cerâmicos (Akerman, 2000).

Como o vidro sodo-cálcico é o foco desta dissertação, a seção seguinte será destinada ao mesmo.

2.2.3 VIDROS SODO-CÁLCICOS

São os vidros mais comuns, e compreendem, de longe, a família de vidros mais antiga e largamente utilizada. Hoje em dia, constituem a maior parte das garrafas, frascos, potes, janelas, bulbos e tubos de lâmpadas (Akerman, 2000).

A composição dos vidros sodo-cálcicos está dentro de uma faixa estreita de composição. Eles contêm, normalmente, entre 8 e 12% em peso de óxido de cálcio e de 12 a 17 % de óxido de sódio, podendo-se compensar o sódio com potássio e o cálcio com magnésio. Baixos teores de óxido de cálcio ou alto teor de óxidos alcalinos resultam em vidros com baixa estabilidade química (Akerman, 2000). A TAB. 2.3 mostra diferentes composições de vidros sodo-cálcicos.

TAB. 2.3: Comparativo de composições de vidros sodo-cálcicos.

Componentes	Akerman (2000)			Abividro	Callister (2006)
	Embalagem	Plano	Lâmpada		
SiO₂	72	71	73	74	74
Al₂O₃	2	1	1	2	1
Na₂O	12,5	13,5	16,5	12	16
CaO	11	10	5	9	5
MgO	1,5	4	4	2	4
K₂O	1	0,5	0,5	1	-
Outros	-	-	-	0,1	-

A fim de reduzir a viscosidade e o ponto de fusão do vidro fundido de sílica, são adicionados óxidos modificadores de rede, sendo o óxido de sódio o mais barato e mais extensamente usado. O sódio se liga ionicamente ao oxigênio, quebrando algumas ligações, isto interrompe a continuidade da rede, já que alguns átomos de oxigênio não são mais compartilhados entre dois tetraedros, mas ligados somente a um átomo de silício, levando a uma maior flexibilidade da estrutura do vidro. Porém, a adição destes óxidos diminui a estabilidade química do vidro. Alta concentração de

álcalis fará com que a taxa de dissolução do vidro em água seja maior (Akerman, 2000).

Para reduzir a solubilidade, são incluídos na composição outros óxidos que atuam como estabilizantes. O óxido mais utilizado é o de cálcio, muitas vezes junto com óxido de magnésio. Porém, muito cálcio faz com que o vidro tenha tendência a cristalizar. Usualmente, uma pequena quantidade de alumina (0,6 a 2,5%) é incluída na formulação para incrementar a estabilidade química (Akerman, 2000).

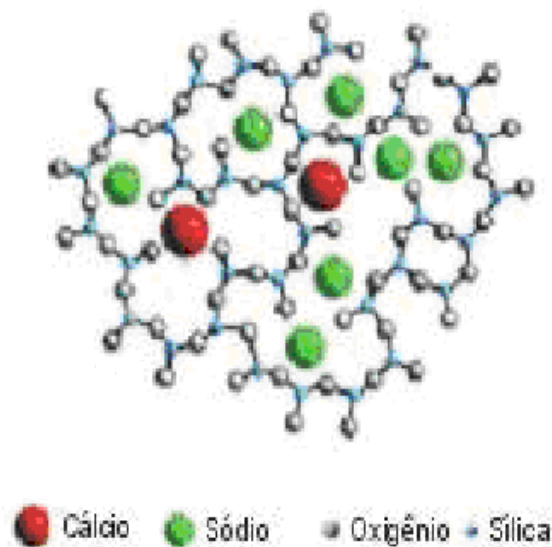


FIG. 2.9: Representação bidimensional de um vidro sodo-cálcico (Pilkington).

2.2.4 CARACTERÍSTICAS

Os vidros são hoje utilizados em quase todos os aspectos das atividades humanas; em edificações, na ciência, na indústria e mesmo em arte, pois eles podem ser ajustados às suas finalidades.

Pureza, versatilidade e impermeabilidade são características encontradas isoladamente nas embalagens. O vidro é o único material que corresponde plenamente a duas características essenciais das embalagens modernas: protege a

natureza, pois o vidro é completamente reciclável, e protege o consumidor, não contaminando o produto embalado, não exigindo aditivos para proteção e deixando visível o seu interior (Akerman, 2000).

As embalagens, como garrafas de refrigerantes e cervejas, podem ser reaproveitadas diversas vezes, sem que haja problemas de deformação ou absorção de sabores.

Quando utilizados em edificações, os vidros atuam no conforto ambiental, podendo influenciar no conforto térmico, visual e acústico (Caram, 1998).

Os vidros podem ser fabricados de diversas formas, cores e tamanhos, e por não ser poroso, funciona como uma barreira contra agentes exteriores.

2.2.5 PROPRIEDADES

As propriedades dos vidros, assim como de todos os outros materiais, dependem de suas características estruturais. A estrutura por sua vez, depende principalmente da sua composição química.

A variação das propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração dos componentes. A seguir serão descritas algumas das principais propriedades físicas, térmicas, mecânicas, óticas e químicas dos vidros.

2.2.5.1 VISCOSIDADE

O comportamento da viscosidade de um vidro em função da temperatura é uma de suas mais importantes propriedades sob o ponto de vista da tecnologia empregada na elaboração e conformação do vidro. Ela determina as condições de fusão, temperaturas de trabalho e recozimento, comportamento na afinagem

(remoção de bolhas do banho), temperatura máxima de utilização e taxa de cristalização (Akerman, 2000).

A viscosidade varia enormemente com a composição química e a temperatura. A temperatura máxima de fusão é determinada como sendo aquela na qual o vidro que esta sendo elaborado atinge uma fluidez tal que permita a retirada de bolhas e a homogeneização química. Para o início da conformação, a viscosidade deve ser tal que permita a deformação do vidro, porém não pode ser muito baixa, de maneira a preservar a forma adquirida. Ao final da conformação, a viscosidade deve estar em um nível tal que seja mantida a forma final da peça (Akerman, 2000).

Na FIG. 2.10 está representada uma curva característica da variação da viscosidade de um vidro sodo-cálcico, em função da temperatura.

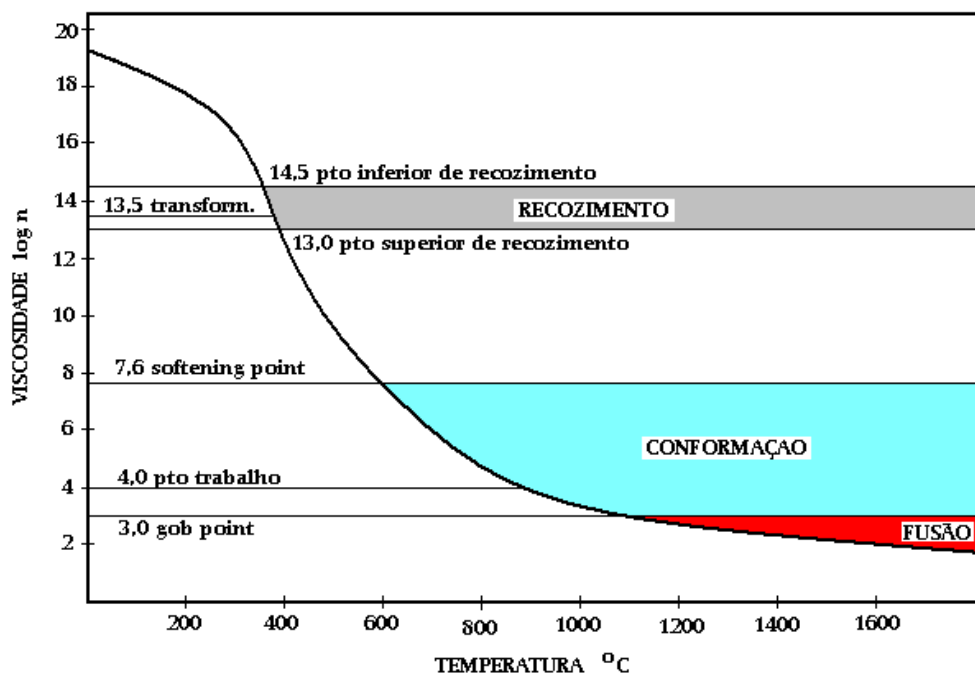


FIG. 2.10: Curva Viscosidade X Temperatura de um vidro sodo-cálcico (Akerman, 2000).

A temperatura de trabalho corresponde a uma viscosidade conveniente para o início das operações de conformação. Abaixo da temperatura de amolecimento ou “softening point” onde o vidro encontra-se rígido, não podendo mais ser conformado.

2.2.5.2 DENSIDADE

A densidade dos vidros é controlada pelo volume livre da rede vítrea e pelas massas dos íons presentes. Geralmente, a adição de espécies que entram nos interstícios da rede vítrea tenderá a aumentar a densidade, reduzindo o volume livre (Shelby, 2000).

O efeito das adições de outros íons ao vidro alterará a densidade em proporção à massa dos íons adicionados relativamente à massa dos íons já presentes no vidro. Estes efeitos são complicados mais pela possibilidade da adição de outro íon ao vidro, o que conduzirá a uma alteração no número da coordenação do cátion (Shelby, 2000).

A densidade dos vidros silicáticos varia com a concentração de íons alcalinos, entretanto, o aumento na densidade não se relaciona diretamente com a massa atômica do íon adicionado. Embora os vidros com adições de sódio sejam significativamente mais densos do que os vidros com adições de lítio, os vidros com potássio possuem a mesma densidade dos vidros com sódio (Shelby, 2000).

A densidade dos vidros de sílica fundida é de 2.203 g/cm^3 e dos vidros sodo-cálcicos é de aproximadamente $2,5 \text{ g/cm}^3$ (Saint Gobain).

2.2.5.3 RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO

O vidro é um material mal condutor de calor, portanto, quando coloca-se um líquido quente dentro de um copo, a superfície do vidro em contato com a água se aquece e se dilata. Enquanto isso a superfície externa em temperatura mais baixa se dilata menos. Como resultado gera-se tensões de tração na superfície fria externa, que irão levar a fratura caso as tensões geradas sejam superiores as que o vidro pode suportar. Quanto maior for a dilatação térmica, menor será a resistência do vidro a mudanças bruscas de temperatura (Akerman, 2000).

A dilatação térmica depende da composição química do vidro. Para os vidros sodo-cálcicos, peças de 4 a 5 mm de espessura suportam em torno de 60°C de diferença de temperatura. Pode-se aumentar a resistência para até 200°C, através do processo de têmpera, (Akerman, 2000).

2.2.5.4 DUREZA

A dureza pode ser definida como a resistência de um corpo a abrasão e à penetração ou risco. O teste de risco usa a escala de dureza Mohs. Outros testes se baseiam em medida de resistência à penetração.

O vidro é um material naturalmente duro. A escala de dureza Mohs varia de 1 a 10 estendendo-se do talco (silicato de magnésio) com valor 1 até o diamante com valor 10. O quartzo, uma forma natural de sílica tem uma dureza de 7 (Giacomini).

A dureza de vidros silicáticos não varia drasticamente. O valor da dureza do vidro por microindentação Vickers do vidro de sílica pura é 6,0 GPa, e os valores para a maioria de vidros silicáticos estão dentro de aproximadamente 30% deste valor (Shelby, 2000).

2.2.5.5 RESISTÊNCIA MECÂNICA

O vidro é um material frágil, porém não possui, necessariamente, baixa resistência mecânica. Ele tem grande resistência à ruptura à compressão, podendo ser utilizado em pisos, por ser duro e rígido, porém é pouco tenaz não sendo apropriado para aplicações sujeitas a impactos.

Pode-se calcular teoricamente a resistência de um material frágil, pois, a força necessária para rompê-lo é a necessária para romper as ligações dos seus átomos.

No caso dos vidros comerciais esta tensão é da ordem de 21 GPa (2100 Kg/mm²). Porém, na prática, raramente se consegue, em condições muito especiais, chegar a 15 GPa (1500 Kg/mm²) (Akerman, 2000).

Vidros sodo-cálcicos como de uma garrafa de cerveja, ou de janela apresentam resistência da ordem de 0,01 a 0,1 GPa (1 a 10 Kg/mm²). Este fato intrigou os cientistas por muito tempo que perceberam que a resistência varia, sobretudo em função do estado da superfície do material, onde falhas atuam como concentradores de tensão (Akerman, 2000).

A composição do vidro tem pouca influência sobre a sua resistência mecânica. Para aumentar a resistência mecânica, na prática é proteger a superfície do vidro contra fissuras decorrentes do manuseio, como por exemplo através da aplicação de rótulos ou por meio de depósitos superficiais, dificultando assim o surgimento de defeitos. Outra maneira é a têmpera, que gera tensão de compressão em toda a superfície da peça que dificulta a penetração da trinca e sua propagação (Akerman, 2000).

2.2.5.6 COR

Antigamente, os vidros adquiriam naturalmente algumas cores indesejáveis por causa das impurezas presentes na matéria-prima no momento em que o vidro era formado. Por exemplo, o vidro escuro de garrafas, bastante comum ainda hoje, é um vidro de cor âmbar ou verde escuro. Essa cor é devida às impurezas de ferro na areia usada para se fazer o vidro e à presença de enxofre no carvão usado para fundi-lo (Helmenstine).

O vidro também pode ser colorido propositalmente com a introdução de minerais, compostos ou de óxidos metálicos, de acordo com a coloração desejada (TAB. 2.4).

TAB. 2.4: Colorantes utilizados na fabricação de vidro (Helmenstine).

Compostos	Cor
Óxidos de ferro	Verde, marrom
Óxidos de manganês	Âmbar escuro, ametista, incolor
Óxido de cobalto	Azul escuro
Cloreto de ouro	Vermelho rubi
Compostos de selênio	Tons vermelhos
Óxidos de carbono	Âmbar, marrom
Mistura de manganês, cobalto e ferro	Negro
Óxidos de antimônio	Branco
Óxidos de urânio	Verde amarelado (brilha no escuro)
Compostos de enxofre	Âmbar, marrom
Compostos de cobre	Azul claro, vermelho
Compostos de estanho	Branco
Chumbo com antimônio	Amarelo

A incorporação de colorantes ao vidro é feita antes da etapa de fusão, na massa do vidro. A coloração do vidro torna-se perceptível somente após a fusão e resfriamento do vidro.

Dependendo dos elementos químicos incorporados na composição do vidro, estes podem filtrar a luz, deixando passar alguns raios e reter outros. Por isso se utilizam garrafas âmbar para cerveja ou verde para o vinho, pois estes vidros impedem a passagem radiações (ultravioleta), que poderiam estragar os produtos. (Abividro).

No caso os vidros planos de janelas, de prédios ou veículos, utilizando o mesmo princípio, colore-se o vidro de maneira que ele impeça a passagem da radiação responsável pelo aquecimento (infravermelho), mas permita a passagem da luz visível, possibilitando a visão através das janelas. Desta maneira, o ambiente aquece menos e ao mesmo tempo não se torna necessário utilizar iluminação artificial durante o dia (Abividro).

2.2.5.7 TRANSMISSÃO DE LUZ

As propriedades espectrofotométricas de transmissão, reflexão e absorção dos vidros fazem com que eles atuem de forma seletiva na radiação solar incidente.

A radiação solar na superfície terrestre, do ponto de vista de aproveitamento, encontra-se entre 290nm e 2200nm (Cheremisinoff e Regino *apud* Caram, 1998). Conforme Caram (1998) os comprimentos de onda superiores a 1500nm chegam de forma bastante reduzida à superfície terrestre, sendo absorvidos pelo vapor de água e dióxido de carbono presentes na atmosfera, e os inferiores a 290nm são absorvidos pela camada de ozônio.

Os limites da região ultravioleta são geralmente considerados de 100 a 400nm, sendo subdividida em três partes: ultravioleta A (UVA), de 315 a 400nm, ultravioleta B (UVB), de 280 a 315nm, e ultravioleta C (UVC), de 100 a 280nm (Manual *apud* Caram, 1998).

O espectro visível, cuja radiação pode ser captada pelo olho humano, pode ser subdividido de acordo com a cor, com vermelho nos comprimentos de onda longos e violeta para os comprimentos de onda mais curtos (FIG. 2.11), compreendidos entre 380 e 780nm.



FIG.2.11: Espectro da luz visível.

O espectro do infravermelho subdivide-se em três faixas: infravermelho de ondas curtas (próximo), de 780 a 1400nm, infravermelho de ondas médias, de 1400 a 3000, e infravermelho de ondas longas, de 3000nm a 1mm (Grunf e Becher *apud* Caram, 1998)).

A radiação ultravioleta, apesar da sua pequena proporção, é muito energética, podendo causar diversos efeitos. No que se refere aos efeitos à saúde humana, ambiente e ao meio ambiente os raios UVA podem causar, dentre outros efeitos, desbotamento ou descoloração de roupas e itens domésticos, os raios UVB podem

causar danos a pele, e os raios UVC possuem efeito bactericida e germicida (Caram, 1998).

O infravermelho é invisível ao olho humano, mas sua radiação pode ser percebida como calor. Estas radiações interferem nas condições internas dos ambientes através do ganho de calor.

A transmissão através do vidro é relativa, podendo ocorrer reflexão e absorção da radiação em determinadas regiões espectrais, em proporções distintas, devido à composição do vidro e dentre outros, a espessura, também podem interferir (Caram, 1998).

Na FIG. 2.12 pode-se visualizar claramente que os vidros são transparentes a praticamente todo o espectro solar

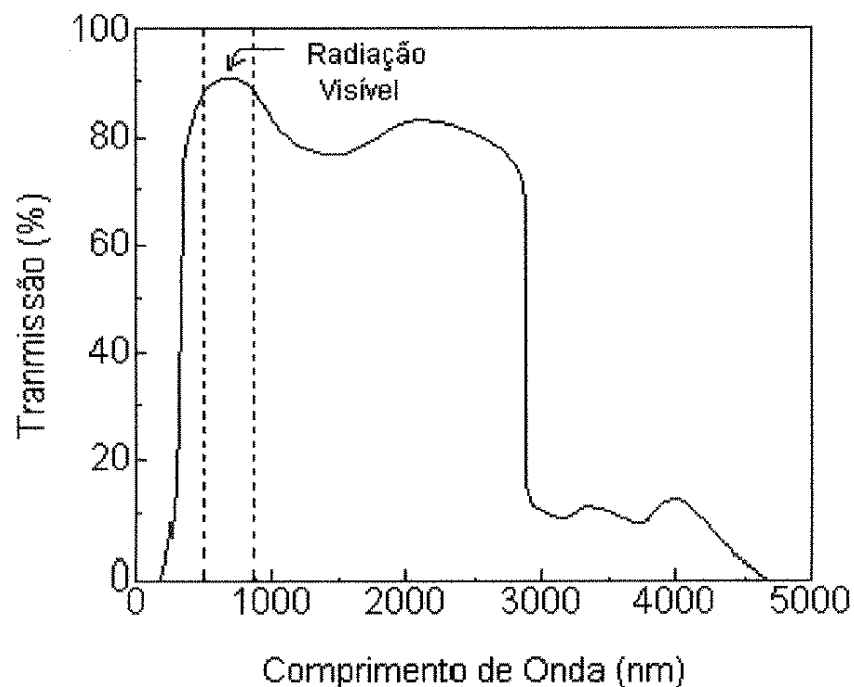


FIG. 2.12: Transmissão de vidros incolores típicos com espessura de 3mm (Ashare *apud* Caram, 1998).

Quando um feixe de luz incide sobre uma superfície de vidro, parte da luz é refletida, outra é absorvida, e a restante passa pelo vidro. A transmitância do vidro é a relação entre a intensidade do feixe emergente e a intensidade do feixe incidente (Akerman, 2000).

A introdução de óxidos na composição dos vidros pode modificar a transmissão na região do visível, dando cor ao vidro, como também absorver na região do ultravioleta ou infravermelho, evitando a transmissão direta através do vidro (Caram, 1998).

Pesquisas realizadas por Caram (1998) em vidros utilizados em edificações, concluíram que os vidros verdes se destacaram no controle da radiação solar, pois permitem uma boa iluminação (transmissão no visível) ao mesmo tempo em que atenuam a radiação infravermelha-próxima, atuando como redutor de calor.

2.2.5.8 RESISTÊNCIA HIDROLÍTICA

Os vidros são muito resistentes a soluções ácidas e levemente básicas ($\text{pH} < 9$), porém são atacáveis por soluções básicas. A única exceção é o ácido fluorídrico (HF). O vidro em contato com a água pode levar a uma corrosão química, dependendo do pH (Akerman, 2000).

A corrosão do vidro pela água se dá, num primeiro estágio, num processo que envolve a troca iônica entre os íons alcalinos e alcalinos terrosos (sódio, potássio, cálcio e magnésio) do vidro e os íons hidroxila (OH) da solução. Durante esta etapa a estrutura da sílica não é alterada. Como resultado da reação de lixiviação, a solução recebe alcalinos e tem o seu pH aumentado (Akerman, 2000). Para o segmento alimentício a migração seletiva dos íons alcalinos não oferece risco à saúde do consumidor (Jaime, 2007).

Se no primeiro estágio ocorreu uma situação onde gotículas em que a quantidade de água é muito pequena sofram ciclos de temperatura e umidade, a pouca quantidade de alcalinos lixiviado podem se tornar suficientes para aumentar o pH acima de 9, e passar então a atacar a estrutura de sílica do vidro fazendo com que sua superfície perca o brilho e adquira uma certa coloração como manchas de óleo (Akerman, 2000).

Devido ao seu mecanismo, a corrosão do vidro ocorre muito mais frequentemente durante sua estocagem do que durante o uso propriamente dito.

A resistência ao ataque hidrolítico depende da composição do vidro, pois quanto mais alcalinos ele tiver mais solúvel será.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

3.1.1 TRABALHO DE CAMPO E COLETA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para realização do trabalho foram visitadas cinco indústrias beneficiadoras de rochas ornamentais (serrarias) no município de Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo, com o intuito de se verificar o processo de produção, a quantidade, as formas de armazenamento e de descarte dos resíduos gerados.

Foram escolhidas duas empresas para recolher os resíduos utilizados, uma delas de grande porte, que processa majoritariamente granitos em teares tradicionais (emprego de granalha), na qual foram coletados os resíduos silicáticos, úmidos, diretamente da pilha de descarte de um filtro-prensa, e outra, de médio porte, que processa somente mármore, em teares diamantados (sem emprego de granalha), na qual foram coletados os resíduos carbonáticos, em um poço localizado na empresa.

A areia, utilizada como fonte auxiliar de sílica (SiO_2), foi coletada em um areal situado no mesmo município.

3.1.2 ADEQUAÇÃO DAS MATÉRIA-PRIMAS

Inicialmente foi feita a moagem da areia em um moinho de bolas por 2 horas, para diminuição do tamanho das partículas e assim torná-la compatível com o tamanho das partículas dos resíduos, favorecendo assim uma adequada homogeneidade da mistura dos reagentes.

Os resíduos de granito e de mármore foram separadamente secos em estufa à 100°C por 24 horas e desagregados com gral e pistilo.

3.1.3 REAGENTES QUÍMICOS

Para a adição dos óxidos modificadores de rede foram utilizadas composições dos seguintes reagentes químicos tipo P.A.: carbonato de sódio (Na_2CO_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3).

3.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

Foram investigadas quatro composições de vidros. As composições dos resíduos foram ajustadas com adições de areia (sílica) e carbonatos (sódio e cálcio), de modo a se obter composições que se aproximassem àquelas do vidro comum, porém com maior e menor teor de óxidos modificadores para se avaliar a influência da adição desses óxidos nas propriedades dos vidros.

Três das quatro composições foram preparadas a partir do resíduo de granito, enriquecidas com sílica (SiO_2) na forma de areia e contendo quantidades intermediárias de óxidos de sódio e cálcio, e, uma quarta composição foi preparada

contendo resíduos de mármore e de granito, com adições de areia e carbonato de sódio.

Devido à perda de massa durante a fusão, pela decomposição dos carbonatos, foi necessária a realização de cálculos estequiométricos para a preparação das misturas. As quatro composições de vidro foram preparadas conforme a TAB. 3.1.

As matérias-primas e reagentes foram pesados em balança analítica analógica Sartorius, com precisão de 0,0001g, e depois homogeneizadas em um moinho com bolas tipo planetário por 30 minutos.

TAB. 3.1: Composição em gramas (g) das amostras preparadas.

Amostra	Areia	Resíduo de Granito	Resíduo de Mármore	Carbonato de Sódio	Carbonato de Cálcio
Mistura 1	50	50	-	19	13
Mistura 2	50	50	-	32	18
Mistura 3	50	50	-	46	25
Mistura 4	50	50	15	35	-

3.3 FUSÃO DO RESÍDUO E DAS MISTURAS

As misturas, homogeneizadas, inicialmente foram aquecidas ao ar, em cadinhos de platina (pequeno, médio e grande) abertos, em um forno de câmara marca Maitec (temperatura até 1200°C) a temperaturas de 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C e 1200°C, por 60 minutos, para avaliar visualmente, empregando um microscópio estereoscópico (marca Olympus, modelo SZ40, com uma câmera Evolution LC Color acoplada), a temperatura aproximada de fusão de cada mistura.

O resíduo de granito puro e as misturas foram então aquecidos, também em cadinho de platina aberto, em outro forno de câmara marca Maitec (temperatura até 1600°C) á 1500°C com taxa de aquecimento de 5°C/min, por duas horas e em

seguida o forno era desligado tendo taxa de resfriamento (inércia do forno) estimada em 50°C/min até 1000°C.

Este procedimento foi feito com as misturas para garantir a homogeneidade e simular o processo usualmente utilizado industrialmente, com exceção do tempo, e, com o resíduo para confirmar a suposição inicial de que não formaria vidro com viabilidade de uso industrial, independente da temperatura de fusão, sem o devido ajuste em sua composição com a incorporação de óxidos formadores e modificadores da rede vítrea.

As nomenclaturas dos vidros corresponderam às misturas das quais foram originados, como por exemplo, Vidro 1 corresponde a Mistura 1

3.4 OBTENÇÃO DOS VIDROS DE REFERÊNCIA

Foram compradas amostras de vidros verdes comerciais de embalagem de bebidas e de utilização em construção civil (vidro de janela).

3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A caracterização dos resíduos e da areia após moagem foi realizada através de análise química por fluorescência de raios-x (FRX), análise de tamanho e distribuição de tamanhos de partículas e análise de fases cristalinas por difração de raios-X (DRX).

3.5.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

As análises de composição química foram feitas no Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Foi utilizado um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, marca Philips, Modelo PW 2400, empregando-se como método de preparação das amostras, pastilhas fundidas com fluxo (tetra/metaborato de lítio).

3.5.2 ANÁLISE DE TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

As análises de tamanho e distribuição de tamanho de partículas foram feitas no Laboratório de Tecnologia de Pós do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Empregou-se um analisador a laser de distribuição de tamanho partículas da marca CILAS, modelo 1064, em ambiente aquoso no pH 10, utilizando pirofosfato de sódio como dispersante.

3.5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As análises de fases cristalinas foram feitas no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), em um difratômetro da marca Philips, modelo X'pert Pro, voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, com passos de 0,05° para o ângulo de detecção e tempo de 1 segundo por passo, em uma varredura de 10 a 100° (2 θ) e, no Laboratório de Tecnologia de Pós do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) com um difratômetro da mesma marca e modelo, e utilizando os mesmos valores de voltagem e corrente, citados

anteriormente, porém com passos de $0,05^\circ$ para o ângulo de detecção e tempo de 2 segundos por passo, em uma varredura de 5 a $90^\circ (2\theta)$.

Todas as análises foram feitas pelo método do pó e os difratômetros utilizavam fonte de radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($1,54 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram analisados utilizando as fichas do Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS).

3.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E DE MEDIDAS DAS PROPRIEDADES DOS VIDROS

Os ensaios realizados foram quanto à densidade, microscopia ótica, análise térmica diferencial (DTA), difração de raios-X (DRX), a fim de se detectar a presença de fases cristalinas nos vidros, microdureza Vickers, transmissão da luz por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS) e resistência hidrolítica.

3.6.1 DENSIDADE

As medidas de densidade foram feitas utilizando o método baseado no princípio de Arquimedes, o qual diz que o volume de um sólido pode ser determinado medindo-se o empuxo sofrido por ele, quando este se encontra imerso em um líquido de densidade conhecida.

As medidas foram realizadas em uma balança analítica analógica Sartorius, com precisão de $0,0001\text{g}$, equipada com os aparatos necessários para a realização das medidas, e foi utilizada água como líquido de imersão.

As densidades foram calculadas através do uso da EQ. 3.1.

$$\rho_s = \left(\frac{Ms}{Mu - Mi} \right) \times \rho_l \quad \text{EQ. 3.1}$$

Onde:

ρ_s = Densidade do sólido;

ρ_l = Densidade do líquido (água);

Ms = Massa seca;

Mu = Massa úmida;

Mi = Massa imersa.

3.6.2 MICROSCOPIA ÓTICA

As imagens dos vidros foram obtidas com um aumento de 7X, em um microscópio estereoscópico da marca Olympus, modelo SZ40, por uma câmera marca Evolution LC Color acoplada. O software utilizado para obter as imagens foi o Image-Pro Express. Esta análise foi feita no Laboratório de Metalografia do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

3.6.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

As análises foram realizadas ao ar em um analisador térmico TA Instruments, modelo SDT 2960, DTA-TGA, do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) em cadinhos de alumina. A massa das amostras foi de $30 \pm 5\text{mg}$, com faixa de temperatura entre 28 e 1200°C e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.6.4 MICRODUREZA VICKERS

Para análise de microdureza Vickers as amostras foram embutidas a frio, em resina polimérica, lixadas e polidas utilizando-se a politriz manual. Durante o lixamento as amostras foram lubrificadas com água e foram utilizadas lixas d'água com granulometrias de 220 a 1200 mesh. Cada lixamento durou cerca de 15s, sendo que para cada granulometria de lixa a amostra foi girada 90° de sua posição original.

Para o polimento utilizou-se o pano metalográfico SUPRA da AROTEC lubrificado em suspensão de alumina de 1,0 μm e 0,3 μm , respectivamente. Cada etapa de polimento durou cerca de 5 minutos em rotação de 150 RPM, sendo a amostra polida manualmente no sentido contrário ao de rotação da politriz. Em seguida as amostras foram lavadas em água, com o auxílio de algodão, e depois lavadas em álcool e secas ao ar.

Foram feitas 5 impressões por amostra, com uma carga de 300 gramas durante 15 segundos, em um microdurômetro digital marca BUEHLER, modelo Micromet 2003 (Figueiredo *et al*). As medidas foram realizadas no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Instituto Militar de Engenharia (IME).

3.6.5 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)

A análise de transmissão de luz foi feita em um espectrofotômetro de feixe duplo marca Varian, modelo Cary 5000, no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (IME).

As amostras foram previamente embutidas a frio em resina polimérica, de maneira em que a superfície do vidro ficasse exposta nas duas faces das amostras, e ambas foram lixadas e polidas utilizando-se a politriz manual, conforme realizado nas amostras para análise de dureza, especificado anteriormente.

Foram feitas as medidas de espessura de cada amostra com micrômetro digital (TAB. 3.2).

TAB. 3.2: Espessura das amostras depois de embutidas, lixadas e polidas.

	Vidro 1	Vidro 2	Vidro 3	Vidro 4	Vidro J	Vidro B
Espessura (mm)	7,832	5,686	9,946	8,013	3,423	3,475

Os valores foram calculados para um comprimento de onda de 550nm e para expressar os valores de transmitância para uma mesma espessura de 3 mm, foi utilizada a EQ. 3.2 da norma NBR 7841 (ABNT, 1983).

$$\log\left(\frac{P_2}{0,92}\right) = \left(\frac{e_2}{e_1}\right) \times \log\left(\frac{P_1}{0,92}\right) \quad \text{EQ. 3.2}$$

Onde:

e_1 = Espessura medida ;

e_2 = Espessura desejada (3 mm);

P_2 = Porcentagem transmitida para a espessura e_2 ;

P_1 = Porcentagem transmitida para a espessura e_1 .

3.6.6 RESISTÊNCIA HIDROLÍTICA

Os ensaios de resistência química dos vidros seguiram a norma ISO 719. Determinando a resistência hidrolítica de 2g de partículas de vidro de tamanhos de partículas entre 300 e 500µm, quando aquecidas a uma temperatura de 98°C em água destilada durante 1 hora, sendo medida depois a concentração de álcalis por titulação com uma solução conhecida de ácido clorídrico a 0,01 mol/l.

Os valores de resistência são calculados em mililitro de solução de ácido clorídrico por grama de vidro (ml/g), ou em micrograma de óxido alcalino extraído por grama de vidro ($\mu\text{g/g}$) e interpretados conforme a TAB 3.3.

TAB. 3.3: Valores limite e interpretação dos resultados, no teste de resistência hidrolítica segundo norma ISO 719.

Classe	ml/g	$\mu\text{g/g}$	Interpretação
HGB 1	$\geq 0,10$	≥ 31	Resistência muita alta
HGB 2	$0,10 \geq 0,20$	$31 \geq 62$	Resistência alta
HGB 3	$0,20 \geq 0,85$	$62 \geq 264$	Resistência média
HGB 4	$0,85 \geq 2,0$	$264 \geq 620$	Resistência baixa
HGB 5	$2,0 \geq 3,5$	$620 \geq 1085$	Resistência muito baixa

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 COMPOSIÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Nas análises de fluorescência de raios-x foram identificadas as composições químicas das matérias-primas, em % peso, e na difração de raios-x a composição mineralógica, identificando assim a estrutura dos compostos encontrados na análise química, que se apresentam tipicamente na forma cristalina nos difratogramas apresentados a seguir.

A TAB 4.1 mostra a composição química da areia e dos resíduos de granito e de mármore.

TAB. 4.1: Composição química das matérias-primas (% em peso).

Componentes	Resíduo de Granito	Resíduo de Mármore	Areia
SiO₂	71.18	1,97	98.63
Al₂O₃	13.56	-	-
Na₂O	3.05	-	-
CaO	2.96	37,09	-
MgO	-	16,56	-
K₂O	4.34	-	-
Fe₂O₃	4.21	0,09	0,45
P₂O₅	0.21	-	-
TiO₂	-	-	0.57
ZrO₂	-	-	0.33
P.F.	-	43.55	-

Conforme esperado, a análise química da areia revelou que o SiO_2 , óxido formador por excelência da rede vítrea, foi o componente majoritário. Outros óxidos apresentaram-se com valores inferiores a 1% cada.

No difratograma da areia, mostrado na FIG. 4.1, foram somente observados os picos do quartzo, que é a fase estável da sílica à temperatura e pressão ambientes.

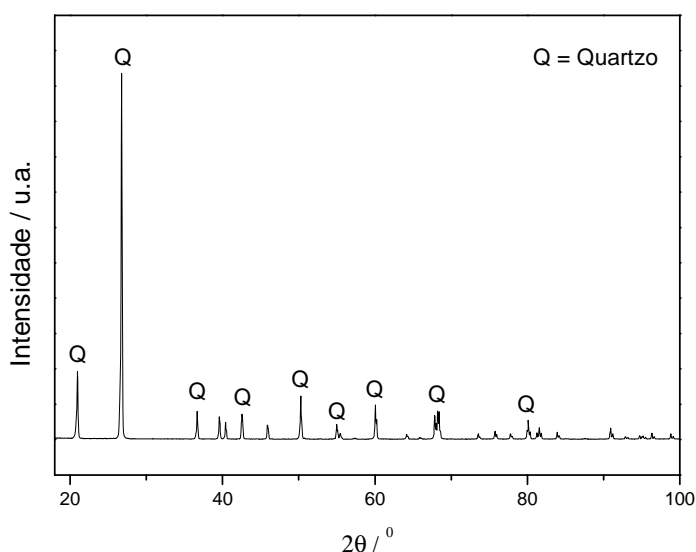


FIG. 4.1: Difratograma de raios-x da areia.

No resíduo de granito, o SiO_2 também é predominante, porém quantidades significantes de CaO , K_2O e Na_2O , óxidos modificadores de rede foram encontrados, bem como Al_2O_3 , que é um óxido intermediário. Essa composição de fases cristalinas é típica e característica de rochas silicáticas, muito parecida com a composição do granito puro (Norton *apud* Mello, 2006), o qual apresenta teores de SiO_2 e Al_2O_3 em torno de 70% e 15%, respectivamente.

Como esperado, pelo fato do beneficiamento deste resíduo ter sido realizado em tear tradicional, teores razoáveis de Fe_2O_3 foram identificados, provavelmente originados da granalha adicionada no processo de serragem. Neste trabalho, este óxido desempenhou papel fundamental, pois atuou como colorante na formulação de vidro.

Os teores dos óxidos do resíduo de granito estudado foram similares aos encontrados por outros pesquisadores em trabalhos anteriores (TAB. 4.2).

TAB. 4.2: Comparativo dos resultados das análises químicas entre o resíduo de granito estudado e o de outros pesquisadores (% em peso).

Componentes	Resíduo de granito deste estudo	Gonçalves (2006)	Moreira (2003)	Mello (2006)	
SiO₂	71,13	59,62	65,95	68,01	63,89
Al₂O₃	13,56	12,77	12,84	14,99	11,69
Na₂O	3,05	2,72	2,39	1,65	2,13
CaO	2,96	4,83	3,01	2,28	6,52
MgO	-	1,96	1,47	0,73	1,44
K₂O	4,34	5,30	4,19	4,82	5,53
Fe₂O₃	4,21	9,49	7,89	3,67	3,13
P₂O₅	0,21	-	-	-	-
TiO₂	-	-	0,93	0,54	0,51
SO₃	-	0,03	-	-	-
MnO	-	-	1,47	-	-
P.F.	-	1,92	1,33	2,86	4,50

Os diferentes resíduos de granitos, de diferentes regiões, não apresentaram muita variação em suas composições químicas. Os resíduos são compostos basicamente por SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, que correspondem a mais de 80% em todas as análises. Os altos teores de sílica e alumina são devidos à composição típica de rochas silicáticas, e a presença do óxido de ferro certamente está relacionada à granalha utilizada no processo de serragem dos blocos.

No difratograma do resíduo de granito (FIG. 4.2), verificam-se os picos característicos das fases cristalinas referentes à sílica, silicatos de cálcio, potássio, alumínio e sódio, e ainda indícios de magnetita. Apresentando-se na forma de minerais quartzo (SiO₂), microclina (KAlSi₃O₈), albita ((NaCa)Al(SiAl)₃O₈) e magnetita (Fe₃O₄).

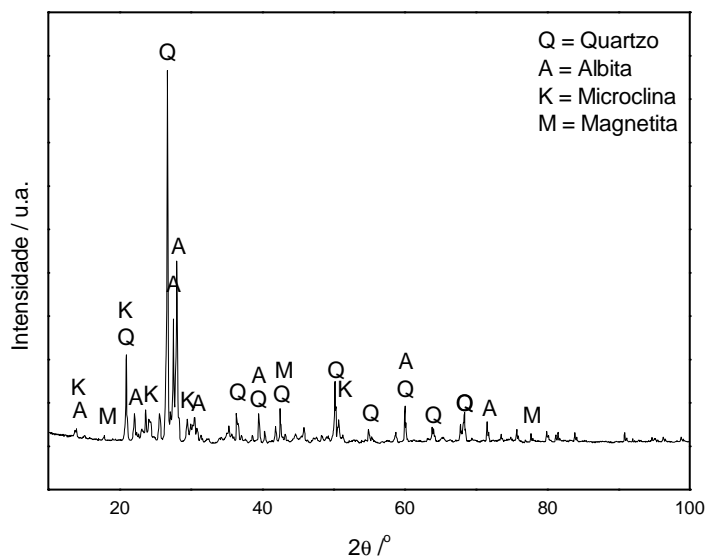


FIG. 4.2: Difratoograma de raios-x do resíduo de granito.

O resíduo de mármore, como esperado exibe características essencialmente típicas de rochas carbonáticas, sendo composto predominantemente de MgO e CaO, e elevado valor de perda ao fogo, fruto da decomposição térmica dos carbonatos durante a análise química. Este resíduo apresenta composição característica de um mármore dolomítico calcítico, tanto por revelar teor de 16,56% em MgO, quanto pela razão MgO/CaO em torno de 0,45 (conforme classificação demonstrada anteriormente na TAB. 3.2).

No difratograma do resíduo de mármore (FIG. 4.3), observa-se que os picos cristalinos predominantes são da calcita (CaCO_3) e da dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$).

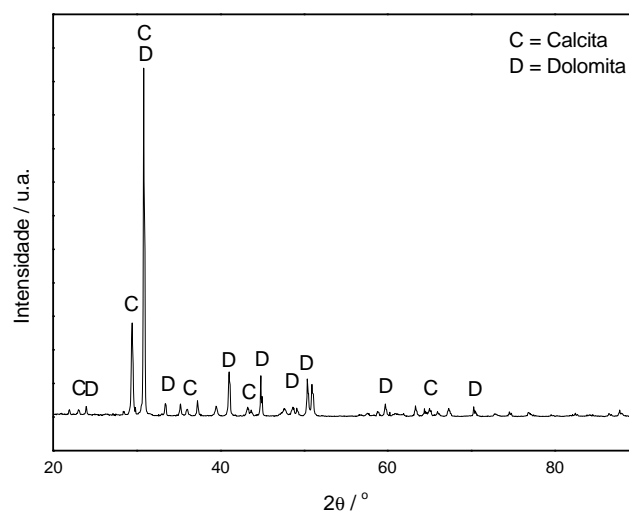


FIG. 4.3: Difratoograma de raios-x do resíduo de mármore.

4.1.2 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Para garantir uma adequada homogeneidade às misturas das composições dos vidros, foi necessária a realização da moagem da areia, que na forma “in natura” apresentava granulometria grosseira, incompatível com o tamanho das partículas dos resíduos das rochas e dos reagentes (carbonatos de sódio e cálcio).

Pelo resultado obtido da distribuição de tamanho de partículas da areia (FIG. 4.4) vimos que a moagem por duas horas foi suficiente para reduzir o tamanho das partículas para menos de 100 μm , garantindo assim a homogeneidade da massa.

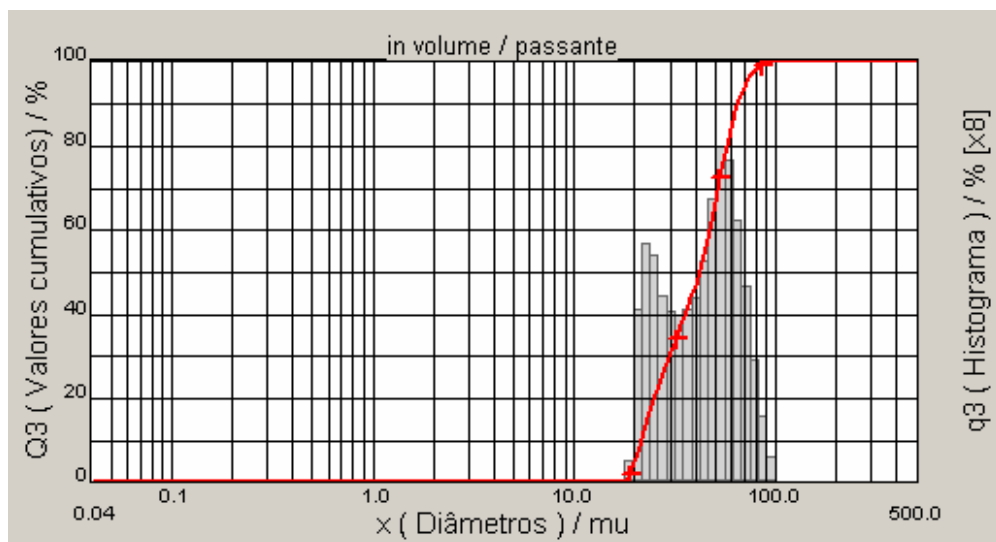


FIG. 4.4: Distribuição de tamanho de partícula da areia (μ = micrometro).

As curvas obtidas nos resultados da distribuição de tamanho de partículas dos resíduos de granito e de mármore, apresentadas nas FIG. 4.5 e 4.6, se mostraram similares, e como esperado também com partículas menores que 100 μ m. Esta similaridade é um indicativo de que a distribuição de tamanho de partículas destes resíduos, gerados no processo de serragem dos blocos em teares, é homogênea. Enfatizando ainda que os resíduos utilizados neste trabalho são de diferentes tipos de rochas e beneficiados em serrarias diferentes, as quais utilizam diferentes teares em seus processos de serragem.

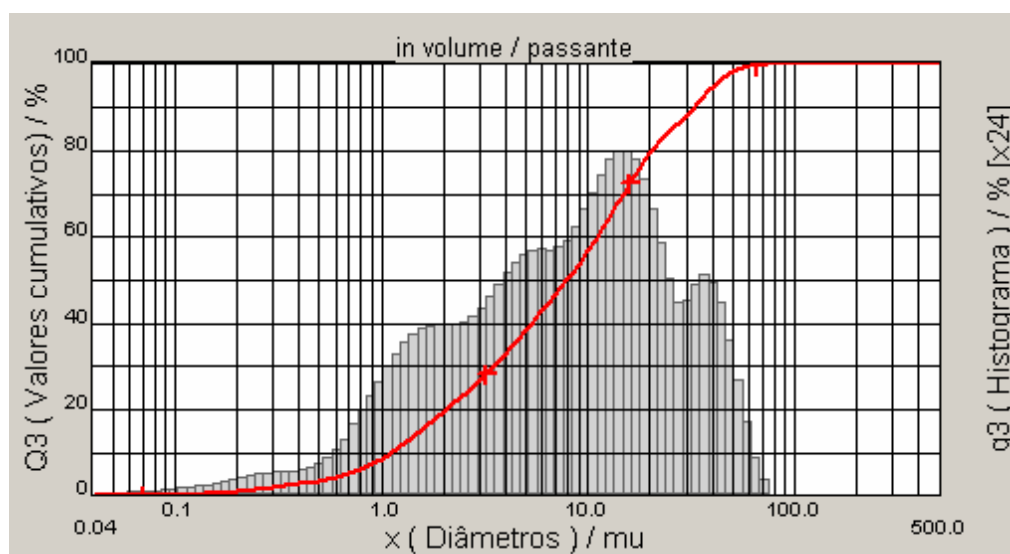


FIG. 4.5: Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de granito (μ = micrometro).

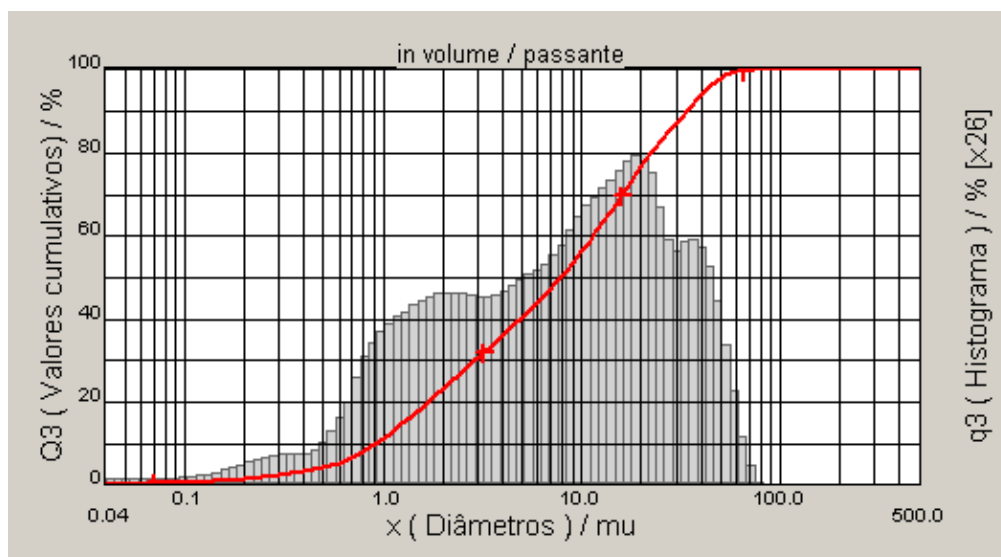


FIG. 4.6: Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de mármore (μ = micrometro).

A TAB. 4.3 mostra os valores numéricos dos tamanhos de partículas para 10, 50 e 90 % passante de cada matéria-prima utilizada nas misturas. Nota-se que os diâmetros médios em 50% de tamanho de partículas dos resíduos de granito e mármore são bastante similares.

TAB. 4.3: Tamanho médio das partículas.

Amostra	Diâmetro (μ m)		
	10%	50%	90%
Areia	21,43	41,73	64,84
Resíduo de granito	1,11	7,91	32,21
Resíduo de mármore	0,91	7,82	33,56

4.2 DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

4.2.1 FORMULAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS VIDROS

As composições estudadas foram calculadas estequiometricamente, baseadas nas análises químicas da areia e dos resíduos de granito e de mármore mostradas na TAB. 4.1.

Os resíduos de granito e a areia foram adicionados em proporções iguais. O resíduo de mármore e os carbonatos foram incorporados à mistura conforme os teores de óxidos de sódio e cálcio desejados, como indicado anteriormente na TAB. 3.1.

Foram preparadas quatro composições de vidros sodo-cálcicos, três contendo resíduo de granito, com menor e maior teor dos óxidos modificadores, visando-se avaliar o efeito desses óxidos nas propriedades dos vidros produzidos, e uma composição contendo resíduos de granito e de mármore (TAB. 4.4).

TAB. 4.4: Composições calculadas dos vidros (% em peso).

Componentes	Vidro 1	Vidro 2	Vidro 3	Vidro 4
SiO₂	71,74	65,94	60,27	62,34
Na₂O	10,68	15,72	20,18	16,04
CaO	7,40	8,98	11,00	9,20
Al₂O₃	5,73	5,26	4,81	4,94
MgO	-	-	-	3,62
K₂O	1,83	1,69	1,54	1,58
Fe₂O₃	1,97	1,81	1,65	1,72
Outros Óxidos	0,48	0,44	0,40	0,41

As composições dos vidros, com exceção do teor de óxido de sódio no Vidro 3, estão dentro da faixa de composição de vidros sodo-cálcicos descrita por Akerman (2000), com os valores de Na_2O entre 12 e 17% e de CaO entre 8 e 12 % .

As composições dos Vidros 2, 3 e 4 possuem menor teor de sílica que os dos vidros sodo-cálcicos encontrados na literatura, porém são ricas em alumina, com aproximadamente 5% em peso, óxido que na rede da sílica também pode atuar como formador de rede.

4.2.2 FUSÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

4.2.2.1 TEMPERATURAS DE FUSÃO

Inicialmente as misturas foram aquecidas a temperaturas crescentes de 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C e 1200°C para que as temperaturas de fusão dos vidros pudessem ser visualmente avaliadas.

As misturas variaram quanto às temperaturas de fusão. A mistura 1 começou a fundir em 1050°C e a 1150°C fundiu totalmente. As misturas 2, 3 e 4 começaram a fundir em 1000°C e fundiram totalmente a 1050°C. Como esperado as que continham maiores quantidades de óxidos modificadores (principalmente óxido de sódio) fundiram a temperaturas mais baixas.

Nesse processo, depois de totalmente fundidas todas as misturas resultaram em vidros verdes, mas de coloração não homogênea, apresentando alguns pontos mais escuros com tonalidades amareladas e esverdeadas (FIG. 4.7). Os vidros continham muitas bolhas aprisionadas e distribuídas por todo vidro.

Observou-se propagação de trincas, em intensidades variáveis quando os vidros eram resfriados rapidamente. Nas misturas com menores teores de carbonatos incorporados, houve menor quantidade de trincas. Visivelmente esses vidros apresentavam maior viscosidade quando comparados com aqueles dotados de

maiores quantidades de óxidos modificadores, o que possivelmente contribui para diminuir a propagação das trincas.



FIG. 4.7: Imagem do vidro 4 mostrando a não homogeneidade da cor, com aumento de 7X.

A FIG. 4.8 mostra uma imagem do vidro 2, obtido a 1050°C, por microscopia estereoscópica, onde pode-se ver muitas pequenas bolhas distribuídas por todo vidro e as trincas propagadas.

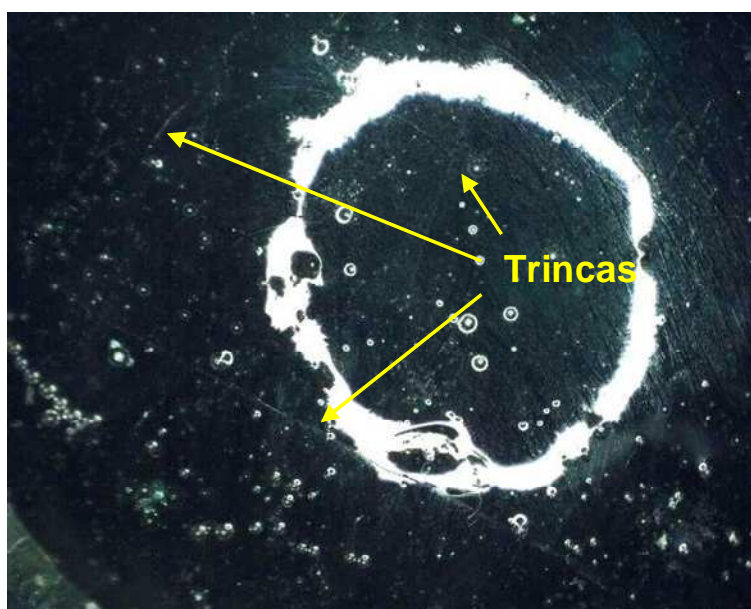


FIG. 4.8: Imagem do vidro 2 mostrando as trincas e pequenas bolhas, com aumento de 20X.

4.2.2.2 FUSÃO DO RESÍDUO A 1500°C

O resíduo de granito puro foi aquecido á 1500°C, tendo como taxa de resfriamento a inércia do forno, estimada em 50°C/min até 1000°C.

A fusão do resíduo de granito puro resultou em um produto negro com uma “borra” marrom sobrenadante (FIG 4.9).



FIG. 4.9: Imagem do resíduo de granito fundido com aumento de 7X.

Devido ao resíduo ser composto por aproximadamente 85% de sílica e alumina, óxido formador de rede e/ou intermediário, respectivamente, e 10% de óxidos modificadores, de sódio, cálcio e potássio, a cor do produto obtido e a “borra” sobrenadante estão diretamente relacionadas à quantidade excessiva, de 4,21%, do óxido de ferro presente na composição.

No difratograma de raios-x (FIG. 4.10) do resíduo puro, apesar da banda amorfa, verificou-se também a ocorrência de cristalização. Picos característicos das fases cristalinas referentes ao quartzo (SiO_2), a magnetita (Fe_3O_4), e ao silicato de ferro e alumínio ($\text{Al}_{0,7}\text{Fe}_3\text{Si}_{0,3}$) foram identificados,

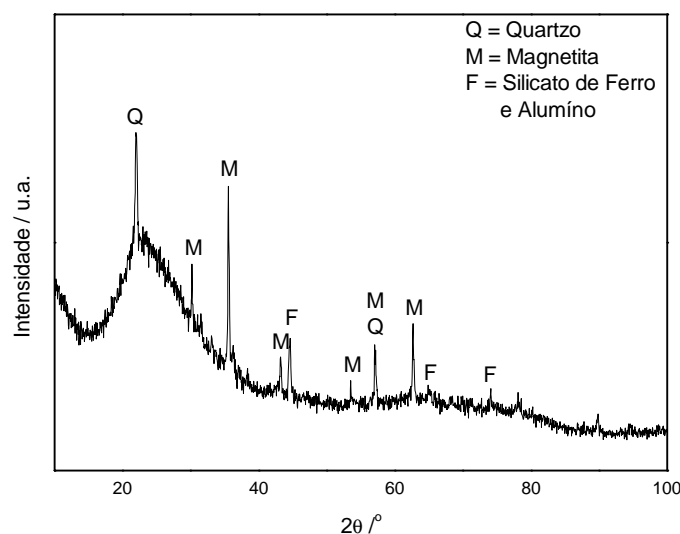


FIG. 4.10: Difratoograma de raios-x do resíduo de granito fundido.

4.2.2.3 AQUECIMENTO DAS MISTURAS A 1500°C

As misturas foram aquecidas até 1500°C com objetivo de simular o mais próximo possível as condições industriais. Como resultado obteve-se vidros com cores homogêneas. Foi possível eliminar a maior parte das microbolhas. No entanto, observou-se coalescimento limitado das pequenas bolhas, porém nenhum vidro continha bolhas aprisionadas em sua espessura, apenas nas interfaces com o cadinho.

O processo de produção de vidro em laboratório, empregando-se forno de câmara, onde o aquecimento da mistura se dá pelas laterais e superfície do cadinho, sem nenhuma movimentação da massa, não é apropriado industrialmente, pois contribui para que as bolhas fiquem aprisionadas no vidro, preferencialmente aderidas ao fundo do cadinho, região de temperaturas mais baixas.

Geralmente os fornos industriais, entre outras zonas funcionais, possuem a zona de fusão, onde são geradas maiores velocidades de convecção a massa devido às

altas temperaturas, o que dentre outras finalidades contribui para a eliminação das bolhas e homogeneização da massa.

Ainda nestes fornos, logo após a zona de homogeneização e refino, alguns dispõem de borbulhadores de ar para auxiliar a eliminação das bolhas e aumentar a temperatura no fundo do forno, acelerando assim as correntes de convecção, para melhorar a uniformidade da massa (SEBRAE *apud* Vallejo, 2007).

Portanto, o processo de produção utilizado favoreceu o aprisionamento das bolhas nos vidros, na interface com o cadinho, como mostrado na FIG. 4.11.

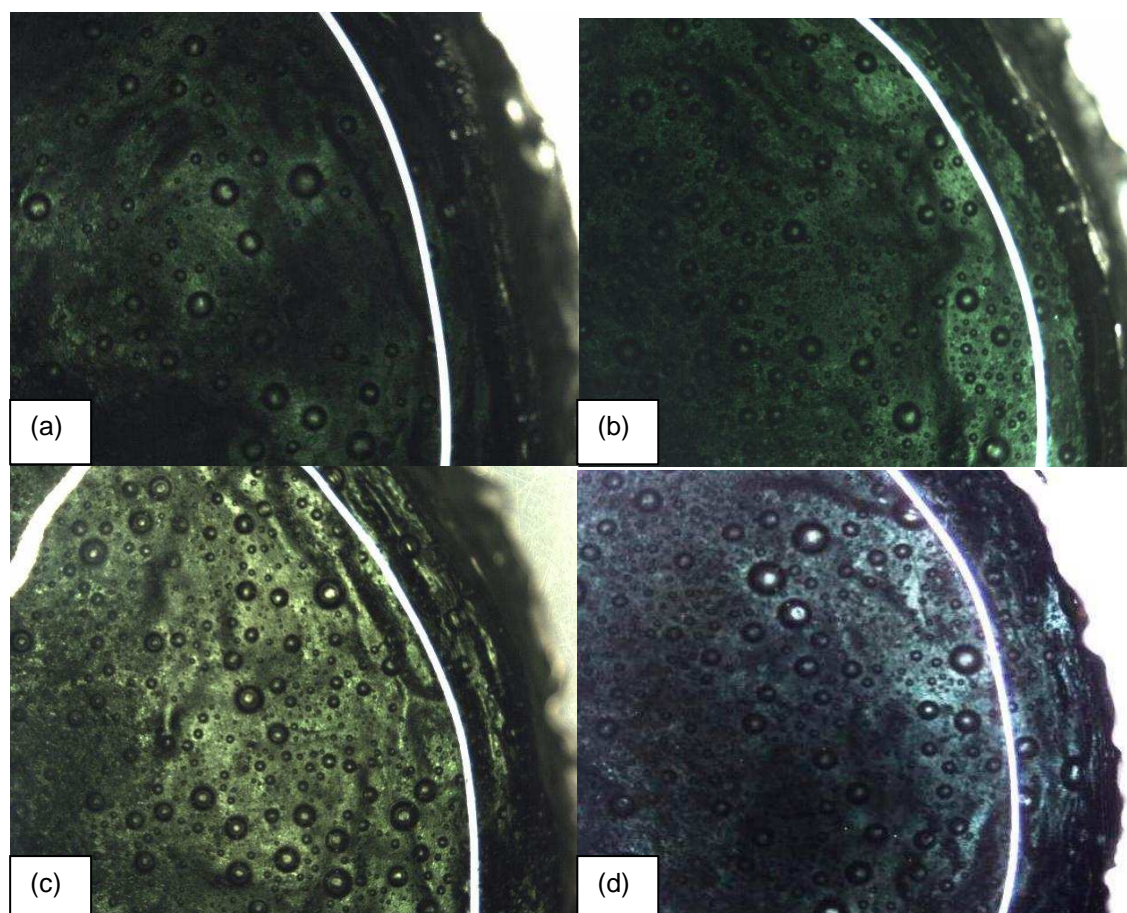


FIG. 4.11: Imagens obtidas por microscopia estereoscópica dos vidros com aumento de 7X. (a) Vidro 1, (b) Vidro 2, (c) Vidro 3 e (d) Vidro 4.

O processo de produção não interferiu na uniformidade das cores dos vidros. Apesar da pouca variação de concentração de óxido de ferro nas misturas, de $1,81 \pm 0,16\%$, os vidros apresentaram ligeiras variações em suas tonalidades.

Os vidros 1, 2 e 3 apresentaram tons de verde-amarelados, ligeiramente mais escuro para os que contêm maiores teores de ferro. O vidro 4, feito com a incorporação do resíduo de mármore, apresentou coloração diferente dos outros com tom de verde-azulado.

4.2.2.4 DECOMPOSIÇÃO DOS CARBONATOS

As curvas obtidas por meio do ensaio termogravimétrico analisaram o comportamento das misturas durante a decomposição térmica. A seguir encontram-se as curvas das misturas preparadas para os vidros 1, 2, 3 e 4 (FIG. 4.12).

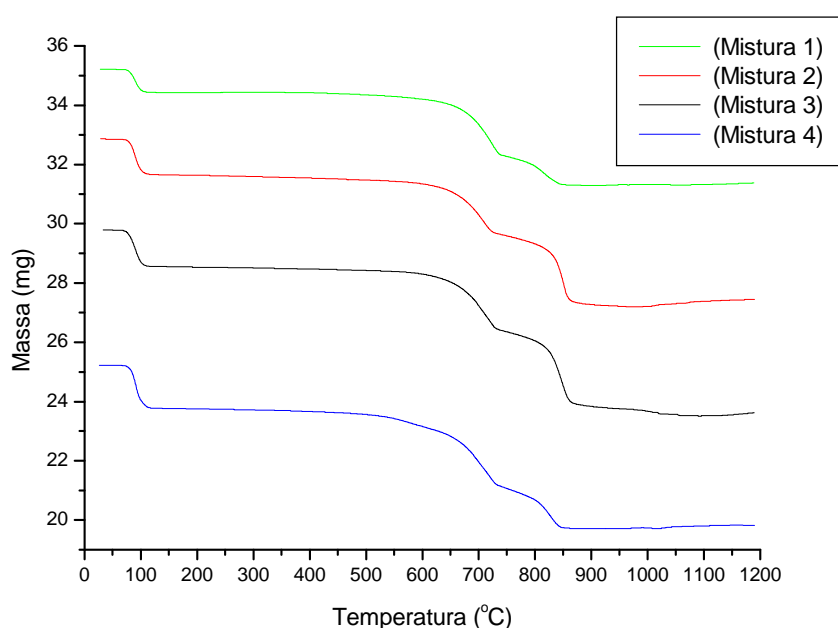


FIG. 4.12: Curvas termogravimétricas das misturas dos vidros.

As misturas começaram a perder massa em 100°C, correspondente a perda da água. As etapas da decomposição dos carbonatos para as misturas 1, 2 e 3 começam em aproximadamente 600°C, faixa correspondente a decomposição do carbonato de cálcio (Wendlandt, 1986) e logo após ocorre a decomposição do

carbonato de sódio, em torno de 850°C, totalizando em uma perda de massa de aproximadamente 11, 16,5 e 21%, respectivamente.

Esses resultados são compatíveis com as quantidades de carbonatos incorporados nas misturas, ocorrendo maiores perdas de massa para as misturas com maiores quantidades adicionadas.

Devido a presença do resíduo de mármore, que possui dolomita em sua composição, a etapa da decomposição dos carbonatos para a mistura 4 se diferencia, começando a sua decomposição em aproximadamente 480°C, faixa de decomposição correspondente ao carbonato de magnésio (Wendlandt, 1986), seguida pela decomposição do carbonato de cálcio e sódio. A mistura 4 totalizou uma perda de massa de aproximadamente 21,5%.

4.2.2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

A análise de difração de raios-x foi realizada em todos os vidros produzidos e nos vidros comerciais, a fim de se detectar se ocorreu cristalização no processo de resfriamento.

Os difratogramas dos vidros, mostrados na FIG. 4.13, não identificaram a presença de nenhuma fase cristalina, sendo os vidros produzidos e comerciais completamente amorfos.

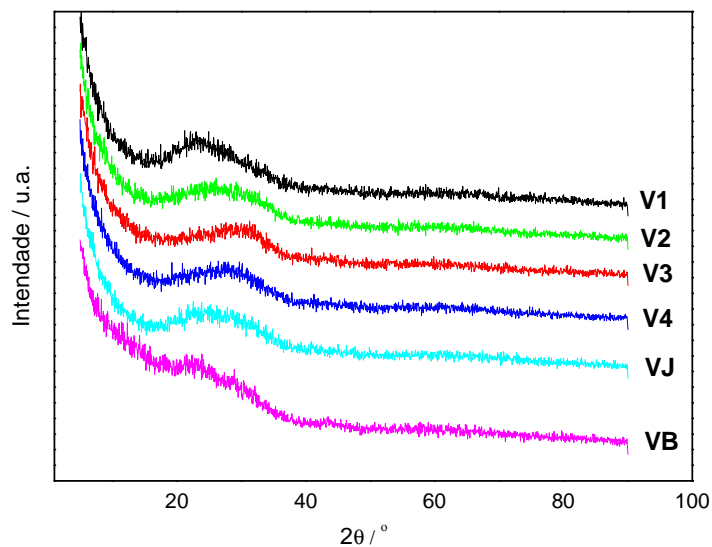


FIG. 4.13: Difratomogramas de raios-x dos vidros produzidos e comerciais (V1 - Vidro da composição 1, V2 - Vidro da composição 2, V3 - Vidro da composição 3, V4 - Vidro da composição 4, VJ - Vidro comercial “de janela” e VB - vidro comercial de embalagem de bebida).

Com este resultado, certifica-se que as misturas preparadas vitrificaram totalmente, e que a taxa de resfriamento foi suficiente, não proporcionando nenhuma cristalização.

4.3 MEDIDAS E COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES

4.3.1 PROPRIEDADE FÍSICA

4.3.1.1 DENSIDADE

As densidades medidas são apresentadas na TAB. 4.5, e todos os valores encontrados são compatíveis com o valor citado na literatura. Devido à presença dos óxidos modificadores de rede, os vidros sodo-cálcicos têm densidade nominal de 2,5 g/cm³. Neste trabalho, todos os vidros produzidos apresentam valor médio de densidade variando, para o nível de confiança de 90% da média, entre 2,47 e 2,58 g/cm³

A incorporação dos óxidos de sódio e cálcio aumentou as densidades dos vidros em aproximadamente 0,3 g/cm³ da densidade do vidro de sílica fundida, devido ao preenchimento por eles dos interstícios da rede da sílica.

TAB. 4.5: Valores de densidade dos vidros.

Vidros	Densidade (g/cm³)	Desvio Padrão
V1	2,47	0,00
V2	2,53	0,05
V3	2,57	0,01
V4	2,55	0,01
VJ	2,46	0,04
VB	2,39	0,00

4.3.2 PROPRIEDADE MECÂNICA

4.3.2.1 DUREZA

Os valores obtidos na análise de microdureza Vickers foram convertidos para o Sistema Internacional de Unidades (SI), através da multiplicação por 0,009807.

Os valores das durezas, tanto dos vidros produzidos quanto dos comerciais, apresentaram-se uniformes, não variando drasticamente, como previsto por Shelby (2000) para vidros silicáticos. Cálculos do nível de confiança da média para um nível de confiança de 90% mostram que não há variação significativa de valores, conforme pode ser visto na TAB. 4.6. Todos os valores experimentais, ainda, estão dentro da variação aproximada de 30% do valor para a sílica fundida, com variação em 20%.

O vidro 4 foi a única exceção em termos de nível de confiança da média. Dos vidros produzidos, ele é o único vidro produzido que possui o íon de magnésio em sua rede, devido à incorporação do resíduo de mármore em sua composição, e foi o vidro que apresentou maior dureza, porém não foi encontrada na literatura nenhuma explicação que justificasse esse comportamento. Esse comportamento pode estar ligado ao maior empacotamento da rede proporcionado pela incorporação do magnésio à composição.

TAB. 4.6: Valores de dureza dos vidros.

Vidros	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
V1	4,8	0,16
V2	4,8	0,18
V3	4,8	0,23
V4	5,7	0,32
VJ	4,9	0,25
VB	4,7	0,09

4.3.3 PROPRIEDADE ÓTICA

4.3.3.1 TRANSMISSÃO DA LUZ

As medidas foram realizadas em um intervalo de comprimento de onda de 200 a 1000nm e os resultados estão apresentados em gráficos, para cada amostra analisada.

As curvas espectrais dos vidros obtidos estão apresentadas graficamente da FIG. 4.14 a FIG. 4.17. Os vidros comerciais estão representados nas FIG. 4.18 e FIG. 4.19.

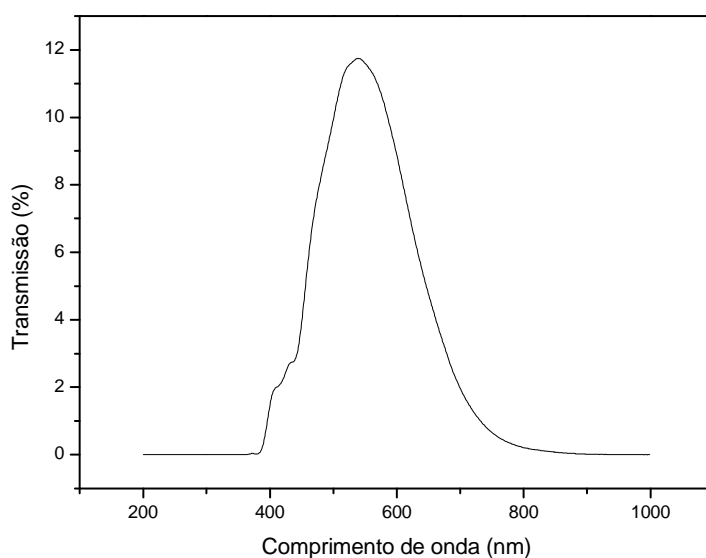


FIG. 4.14: Curva de transmissão espectral do vidro 1 (espessura de 7,832mm).

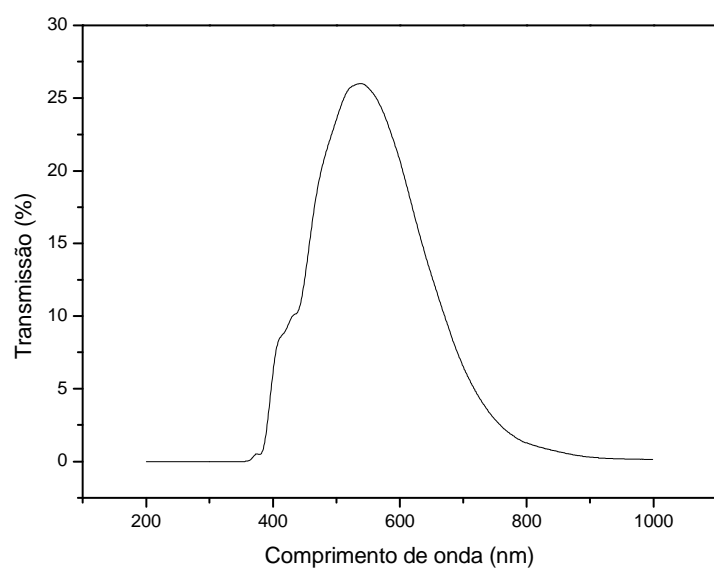


FIG. 4.15: Curva de transmissão espectral do vidro 2 (espessura de 5,686mm).

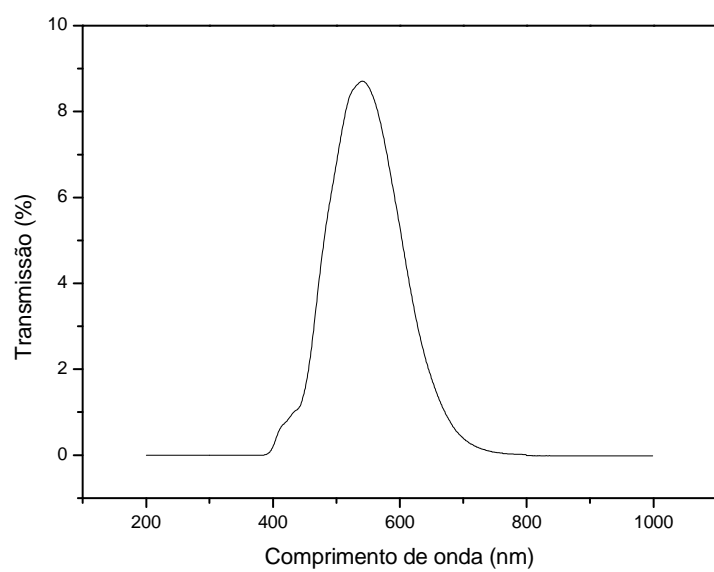


FIG. 4.16: Curva de transmissão espectral do vidro 3 (espessura de 9,946mm).

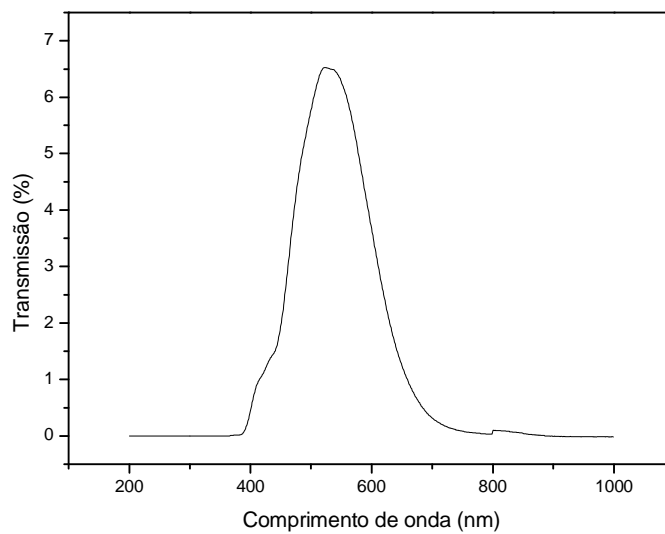


FIG. 4.17: Curva de transmissão espectral do vidro 4 (espessura de 8,013mm).

As curvas se apresentam de forma semelhante em todos os vidros desenvolvidos, com um pico bem definido na região do visível. Os vidros não apresentaram transmissão na região do ultravioleta, e transmissão muito baixa na região do infravermelho próximo, até 1000nm.

A maior transmissão na região da radiação infravermelha foi de 1,7% pelo vidro 2, na espessura de 5,686mm, em um comprimento de onda de 780nm.

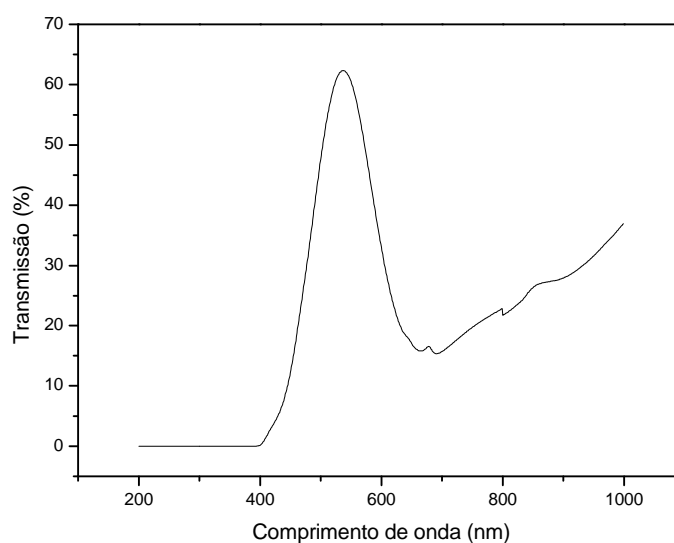


FIG. 4.18: Curva de transmissão espectral do vidro J (espessura de 3,423mm).

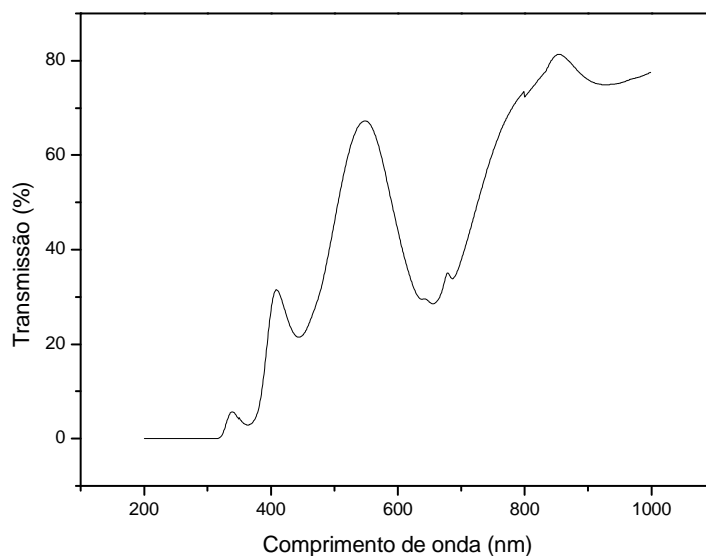


FIG. 4.19: Curva de transmissão espectral do vidro B (espessura de 3,475mm).

Os vidros comerciais também não apresentam transmissão na região de radiação ultravioleta, com picos de maior intensidade no visível e com alta transmissão no infravermelho.

A transmissão de radiação infravermelha do vidro J, utilizado na construção civil, é crescente, e em 1000nm já atinge um valor de 37% de transmissão.

O vidro B, de embalagem de bebida, apresenta em seu espectro maior transparência ao infravermelho que ao visível.

A FIG. 4.20 mostra o espectro para um vidro ideal considerando que este seja aquele que transmite pouco infravermelho, mas que permita boa passagem de luz visível.

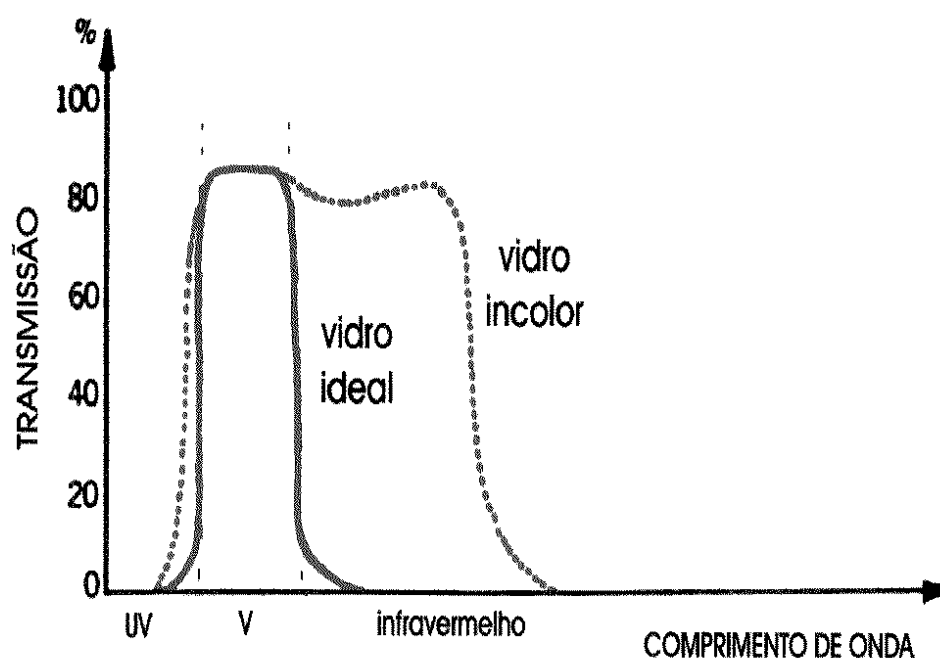


FIG. 4.20: Curva de transmissão espectral ideal para vidros redutores de calor (Caram, 1998).

Segundo Caram (1998), vidros que se comportem dessa forma são ideais em termos do que habitualmente se procura quanto ao conforto ambiental (térmico, visual e acústico) em regiões mais quentes.

Os espectros de todos os vidros obtidos a partir dos resíduos tiveram curvas idênticas a da FIG. 4.20, com pouca ou nenhuma transmissão no ultravioleta e infravermelho, porém menores intensidades para o visível.

Foram calculados valores de transmissão, na radiação visível, para um comprimento de onda de 550nm. Para expressar os valores para uma mesma espessura de 3 mm, foi utilizada a EQ. 3.2, citada anteriormente. Os valores numéricos de cada amostra estão na TAB. 4.7.

TAB. 4.7: Valores da transmissão no visível.

Vidros	Transmissão (%)
V1	41,6
V2	47
V3	45
V4	33
VJ	63,7
VB	70

O vidro 4, produzido com o resíduo de mármore, apresentou a menor transmissão no visível. Claramente vemos que os vidros comerciais transmitem mais luz que os vidros produzidos com a incorporação de resíduos.

Existe um parâmetro estabelecido por Santa Marina *apud* Caram (1998) de um fator de transmissão de luz, onde TL é igual à transmissão luminosa. Os vidros com $TL < 30\%$ tem transmissão luminosa fraca, $30\% \leq TL \leq 50\%$ transmissão luminosa média e $TL > 50\%$ tem transmissão luminosa forte.

Neste parâmetro os quatro vidros produzidos se enquadram como sendo de transmissão luminosa média, e os comerciais de transmissão luminosa forte.

4.3.4 PROPRIEDADE QUÍMICA

4.3.4.1 RESISTÊNCIA HIDROLÍTICA

Os resultados da classificação para a análise de resistência hidrolítica, conforme norma ISO 719, para os vidros produzidos e comerciais são mostrados na TAB. 4.8.

TAB. 4.8: Classificação dos vidros quanto à resistência hidrolítica, conforme a norma ISO 719.

Vidros	Classificação
V1	HGB 2
V2	HGB 3
V3	HGB 5
V4	HGB 3
VJ	HGB 4
VB	HGB 4

A classificação dos vidros 1, 2, 3 e 4 variou de acordo com a quantidade de álcalis incorporados na mistura, apresentando-se mais resistentes os vidros com menores teores desses óxidos.

Os vidros 2 e 4, que possuem as mesmas quantidades de óxido de sódio e apresentaram a mesma classificação, de resistência média. O vidro 1 tem alta resistência e o vidro 3 muito baixa, não sendo compatível com os valores de resistência hidrolítica para vidros sodo-cálcicos, de acordo com Shelby (2000), que são de HGB 3 e HGB 4, para embalagens e janelas, respectivamente.

Os vidros comerciais apresentaram baixa resistência, segundo interpretação da TAB. 3.3, portanto o vidro B não se enquadra para utilização em embalagens.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho alcançou seu objetivo de desenvolver vidros sodo-cálcicos através do aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais silicáticas e carbonáticas produzidos no beneficiamento das rochas ornamentais. As composições preparadas resultaram em vidros completamente amorfos.

Os resultados obtidos nas análises de caracterização realizadas nos resíduos utilizados e sua comparação com os resultados encontrados por outros autores é um indicativo que as propriedades químicas e físicas destes resíduos são similares, potencialmente contribuindo para que haja efetiva possibilidade de emprego industrial da tecnologia desenvolvida.

Os vidros produzidos apresentaram propriedades típicas de vidros sodo-cálcicos, e similares as dos vidros comerciais comparados.

Os vidros produzidos, devido à coloração verde pela presença de ferro no resíduo de granito, transmitem muito pouca radiação infravermelha e média transmissão de luz visível, tendo assim um espectro ideal para vidros que atuem como redutores de calor.

Devido à classificação quanto à resistência hidrolítica, os vidros produzidos podem ser utilizados em janelas, e controlando a adição do óxido de sódio incorporado, em embalagem de bebidas.

Utilizando os resíduos de rochas ornamentais como matéria-prima na fabricação de vidros, contribui-se ambientalmente em dois fatores, encontrando destinação aos resíduos que poluem ao serem lançados diretamente na natureza e diminuindo a extração mineral de areia.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar o mesmo estudo realizado neste trabalho, com resíduos de rochas ornamentais beneficiadas em teares e máquinas de corte diamantados, e produzir assim vidros incolores.

Desenvolver composições de outros tipos de vidros (Ex: Borossilicato e Alumino-Borossilicato) com a utilização dos resíduos de rochas ornamentais.

7 REFERÊNCIAS

- ABIROCHAS - Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. **Rochas Ornamentais no Século XXI**. Disponível: www.abirochas.com.br, (Capturado em 29 out. 2008).
- ABIVIDROS – Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro. **Vidros**. Disponível em: www.abividro.org.br (capturado em 01 nov. 2008).
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7841 - **Garrafas retornáveis de uso comum para cervejas, refrigerantes, aguardentes, sodas e águas gaseificadas – Verificação das características**. Rio de Janeiro. Maio, 1983.
- ADERES – Agência de Desenvolvimento em Rede do Espírito Santo S.A. Mármore e granito. Vitória: Aderes, 2003.
- AKERMAN, M.. **Natureza Estrutura e Propriedades do Vidro**, CETEV (Centro Técnico de Elaboração do Vidro), 2000.
- ANDRADE, Marcelo Corrêa. **Caracterização e aproveitamento de feldspato contido em finos de pedreiras de granito**. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.
- CALLISTER, Willian D.. **Ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2006.
- CALMON, J. L.; Silva, S. A. C.. **Mármore e Granito no Espírito Santo: problemas ambientais e soluções**. In: Domingues, A. F.; Boson, P. H. G.; Alípaz, S.. A gestão de recursos hídricos e a mineração. Brasília: Agência Nacional de Águas – ANA, Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM, 2006. pág. 199 a 231. Disponível em: www.ana.gov.br, (capturado em 12 jan. 2009).
- CARAM, R. M. de A.. **Caracterização ótica de materiais transparentes e sua relação com o conforto ambiental em edificações**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Departamento de Pós em Saneamento e Ambiente. Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1998.

CARVALHO, E. A. ; Campos, A. R. ; Peiter, C. C. ; Rocha, J. C.. **Aproveitamentos dos resíduos finos das serrarias de Santo Antônio de Pádua**. III SRON – Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, Recife, PE, 2002.

FIGUEIREDO, C. F. M. L. ; Alendouro, M. S. J. G. ; Monteiro, R. C. C. ; Ferro, M. C. ; Fernandes, M. H. V.. **Reciclagem de resíduos sólidos urbanos incinerados por vitroceraização**. Disponível em: http://www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/vitroceraiza%C3%A7%C3%A3o_figueiredo%20et%20al.pdf (capturado em 5 abr. 2009)

GIACOMINI, E.. **Material o Vidro**. Faculdade de Engenharia da universidade do Porto, Secção de Construções Civas. X Mestrado em Construções de Edifícios tecnologias de Fachadas.

GIACONI, W. J. **Perfil atual da indústria de rochas ornamentais no município de Cachoeiro de Itapemirim (ES)**. Dissertação (Mestrado em geociências). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1998.

GONÇALVES, Jardel Pereira. **Utilização do resíduo de corte de granito (RCG) como adição para produção de concretos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000.

HELMENSTINE, A. M.. **Colored Glass Chemistry**. About: Chemistry. Disponível em: <http://chemistry.about.com/cs/inorganic/a/aa032503a.htm> (capturado em 15 jun. 2009).

HIGGINS, r. a. **Propriedades e estruturas dos materiais em engenharia**. São Paulo: DIFEL – Difusao editorial, 1997.

ISO – International Organization for Standardization. **ISO 719. Glass – hydrolytic resistance of glass grains at 98°C**. 1985.

JAIME, S. B. M.. **A resistência do vidro** 18º Encontro Técnico Abividro. Cetea/Ital Campinas/SP outubro 2007. (seminário)

LELLES, L. C. ; Silva, E. ; Griffith, J. J. ; Martins, S. V.. **Perfil Ambiental Qualitativo da Extração de Areia em Cursos d' Água**. Revista Árvore, Viçosa, v. 29, n.3, p. 439-444, 2005.

MELLO, Roberta Monteiro. **Utilização do resíduo proveniente do acabamento e manufatura de mármore e granitos como matéria-prima em cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Aplicações Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.

MENEZES, R. R. ; Ferreira, H. S. ; Neves G. de A. ; Ferreira, H. C.. **Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas**. Cerâmica, vol 48, nº 306, 2002.

MOREIRA, J. M. S. ; Freire, M. N. ; Holanda, J. N. F.. **Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha**. Cerâmica 49 (2003), 262-267.

PILKINGTON. **Química do vidro**. Disponível: www.pilkington.com, (capturado em 6 fev. 2009).

PONTES, I. F. ; Vidal, F. W. H.. **Valorização de resíduos de serrarias de mármore e granito e sua aplicação na construção civil**. V Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, Recife, novembro, 2005, pág. 117.

PREZOTTI, J. C. S.. **Resultados de monitoramentos de estações de tratamento de efluentes líquidos de indústrias de beneficiamento de mármore e granito, implantadas no município de Cachoeiro de Itapemirim**. In: Sesma – Seminário Estadual sobre Saneamento e Meio Ambiente, FAESA, 5., Vitória, 2003.

RÊGO, José Maria. **O potencial das rochas carbonáticas do Rio Grande do Norte**. Natal, 2005. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/13emc/pdf/sedec-rn.pdf> (capturado em 15 jul. 2009).

RIELLA, H. G.. **Esmaltes Cerâmicos**, 2003.

SAINT GOBAIN. **Propriedade e funções do vidro**. Disponível: www.saint-gobain.com.br (capturado em 9 fev. 2009)

SAMPAIO, J. A.. **Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3** . Tese (Doutorado em Ciências – Física Aplicada. Instituto de Física. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001

SANTOS, J.F. ; Chiodi Filho, C.. **Programa Michelangelo Espírito Santo: uma proposta para liderança nacional em rochas ornamentais**. Brasília: D.N.P.M., 1991. (apost.)

SHELBY, J. E. ; Lacourse, W. C. ; Clare, A. G.. **Ceramics and Glasses**. New York State College of Ceramics, Alfred University. In: Engineered materials Handbook. Engineering properties of oxide glasses and other inorganic glasses, vol 4, 2000. pág 845 a 857.

SICHERI, E. P. ; Caram, R. ; Santos J. C. P.. **Vidros na construção Civil**. In: Isaia, Geraldo C. Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais, vol 1, IBRACON 2007.

SOUZA, J.N. ; Rodrigues, J. K. G. ; Neto, P. N. S.. **Utilização do resíduo proveniente da serragem de rochas graníticas como material de enchimento em concretos asfálticos usinados a quente**. Disponível em: http://www.sfiec.org.br/iel/bolsaderesiduos/Artigos/Artigo_Residuos_de_Serragem_de_rochas.pdf (capturado em 5 nov. 2008).

VALLEJO, Sérgio. **Fabricação de vidro e espelho**. Serviço brasileiro de respostas técnicas. 2007. Disponível: <http://sbrtv1.ibict.br/upload/sbrt5631.html?PHPSESSID=6aa56910df57f5c60f1bee9de0deef0> (capturado em 13 fev. 2009).

VILLASCHI Filho, A.; Sabadini, M. S. **Arranjo produtivo de rochas ornamentais (mármore e granito) / ES**. Rio de Janeiro: IE/UFRJ, 2000. (Estudos Empíricos. Nota Técnica, 13).

WENDLANDT, W.W.. **Chemical Analysis. A series of monographs on analytical chemistry and its applications**. Third Edition. Vol. 19. John Wiley & Sons, 1986.