

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RUBENS LINCOLN SANTANA BLAZUTTI MARÇAL

**FABRICAÇÃO DE VIDROS ESPECIAIS A PARTIR DE RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação 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.

Orientadores: Luis Henrique Leme Louro–Ph.D.

Marcelo Henrique Prado da Silva–D.C.

Rio de Janeiro

2011

c2011

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, microfilmар 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.

M 313f	Marçal, Rubens Lincoln Santana Blazutti Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos de corte e polimento da indústria de rochas ornamentais / Rubens Lincoln Santana Blazutti Marçal. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2010. 79 p.: il. Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, 2011. 1. Vidro Borossilicato. 2. Rochas Ornamentais. 3. Resíduos CDD 620.11
--------	--

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RUBENS LINCOLN SANTANA BLAZUTTI MARÇAL

**FRABRICAÇÃO DE VIDROS ESPECIAIS A PARTIR DE RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS**

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

Orientadores: Luis Henrique Leme Louro – Ph. D.
Marcelo Henrique Prado da Silva – D.C.

Aprovada em 31 de Janeiro de 2011 pela seguinte Banca Examinadora:

Luis Henrique Leme Louro - Ph.D. do IME

Marcelo Henrique Prado da Silva - D.C. do IME

Maria Aparecida Pinheiro dos Santos - D.C. do IPqM

Eduardo de Sousa Lima - D.C. do IME

André Luís de Vasconcelos Cardoso - D.C. do CTEEx

Rio de Janeiro

2011

Aos meus pais Geraldo Marçal e Maria Virgínia (in memoriam), e à minha irmã Ana Vitória, por representarem os três pontos onde sempre apoiarei meu plano.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, pela força concedida sem a qual não teria capacidade de concluir este trabalho.

Aos meus pais, Geraldo Marçal e Maria Virgínia que sempre me apoiaram ao longo dos anos e me ensinaram à importância dos estudos.

À Ana Vitória e Vera de Lima por todo carinho e compreensão.

Ao Instituto Militar de Engenharia pela oportunidade de realizar este trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro para execução deste trabalho.

Aos meus orientadores Luis Henrique Leme Louro e Marcelo Henrique Prado da Silva, pelo apoio e atenção durante todo o curso.

Ao corpo docente do curso de Ciência dos Materiais do IME, pelos ensinamentos que contribuíram para a realização deste trabalho.

A todas as pessoas ligadas à Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, SE/4, funcionários e técnicos do IME.

Ao tecnólogo Carlos Roberto, do IME, pelas recomendações e ensinamentos dentro do laboratório.

À Seção de Química, SE/5, pelos ensaios realizados em especial ao técnico Paulo Roberto pela atenção e boa vontade em passar seus conhecimentos.

Ao professor Eduardo de Sousa Lima, ao André Luís de Vasconcelos Cardoso e à Maria Aparecida Pinheiro dos Santos, pela disponibilidade em compor a banca avaliadora dessa dissertação.

Ao professor Áureo pela orientação inicial e, incentivo à carreira científica.

À UFRJ pela realização de ensaios presentes neste trabalho.

Ao CBPF e seus pesquisadores pela disponibilidade de equipamentos e pessoal capacitado.

Aos amigos do Rio de Janeiro e Minas Gerais, pelo apoio e pelos momentos de descontração.

Agradeço a todos que contribuíram, não só, para a conclusão deste trabalho, mas também para meu crescimento científico.

“O aumento do conhecimento é como uma esfera dilatando-se no espaço: quanto maior nossa compreensão, maior o contato com o desconhecido”.

Blaise Pascal.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	9
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	12
LISTA DE SIGLAS.....	13
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Rochas ornamentais.....	18
2.1.1 Tipologia das Rochas Ornamentais e de Revestimento.....	18
2.1.2 Rochas Silicáticas – Granitos.....	19
2.1.3 Rochas Carbonáticas – Mármore.....	20
2.1.4 Informações Comerciais.....	21
2.1.5 Noções do Beneficiamento.....	22
2.1.6 Características de Granitos e de Mármore.....	25
2.1.7 Geração de Resíduos.....	26
2.2 Vidros: Características e Definição.....	28
2.3 Transição Vítre.....	31
2.4 Estrutura.....	33
2.4.1 Formadores de Rede Vítre.....	33
2.4.2 Óxidos Modificadores de Rede.....	36
2.4.3 Óxidos Intermediários.....	36
2.5 Tipos de Vidros.....	37
2.5.1 Sílica Vítre.....	37
2.5.2 Vidros Sodo-Cálcicos.....	37
2.5.3 Vidros ao Chumbo.....	38
2.5.4 Vidros Alumino-silicato.....	38
2.6 Vidros Borossilicatos.....	38
2.7 Propriedades dos Vidros.....	41
2.7.1 Viscosidade.....	41
2.7.2 Resistência Mecânica.....	43

2.7.3	Resistência ao Choque Térmico.....	45
2.7.4	Resistência ao Ataque Químico.....	46
2.7.5	Cor do Vidro.....	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1	Matérias-Primas.....	49
3.1.1	Preparação das Matérias-Primas.....	50
3.2	Preparação das Misturas.....	50
3.3	Fusão das Misturas.....	52
3.4	Vidros de Referência.....	53
3.5	Métodos de Caracterização das Matérias-Primas.....	53
3.5.1	Difração de Raios X.....	53
3.5.2	Fluorescência de Raios X.....	55
3.6	Métodos de Caracterização de Vidros.....	57
3.6.1	Difração de Raios X.....	57
3.6.2	Resistência Hidrolítica.....	57
3.6.3	Espectroscopia por Infravermelho.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
4.1	Composição das Matérias-Primas.....	63
4.1.1	Difração de Raios X.....	63
4.1.2	Fluorescência de Raios X.....	65
4.2	Caracterização dos Vidros.....	68
4.2.1	Difração de Raios X.....	68
4.2.2	Resistência Hidrolítica.....	69
4.2.3	Espectroscopia por Infravermelho.....	72
5	CONCLUSÃO.....	74
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
7	REFERÊNCIAS.....	76

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 Tear para corte de chapas (VSB PISO DE GRANITO, 2010).....	23
FIG. 2.2 Talha-blocos (GRANITOS AM, 2010).....	24
FIG. 2.3 Detalhe dos discos diamantados (GRANITOS AM, 2010).....	24
FIG. 2.4 Máquina para levigamento (POLIDOR MB, 2010).....	25
FIG. 2.5 Exato momento de descarte de material (CALMON e SILVA, 2006).....	26
FIG. 2.6 Filtro-prensa (ANDRITZ, 2010).....	27
FIG. 2.7 Descarte de material sólido (BABISK, 2009)	27
FIG. 2.8 Unidade estrutural básica da rede de sílica (AKERMAN, 2000).....	29
FIG. 2.9 Comparativo entre a sílica cristalina e a não cristalina (VOGEL, 1985)..	29
FIG. 2.10 Diagrama demonstrando a relação entre os estados vítreo, líquido e sólido cristalino (PAUL, 1990).....	31
FIG. 2.11 Intervalo da transição vítrea em que β é a taxa de resfriamento onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$ (ARAÚJO, 1997).....	32
FIG. 2.12 Rede vítrea do óxido de boro (ASSOCIACIÓN CORDOBESA DE FARMACÉUTICOS HOMEOPÁTICOS, 2010).....	39
FIG. 2.13 Funções relativas dos óxidos nos vidros (AKERMAN, 2000).....	41
FIG. 2.14 Curva viscosidade x temperatura de um vidro sodo-cálcico tipo embalagem (AKERMAN, 2000).....	42
FIG. 2.15 Gráfico tensão X deformação característico de um vidro a temperatura ambiente (modificada CALLISTER, 2007).....	43

FIG. 2.16 Concentração de tensões nas extremidades de um defeito (AKERMAN, 2000).....	44
FIG. 2.17 Quantidade de sílica removida de um vidro em função do pH da solução (AKERMAN, 2000).....	46
FIG. 3.1 Forno utilizado marca INTI modelo FE-1700, temperatura máxima 1700°C.....	52
FIG. 3.2 Modelo computadorizado de silício amorfo (MUSEU DA ELETRICIDADE, 2010).....	54
FIG. 3.3 Difratorômetro de raios X marca PANALYTICAL modelos X'PERT PRO MPD.....	55
FIG. 3.4 Produção das radiações características (SALVADOR, 2010).....	56
FIG. 3.5 Espectrômetro de fluorescência de raios X marca RIGAKU modelo RIX 3100.....	57
FIG. 3.6 Solução amarela de pH básico.....	58
FIG. 3.7 Cor da solução após titulação.....	59
FIG. 3.8 Espectrômetro de infravermelho marca PERKIN-ELMER modelo SPECTRUM 100.....	62
FIG. 4.1 Difratorograma de raios X da areia.....	63
FIG. 4.2 Difratorograma de raios X do resíduo de granito.....	64
FIG. 4.3 Difratorograma de raios X do resíduo de mármore.....	65
FIG. 4.4 Difratorogramas de raios X dos vidros produzidos e comerciais.....	68
FIG. 4.5 Comparação entre os espectros dos vidros produzidos e dos vidros de referência.....	72

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Classificação em função dos teores de MgO e CaO (RÊGO, 2005).	20
TAB. 2.2 Comparativo entre rochas ornamentais e outros minérios (modificada de ABIROCHAS, 2010).	21
TAB. 2.3 Super-resfriamento máximo para alguns líquidos puros (PAUL, 1990).	34
TAB. 2.4 Viscosidade de vários líquidos em seus pontos de fusão (PAUL, 1990)...	34
TAB. 2.5 Propriedades físicas de vidros borossilicáticos (CORNING, 2010).	40
TAB. 2.6 Comparativo de composições entre vidros borossilicato	40
TAB. 2.7 Colorantes utilizados na fabricação de vidro (HELMENSTINE, 2010).	48
TAB. 3.1 Composição das matérias-primas.	49
TAB. 3.2 Composição em gramas (g) das amostras preparadas.	51
TAB. 3.3 Composição química das misturas (% peso).	51
TAB. 3.4 Valores limite e interpretação dos resultados no teste de resistência hidrolítica (NBR 10652).	60
TAB. 4.1 Composição química das matérias-primas (% em peso)	66
TAB. 4.2 Comparativo dos resultados das análises químicas entre o resíduo de granito estudado e o de outros pesquisadores (% em peso).	67
TAB. 4.3 Valores de resistência hidrolítica dos vidros de referência.	69
TAB. 4.4 Resultado da resistência hidrolítica dos vidros 10, 11 e 12.	70
TAB. 4.5 Resultado da resistência hidrolítica dos vidros 13 e 14.	70
TAB. 4.6 Resumo dos resultados de resistência hidrolítica.	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

DRX - Difração de raios X

FRX - Fluorescência de raios X

SÍMBOLOS

V10 - Vidro 10

V11 - Vidro 11

V12 - Vidro 12

V13 - Vidro 13

V14 - Vidro 14

Py - Vidro comercial Pyrex®

Pb - Vidro comercial Pyrobras®

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
IME	Instituto Militar de Engenharia
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
FTIR	Fourier Transform Infrared
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standard
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

RESUMO

Devido ao processo de produção das rochas ornamentais e de revestimento, mais precisamente durante o corte e o polimento dessas rochas, uma elevada fração de resíduos é gerada e descartada na natureza. Foi observado, que esses resíduos possuem elevado potencial para utilização na fabricação de vidros, devido à presença de óxido formador de rede vítrea (SiO_2), de óxidos modificadores de rede vítrea (CaO , MgO , Na_2O e K_2O) e de óxidos intermediários (Al_2O_3).

Neste trabalho, foram desenvolvidas cinco composições de vidros do tipo borossilicato, utilizando resíduos de rochas ornamentais e adicionando areia e óxido de boro (B_2O_3). A areia representa uma fonte de sílica, óxido formador de rede de vidro por excelência. Esses vidros obtidos foram caracterizados utilizando o método de difração de raios X, a espectroscopia por infravermelho e a resistência hidrolítica seguindo a norma ABNT NBR 10652. Para comparação foram também avaliados dois vidros borossilicato disponíveis no mercado de duas marcas distintas.

Os resultados de difração de raios X revelaram a natureza amorfa dos vidros obtidos. Os demais resultados mostraram uma semelhança entre as propriedades dos vidros obtidos quando comparados com os comerciais.

Esse trabalho mostrou que é possível utilizar resíduos de rochas ornamentais na produção de vidros do tipo borossilicato.

ABSTRACT

Due to the ornamental rock fabrication process, more precisely during its cutting and polishing, a high fraction of residues is generated and discarded in nature. It was observed that such residues have high potential for use in the manufacture of glass, since they contain glass forming oxides (SiO_2), glass modifiers oxides (CaO , MgO , Na_2O and K_2O), and intermediate oxides (Al_2O_3).

Five types of borosilicate glasses compositions were developed using residues of ornamental rocks as well as sand and boron oxide (B_2O_3) additions. The sand represents a silica source, which is an excellent glass forming oxide. These obtained glasses were characterized using the methods of X-ray diffraction, infrared spectroscopy and hydrolytic resistance, the last according to ABNT NBR 10652 standards. For comparison purposes were also evaluated two commercially available borosilicate glasses of two different brands.

The results of X-ray diffraction revealed that the amorphous nature of glasses was obtained. The other results showed very good similarity between the properties of the obtained glasses when compared with those of commercial ones.

This work showed, to be possible to use residues of ornamental rocks in the production of borosilicate glasses.

1 INTRODUÇÃO

Grande parte das atividades industriais atualmente gera uma quantidade expressiva de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, causando desequilíbrio ambiental. Para amenizar esta situação, várias pesquisas buscam encontrar uma nova destinação para os resíduos e seu uso na produção de novos componentes com valor comercial.

A indústria de rochas ornamentais enquadra-se nessas atividades. Ela apresenta como matéria-prima grandes blocos de pedras que são serrados e transformados em placas. Nesse processo, cerca de 25 a 30% das rochas são transformados em pó, que fica depositado no pátio das grandes empresas. No Brasil, a quantidade estimada da produção de resíduos do corte de granito e de mármore é de 240.000 toneladas/ano divididas entre os estados do Espírito Santo, Bahia, Ceará, Paraíba (ABIROCHAS, 2010).

Observando o valor agregado a esses resíduos, foi demonstrado ser possível produzir vidros sodo-cálcicos conforme revelado na dissertação de mestrado do IME da aluna Michelle Babisk em 2009. O granito possui em sua composição alto teor de óxido de silício (SiO_2), formador de rede vítrea por excelência, e o mármore por sua vez é rico em óxidos que participam das composições de vidros como o óxido de cálcio e o óxido de magnésio (CaO e MgO). Além dessa capacidade de produzir vidros comuns, há também potencial para produção de vidros especiais. Para isso, é necessário a adição de alguns óxidos extras e ajuste da concentração de cada óxido presente nas composições dos resíduos de granito e de mármore.

A inclusão de óxido de boro (B_2O_3) permite obter a composição do vidro borossilicato. Esse vidro possui características diferenciadas em relação aos vidros comuns, como a elevada resistência ao ataque químico, alta resistência mecânica e um baixo coeficiente de dilatação térmica, fazendo com que esses vidros sejam largamente utilizados como vidraria de laboratórios e utensílios domésticos que permitem aquecimento.

O objetivo desse estudo é produzir vidros especiais a partir dos resíduos de corte e polimento de rochas ornamentais (granito e mármore). Pretende-se obter

vidros do tipo borossilicato a partir do ajuste ponderado das composições dos resíduos e da incorporação do óxido de boro (B_2O_3). Uma vez sintetizado, este vidro será comparado, em suas propriedades, com vidros produzidos comercialmente e disponíveis no mercado como os vidros Pyrex® e Pyrobras®.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ROCHAS ORNAMENTAIS

2.1.1 TIPOLOGIA DAS ROCHAS ORNAMENTAIS E DE REVESTIMENTO

Rochas ornamentais e de revestimento se subdividem basicamente em dois grandes grupos: granitos e mármore. Granitos são rochas de composição silicática e mármore em sua maioria são de composição carbonática. Outros tipos de rochas também podem ser considerados ornamentais, como é o caso do quartzito, dos serpentinitos, dos travertinos e das ardósias.

Rochas para revestimentos podem também ser classificadas em homogêneas e movimentadas. As rochas homogêneas são isotrópicas, sem orientação preferencial dos constituintes mineralógicos. Devido a essa característica, são largamente utilizadas em obras de revestimento. Já as rochas movimentadas são anisotrópicas, com textura e orientação mineralógica são comumente aplicadas a peças isoladas com forte apelo estético.

Comercialmente, o padrão cromático é o atributo que rege a qualificação de uma rocha, que pode ser do tipo clássico, comum ou excepcional. O tipo clássico é formado basicamente por mármore vermelhos, brancos, amarelos e negros, além de granitos negros e vermelhos. Os comuns, também conhecidos como de "batalha", possuem largo emprego em revestimentos e destacam-se os mármore bege e os acinzentados, bem como os granitos acinzentados, rosados e amarronzados. Basicamente utilizados para pequenos revestimentos e em peças isoladas estão os materiais excepcionais que podem ser mármore azuis, violeta e verdes, além de granitos azuis, amarelos e brancos.

Os produtos comerciais que sofrem não só a extração e a serragem, mas também algum tipo de tratamento de superfície (polimento e lustro), são

classificados como rochas processadas especiais. São os casos de granitos, mármore, quartzitos maciços e serpentinitos. Por outro lado, produtos extraídos diretamente, por delaminação mecânica de chapas na pedreira, são considerados rochas de processamento simples, como exemplo, o quartzito foliado (ABIROCHAS, 2010).

2.1.2 ROCHAS SILICÁTICAS - GRANITOS

No setor de rocha ornamental, o termo granito designa um amplo conjunto de rochas silicáticas como os granodioritos, os charnockitos, os sienitos, os dioritos, os diabásios e o próprio granito.

Rochas silicáticas possuem composição mineralógica definida por associações variáveis de quartzo, feldspato, micas (biotita e muscovita), anfibólios, piroxênios e olivina. Alguns destes constituintes podem não aparecer em determinadas associações mineralógicas. Contudo, quartzo, feldspato, micas e anfibólios são os minerais dominantes em rochas graníticas.

O quartzo pode ser reconhecido, na sua forma macroscópica, como sendo um material incolor ou fumê, comumente translúcido. Os feldspatos são os principais constituintes de padrão cromático de uma rocha silicática, proporcionando colorações avermelhadas, rosadas e creme-acinzentadas nos granitos homogêneos (isótropos) e movimentados (anisótropos). A cor negra que existe na matriz das rochas silicáticas é geralmente conferida pelos minerais máficos, sobretudo anfibólio e mica, vulgarmente chamados de carvão. Granitos leucocráticos possuem de 85 a 95% de quartzo e feldspato (ABIROCHAS, 2010).

2.1.3 ROCHAS CARBONÁTICAS - MÁRMORE

As principais rochas carbonáticas são os calcários e os dolomitos, sendo os mármore seus correspondentes metamórficos. Os calcários possuem em sua composição principalmente calcita (CaCO_3), enquanto que os dolomitos são constituídos basicamente por dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Ambas são consideradas rochas sedimentares.

A maior parte das rochas carbonáticas possui origem biogênica, formada em ambientes marinhos devido à deposição de conchas e esqueletos de organismos. Essas conchas e esqueletos são preservados como fósseis muito ou pouco fragmentados, dependendo do grau de metamorfização da rocha.

Comercialmente, o termo mármore é empregado para designar todas as rochas carbonáticas, metamórficas ou não, capazes de receber polimento e lustro (ABIROCHAS, 2010).

A TAB. 2.1 ilustra a denominação de diferentes tipos de mármore de acordo com o teor e a razão entre os óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) presentes.

TAB. 2.1 Classificação em função dos teores de MgO e CaO (RÊGO, 2005).

Mármore	Teores de MgO (%)	Razão MgO/CaO
Calcário calcítico	0,0 – 1,1	0,00 – 0,02
Calcário magnesiano	1,2 – 4,3	0,03 – 0,08
Calcário dolomítico	4,4 – 10,5	0,09 – 0,25
Dolomito calcítico	10,6 – 19,1	0,26 – 0,56
Dolomito	≥19,2	≥0,57

2.1.4 INFORMAÇÕES COMERCIAIS

Historicamente, a indústria de rochas ornamentais e de revestimento evoluiu de uma produção mundial de 1,5 milhões de toneladas/ano na década de 20, para aproximadamente 55 milhões de toneladas/ano nos dias atuais.

A extração de blocos de rochas ornamentais se transforma em: chapas e ladrilhos para revestimento (70%); arte funerária (15%); obras estruturais (10%); outros campos de aplicação (5%). Na construção civil o consumo mundial de rochas é estimado em 600 milhões de m²/ano, frente aos 3,8 bilhões de m²/ano das cerâmicas, seu principal concorrente. O consumo brasileiro de granitos e de mármore foi de 18,3 milhões de m² no ano de 1999, correspondente a 3,5% do consumo mundial de chapas. Esta produção se refere a um aumento de 19,7% quando comparada com o ano anterior, demonstrando o rápido crescimento desse setor.

Granitos e mármore correspondem a 90% de toda produção de rochas ornamentais e de revestimento. O preço praticado no mercado internacional varia entre US\$ 400 e US\$ 1200/m³ de acordo com seu padrão cromático. O setor de rochas ornamentais é responsável por movimentar cerca de US\$ 40 bilhões/ano. (ABIROCHAS, 2010)

Rochas ornamentais também são conhecidas como *commodities* minerais, assim como os minérios de ferro e de ouro. Porém, o valor de mercado das rochas ornamentais é mais elevado, como mostrado na TAB. 2.2.

TAB. 2.2 Comparativo entre rochas ornamentais e outros minérios (modificada de ABIROCHAS, 2010).

Minério de Ferro	Minério de Ouro	Rochas Ornamentais
US\$ 22/tonelada	US\$ 93/tonelada	US\$ 185/tonelada

No Brasil existe a extração estimada de 500 variedades de rochas ornamentais, oriundas de mais de 1300 frentes de lavra. Os granitos somam 60% da produção interna, mármore representam 20%, ardósias 8% e o restante da produção esta relacionado com as demais variedades. Financeiramente, o mercado

de rochas ornamentais movimenta um montante de US\$ 2,1 bilhões/ano, incluindo mercado interno e externo, transações com máquinas, equipamentos, insumos, materiais de consumo e serviços. Com isso, existe uma geração de 105 mil empregos diretos em mais de 10 mil empresas.

O beneficiamento de rochas no Brasil é feito em sua maioria em teares, que se somam mais de 1600, totalizando uma capacidade de produção de chapas de 40 milhões de m²/ano.

2.1.5 NOÇÕES DO BENEFICIAMENTO

O beneficiamento de rochas ornamentais acontece basicamente através do desdobramento de materiais brutos extraídos das pedreiras em forma de blocos. Estes blocos possuem dimensões aproximadas que variam entre 5 e 10 m³. O desdobramento é feito por teares ou talha-blocos, que divide o bloco bruto em chapas.

Nos teares a serragem dos blocos é executada através da fixação de lâminas paralelas em um quadro que realiza movimentos retilíneos ou pendulares. A serragem em teares possibilita a obtenção de chapas com espessura de 2 a 3 cm. No talha-blocos a serragem é realizada por discos diamantados com diâmetros variáveis. Com este tipo de serragem obtêm-se chapas com espessura menor do que 1 cm e com espessura maior do que 3 cm.

A serragem em teares (FIG. 2.1) é auxiliada por uma polpa de água, cal e granalha (esferas de aço ou ferro fundido), despejada continuamente e que tem o papel de ser abrasiva e de auxiliar o corte, resfriando e lubrificando as lâminas. A tensão das lâminas de um tear influencia diretamente o acabamento superficial das chapas. Tensões fracas geram má planicidade das chapas e menor velocidade de corte. Tensões excessivas acarretam em um encurvamento transversal das lâminas, ocasionando sulcos nas chapas. A velocidade de avanço das lâminas dos teares varia de acordo com o material que vai ser serrado. Os mármore, por exemplo, possuem um avanço de 20 a 30 cm/h. Nos granitos, por possuírem maior dureza,

este valor cai para 2 cm/h. É possível obter 32 m² de chapas com 2 cm de espessura para cada metro cúbico de bloco bruto (ABIROCHAS, 2010).



FIG. 2.1 Tear para corte de chapas (VSB PISO DE GRANITO, 2010).

Os talha-blocos, como visto nas FIG. 2.2 e 2.3, são equipamentos de serragem com discos diamantados com capacidade de corte de grande profundidade. Também é utilizada água para evitar a formação de poeira. Basicamente, existem três tipos de talha-blocos: monodisco, monoeixo/multidiscos (italiano) e multieixo/multidiscos (alemão). A produção de chapas em talha-blocos é 10% maior do que em teares e possibilitam ainda, devido aos diâmetros variáveis dos discos, um desdobramento de diferentes formas. Entretanto, seu custo é ligeiramente superior devido aos discos diamantados. (ABIROCHAS, 2010)



FIG. 2.2 Talha-blocos (GRANITOS AM, 2010).



FIG. 2.3 Detalhe dos discos diamantados (GRANITOS AM, 2010).

Após a serragem, outra etapa importante do beneficiamento das rochas ornamentais é o acabamento das superfícies, feito por levigamento, polimento e lustro.

O levigamento cria superfícies planares e paralelas por meio de desbaste grosseiro. O polimento, por sua vez, utilizando um desbaste fino, gera uma superfície lisa, opaca e mais impermeável do que uma face natural da mesma rocha. O lustro é responsável pelo brilho à superfície da chapa, produzido pelo espelhamento das faces dos cristais constituintes da rocha.

O levigamento, o polimento e o lustro podem ser realizados em um mesmo equipamento, como mostrado na FIG. 2.4. Rebolos abrasivos à base de diamante acoplados a um cabeçote utilizam água para eliminação de resíduos e refrigeração da face tratada da chapa. Essas três etapas correspondem a granulometrias diferentes dos rebolos, começando pelo mais grosseiro (levigamento) até o mais fino (lustro) (ABIROCHAS, 2010).



FIG. 2.4 Máquina para levigamento (POLIDOR MB, 2010).

2.1.6 CARACTERÍSTICAS DE GRANITOS E DE MÁRMORES

É importante conhecer algumas características dos mármore e granitos antes de optar por sua utilização, seja em revestimentos internos ou externos. Dentre essas características tem-se a dureza e a absorção de água.

A dureza de um material está ligada diretamente à sua resistência ao risco por abrasão. Na escala de dureza Mohs, a calcita e a dolomita, principais constituintes do mármore, possuem dureza de 3 e 4 Mohs, respectivamente. Já os principais constituintes do granito, quartzo e feldspato, têm durezas de 7 e 6 respectivamente, na mesma escala. Conclui-se que os granitos resistem mais à abrasão do que os mármore.

Outra característica dos mármore e dos granitos é a absorção de água e de líquidos. Uma vez que rochas silicáticas possuem maior intercomunicação de vazios, ou seja, maior porosidade efetiva, estão mais sujeitas a manchas causadas por infiltração de líquidos (ABIROCHAS, 2010).

2.1.7 GERAÇÃO DE RESÍDUOS

A indústria de rochas ornamentais possui um processo de produção onde blocos inteiros são retirados da natureza e serrados. Existe uma perda no processo de serragem e polimento, no qual 25 a 30% do bloco são transformados em lama. Essa lama é descartada em tanques de deposição final ou em filtros-prensa, que tem o papel de filtrar a água repleta de resíduos e de reutilizá-la.

Os tanques de armazenamento podem ser de tamanhos e de formas variadas, dependendo do interesse das empresas. Nesse caso, a lama retirada dos processos produtivos é encaminhada diretamente para esse tanque, como mostra a FIG. 2.5.



FIG. 2.5 Exato momento de descarte de material (CALMON e SILVA, 2006).

Já os filtros-prensa (FIG. 2.6) são utilizados para economizar água. A lama, em vez de ser lançada na natureza, agora é filtrada e a água volta para ser reutilizada. Descarta-se apenas o material sólido. A FIG. 2.7 ilustra o descarte de material sólido após prensagem em filtro.



FIG. 2.6 Filtro-prensa (ANDRITZ, 2010).



FIG. 2.7 Descarte de material sólido (BABISK, 2009).

2.2 VIDROS: CARACTERÍSTICA E DEFINIÇÃO

Os vidros são materiais amorfos bastante versáteis. Alguns vidros podem ser utilizados em temperaturas extremas. Outros conservam sua forma mesmo quando submetidos a variações bruscas de temperatura, sem que surjam danos, assim como conduzir ou bloquear a luz. Os vidros podem exibir diversos graus de resistência mecânica, ser densos ou leves, impermeáveis ou porosos. Dentre suas múltiplas finalidades, eles podem filtrar, conter, transmitir ou resistir às radiações eletromagnéticas em quase todas as faixas do espectro. A área da saúde também utiliza vidros em tratamentos. Como exemplo, pode-se citar os biovidros dopados com radioisótopos.

Algumas composições, como a sílica vítrea, apresentam coeficiente de expansão térmica próxima de zero. Neste caso, o material pode sofrer variações bruscas de temperatura sem que ocorram alterações dimensionais ou trincas. Os vidros também são normalmente isolantes elétricos. Por outro lado, os vidros porosos impregnados com metais são utilizados na formação de fibras óticas como supercondutores.

Os vidros são considerados materiais frágeis, embora, com o avanço tecnológico, eles podem ser mais resistentes e empregados em aplicações nunca antes imaginadas, por exemplo, as fibras óticas. A técnica de têmpera térmica é responsável pela alta resistência dos pára-brisas de automóveis, dos vidros balísticos e de lentes (AKERMAN, 2000).

Apesar de, nos últimos 40 anos, ter-se aprendido mais sobre o vidro do que em toda a sua história, a alta resistência ao ataque químico de algumas composições já era conhecida desde os primórdios do seu estudo. O uso dos vidros como recipientes de reagentes químicos e produtos farmacêuticos, bem como sua larga presença nos laboratórios, está diretamente relacionado a essa propriedade.

Os sólidos não-cristalinos são definidos como sólidos que apresentam uma rede tridimensional com ordem atômica de curto alcance. Segundo Alves (2001), este conceito de ordem atômica de curto alcance remete a existência de uma unidade primária bem definida cuja ordem não se repete. A FIG. 2.8 exibe a unidade

básica da rede da sílica, que consiste no tetraedro SiO_4^{4-} . Neste tetraedro o átomo de silício encontra-se no centro, e os átomos de oxigênio nos vértices.

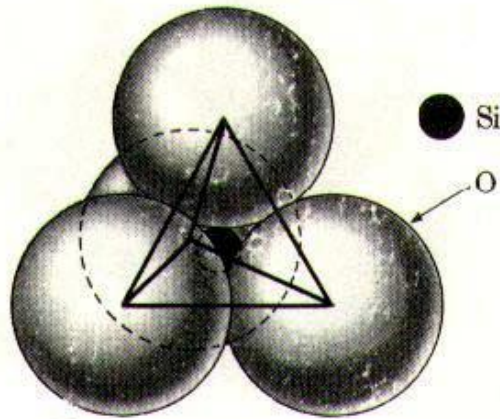


FIG. 2.8 Unidade estrutural básica da rede de sílica (AKERMAN, 2000).

A FIG. 2.9 compara a estrutura da sílica não cristalina com a da sílica cristalina, exemplificando claramente a falta de organização da sílica não cristalina.

Diversas substâncias ou materiais se caracterizam por se solidificarem em um estado que é fundamentalmente não-cristalino e a importância destes materiais reside justamente no fato de apresentarem uma estrutura sólida desordenada (YAMAKI *et al*, 2001, p.1).

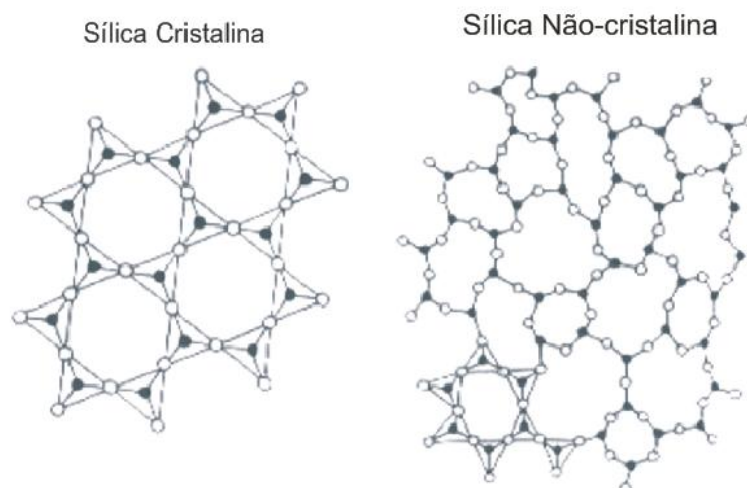


FIG. 2.9 Comparativo entre a sílica cristalina e a não cristalina (VOGEL, 1985).

Existe um enorme conjunto de materiais e de substâncias com essas características. Com exemplo pode-se citar: os vários hidrocarbonetos alifáticos (3-metil pentano), as substâncias com interações intermoleculares como pontes de hidrogênio (glicerol), compostos inorgânicos hidratados ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), redes tridimensionais interconectadas por ligações covalentes (BO_3), resinas naturais e sintéticas, vários polímeros, etc. Estas descrições acabam por limitar o conceito de sólidos não-cristalinos, que hoje sofre vários questionamentos quanto à sua definição. Segundo Araújo (1997), atualmente muitos cientistas consideram que não exista apenas uma definição para esta classe de materiais.

Limitar a definição de sólidos não-cristalinos apenas ao ponto de vista estrutural pode induzir a um erro, principalmente quando se associa esta definição ao vidro, pois nem todo sólido não-cristalino é um vidro, como exemplo, o gel.

Muitos autores definem vidros de maneiras distintas, porém existe uma definição clássica, onde os vidros são considerados como líquidos super resfriados. Esta definição acarreta problemas, pois o vidro não está no estado líquido e sim como um sólido. Então a ASTM define vidros como um produto inorgânico de fusão que adquiriu uma condição rígida após ser resfriado sem cristalizar (CARTER, 2007).

Segundo Zarzycki (1982), o vidro fisicamente é um líquido super-resfriado, que não tem um ponto de fusão definido, mas tem uma viscosidade muito alta; quimicamente é um sólido resultante da união de óxidos inorgânicos não-voláteis, provenientes da decomposição e fusão de álcalis, compostos alcalino-terrosos, areia e outros constituintes, que resulta num produto de estrutura atômica randômica. O autor propõe que o vidro pode ser definido como um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea.

Outro autor que definiu o vidro foi Gupta (1996). Ele afirma que sólidos não cristalinos podem ser divididos em duas classes: vidros e sólidos amorfos. Para ser considerado vidro, o material deve possuir uma rede de curto alcance e exibir uma temperatura de transição vítrea. Já um sólido amorfo não possui um relaxamento de sua rede de curto alcance não apresentando, assim, o fenômeno de transição vítrea.

2.3 TRANSIÇÃO VÍTREA

A relação entre cristal, líquido e vidro pode ser explicada através de um diagrama volume x temperatura, como ilustra a FIG. 2.10. Resfriando-se um líquido de um estado inicial A, seu volume vai diminuindo constantemente ao longo da faixa AB.

De acordo com Paul (1990), nos casos em que a taxa de resfriamento é lenta, a cristalização será favorecida, ocorrendo em uma temperatura característica denominada temperatura de fusão T_f . O volume continuará caindo descontinuamente entre B e C e o sólido formado seguirá em contração ao longo de CD. Esta temperatura única de fusão, referente ao trecho descontínuo BC, é característica de materiais cristalinos. O trecho definido pela reta BC pode ser associado ao calor latente de fusão do material.

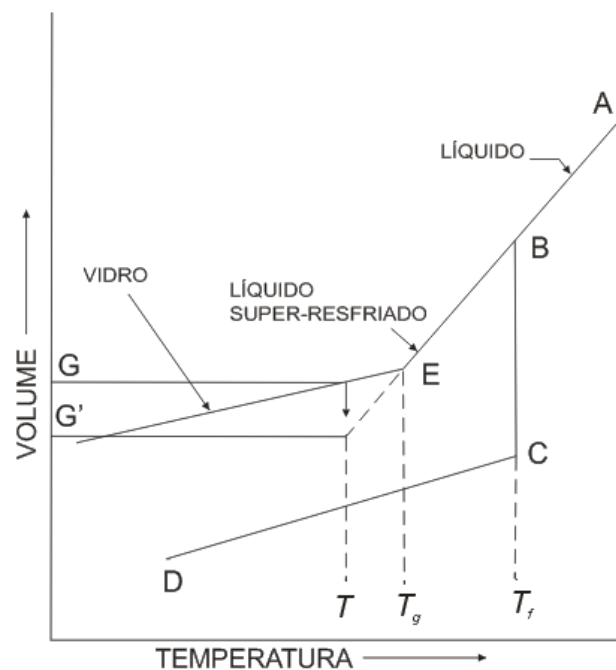


FIG. 2.10 Diagrama demonstrando a relação entre os estados vítreo, líquido e sólido cristalino (PAUL, 1990).

Se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, a cristalização não acontecerá em T_f . O volume do líquido super-resfriado que se forma decresce ao longo de BE, que pode ser considerada uma continuação de AB. A uma dada temperatura T_g , o gráfico volume vs. temperatura sofre uma significativa mudança, não abrupta, até exibir um declive semelhante ao de CD na formação de cristais. Este ponto de transição T_g é chamado de temperatura de transformação ou de transição vítrea e somente abaixo dela um dado material é denominado vidro.

Nesse caso, o líquido super-resfriado mantém a mesma taxa de contração volumétrica do líquido inicial. À medida que a temperatura decresce, há um aumento contínuo da viscosidade e a uma determinada temperatura T_g (que corresponde a uma viscosidade de 10^{13} dPa.s) ocorre uma mudança de fase. O líquido super-resfriado passa ao estado vítreo e, em virtude disso, T_g é definida como temperatura de transição vítrea (ARAÚJO, 1997).

A temperatura T_g varia de acordo com a taxa de resfriamento, ou seja, aumentando a taxa de resfriamento, T_g vai se deslocar para temperaturas mais elevadas. Conseqüentemente, diminuindo a taxa de resfriamento, T_g se deslocará para temperaturas menores. Conforme Yamaki (2001) esta faixa de temperatura que indica a transição vítrea deveria ser chamada de intervalo de temperatura de transformação vítrea (FIG. 2.11).

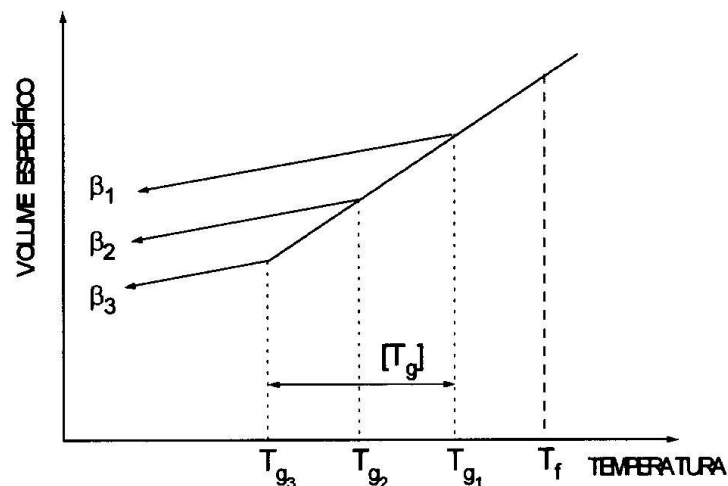


FIG. 2.11 Intervalo da transição vítrea em que β é a taxa de resfriamento onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$ (ARAÚJO, 1997).

Existe certa divergência quanto à complexidade do fenômeno da transição vítrea, apesar de ser amplamente conhecido e estudado, principalmente na tecnologia de polímeros. Segundo Yamaki (2001), existem casos em que alguns autores afirmam que a transição vítrea se trata de um fenômeno puramente cinético; outros autores afirmam ser um fenômeno puramente termodinâmico, versões antagônicas para um mesmo fenômeno.

2.4 ESTRUTURA

Basicamente, vidros são feitos através da fusão de óxidos. Estes óxidos se dividem em óxidos formadores de rede vítrea, modificadores de rede vítrea e intermediários.

2.4.1 FORMADORES DE REDE VÍTREA

Ao aquecer a maioria das substâncias conhecidas até temperaturas acima dos seus pontos de fusão, sabe-se que elas se transformam em líquidos. A viscosidade do líquido é dependente da temperatura, podendo ser muito baixa. Segundo Nascimento (2000), quando estes líquidos são resfriados, eles podem se cristalizar rapidamente próximo aos seus pontos de solidificação, temperatura T_f , ainda que a taxa de resfriamento seja relativamente alta.

A FIG. 2.10 revela que teoricamente qualquer substância no estado líquido pode ser transformada em um vidro, desde que a taxa de resfriamento seja adequada ou rápida o suficiente. “A maioria dos líquidos, quando puros e na forma de pequenas gotas, podem ser resfriados e solidificados sem sofrer uma cristalização espontânea” (PAUL, 1990). Na TAB. 2.3 estão alguns exemplos típicos

de líquidos puros, que foram super-resfriados a temperaturas menores do que suas respectivas temperaturas de fusão.

TAB. 2.3 Super-resfriamento máximo para alguns líquidos puros (PAUL, 1990).

Substância	(T_m) Ponto de fusão (K)	(ΔT) Extensão de super-resfriamento (K)	$\Delta T / T_m$
Mercúrio	234	77	0,33
Estanho	506	105	0,21
Platina	2043	370	0,18
Tetracloroeto de carbono	250	50	0,20
Benzeno	278	70	0,25

Na maioria dos casos, os líquidos que podem formar sólidos não-cristalinos a partir do resfriamento apresentam alta viscosidade, mesmo quando próximos ao ponto de fusão. Exemplos típicos de líquidos que apresentam alta viscosidade no ponto de fusão estão listados na TAB. 2.4.

TAB. 2.4 Viscosidade de vários líquidos em seus pontos de fusão (PAUL, 1990).

Substância	Ponto de fusão (°C)	Viscosidade (poise)
H ₂ O	0	0,02
LiCl	613	0,02
CdBr ₂	567	0,03
Na	98	0,01
Zn	420	0,03
Fe	1535	0,07
As ₂ O ₃	309	10 ⁶
B ₂ O ₃	450	10 ⁵
GeO ₂	1115	10 ⁷
SiO ₂	1710	10 ⁷
BeF ₂	540	10 ⁶

Corroborando essa hipótese, Nascimento (2000) afirma que os líquidos apresentando alta viscosidade no ponto de fusão cristalizam-se lentamente. Porém se o resfriamento iniciar-se bem acima do ponto de solidificação e a taxa de resfriamento for suficientemente alta, não haverá cristalização. Neste caso a viscosidade do líquido tornar-se-ia tão grande que o produto final acaba tendo características de um sólido. Entretanto, Paul (1990) afirma que esta propriedade apenas não garante o sucesso na obtenção de um sólido não-cristalino. Há outras variáveis, por exemplo, a concentração dos componentes no banho de fusão que exercem papel fundamental neste processo.

Outra característica desse grupo de óxidos chamados de formadores de rede vítrea é que estes possuem baixa entropia de fusão. Para a sílica (SiO_2) a entropia de fusão é $4,6 \text{ J/mol.K}$. Isto significa que à temperatura de fusão, o sólido e o líquido apresentam estruturas similares (BARSOU, 1997).

Uma análise mais profunda dos sólidos não-cristalinos com diversas composições e das estruturas formadas foi realizada por Zachariasen (1932), que estabeleceu as seguintes regras para a formação dos sólidos não-cristalinos:

- a) Em caso de átomos de metais, aqueles com menor número de oxidação são favorecidos.
- b) Oxigênios presentes não podem ser compartilhados com mais de dois cátions.
- c) Poliedros devem se ligar por seus vértices, não por arestas ou faces.
- d) No mínimo três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Segundo Paul (1990), os óxidos B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 devem ser destacados como verdadeiros formadores de reticulado, pois são capazes de formarem sólidos não-cristalinos sozinhos. Os óxidos As_2O_3 e Sb_2O_3 são também formadores de reticulado, mas só produzirão sólidos não-cristalinos se forem submetidos a altas taxas de resfriamento. Os óxidos TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 e V_2O_5 podem funcionar como formadores de reticulado

(número de coordenação de 4) ou como modificadores (número de coordenação de 6-8).

2.4.2 ÓXIDOS MODIFICADORES DE REDE

Os óxidos modificadores de rede têm a função de diminuir a temperatura de fusão dos vidros para que estes possam ser trabalhados a um custo de produção menor. Isto é conseguido a partir do conceito que estes óxidos enfraquecem as ligações do reticulado uma vez que a razão oxigênio/silício (O:Si) aumenta muito. A razão O:Si deve se situar abaixo de 2,5, pois acima deste valor torna-se difícil obter vidro de sílica. Óxidos como Y_2O_3 , MgO, CaO, PbO, Na_2O são classificados como modificadores de rede (ASKELAND, 2008).

2.4.3 ÓXIDOS INTERMEDIÁRIOS

Para ser considerado intermediário, o óxido não pode ter a capacidade de formar um reticulado sozinho, mas quando adicionado a um reticulado já existente, podem fazer o papel do formador. Por outro lado, podem atuar também como modificadores de reticulado ajudando a romper as ligações da estrutura diminuindo o ponto de fusão. Os óxidos TiO_2 , ZnO, BeO, PbO_2 e Al_2O_3 são considerados intermediários (ASKELAND, 2008).

2.5 TIPOS DE VIDROS

Existem diversas formulações de vidros para aplicações especiais, de acordo com a matéria-prima existente. E também existem famílias, onde, grande parte dos vidros podem se encaixar.

2.5.1 SÍLICA VÍTREA

Possui uma temperatura de fusão de 1710°C; o seu processo de fusão é muito lento e o líquido obtido é muito viscoso. Caso ocorram bolhas durante a fusão, essas não conseguirão se libertar sozinhas. A sílica vítrea possui um coeficiente de expansão térmico muito baixo, sendo ideal para janelas de veículos espaciais, espelhos astronômicos e outras aplicações onde é necessário suportar altas temperaturas e manter as dimensões. Outra utilização é na produção de fibras óticas (AKERMAN, 2000).

2.5.2 VIDROS SODO-CÁLCICOS

Compreendem a família de vidros mais antiga e largamente utilizada. Vidros sodo-cálcicos foram utilizados pelos egípcios, enquanto hoje constituem a maior parte das garrafas, frascos, janelas, bulbos e tubos de lâmpadas.

Possui em sua composição óxidos modificadores de rede como por exemplo, o óxido de cálcio e o óxido de sódio principalmente, fazendo com que a temperatura de fusão diminua drasticamente facilitando assim seu processo produtivo (AKERMAN, 2000).

2.5.3 VIDROS AO CHUMBO

O óxido de chumbo é considerado um óxido intermediário, às vezes atuando como modificador e em algumas composições atuando como formador de rede. Por muitos anos, e ainda hoje, vidros com essa composição são utilizados em artigos finos de mesa e em peças de arte. O vidro contendo óxido de chumbo também é utilizado na indústria devido a sua propriedade de absorção de raios X. Devido seu alto índice de refração, possui um brilho incomum em relação aos demais. Também é conhecido como cristal, mas este termo se torna controverso, já que vidros não são materiais cristalinos (AKERMAN, 2000).

2.5.4 VIDROS ALUMINO-SILICATO

Com a adição de alumina a uma composição de vidro silicático, o óxido de alumínio atua como formador de rede mesmo sendo incapaz de formar rede vítrea sozinho. A alumina exerce seu papel de óxido intermediário. Como o alumínio é trivalente e o silício é tetra-valente, a coordenação tetraédrica da alumina aumenta a coesão da estrutura do vidro. Como benefício, vidros alumino-silicatos podem ser aquecidos a altas temperaturas sem deformação quando comparados a vidros sodocálcicos e borossilicatos (AKERMAN, 2000).

2.6 VIDROS BOROSSILICÁTICOS

Segundo Akerman (2000), o óxido de boro forma rede vítrea depois de aquecido até sua temperatura de fusão (460°) e posterior resfriamento. Porém, ao

invés de uma rede tridimensional como a sílica vítrea, o óxido de boro é composto por uma rede de triângulos boro-oxigênio conforme a FIG. 2.12.

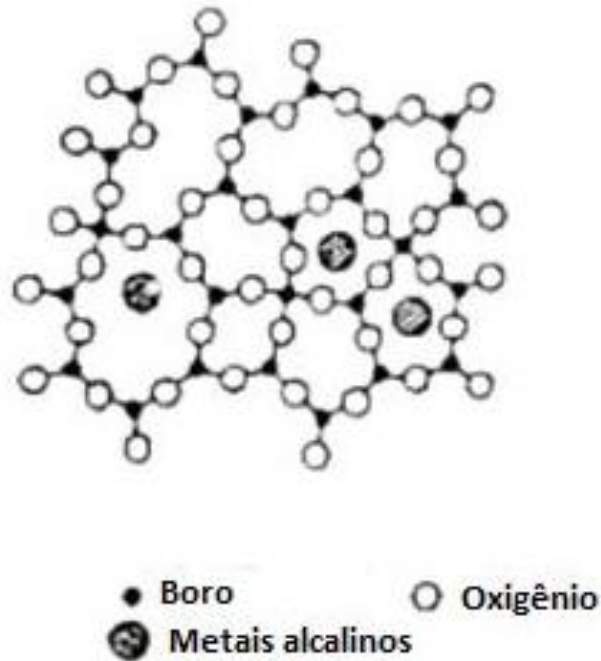


FIG. 2.12 Rede vítrea do óxido de boro (ASSOCIACIÓN CORDOBESA DE FARMACÉUTICOS HOMEOPÁTICOS, 2010).

A utilização de óxidos intermediários em vez de óxidos modificadores de rede confere ao vidro borossilicato um coeficiente de expansão térmica mais baixo do que vidros comuns. Por isso, são muito utilizados em utensílios domésticos que suportam variações térmicas. Outra utilização comum de vidros borossilicatos é em vidraria de laboratório também devido à menor presença de óxidos modificadores de rede fazendo com que o vidro seja mais resistente ao ataque químico, quando comparado com vidros comuns (AKERMAN, 2000).

A empresa Corning, grande produtora de vidros, possui em sua linha de produção vidros do tipo borossilicato que possuem as características listadas na TAB. 2.5.

TAB. 2.5 Propriedades físicas de vidros borossilicáticos (CORNING, 2010).

Coefficiente de expansão térmica	$32,5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Ponto de deformação	510°C
Ponto de recozimento	560°C
Ponto de amolecimento	821°C
Densidade	2,23 g/cm ³
Módulo de Young	$6,4 \times 10^3 \text{ Kg/mm}^2$
Temperaturas limite	490°C (Serviço extremo)
	230°C (Serviço normal)
Choque térmico máximo	160°C

Vidros do tipo borossilicato apresentam uma faixa estreita de composição de óxidos. A TAB. 2.6 indica como alguns autores e produtores de vidros caracterizam as composições.

TAB. 2.6 Comparativo de composições entre vidros borossilicato (valores em %p).

Componentes	Corning (2010)	Akerman (2000)	Callister (2007)	Askeland (2000)	Schott (2010)
SiO ₂	80,6	79	81	81	81
Al ₂ O ₃	2,3	2	2,5	2	2
B ₂ O ₃	13	13	13	12	13
Na ₂ O	4	5,5	3,5	4	2
K ₂ O	-	-	-	-	2
CaO	-	-	-	-	
MgO	-	-	-	-	

2.7 PROPRIEDADES DOS VIDROS

Como todo material, as propriedades dos vidros dependem de sua estrutura, que por sua vez, resulta de sua composição química. Um ponto também importante é o histórico térmico do material. A variação das propriedades pode ser avaliada estudando a concentração de certos componentes, obtidos experimentalmente, para cada óxido e para cada propriedade. A FIG. 2.13 ilustra qualitativamente a relação entre as propriedades e os óxidos componentes de um dado vidro (AKERMAN, 2000).

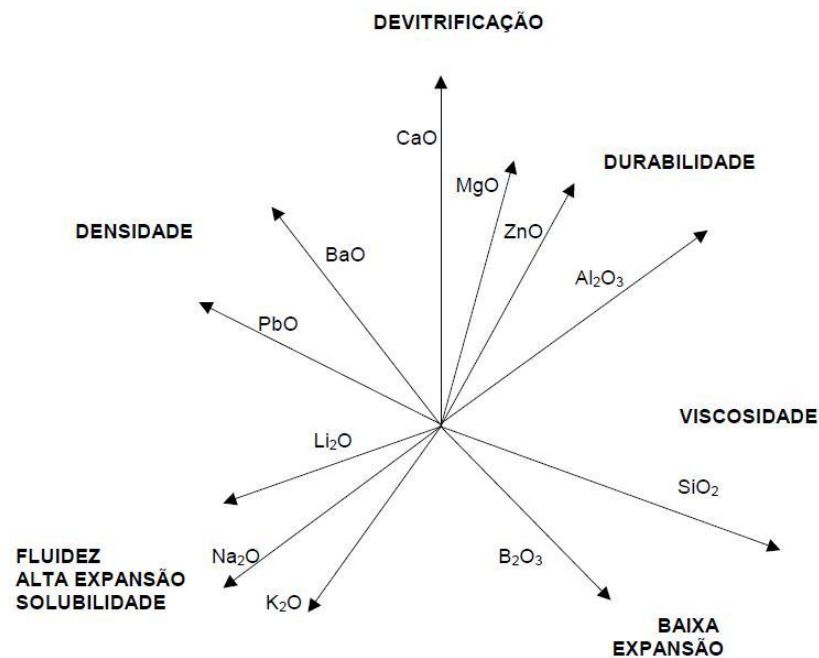


FIG. 2.13 Funções relativas dos óxidos nos vidros (AKERMAN, 2000).

2.7.1 VISCOSIDADE

Entre todas as propriedades, a viscosidade talvez seja a mais importante do ponto de vista de processo. Através dela obtêm-se a temperatura de fusão, a

temperatura de recozimento, os pontos de amolecimento e de trabalho. A viscosidade de um vidro depende da sua composição e da temperatura.

Em processos contínuos e automatizados utilizados na indústria vidreira, as máquinas de conformação devem ser alimentadas com vidros a uma viscosidade constante. Caso contrário, é possível que ocorram problemas, como por exemplo, variações dimensionais.

A FIG. 2.14 mostra uma curva típica de um vidro e sua variação de viscosidade em relação à temperatura. Em temperaturas elevadas, perto da fusão, o vidro se comporta como um líquido viscoso; em temperaturas próximas à de conformação possui um comportamento visco-elástico e a temperaturas baixas o vidro se comporta como um sólido elástico (AKERMAN, 2000).

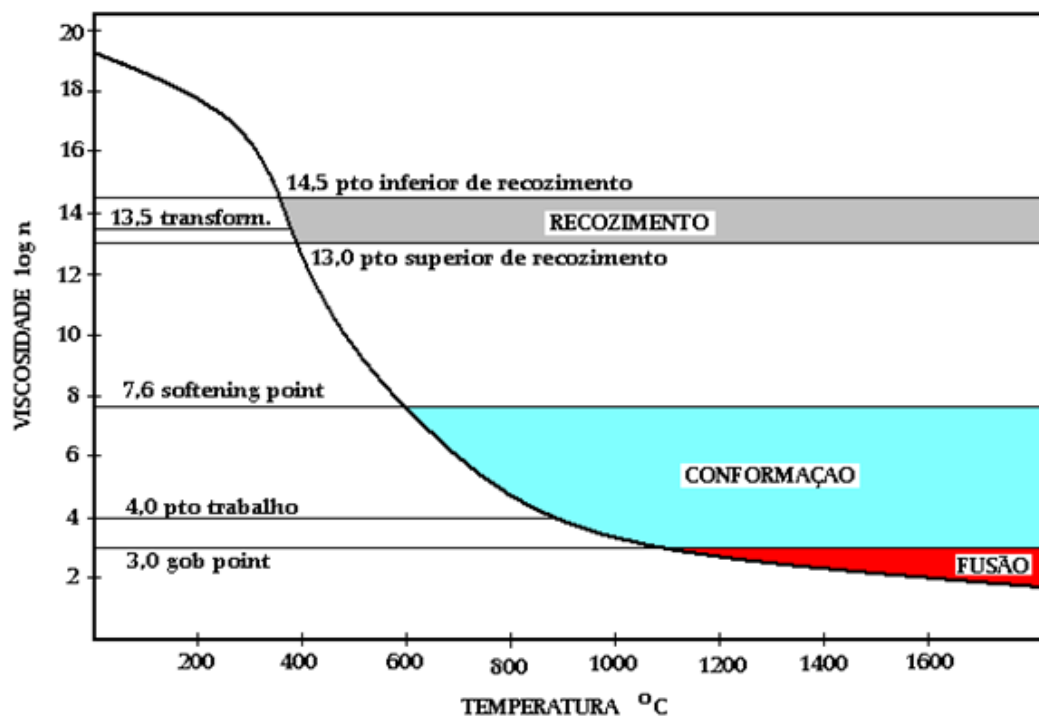


FIG. 2.14 Curva viscosidade x temperatura de um vidro sodo-cálcico tipo embalagem (AKERMAN, 2000).

A temperatura relativa ao ponto de trabalho significa que a viscosidade do vidro está própria para aplicações mecânicas de força como, por exemplo, a

conformação. Temperaturas inferiores ao ponto de amolecimento ou “softening point” torna o vidro rígido demais, impossibilitando sua conformação.

2.7.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA

O diagrama tensão vs. deformação característico de um vidro indica que este material é frágil. Quando solicitado, possui alta resistência à ruptura. Além de resistente, o vidro também possui elevada dureza, o que possibilita seu uso em pisos; porém, não é tenaz, sendo inapropriado para aplicações sujeitas a impactos.

O gráfico tensão vs. deformação (FIG. 2.15) típico de um vidro apresenta somente a fase elástica de um material. Ele comporta-se como uma mola, deforma-se elasticamente, mas quando se retira a carga, retorna para seu tamanho e forma iniciais. Quando a aplicação de carga não é interrompida o vidro é levado ao seu limite de resistência que é igual à carga de ruptura. Vidros não apresentam deformação plástica macroscópica à temperatura ambiente (AKERMAN, 2000).

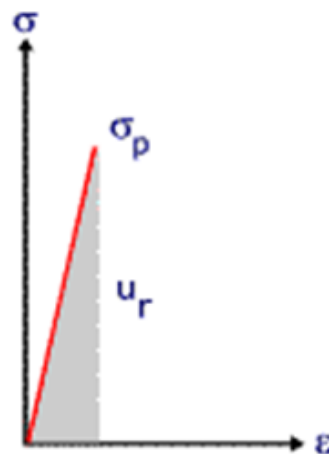


FIG. 2.15 Gráfico tensão X deformação característico de um vidro a temperatura ambiente (modificada CALLISTER, 2007).

A resistência teórica de um vidro é da ordem de 21GPa (2100Kg/mm²). Porém, este valor nunca foi alcançado na prática e o valor mais próximo obtido foi de 15 GPa (1500 Kg/mm²). Vidros de garrafas ou janelas possuem resistência da ordem de 0,01 a 0,1 GPa (1 a 10 Kg/mm²) (AKERMAN, 2000).

Esta diferença entre o valor teórico e aquele obtido na prática pode ser explicada pela presença de micro trincas e imperfeições nos vidros. Estas trincas atuam como concentradores de tensão, o que aumenta muito a tensão em uma região do corpo de prova, tensão esta, que ultrapassa facilmente o limite de resistência do material, fazendo com que se rompa. A FIG. 2.16 detalha como acontece a concentração da tensão (AKERMAN, 2000).

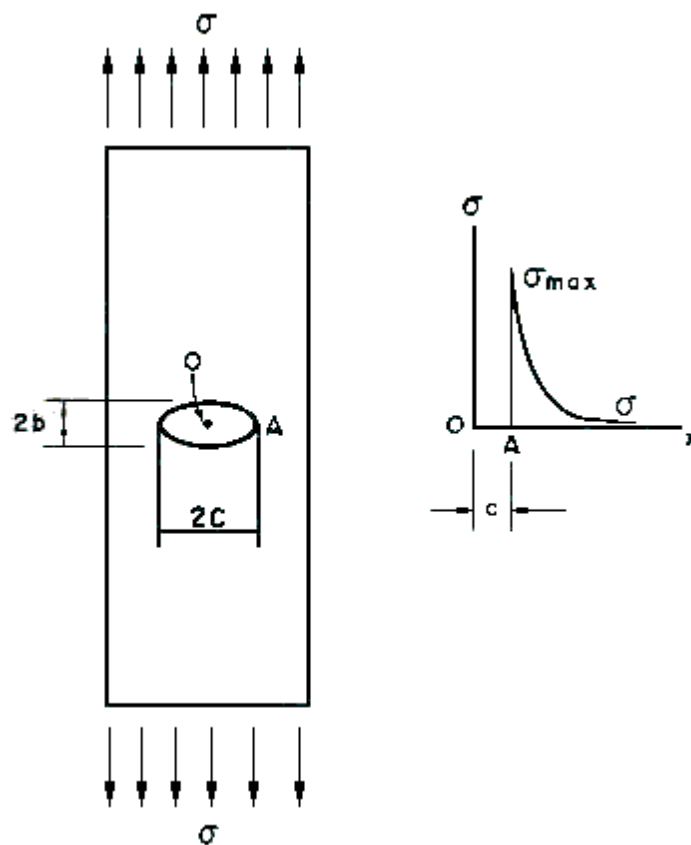


FIG. 2.16 Concentração de tensões nas extremidades de um defeito (AKERMAN, 2000).

Existem métodos para aumentar a resistência dos vidros. O mais básico e largamente utilizado é simplesmente proteger a superfície dos vidros contra possíveis arranhões ou fissuras. Outra forma de aumentar a resistência é utilizar a técnica de têmpera, ou seja, por meio de um resfriamento controlado a superfície do vidro passa a apresentar tensões compressivas, dificultando assim, o surgimento e a propagação de uma possível trinca.

2.7.3 RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO

O vidro não é um bom condutor térmico, ou seja, ao se aquecer a superfície de uma placa, a outra superfície leva um tempo maior para aquecer também. Isso faz com que apenas um lado do vidro se dilate termicamente, gerando tensões residuais de tração na superfície fria. Quando este valor de tensão ultrapassar o seu limite de resistência, o vidro irá fraturar.

Com isto pode-se afirmar que a capacidade de resistir a choques térmicos é inversamente proporcional ao coeficiente de dilatação térmica. A dilatação térmica é dependente da composição química do vidro. Vidros destinados a embalagens de peças com 5 mm de espessura, resistem a 60°C de diferença de temperatura. Em contrapartida os vidros borossilicatos possuem uma dilatação térmica menor, tornando-os mais resistentes. Assim sendo, tais vidros resistem a uma variação de 160°C para a mesma espessura.

Observando esse fenômeno, pode-se dizer que, com uma menor espessura, vidros podem resistir melhor ao choque térmico, visto que esta diminuição facilitaria a transferência de calor de uma superfície para a outra (AKERMAN, 2000). Ou seja, o gradiente de temperatura entre as superfícies seria menor.

2.7.4 RESISTÊNCIA AO ATAQUE QUÍMICO

Vidros possuem elevada durabilidade química, mas não é possível afirmar que são rigorosamente inertes a todo o tipo de solução. Vidros são altamente resistentes a soluções ácidas e levemente básicas, com exceção do ácido fluorídrico, mas são atacados facilmente por soluções básicas mais concentradas, conforme demonstra a FIG. 2.17.

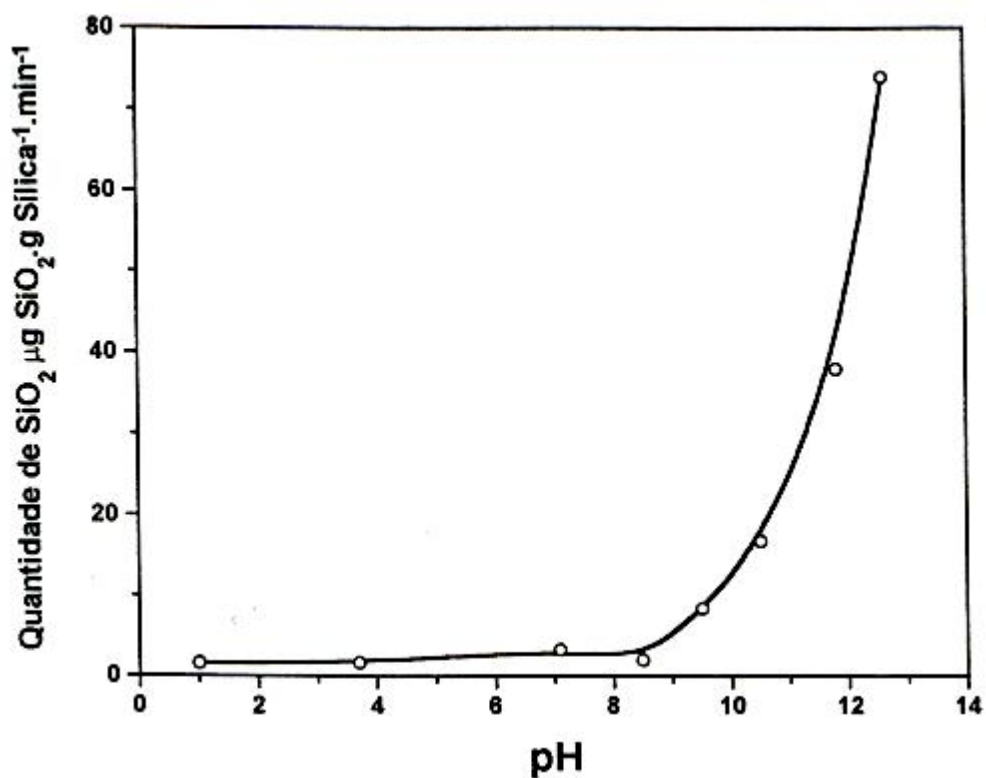


FIG. 2.17 Quantidade de sílica removida de um vidro em função do pH da solução (AKERMAN, 2000).

A corrosão de um vidro pela água possui dois estágios principais:

- Estágio 1: Este primeiro estágio possui um mecanismo de troca iônica entre os íons alcalinos e alcalino terrosos (sódio, potássio, cálcio e magnésio) do vidro e os íons de hidroxila (OH⁻) da solução. Nesta etapa a rede de sílica

não é afetada. Como resultado desta troca há uma elevação do pH da solução.

- Estágio 2: Neste estágio há um ataque químico diretamente à rede de sílica do vidro, acarretando perda de brilho e uma coloração do tipo mancha de óleo. Alguns vidreiros chamam este estágio de “irisação”.

Vidros sofrem mais ataque químico quando estão armazenados do que com seu uso propriamente dito, pois a relação entre o volume de solução e a superfície de vidro é importante. Por exemplo, ao se estocar um litro de água haverá trocas iônicas ocasionando o estágio um, mas como o volume de água é imensamente maior estes íons são dissolvidos e o pH da solução é aumentado em pouco. Já gotículas de água condensadas no vidro acarretam nas mesmas trocas iônicas, mas deixam a solução mais concentrada, e elevam seu pH acima de 9, o que é crítico para vidros.

A resistência hidrolítica varia de acordo com a composição do vidro. Vidros que possuem uma quantidade maior de elementos alcalinos e alcalinos terrosos serão mais suscetíveis ao ataque hidrolítico. Existem alguns tratamentos que podem ser utilizados para aumentar a resistência química dos vidros: consistem em retirar íons alcalinos da superfície deixando-a mais resistente (AKERMAN, 2000).

2.7.5 COR DO VIDRO

Uma das características mais interessantes dos vidros é a cor. Existem múltiplas cores que podem aparecer em vidros. Essas cores podem também variar desde uma leve tonalidade com alguma transparência, até uma total opacidade (ABIVIDRO, 2010).

A cor de um vidro muda em função da composição química dos óxidos utilizados. Esses óxidos devem ser incorporados durante a etapa de mistura e de

preparação para fusão. Algumas cores possíveis de se encontrar em vidros estão mostradas na TAB. 2.7, juntamente com os óxidos responsáveis pela coloração.

Uma importância da cor nos vidros é filtrar certos comprimentos de onda que possam afetar de alguma maneira o conteúdo estocado. Um vidro pode permitir a passagem de luz visível sem que radiação infravermelha penetre, evitando um possível aquecimento. Basicamente o vidro permite uma proteção com a possibilidade de transparência para que se enxergue o produto. Por isso, garrafas de vidro possuem uma coloração verde e garrafas de cerveja uma coloração âmbar. Isso é feito com o intuito de proteger o produto de radiações ultravioletas (ABIVIDRO, 2010).

TAB. 2.7 Colorantes utilizados na fabricação de vidro (HELMENSTINE, 2010).

Compostos	Cor
Óxido de ferro	Verde, marrom
Óxido 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

Além de ser utilizada para proteger, a cor do vidro também possui um apelo comercial marcante. Por exemplo, frascos de perfumes exibem coloração para fins estéticos, atrativos ao consumidor (ABIVIDROS, 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Para execução deste trabalho, foram utilizados como matérias-primas, pó de granito e de mármore, que seriam descartados diretamente na natureza, na cidade de Cachoeiro de Itapemirim. A areia utilizada foi coletada em uma praia do Rio de Janeiro, servindo como fonte de sílica (SiO_2). O óxido de boro (B_2O_3) adicionado foi fornecido pela empresa Sigma-Aldrich, com pureza de 99,97%. A TAB. 3.1 mostra as composições dos resíduos de granito, mármore e da areia coletada, obtidas através da técnica de fluorescência de raios X.

TAB. 3.1 Composição das matérias-primas.

Tipo de resíduo	Fe_2O_3^*	CaO^*	K_2O^*	SiO_2^*	Al_2O_3^*	MgO^*	Na_2O^*
Granito	3,435	4,754	5,404	64,409	18,070	0,059	3,869
Mármore	0,664	63,441	0,046	7,658	0,671	27,075	0,444
Areia	0,462	0,152	0,283	95,762	3,004	-	0,336

* Teor em massa (wt%).

O propósito deste trabalho foi obter uma composição vítrea do tipo borossilicato. Esta composição está mostrada na TAB. 2.6. Portanto, foram preparadas diferentes composições a partir de diferentes quantidades de matéria-prima constantes na TAB. 3.1.

3.1.1 PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Inicialmente, os resíduos de granito e de mármore foram secos em estufa da marca QUIMIS modelo Q314M a 100°C por 48 horas, para retirada de água residual. Posteriormente, estes resíduos foram desagregados com gral e pistilo e peneirados para obtenção de um tamanho máximo de partícula de 149 µm.

A areia utilizada também foi preparada para que se obtivesse uma uniformidade de tamanho de partícula em relação aos resíduos. Ela foi levada ao moinho de bolas marca MARCONI modelo MA500 durante 2 horas para redução do seu tamanho de partícula. Após a moagem, o pó de areia foi peneirado obtendo também um tamanho máximo de partícula de 149 µm.

O óxido de boro (B_2O_3) não sofreu qualquer tipo de preparação. O padrão de fornecimento deste óxido foi compatível com a sua utilização.

3.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

Foram testadas cinco composições diferentes de vidro. As composições foram ajustadas de acordo com a quantidade de cada óxido presente em vidros do tipo borossilicato, conforme publicado por Akerman (200) e Corning (2010). O cálculo das composições também considerou a influência de cada óxido na formação do vidro.

Somente em uma das cinco composições foi adicionado areia, para aumentar a concentração de sílica. Em duas misturas, não foi adicionado resíduo de mármore, devido à observação de certa semelhança na composição entre vidros borossilicato e o resíduo de granito. Em todas as misturas o óxido de boro foi adicionado.

Em todas as misturas realizadas considerou-se o peso de cada óxido relativo à formação do vidro borossilicato. Assim sendo, na Mistura 10 utilizou-se uma quantidade padrão, sem ajuste fino dos óxidos. Na Mistura 11, tentou-se elaborar

um vidro borossilicato utilizando somente resíduo de granito. Já a Mistura 12 aproximou-se a quantidade em peso de três óxidos: sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de boro (B_2O_3), presentes nas composições comerciais. Nas Misturas 13 e 14, foi adicionado mármore em quantidades crescentes para aumentar a fluidez do vidro e avaliar suas propriedades.

As misturas foram pesadas em uma balança GEHAKA modelo BK 300, que possui um erro de 0,01g. Após terem sido pesadas, as misturas foram homogeneizadas em um moinho de bolas durante trinta minutos. A TAB. 3.2 indica a composição em gramas de cada mistura.

TAB. 3.2 Composição em gramas (g) das amostras preparadas.

Amostra	Granito	Mármore	Óxido de Boro	Areia
Mistura 10	80	20	13	-
Mistura 11	124,3	-	13	-
Mistura 12	16,23	-	13	72,05
Mistura 13	83,5	3,5	13	-
Mistura 14	73,5	13,5	13	-

A composição química aproximada referente a estas misturas está mostrada na TAB 3.3.

TAB. 3.3 Composição química das misturas (% peso).

Componentes	Mistura 10	Mistura 11	Mistura 12	Mistura 13	Mistura 14
SiO_2	46,955	58,311	78,447	54,050	48,375
Al_2O_3	12,912	16,359	5,033	15,112	13,372
Na_2O	2,818	3,503	0,859	3,246	2,904
CaO	14,594	4,304	0,870	6,190	12,059
MgO	4,834	0,053	0,009	0,997	3,698
K_2O	3,834	4,892	1,067	4,514	3,978
Fe_2O_3	2,549	3,110	0,879	2,891	2,614
B_2O_3	11,504	9,468	12,836	13,000	13,000
Total	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

3.3 FUSÃO DAS MISTURAS

As misturas anteriormente selecionadas e preparadas foram fundidas para se obter o vidro pretendido. Portanto, essas misturas foram aquecidas a 1600°C durante 60 minutos, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Essa temperatura foi escolhida para garantir a perfeita fusão de todos componentes da mistura. Assim sendo, evitou-se uma possível falta de fusão e a presença de fases cristalinas remanescentes das matérias-primas.

As composições foram colocadas em cadinhos de platina abertos em um forno de câmara fechado em atmosfera não controlada. O forno utilizado foi o da marca INTI modelo FE-1700 com temperatura máxima de 1700°C. Após aquecimento o forno foi desligado e o resfriamento dos vidros, acompanhou a inércia térmica do forno, estimada em 50°C/min. A FIG 3.1 ilustra o forno utilizado.



FIG. 3.1 Forno utilizado marca INTI modelo FE-1700, temperatura máxima 1700°C.

3.4 VIDROS DE REFERÊNCIA

Vidros do tipo borossilicato disponíveis no mercado, foram adquiridos, de duas marcas distintas, Pyrex® e Pyrobras®. Esses vidros são utilizados em vidraria de laboratório, como frascos erlenmeyer, balões volumétricos, pipetas, buretas, etc.

Ambos passaram pela mesma preparação para chegar à forma de pó. Primeiramente, foram moídos em um moinho de bolas excêntrico durante 30 minutos e, em seguida, peneirados com uma peneira de 100 mesh, obtendo tamanho de partícula não superior a 149 µm.

3.5 MÉTODO DE CARACTERIZACAO DAS MATERIAS-PRIMAS

A caracterização dos resíduos e da areia, após preparação, foi realizada através do método de análise de fases por difração de raios X (DRX) e análise química por fluorescência de raios X (FRX).

3.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen e esse nome foi dado devido desconhecimento de sua natureza. Diferentemente da luz comum, esses raios são invisíveis, mas queimam um filme fotográfico e viajam em linha reta do mesmo modo que a luz. Além de serem muito mais penetrantes e de terem a capacidade de atravessar materiais opacos (CULLITY, 1956).

Essa radiação possui natureza eletromagnética, assim como a luz visível, porém com um comprimento de onda muito menor. Normalmente é considerado um comprimento de onda entre 0,5 e 2,5 Å (GUINIER, 1963).

A técnica de DRX para amostras em forma de pó ou policristais, que também é conhecida como difratometria θ - 2θ , é regida pela lei de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda,$$

Esta técnica é utilizada nas caracterizações relativas à microestrutura, fases em soluções sólidas, textura e estado amorfo, entre outras aplicações.

Após descobrir os padrões de difração de cada material, foi notado que, ao se trocar materiais cristalinos por líquidos, ou por sólidos amorfos, estes padrões não mostravam picos característicos. Com isto, não é possível utilizar raios X para caracterizar e denominar materiais amorfos (GUINIER, 1963). A FIG. 2.18 demonstra o silício metálico em seu estado amorfo. Neste estado este material é utilizado como placas de captação de energia solar e telas de LCD (Liquid Crystal Display).

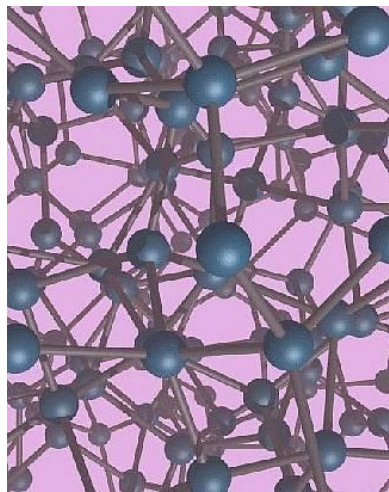


FIG. 3.2 Modelo computadorizado de silício amorfo (MUSEU DA ELETRICIDADE, 2010).

Contudo, o padrão de difração característico de um sólido amorfo também é importante. Quando não são necessários materiais cristalinos, a difração de raios X pode garantir que existe somente fase amorfa no material estudado.

Foi utilizado o difratômetro de raios X XPERT PRO MPD da marca PANALYTICAL do IME, usando-se radiação $\text{CuK}\alpha$, com uma tensão e corrente no

tubo de 45 kV, 40 mA e varredura entre 10° e 100°. A FIG. 3.2 ilustra o difratômetro utilizado.



FIG. 3.3 Difratômetro de raios X marca PANALYTICAL modelos X'PERT PRO MPD.

A identificação das fases foi realizada por meio do programa X'Pert HighScore, cujos resultados foram comparados automaticamente com os dados de posição e intensidade dos picos de difração fornecidos pelo 75 ICSD (“Inorganic Crystal Structure Database” – Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas).

3.5.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Muitos estudos se desenvolveram após a descoberta dos raios X e novas técnicas de caracterização de matéria surgiram. Uma destas evoluções é a fluorescência de raios X, descoberta por Friedman e Birks, aperfeiçoada e inicialmente comercializada por Abbott (BECKHOFF *et al.* 2006).

Essa técnica é considerada não destrutiva e de grande valor, pois é capaz de fazer análises qualitativas e quantitativas. Consiste na exposição do material a raios X, para causar excitação dos átomos do material a ser analisado através do efeito fotoelétrico. Quando estes átomos perdem a excitação seus elétrons voltam para seus níveis de energia originais $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$, essa transição eletrônica gera um espectro de energia característico para cada tipo de elemento, possibilitando assim a sua identificação (LISBOA, 2010). A FIG. 2.19 indica as transições eletrônicas geradas pela incidência de raios X em um material e por consequência a origem dos raios X característicos.

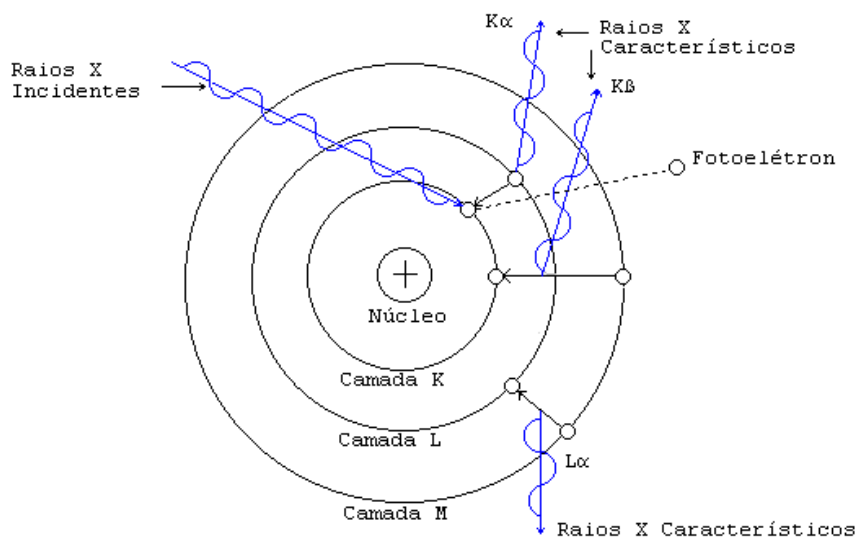


FIG. 3.4 Produção das radiações características (SALVADOR, 2010).

O método de fluorescência de raios X é muito eficiente e largamente utilizado por pesquisadores, porém existem falhas em suas análises, por exemplo, esta técnica não é capaz de identificar elementos que possuem massa molecular muito pequena como é o caso do Boro e outros elementos mais leves da tabela periódica.

Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca RIGAKU modelo RIX 3100 equipado com um tubo de Ródio aplicando-se uma potência de 4KW. A FIG. 3.3 ilustra o citado equipamento.

Essa técnica foi utilizada com a finalidade de se obter análises qualitativas e quantitativas das amostras.



FIG. 3.5 Espectrômetro de fluorescência de raios X marca RIGAKU modelo RIX 3100.

3.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS

3.6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X foi utilizada para analisar e atestar que todos os vidros (produzidos e os vidros de referência) são amorfos.

3.6.2 RESISTÊNCIA HIDROLÍTICA

A medida de resistência hidrolítica das amostras de vidro seguiu o padrão recomendado pela norma ABNT NBR 10652. Por definição, esta técnica busca

determinar a resistência de vidros à ação de soluções aquosas. Essa é medida e expressa através do volume de ácido usado na titulação do álcali extraído da massa do vidro. Segundo esta norma determina-se a resistência hidrolítica de 2g da massa de vidro com tamanho de grânulos entre 300 e 500 μ m, submetida a uma temperatura de 98°C, em água destilada pelo período de 60 minutos. Após resfriamento, a concentração de álcalis é obtida através de titulação com uma solução conhecida de ácido clorídrico a 0,01M.

Para o ensaio, foram aquecidos três frascos contendo 2 g de vidro cada, um frasco para ser utilizado como ensaio em branco e outro para monitorar a temperatura. Após o aquecimento durante 60 minutos, todos os cinco frascos foram retirados e mergulhados em um banho de resfriamento em água corrente. Foram acrescentadas duas gotas de vermelho de metila a cada frasco de medida e no frasco de ensaio em branco. Feito isto, as soluções estavam prontas para serem tituladas.

A titulação foi realizada utilizando bureta e frascos erlenmeyer. As buretas foram preenchidas com o ácido clorídrico 0,01M e os frascos erlenmeyer continham o material a ser analisado. A FIG. 3.4 ilustra o processo antes da titulação de ácido clorídrico, representando a solução amarela, pH básico devido a retirada de álcalis do vidro em estudo.



FIG. 3.6 Solução amarela de pH básico.

Após esta etapa, iniciou-se a titulação. Para isso, usou-se uma bureta contendo ácido clorídrico que foi gotejado para dentro do frasco erlenmeyer. Dependendo do pH, a solução básica irá mudar de cor com uma quantidade maior ou menor de HCl 0,01M. A FIG 3.5 mostra como estava a cor da solução após a titulação.



FIG. 3.7 Cor da solução após titulação.

Os valores de resistência foram calculados a partir do consumo 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. 3.4.

TAB. 3.4 Valores limite e interpretação dos resultados no teste de resistência hidrolítica (NBR 10652).

Classe	ml/g	µg/g	Interpretação
1	≤ 0,10	≤ 31	Resistência muito alta
2	0,11 ≥ 0,20	32 ≥ 62	Resistência alta
3	0,21 ≥ 0,85	63 ≥ 264	Resistência média
4	0,86 ≥ 2,00	265 ≥ 620	Resistência baixa
5	2,01 ≥ 3,50	621 ≥ 1085	Resistência muito baixa

3.6.3 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas.

A presença de bandas características de vibrações moleculares permite a obtenção, através de simples exame do espectro, informações estruturais úteis. Portanto, utiliza-se o espectro no infravermelho para determinar a estrutura das moléculas (SILVERSTEIN et. al., 1979).

A radiação no infravermelho com número de onda menor do que aproximadamente 100 cm^{-1} , isto é, um comprimento de onda maior do que $100 \text{ }\mu\text{m}$, quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas.

A radiação infravermelha de frequência na faixa de $10.000 - 100 \text{ cm}^{-1}$ (1 a $100 \text{ }\mu\text{m}$), quando absorvida, converte-se em energia vibracional molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, ao invés de linhas, porque a cada mudança de energia

vibracional corresponde uma série de mudanças na energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. A frequência ou o número de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (SILVERSTEIN et. al., 1979).

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma a que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo (SANFORD E SAUM, 1995).

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica o momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é absorção de energia radiante (SANFORD E SAUM, 1995).

A espectroscopia por infravermelho foi feita em um aparelho da PERKIN-ELMER modelo SPECTRUM 100. A FIG. 3.6 ilustra o espectrômetro utilizado. Nesta técnica, buscou-se identificar os grupos moleculares existentes nas composições estudadas e nos vidros de referência.



FIG. 3.8 Espectrômetro de infravermelho marca PERKIN-ELMER modelo SPECTRUM 100.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPOSIÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A técnica de fluorescência de raios X foi empregada para identificar e quantificar a composição química das matérias-primas. Os valores obtidos foram representados em percentagem peso (% peso). A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas, quando presentes.

4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os resultados e as análises das difrações de raios X das matérias-primas estão mostrados a seguir. A FIG. 4.1 mostra o difratograma da areia utilizada.

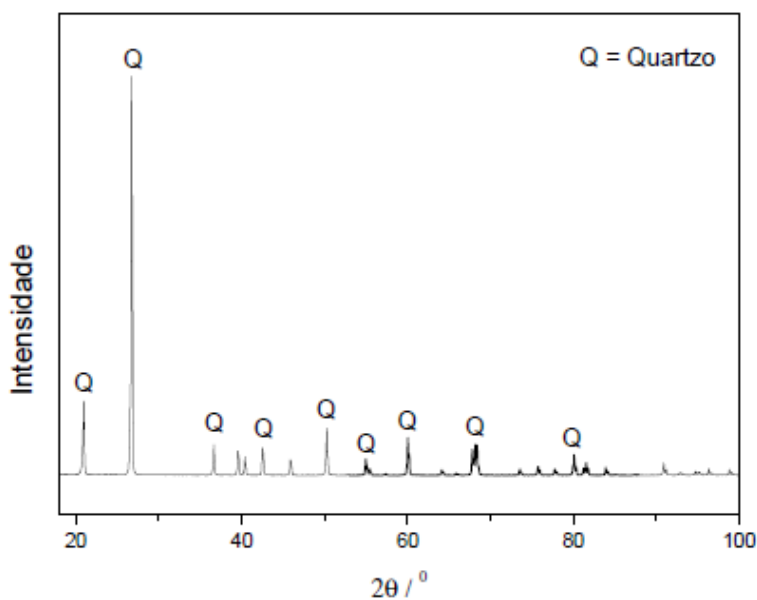


FIG. 4.1 Difratograma de raios X da areia.

Observou-se a presença da fase cristalina quartzo. O quartzo é a fase estável da sílica à temperatura e pressão ambientes. Pode-se também observar que a areia utilizada apresenta majoritariamente a sílica sob a forma de quartzo.

O difratograma do resíduo de granito está apresentado na FIG. 4.2.

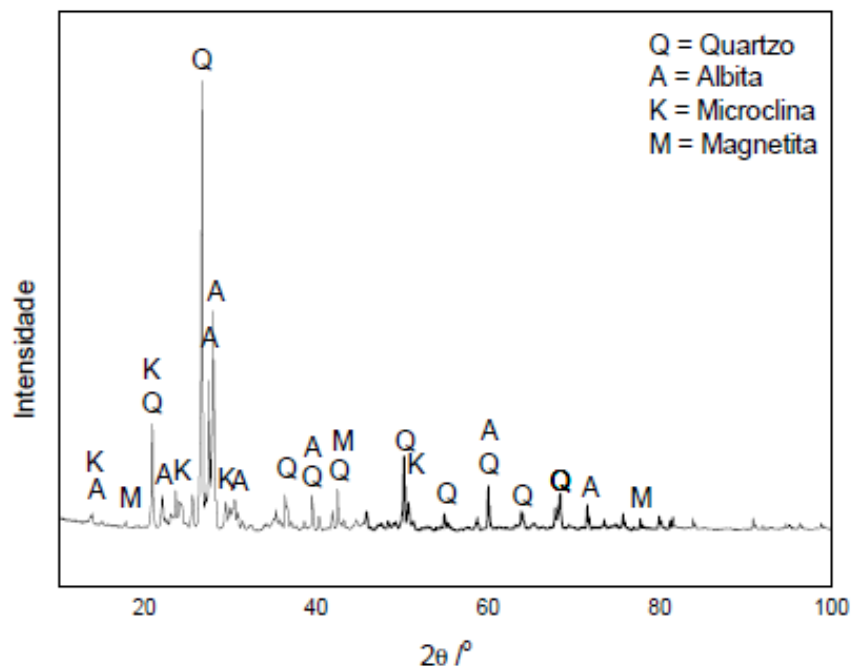


FIG. 4.2 Difratograma de raios X do resíduo de granito.

Foi possível identificar picos característicos de diferentes fases cristalinas referentes à sílica, silicatos de cálcio, potássio, alumínio, sódio, e ainda traços de magnetita. Estas fases cristalinas encontram-se na forma mineralógica de quartzo (SiO_2), microclina (KAlSi_3O_8), albita ($(\text{NaCa})\text{Al}(\text{SiAl})_3\text{O}_8$) e magnetita (Fe_3O_4).

O difratograma relativo ao resíduo de mármore é mostrado na FIG 4.3.

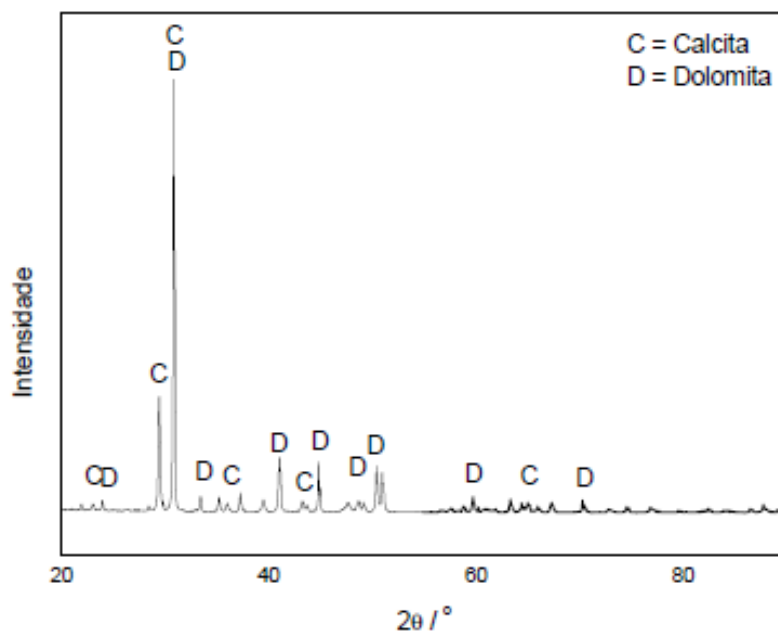


FIG. 4.3 Difratoograma de raios X do resíduo de mármore.

Observam-se picos característicos das fases mineralógicas calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$). Percebeu-se a ausência de picos de quartzo neste difratograma, isto é, do óxido formador da rede vítrea.

4.1.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Os resultados das análises por fluorescência de raios X das matérias-primas estão mostrados na TAB 4.1. Ela apresenta a composição química em peso dos resíduos do granito, do mármore e da areia.

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

Componentes	Granito	Mármore	Areia
SiO ₂	64,409	7,658	95,762
Al ₂ O ₃	18,070	0,671	3,004
Na ₂ O	3,869	0,444	0,336
CaO	4,754	63,441	0,152
MgO	0,059	27,075	-
K ₂ O	5,404	0,046	0,283
Fe ₂ O ₃	3,435	0,664	0,462

Na análise da composição química da areia, como esperado, observou-se a presença de sílica como principal constituinte. A alumina (Al₂O₃) encontrada representa 3% em peso da amostra, e foi a impureza presente, em maior fração, na areia. As demais impurezas foram traços e consideradas desprezíveis.

O resíduo de granito mostra a predominância da sílica (SiO₂), formador da rede de vidro. Há também óxidos modificadores da rede vítrea em quantidades significativas na composição como, por exemplo, óxido de cálcio (CaO) e óxido de sódio (Na₂O). Pode-se também observar a presença de alumina (Al₂O₃), que é um óxido intermediário na composição de vidro. Esta composição é típica das rochas silicáticas. O resíduo de granito estudado aproximou-se muito, em sua composição, do granito puro reportado por Norton (1973), onde a sílica apresenta valores em torno de 70% e a alumina 15%.

A presença de hematita (Fe₂O₃) em quantidade significativa está associada ao método de beneficiamento do bloco de rocha ornamental. Isto se deve à utilização de um tear tradicional, onde se emprega granalhas de ferro. Os teores de óxidos encontrados no resíduo de granito foram similares aos encontrados por outros pesquisadores. A TAB. 4.2 mostra esses diferentes resultados obtidos.

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

Componentes	Granito deste estudo	Gonçalves (2006)	Moreira (2003)	Mello (2006)	
SiO ₂	64,409	59,62	65,95	68,01	63,89
Al ₂ O ₃	18,070	12,77	12,84	14,99	11,69
Na ₂ O	3,869	2,72	2,39	1,65	2,13
CaO	4,754	4,83	3,01	2,28	6,52
MgO	0,059	1,96	1,47	0,73	1,44
K ₂ O	5,404	5,30	4,19	4,82	5,53
Fe ₂ O ₃	3,435	9,49	7,89	3,67	3,13
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	0,93	0,54	0,51
SO ₃	-	0,03	-	-	-
MnO	-	-	1,47	-	-
P.F.	-	1,92	1,33	2,86	4,50

A pequena variação entre as quantidades de cada óxido pode ser explicada, uma vez que os granitos foram retirados de diferentes localidades da crosta terrestre. Mas mesmo assim, os resíduos são constituídos basicamente de sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃), que somados correspondem a mais de 80% da composição em todas as análises.

Por outro lado, e como esperado, o resíduo de mármore exibe características típicas de rochas carbonáticas, com predominância de MgO e CaO. O resíduo de mármore estudado apresenta composição característica de um mármore dolomítico calcítico, devido à razão MgO/CaO estar em torno de 0,42. Levando em conta o teor de MgO, ele pode ser considerado simplesmente dolomito.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X foi utilizada em todos os vidros produzidos e nos vidros comerciais, a fim de se detectar se a taxa de resfriamento foi adequada, ou se houve cristalização dos vidros.

Na FIG 4.4, os nomes dados aos difratogramas estão associados à composição. Sendo assim, V10 – vidro da composição 10, V11 – vidro da composição 11, V12 – vidro da composição 12, V13 – vidro da composição 13, V14 – vidro da composição 14, Py – vidro comercial Pyrex®, Pb – vidro comercial Pyrobras®.

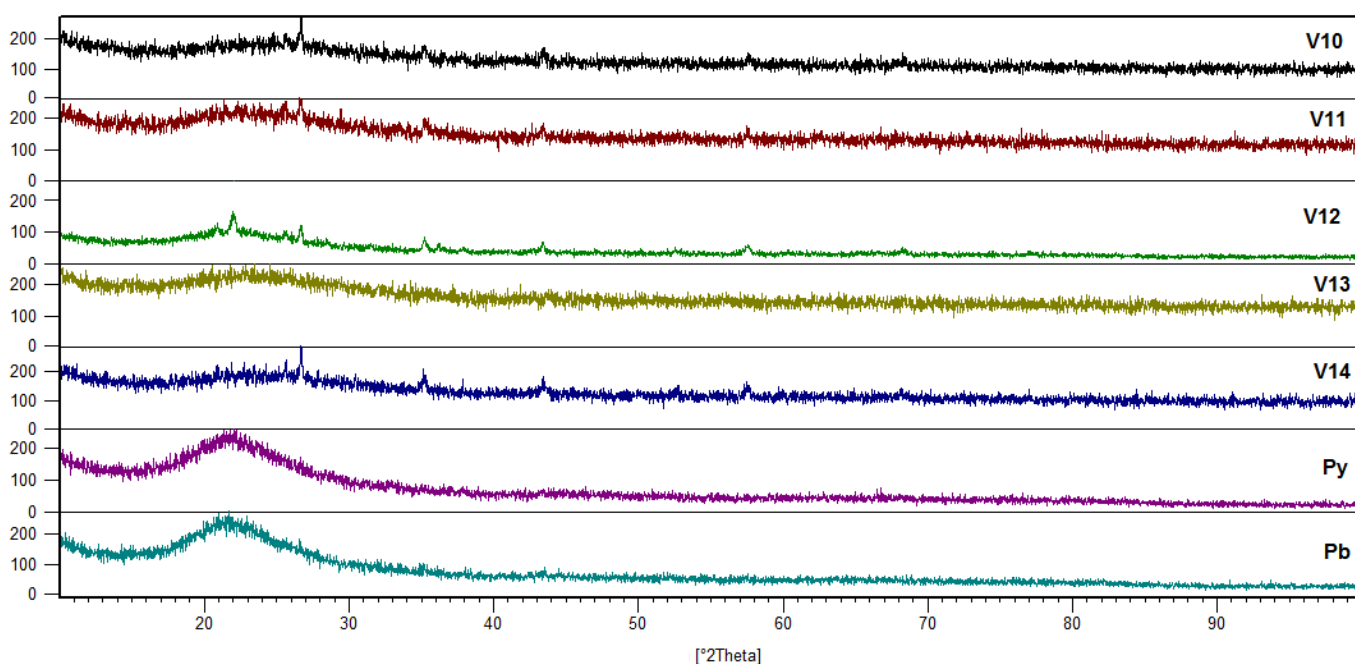


FIG. 4.4 Difratogramas de raios X dos vidros produzidos e comerciais.

Esses difratogramas revelam que os vidros comerciais são totalmente amorfos. Verifica-se ainda que alguns vidros produzidos, V10, V11, V12 e V14, não são totalmente amorfos. Embora existam picos cristalinos, estes são pouco intensos, não sendo possível definir a que fases pertencem, já que a análise de fases leva em conta a posição e a intensidade dos picos no difratograma. Já o vidro produzido, V13, é completamente amorfo.

Com base nesses ensaios pode-se dizer que a taxa de resfriamento poderia ter sido aumentada até ficar garantido um estado completamente amorfo para os vidros. Cabe lembrar que a taxa de resfriamento praticada na fabricação dos vidros foi muito baixa, obedecendo a inércia do forno.

4.2.2 RESISTÊNCIA HIDROLÍTICA

Os ensaios de resistência hidrolítica foram realizados de acordo com a norma ABNT NBR10652. Foram testadas as resistências de todos os vidros produzidos e dos vidros comerciais. Os resultados obtidos estão exibidos nas TAB. 4.3 a 4.6. A TAB. 4.3 mostra os valores obtidos na titulação dos vidros de referência e a classe de cada um deles de acordo com a norma referenciada.

TAB. 4.3 Valores de resistência hidrolítica dos vidros de referência.

Pyrex®		Pyrobras®	
Medida 1	0,20	Medida 1	0,15
Medida 2	0,15	Medida 2	0,15
Medida 3	0,15	Medida 3	0,2
Branco	0,1	Branco	0,1
Média	0,17	Média	0,17
(-) Branco	0,07	(-) Branco	0,07
Classe	1	Classe	1

Como esperado, os vidros de referência possuem excelente resistência ao ataque químico (classe 1). O ensaio de resistência hidrolítica dos vidros produzidos

foi realizado nos mesmos padrões dos ensaios realizados nos vidros comerciais. Os valores obtidos nestes ensaios estão mostrados nas TAB 4.4 e 4.5.

TAB. 4.4 Resultado da resistência hidrolítica dos vidros 10, 11 e 12.

Vidro 10		Vidro 11		Vidro 12	
Medida 1	2,10	Medida 1	0,30	Medida 1	0,20
Medida 2	1,90	Medida 2	0,35	Medida 2	0,25
Medida 3	1,90	Medida 3	0,20	Medida 3	0,15
Branco	0,10	Branco	0,10	Branco	0,10
Média	1,97	Média	0,28	Média	0,20
(-) Branco	1,87	(-) Branco	0,18	(-) Branco	0,10
Classe	4	Classe	2	Classe	1

TAB. 4.5 Resultado da resistência hidrolítica dos vidros 13 e 14.

Vidro 13		Vidro 14	
Medida 1	0,35	Medida 1	1,00
Medida 2	0,35	Medida 2	1,00
Medida 3	0,20	Medida 3	0,80
Branco	0,10	Branco	0,10
Média	0,30	Média	0,93
(-) Branco	0,20	(-) Branco	0,83
Classe	2	Classe	3

As tabelas anteriores descrevem a classe de cada vidro, e a quantidade de ácido clorídrico 0,01M utilizado na sua titulação. Para facilitar a visualização e o entendimento, a TAB. 4.6 resume os resultados obtidos.

TAB. 4.6 Resumo dos resultados de resistência hidrolítica.

Vidros produzidos	Classificação	Interpretação
Vidro 10	4	Resistência baixa
Vidro 11	2	Resistência alta
Vidro 12	1	Resistência muito alta
Vidro 13	2	Resistência alta
Vidro 14	3	Resistência média
Pyrex®	1	Resistência muito alta
Pyrobras®	1	Resistência muito alta

A resistência hidrolítica dos vidros produzidos ficou dentro do esperado. O vidro 10 exibiu a pior resistência de todos, sendo classificado como resistência muito baixa. Isto pode ser atribuído à alta concentração de álcalis presente neste vidro. Observando-se sua composição, verifica-se que o somatório de seus óxidos modificadores de rede ultrapassa 25% em peso.

O vidro 14 obteve um resultado classificado como resistência média. A concentração dos óxidos modificadores de rede neste vidro gira em torno de 18% da composição. Por outro lado, os vidros 11 e 13 foram classificados como de alta resistência, graças à semelhança da quantidade de óxidos modificadores de rede entre eles. Estes dois vidros exibem concentrações de álcalis da ordem de 7 e 10%, respectivamente.

Por último, o vidro V12 recebeu classificação de resistência muito alta. O somatório de seus óxidos modificadores de rede não chega a 2% da composição. Isso o tornou muito resistente, sendo o melhor classificado entre os vidros produzidos e o que mais se aproximou dos vidros comerciais. A composição do vidro V12 não corresponde exatamente à composição dos vidros borossilicatos descritos na literatura, que prevê óxidos modificadores de rede em torno de 4% em peso. No entanto, isto não o descredencia como candidato à família dos vidros borossilicato.

4.2.3 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO

Os resultados de espectroscopia por infravermelho das composições vítreas investigadas e dos vidros comerciais de borossilicato exibiram um comportamento esperado. A FIG. 4.5 ilustra comparativamente os espectros obtidos. Observa-se a existência de espectros semelhantes quando se comparam as composições estudadas e os vidros de referência.

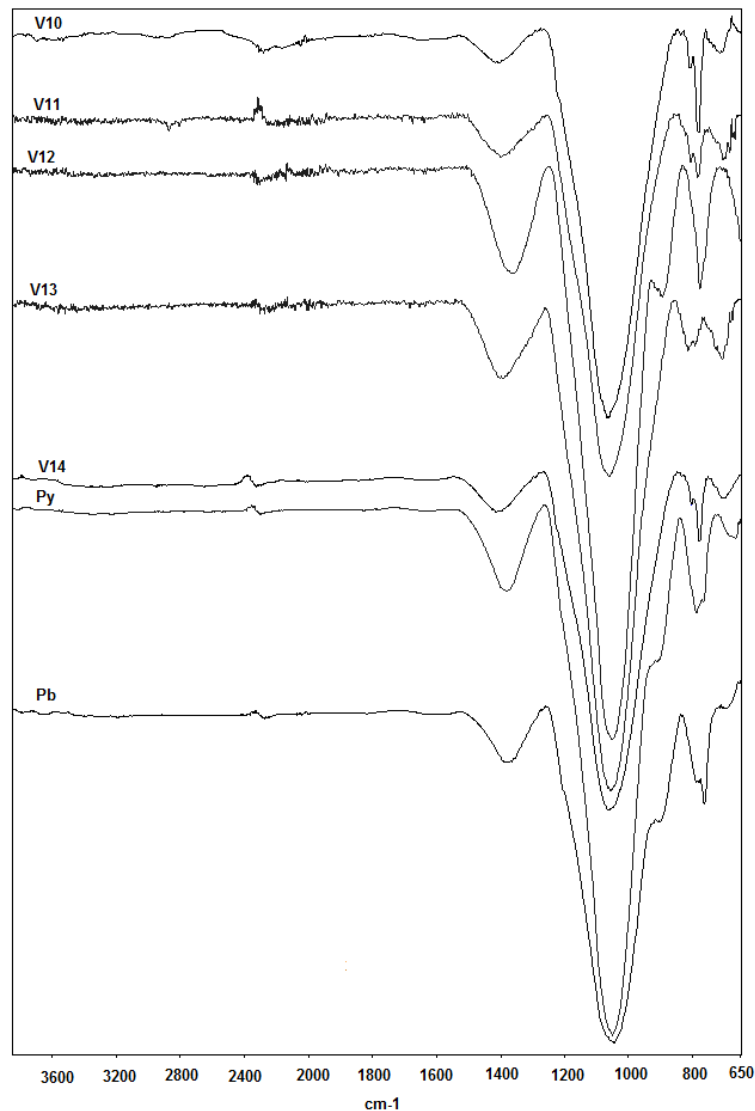


FIG. 4.5 Comparação entre os espectros dos vidros produzidos e dos vidros de referência.

A análise individual de cada espectro revelou que a posição dos picos de absorbância, ou bandas de absorção, mostrou uma boa concordância com os espectros obtidos por outros autores (SONG *et al.*, 2009 e MARTIN *et al.*, 2007) que estudaram vidros borossilicatos e sílica.

O trabalho de Song *et al.* (2009) identificou uma grande banda de absorção das amostras (com número de onda da ordem de 1080 cm^{-1}) semelhante às observadas neste trabalho. Ela refere-se à vibração da ligação Si – O – Si do tetraedro de sílica (SiO_4) muito comum nos vidros de silicatos. Segundo o referido autor, a banda entre 650 e 800 cm^{-1} está associada à flexão das ligações nos triângulos do óxido de boro (BO_3). Além disso, o número de onda 790 cm^{-1} engloba vibrações das ligações dos tetraedros de alumina (AlO_4). As bandas de absorção entre 1200 e 1500 cm^{-1} estão associadas ao estiramento das ligações do óxido de boro (BO_3).

O trabalho de Martin *et al.* (2007) identificou a contribuição dos diversos tipos de vibração do tetraedro de sílica (SiO_2) no espectro de absorbância. No referido trabalho, o autor afirmou que as bandas de absorção com número de onda em torno de 1106 cm^{-1} representam o estiramento assimétrico das ligações de Si – O – Si. Números de onda por volta de 1057 cm^{-1} indicam o estiramento simétrico. Bandas de absorção próximas a 797 cm^{-1} são relativas à flexão das ligações. E por último, mostra que bandas em torno de 693 cm^{-1} denotam a deformação das ligações do tetraedro de sílica (SiO_2).

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram obter as seguintes conclusões:

É possível produzir vidro borossilicato a partir de resíduos de rochas ornamentais submetidas a um ajuste de composição, que incluiu adições de óxido de boro (B_2O_3) e areia (fonte de sílica).

Dentre os resíduos utilizados, verificou-se que o resíduo de granito é o mais indicado, por possuir uma quantidade significativa de sílica, óxido formador de rede vítrea por excelência.

O aproveitamento do resíduo de mármore só se justifica com adições significativas de óxido formador de rede de vidro, como é o caso da areia contendo a sílica.

Os resultados de difração de raios X mostraram espectros predominantemente amorfos, indicando que todas as composições resultaram em vidro. A presença de picos deveu-se ao resfriamento que não foi o adequado.

Os resultados de resistência hidrolítica mostraram que apenas o vidro V12 apresenta resistência semelhante a dos vidros comerciais.

Os resultados de espectroscopia por infravermelho sugerem que todas as composições investigadas mostraram comportamentos semelhantes ao dos vidros comerciais. No entanto, essa semelhança foi mais acentuada para o vidro V12.

Dentre as composições investigadas verificou-se que aquela identificada como V12 foi a que mais se aproxima do comportamento dos vidros borossilicato comerciais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Prosseguir a otimização dos vidros borossilicato a partir dos resíduos, elaborando novas composições próximas àquela do vidro V12 que se mostrou mais promissor neste trabalho.

Efetuar ensaios termo-mecânicos para avaliar o coeficiente de expansão térmica, dos vidros produzidos e compará-las com a dos vidros comerciais.

7 REFERÊNCIAS

- ABIROCHAS - Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. **Rochas Ornamentais no Século XXI**. Disponível: www.abirochas.com.br, (Capturado em 29 set. 2010).
- ABIVIDROS – Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro. **Vidros**. Disponível em: www.abividro.org.br (capturado em 01 out. 2010).
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10652 – **Vidraria de Laboratório – Determinação da Resistência Hidrolítica a 98°C**. Rio de Janeiro. Abril, 1989.
- AKERMAN, M.. **Natureza Estrutura e Propriedades do Vidro**, CETEV (Centro Técnico de Elaboração do Vidro), 2000.
- ALVES, O.L., GIMENEZ, I.F., MAZALI, I.O.. **Vidros**. Cadernos Temáticos. Química Nova na Escola, edição especial, 2001.
- ANDRITZ. **Filtro Prensa: Tipos**. Disponível em: <http://www.andritz.com/pt> (capturado 21 out. 2010).
- ARAUJO, Eudes Borges de. **Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia**. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 19, no. 3, p. 325-329, 1997.
- ASKELAND, Donald R., PHULÉ, Pradeep P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- ASSOCIACIÓN CORDOBESA DE FARMACÉUTICOS HOMEOPÁTICOS. **Envases: Classificación**. Disponível em: <http://www.acfah.org/farmacotecnia/envases1.php#color> (capturado 21 nov. 2010).
- BABISK, Michelle Pereira. **Desenvolvimento de Vidros Sodo-cálcicos a partir de Resíduos de Rochas Ornamentais**. Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2009.
- BECKHOFF, B., KANNGIEßER, B., LANGHOFF, N., WEDELL, R., WOLFF, H.. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. 1 ed. Berlim, Springer, 2006.
- BARSOUM, Michel W.. **Fundamentals of Ceramics**. 1 ed. Nova Iorque, McGraw-Hill, 1997.

- CALLISTER, Willian D.. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7 ed. Nova Iorque, John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- 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 nov. 2010).
- CARTER, C. Barry, NORTON, M. Grant. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 1. ed. New York: Springer, 2007.
- CORNING. **Properties of Pyrex®, Pyrexplus® and Low Actinic Pyrex Code 7740 Glasses**. Disponível em: www.corning.com/lifesciences (capturado 7 set. 2010).
- CULLITY, B. D.. **Elements of X-Ray Diffraction**. 1 ed. Massachusetts, Addison-Wesley publishing company, Inc, 1956.
- GRANITOS AM. **Tagliablocci**: Centro de Corte Multidisco para Granito. Disponível: <http://www.granitosam.com.br/admin/popup.php#> (capturado em 15 out. 2010).
- GONÇALVES, Jardel Pereira. **Utilização do resíduo de corte de granito (RCG) como adição para produção de concretos**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000.
- GUINIER, A.. **X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies**. 1 ed. Sao Francisco, W. H. Freeman and Company, 1963.
- GUPTA, PRABHAT K.. **Non-crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids**. Journal of Non-Crystalline Solids 195 p. 158-164, 1996.
- HELMENSTINE, A. M.. **Colored Glass Chemistry**. About: Chemistry. Disponível em: <http://chemistry.about.com/cs/inorganic/a/aa032503a.htm> (capturado em 10 jun. 2010).
- LISBOA, Luis. **Fluorescência de raios X**. Disponível em: <http://www.lip.pt/~luis/fr/rx.pdf> (capturado em 17 out. 2010).
- MARTIN, Cibely S., TEIXEIRA, Silvio R., LANFRED, Silvania, NOBRE, Marcos A.L.. **Análise via Espectroscopia no Infravermelho da Sílica proveniente da Pirólise do Bagaço de Cana-de-açúcar**. Disponível em: <http://sec.sbgq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T1951-1.pdf> (capturado 13 dez. 2010).
- MELLO, Roberta Monteiro. **Utilização do resíduo proveniente do acabamento e manufatura de mármore e granitos como matéria-prima em cerâmica vermelha**. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.

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, p. 262-267, 2003.

MUSEU DA ELETRICIDADE. **Silício Amorfo**. Disponível em:
http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=Sil%C3%ADcio_amorfo
(capturado em 2 dez. 2010).

NASCIMENTO, Marcio Luis Ferreira. **Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

NORTON, F.H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1973.

PAUL, Amal. **Chemistry of Glasses**. 2. ed. New York: Chapman and Hall, 1990.

POLIDOR MP. **Aprendendo a Profissão de Polidor**. Disponível em:
<http://polidormb.blogspot.com> (capturado em 15 out. 2010).

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 17 ago. 2010).

SALVADOR, Vera Lúcia Ribeiro. **Introdução a Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X**. Disponível em:
http://www.labmac.enq.ufsc.br/materialdidatico/Teicas_instrumentais/materialdidatico2007tecnicas/apostilafrx.pdf (capturado 13 set 2010).

SANFORD, W. M. e SAUM, K. A., **Accelerated Oxidative Aging Testing of UHMWPE**. Paper presented at the 41st Annual Meeting of the Orthopedic Research Society, Orlando, p. 119, 1995.

SCHOTT. **Schott Duran®: tubing, capillary and rod of borosilicate glass 3.3**. Disponível em: www.schott.com (capturado 12 fev 2011).

SHIMADZU. **Equipamentos Para Análise Térmica**. Disponível em:
<http://www.shimadzu.com/products/lab/thermal/oh80jt0000001aop.html>
(capturado em 28 nov. 2010).

SILVERSTEIN, R., BASSILER, C. E MORRILL, T. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 3^o Edição. Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1979.

SONG, Shufeng, WEN Zhaoyin, LIU, Yu, ZHANG, Qunxi, WU, Xiangwei, ZHANG, Jingchao, HAN, Jinduo. **Influence of dopants on the crystallization of borosilicate glass**. *Ceramics International* 35 p. 3037–3042, 2009.

WENDHAUSEN, Paulo A. P.. **Análises Térmicas**. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em:
<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf> (capturado 2 dez. 2010).

VSF PISO DE GRANITO. **Projeto Faz Bem Feito**. Disponível em:
<http://www.pisodegranito.com> (capturado 15 out. 2010).

VOGEL, Werner. **Chemistry of Glass**. Tradução N. Kreidl. Ohio: The American Ceramic Society, 1985.

YAMAKI, Sahori B., PEDROSO, Andréa G. and ATVARIS, Teresa D. Z.. **O Estado Vítreo Dentro da Perspectiva do Curso de Graduação em Química (físico-química)**. *Quím. Nova*, vol.25, no.2, p. 330-334, 2002.

ZACHARIASEN, W. H.. **The Atomic Arrangement in Glass**. *Journal of the American Chemical Society*, vol.54 p. 3841-3851, 1932.

ZARZYCKI Jerzy. **Glasses and Vitreous State**. Cambridge: University Press Cambridge, 1982.