



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA MOLHABILIDADE DE VIDRADO COMPOSTO DE RESÍDUO DE
ROCHAS ORNAMENTAIS EM CERÂMICA VERMELHA**

ROMÁRIO ALVES CARVALHO

ALEGRE, ES

2017

ROMÁRIO ALVES CARVALHO

**ESTUDO DA MOLHABILIDADE DE VIDRADO COMPOSTO DE RESÍDUO DE
ROCHAS ORNAMENTAIS EM CERÂMICA VERMELHA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Borges Júnior

Coorientador: Prof.^a. Dr.^a Simone Pereira Taguchi Borges

ALEGRE, ES

Fevereiro de 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito
Santo, ES, Brasil)

Carvalho, Romário Alves, 1989-

C331e Estudo da molhabilidade de vidro composto de resíduo de
rochas ornamentais em cerâmica vermelha / Romário Alves Carvalho.
– 2017.

72 f. : il.

Orientador: Luiz Antônio Borges Júnior.

Coorientadora: Simone Pereira Taguchi Borges.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Resíduos. 2. Vidrado cerâmico. 3. Molhabilidade. 4. Gota Sésil.
5. Cerâmica. 6. Ângulo de Contato. I. Borges Júnior, Luiz Antônio.
II. Borges, Simone Pereira Taguchi. III. Universidade Federal do
Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 66.0

**ESTUDO DA MOLHABILIDADE DE VIDRADO COMPOSTO DE RESÍDUO DE
ROCHAS ORNAMENTAIS EM CERÂMICA VERMELHA**

ROMÁRIO ALVES CARVALHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 21 de fevereiro de 2017



Prof. Dr. Luiz Antônio Borges Júnior
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
(Orientador)



Prof.ª Dra. Simone Pereira Taguchi Borges
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
(Coorientadora)



Prof.ª Dra. Damaris Guimarães
Universidade Federal do Espírito Santo
(Membro Externo)



Prof.ª Dra. Mirna Aparecida Neves
Universidade Federal do Espírito Santo
(Membro Interno)

Dedico este trabalho aos
meus pais, que sempre me apoiaram
e acreditaram no meu
potencial acadêmico. Aos meus irmãos que
sempre me deram apoio e conselhos.
Aos meus amigos e principalmente
a Deus que me deu saúde e fé para
alcançar este objetivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que sempre me deu saúde e garra para continuar. Agradeço aos meus pais que sempre me apoiaram e me deram força para superar a distância de minha cidade natal. Agradeço aos meus irmãos pelo apoio e palavras de conforto. Agradeço ao meu grande amigo Moacir Alves Dias por ter me recebido no estado do Espírito Santo e por ter me apoiado a ingressar no mestrado, aos meus professores Dr. Luiz Antônio Borges Júnior e Dra. Simone Pereira Taguchi Borges pela dedicação e apoio durante todo o trabalho. E a FAPES pela bolsa de mestrado concedida.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível”

(Charles Chaplin)

RESUMO

CARVALHO, Romário Alves. **Estudo da molhabilidade de vidro composto de resíduo de rochas ornamentais em cerâmica vermelha.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre - ES. Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Borges Júnior. Coorientadora: Prof.^a Dra. Simone Pereira Taguchi Borges.

O segmento de rochas ornamentais gera grande quantidade de resíduos sólidos e uma alternativa para reduzir esse passivo ambiental é a sua utilização na produção de vidrados. O objetivo deste trabalho foi estudar a molhabilidade do vidro composto de resíduos de rochas ornamentais em cerâmica vermelha, empregando o método da Gota Sésil. Foram estudadas seis composições do vidro contendo de 49 - 77% de resíduo. O vidro foi prensado na dimensão de 3mm x 3mm x 3mm e colocado sobre uma placa de cerâmica vermelha sinterizada, e ambos foram aquecidos até a temperatura de 1100°C. A fusão e a formação da gota líquida do vidro sobre a cerâmica foram acompanhadas por imagens obtidas de uma câmera fotográfica acoplada ao forno. Pela análise dessas imagens foram obtidos os ângulos de contato em função da temperatura, e os ensaios foram repetidos em isotermas específicas para avaliar a cinética de transformação. Os ângulos de contatos a 1100°C variaram de 9 - 98° dependendo da composição, indicando que alguns vidrados molham satisfatoriamente a superfície da cerâmica vermelha enquanto outros não espalham, e portanto, não seriam indicados como composição para cerâmica de revestimento. A interface entre o vidro e a cerâmica vermelha apresentou interação física, não indicando camada reacional entre os constituintes.

Palavras-chave: Resíduo, Vidrado, Molhabilidade, Gota Sésil, Cerâmica de revestimento, Ângulo de Contato.

ABSTRACT

Carvalho, Romário Alves. **Wettability study of red ceramic and glaze coming from dimension stone waste**. 2017. Dissertation. (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Dr. Luiz Antônio Borges Júnior. Co-adviser: Dra. Simone Pereira Taguchi Borges.

The dimension stone industry generates large amounts of solid waste and an alternative to reduce this environmental liability is its use in the production of glazes. The objective of this work was to study the wettability of glaze made of dimension stone waste in red ceramic using the method of Sessile Drop. Six glaze compositions were prepared containing 49 to 77% of residue. The glaze was pressed with dimensions of 3mm x 3mm x 3mm and placed on a sintered red ceramic plate, and both were heated to fusion of the glaze up to temperature of 1100°C. The variation of the contact angle was measured as a function of temperature, and the tests were repeated in specific isotherms to evaluate the kinetics of transformation. The contact angles from 1100°C change between 9 – 98° depending on the composition, indicating some glaze wet the surface of the ceramic satisfactorily while others do not spread, and therefore would not be indicated as composition for coating ceramic. The interface between the glaze and red ceramic showed physical interaction, indicating no reaction layer between the constituents.

Keywords: Residue, Glaze, Wettability, Sessile Drop, Ceramic, Contact Angle.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo e geração de resíduos na indústria de rochas ornamentais.....	20
Figura 2 - (a) Tear de lâminas metálicas em funcionamento (b) Lâminas usadas.....	21
Figura 3 - (a) Tear de fios diamantados (b) Fios diamantados em uso.	22
Figura 4 - Lagoa de sedimentação de resíduos.	23
Figura 5 - (a) Silo para armazenagem e decantação (b) Filtro prensa.	24
Figura 6 - Representação do molhamento (a) antes e (b) depois da adesão. .	34
Figura 7 – Condição de temperatura e tempo do ensaio de molhabilidade.	47
Figura 8 - Aparato experimental do ensaio de molhabilidade.	48
Figura 9 - Interface da ferramenta Angle Tool do programa Image J.....	50
Figura 10 - Imagens sequenciais da evolução do espalhamento durante os testes de molhabilidade para a amostra R62.	56
Figura 11 - Comportamento do ângulo de contato em função da temperatura.	57
Figura 12 - Variação do ângulo de contato em função da proporção de resíduo/NaOH para a temperatura de 1100°C.	59
Figura 13 - Perfil do ângulo de contato em relação ao tempo em diferentes temperaturas: (a) R49, (b) R57 e (c) R62.....	60
Figura 14 - Variação da viscosidade em função da temperatura para o vidrados compostos de rocha ornamental.	63
Figura 15 - Figura 15 - Microscopia ótica da interface vidro-cerâmica vermelha: (a) R62, (b) R67, (c) R57, (d) R49, (e) R72.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química e perda ao fogo do resíduo de rocha ornamental proveniente de tear de fios diamantados.....	25
Tabela 2 - Composição química do resíduo de rocha ornamental proveniente do tear de lâminas metálicas.....	26
Tabela 3 - Composição de cinco vidrados comerciais.	29
Tabela 4 - Composição do vidrado.....	45
Tabela 5 - Condições experimentais para o estudo da molhabilidade em isotermas específicas.....	49
Tabela 6 - Composição química dos vidrados considerando os componentes do resíduo de rocha ornamental.....	51
Tabela 7 – Propriedades da cerâmica vermelha.	53
Tabela 8 - Temperaturas de fusão e ângulos de contato finais obtidos nos experimentos de molhabilidade.....	55
Tabela 9 - Ângulos de contato em 1100°C obtidos nos experimentos de molhabilidade em função da temperatura	56
Tabela 10 – Parâmetros do modelo VFT	62

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - As matérias-primas e suas funções nos vidrados	30
Quadro 2 - Possíveis configurações do ângulo de contato	35

LISTA DE SIGLAS

ABIROCHAS	Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABCERAM	Associação Brasileira de Cerâmica
Abs	Absorção de Água
DIN	German Institute for Standardization
DR	Densidade Relativa
PF	Perda ao Fogo
R49	Vidrado com 49,1% de resíduo em sua composição
R57	Vidrado com 56,1% de resíduo em sua composição
R62	Vidrado com 61,9 % de resíduo em sua composição
R67	Vidrado com 66,9 % de resíduo em sua composição
R72	Vidrado com 71,9 % de resíduo em sua composição
R77	Vidrado com 76,9 % de resíduo em sua composição
FRX	Fluorescência de raios X

SUMÁRIO

1 Introdução	15
1.1 Objetivos da pesquisa	17
1.1.1 Geral.....	17
1.1.2 Específicos	17
2 Revisão Bibliográfica.....	18
2.1 Rochas Ornamentais.....	18
2.1.1 Processo produtivo e geração de resíduos	19
2.1.2 Composição dos resíduos	25
2.2 Vidrados Cerâmicos	26
2.2.1 Principais componentes dos vidrados	28
2.3 Cerâmica de Revestimento	30
2.4 Molhabilidade	32
2.4.1 Técnicas experimentais para estudo da molhabilidade.....	36
2.4.2 Fatores que influenciam o comportamento da molhabilidade	37
2.4.2.1 Rugosidade e heterogeneidades do substrato	37
2.4.2.2 Reações entre líquido e o substrato sólido.....	38
2.4.2.3 Atmosfera do ensaio.....	39
2.4.2.4 Tempo e temperatura.....	39
2.4.2.6 Viscosidade.....	40
3 Materiais e Métodos	42
3.1 Materiais.....	42
3.2 Preparação da cerâmica vermelha.....	42
3.2.1 Determinação da massa específica real da argila	43
3.2.2 Determinação da massa específica aparente	43
3.2.3 Determinação da densidade relativa	44
3.2.4 Determinação da absorção de água	44

3.3	Preparação do vidro	44
3.4	Ensaio de molhabilidade	46
3.4.1	Estudo da molhabilidade em função da temperatura	46
3.4.2	Estudo da molhabilidade em função do tempo	48
3.4.3	Análises das imagens obtidas nos ensaios de molhabilidade	49
3.5	Estudo da viscosidade dos vidrados	50
3.6	Análises das interfaces	52
4	Resultados e Discussão	53
4.1	Caracterização da cerâmica vermelha	53
4.2	Molhabilidade	54
4.2.1	Estudo da molhabilidade em função da temperatura	54
4.2.2	Variação do ângulo de contato em função da proporção de Resíduo / NaOH	58
4.2.3	Estudo da molhabilidade em função do tempo	59
4.3	Curvas da Viscosidade dos Vidrados	62
4.4	Análises das Interfaces	64
5	Conclusões	66
	Referências	67

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de rochas ornamentais do mundo (MOREIRA *et al.*, 2005). No ano de 2014, a produção brasileira de rochas ornamentais foi estimada em 10,13 milhões de toneladas. As exportações brasileiras no primeiro semestre de 2016 atingiram US\$581.320,00 e 1.240.500 toneladas (ABIROCHAS, 2015; ABIROCHAS, 2016).

No entanto, esse setor gera uma grande quantidade de resíduos sólidos e lama abrasiva durante a extração e corte das rochas. A lama, produzida durante o desdobramento dos blocos, após seca, produz um grande volume de pó muito fino, que representa cerca de 30% do volume do bloco. Em 2013, 3,7 milhões de toneladas de resíduos foram gerados a partir do processamento de rochas ornamentais no Brasil (REIS *et al.*, 2015).

Os resíduos são um passivo ambiental do setor, geralmente são destinados a aterros, gerando custos para as empresas, ou podem ser descartados sem tratamento prévio contaminando lagos, rios, córregos, reservatórios de água e solos (REIS *et al.*, 2015). Segundo Holanda (2003) os resíduos apresentam heterogeneidade do ponto de vista do processo empregado e das rochas de origem. É um material com alto potencial para reciclagem, não sendo necessário o seu descarte como rejeito em aterros. Esse rejeito é uma matéria-prima potencial para vários produtos. Há estudos para minimizar o impacto ambiental gerado pelos resíduos, incorporando-os em produtos cerâmicos, como cimentos, pisos hidráulicos e cerâmica vermelha (HOLANDA, 2003; REIS, 2015; TAGUCHI, 2014).

Uma das alternativas de uso desses resíduos de rochas ornamentais é na produção de cerâmicas de revestimento, misturados na massa cerâmica ou como componente do vidrado. A vantagem dessa aplicação é a transformação de um resíduo em um produto com alto valor agregado (REIS *et al.*, 2015; RODRIGUES *et al.*, 2011). Para recobrir a placa cerâmica com o material vidrado é necessário realizar os estudos das interações termodinâmicas físicas ou químicas entre vidrado e a cerâmica. Esse estudo pode ser feito pelo ensaio de molhabilidade (WOLF, 2006).

A molhabilidade é definida como a interação que ocorre entre um sólido e dois ou mais fluidos. Essa é analisada a partir da observação do espalhamento do(s) fluido(s) na superfície em questão. No ensaio, mede-se o ângulo de contato (θ) entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor e a linha paralela à superfície do sólido entre os sistemas em função da temperatura e ou tempo (MOTTA *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2016; BIGHETI *et al.*, 2014).

A molhabilidade pode ser física ou química, dependendo da natureza da força de ligação entre as interfaces. O molhamento físico é possível por meio da dissociação completa ou parcial das ligações interatômicas dos sólidos, a energia atrativa para o molhamento é a interação física reversível, como as forças de Van der Waals. No molhamento químico ocorrem reações químicas, nesta a energia de Gibbs da reação se torna a força motora para a diminuição da tensão interfacial sólido-líquido e também pelo aumento da molhabilidade (LUZ *et al.*, 2008).

O método mais utilizado para a determinação da molhabilidade é o da gota séssil e é aplicado para vários tipos de estudos, principalmente em junções e interações substrato/aditivo. Ele consiste em colocar o vidrado sobre o substrato de cerâmica vermelha e aquecer até a fusão do vidrado, para análise do ângulo de contato formado em função do tempo e temperatura (MOTTA *et al.*, 2004; LUZ *et al.*, 2011; TAGUCHI, 2005; ALGHUNAIM *et al.*, 2016).

Apesar do método da gota séssil ser conhecido, não há estudos sobre a molhabilidade de resíduos de rochas ornamentais em cerâmica vermelha, este estudo é pioneiro e pode contribuir no futuro para o desenvolvimento de revestimentos cerâmicos sustentáveis.

Para uma possível aplicação industrial do resíduo de rocha ornamental como vidrado é necessário determinar: a faixa de temperatura para o molhamento; o tempo necessário para molhar a superfície do substrato e as composições mais adequadas. Dessa forma, o estudo da molhabilidade do vidrado composto contribui para criar condições operacionais para o processamento deste material, apresentando uma saída para um problema crônico do setor de rochas ornamentais.

1.1 OBJETIVOS DA PESQUISA

1.1.1 Geral

O objetivo geral desse trabalho foi realizar o estudo da molhabilidade do vidro composto de resíduo de rochas ornamentais em cerâmica vermelha, utilizando o método da Gota Sésil.

1.1.2 Específicos

Os objetivos específicos do trabalho estão listados a baixo.

- Produzir peças sinterizadas de cerâmica vermelha;
- Produzir vidrados com diferentes composições;
- Realizar os ensaios de molhabilidade;
- Determinar os melhores parâmetros de recobrimento de vidro em cerâmica vermelha.
- Indicar as composições mais adequadas para aplicação industrial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ROCHAS ORNAMENTAIS

As rochas ornamentais são classificadas comercialmente em dois grandes grupos: mármore e granitos. Os granitos são classificados genericamente como rochas silicáticas, enquanto os mármore são rochas carbonáticas. Existem outras rochas no mercado como os quartzitos, serpentitos e ardósias, essas são consideradas rochas ornamentais, porém são tipos secundários (REIS, 2008).

A produção mundial estimada de rochas ornamentais, no ano de 2013, totalizou 130 milhões de toneladas. Dessa produção 59,0% (76,75Mt) foi de mármore, enquanto que o granito representou 36,5% (47,50 Mt). A parcela das ardósias e rochas xistosas foi de 4,5% (5,75 Mt) (ABIROCHAS, 2014).

O granito é uma rocha ígnea, constituído de feldspatos, quartzo, micas e minerais portadores de ferro. O quartzo é o mineral mais abundante da crosta terrestre (cerca de 12% do volume) e, com o feldspato, responde pela maior concentração percentual na formação da rocha granítica. Os feldspatos constituem uma série de silicatos de alumínio e bases alcalinas ou alcalino terrosas. Geralmente estão presentes tanto como feldspatos potássicos quanto sódicos. As micas constituem uma classe de minerais que ocorrem em menor percentual na composição das rochas graníticas. Pertencem ao grupo dos silicatos de alumínio e outros metais (BABISK, 2009).

O mármore é uma rocha metamórfica predominantemente constituída de minerais carbonáticos: calcita e dolomita, além de constituintes em menores quantidades denominados de impurezas (ex: quartzo, micas, etc.). Sua composição mineralógica depende da composição química dos sedimentos que lhe deram origem (BABISK, 2009).

As rochas ornamentais são extraídas na pedreira ou lavra em forma de blocos, depois são encaminhadas para a indústria onde em grande parte são serradas em placas, visando a aplicações na construção civil, decorações e urbanismo (SPÍNOLA *et al.*, 2004).

O Brasil apresenta um potencial geológico de mármore e granito de diferentes padrões estéticos, ocupando em 2013 o 4º lugar na produção mundial de rochas ornamentais (ABIROCHAS, 2014).

As rochas ornamentais são empregadas na construção civil como revestimentos internos e externos de paredes, pisos, pilares, colunas e soleiras. Compõem também peças isoladas, como estruturas, tampos, pés de mesa, bancadas, balcões, lápides e arte funerária em geral, além de edificações. As rochas ornamentais podem também ser torneadas para revestimento de colunas. A aplicação do granito na construção civil em substituição a outros produtos vem sendo crescente, pelo fato de suas características apresentarem vantagens de uso: resistência, durabilidade, facilidade de limpeza e estética. Seu dinamismo de mercado está fundamentado na sua elevada capacidade de substituição em relação a outros materiais. Como é resistente ao ataque químico, ao desgaste abrasivo, a utilização do granito em revestimentos externos tem aumentado, tanto em pisos quanto em fachadas (SPÍNOLA *et al.*, 2004).

2.1.1 Processo produtivo e geração de resíduos

O beneficiamento de rochas ornamentais é dividido em: extração de blocos (lavra), desdobramentos de blocos, polimento, cortes e acabamentos finais. Em todas essas etapas do processo, ocorre a geração de resíduos. O processo de produção das rochas ornamentais é representado pela Figura 1, na qual os resíduos gerados em cada etapa estão em destaque (REIS, 2015).

Na lavra, as explorações de rochas ornamentais são realizadas através da combinação de diversas técnicas disponíveis, com o intuito de otimizar os ciclos produtivos, os resultados econômicos e financeiros. O tamanho dos blocos extraídos no processo de lavra varia de 5 m³ a 10 m³. A extração dos blocos em dimensões ideais deve ser garantida para melhor aproveitar o material e atender aos requisitos dimensionais dos equipamentos de beneficiamento (AGUIAR, 2012).

Após a lavra, os blocos são carregados em caminhões e enviados para a etapa de desdobramento. Os blocos são beneficiados através da serragem

transformando-os em chapas com espessura que varia de 1 a 3 cm. O processo de corte (serragem) é realizado por teares e talha-blocos (AGUIAR, 2012).

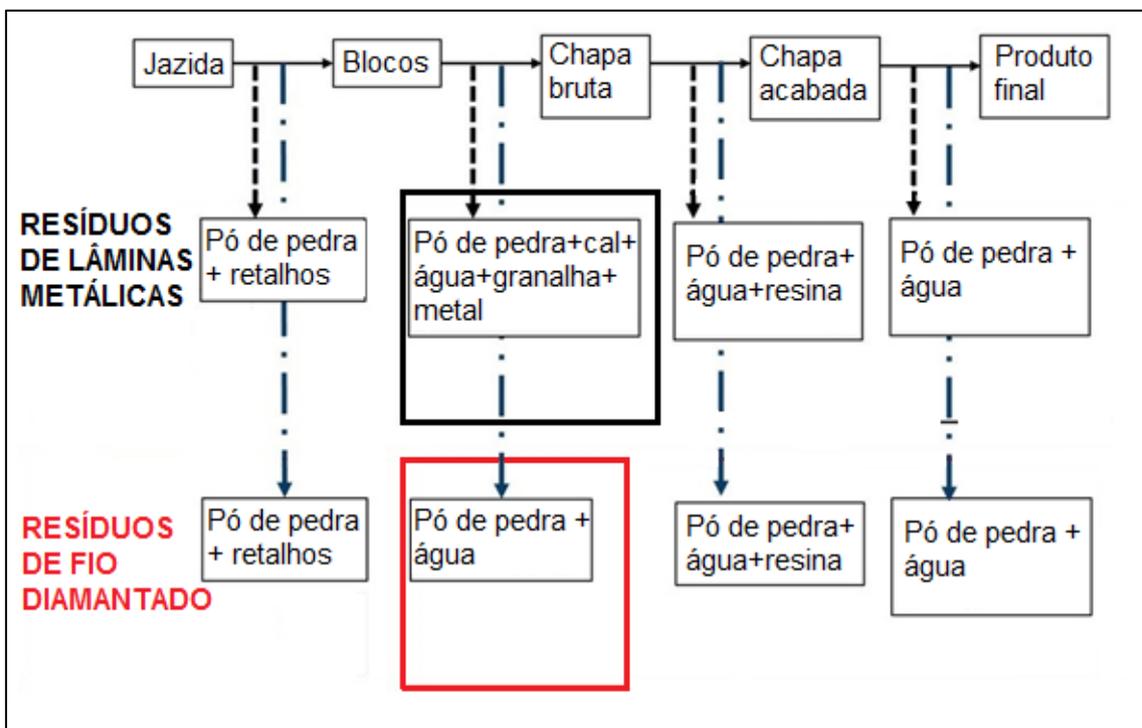


Figura 1 - Fluxograma do processo e geração de resíduos na indústria de rochas ornamentais. Fonte: Reis, 2008, p.30, adaptado.

Os teares são mais utilizados para o corte de blocos maiores, visando à produção de chapas com 2 e 3 cm de espessura, enquanto os talha-blocos são indicados para o corte de blocos menores. Nos teares a produção de chapas, tiras e ladrilhos, com cerca de 1 cm de espessura e peças com medidas superiores a 3 cm de espessura, são inviáveis economicamente (FILHO *et al.*, 2013).

O tear de lâminas metálicas (Figura 2) existe em maior número nas indústrias atualmente no estado do Espírito Santo. O corte do bloco é realizado com lâminas de aço mais a ação da lama abrasiva. A lama é constituída de rocha moída e água acrescida de cal e granalha de aço, e tem como principais funções: lubrificar, esfriar as lâminas de serragem; evitar a oxidação das mesmas; limpar os canais entre as chapas; e servir como abrasivo para facilitar o processo de corte (REIS, 2008).

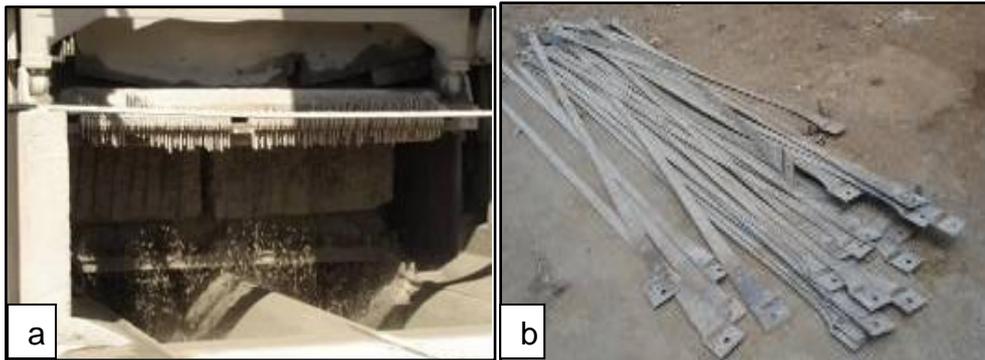


Figura 2 - (a) Tear de lâminas metálicas em funcionamento (b) Lâminas usadas. Fonte: Reis, 2008, p. 32

O processo de serragem de blocos pode também ser realizado a partir de teares multifios diamantados (Figura 3). Os teares multifios representam uma evolução tecnológica cuja ideia surgiu a partir do uso do fio diamantado na lavra de mármore e granitos. Esse equipamento consiste de uma estrutura metálica, a qual se dispõe de forma equidistante e com os fios diamantados tensionados, realizando um movimento circular em torno dela. Esse conjunto constituído por armação e fios é suportado por duas ou quatro colunas que se movimentam verticalmente no sentido descendente, com fios entrando em contato com os blocos de rocha proporcionando o seu desdobramento em chapas com espessura variando de 1 cm a 3 cm de acordo com a demanda do mercado. O uso desse tear aumenta a produtividade das linhas de produção, melhora a qualidade das chapas serradas, diminui a quantidade de rejeitos gerados e reduz os custos de produção. O resíduo produzido com este equipamento possui um menor teor de ferro, facilitando o reaproveitamento do mesmo (FILHO *et al.*, 2013).

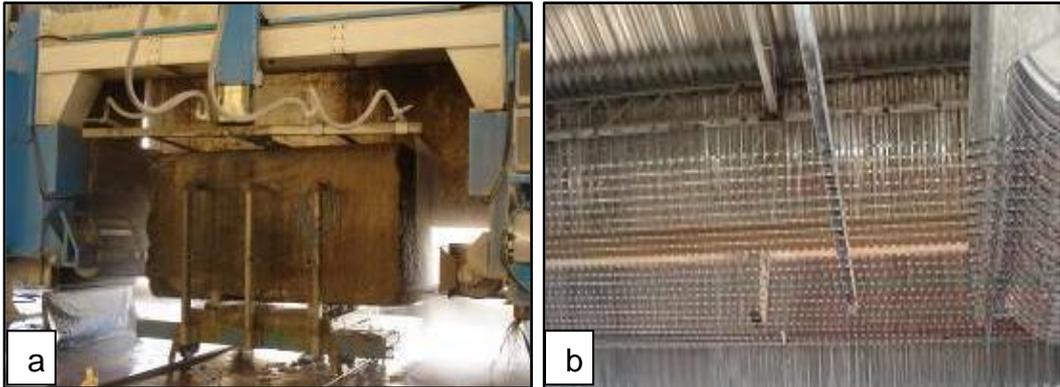


Figura 3 - (a) Tear de fios diamantados (b) Fios diamantados em uso. Fonte: Reis, 2008, p. 32

Após a serragem, o processo de beneficiamento se divide em duas etapas (REIS, 2008):

- tratamento superficial das chapas por meio de:
 - I. levigamento (desengrossamento das chapas, com a criação de superfícies planares e paralelas);
 - II. polimento (desbaste fino da chapa e o fechamento de poros dos grãos minerais, criando uma superfície lisa, brilhante e mais impermeável); ou outros processos de acabamento;
- corte das chapas em peças de dimensões comerciais, por vezes, chamados de ladrilhos.

O levigamento e o polimento são efetuados por rebolos abrasivos, à base de carbetto de silício e diamante, em diferentes granulometrias, sendo mais grossas para levigamento e cada vez mais fina para o polimento (FILHO *et al.*, 2013).

Durante o beneficiamento das rochas ornamentais geralmente todo o resíduo produzido é misturado e para conter o efluente líquido, algumas empresas utilizam lagoas de sedimentação (Figura 4), onde a lama produzida fica estocada para a perda de umidade. Esta água é cedida para o solo quando a lagoa não é impermeabilizada. Existem empresas que utilizam tanques de

concreto armado, onde a lama seca por evaporação da água. Após seco, o resíduo é encaminhado para aterros ou para depósitos a céu aberto (REIS e ALVAREZ, 2007).



Figura 4 - Lagoa de sedimentação de resíduos. Fonte: Reis, 2008, p. 34

Em empresas com plantas industriais mais modernas, o resíduo ao ser eliminado do processo de corte, é encaminhado através de canaletas ou tubulações para silos de armazenagem e decantação (Figura 5-a); em seguida é levado para o filtro prensa (Figura 5-b). Então, parte da água retirada do resíduo é tratada e reaproveitada no processo retornando por bombeamento. O resíduo fica com umidade reduzida, sendo estocado nos pátios das empresas até ser destinado para aterros ou depósitos a céu aberto (REIS, 2008).

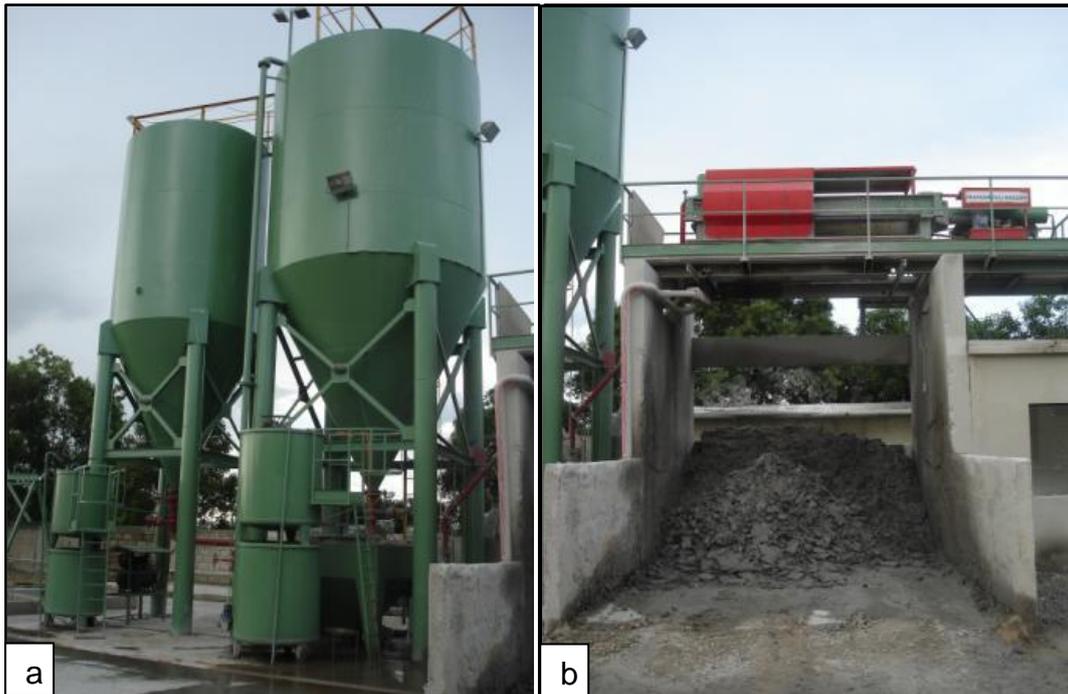


Figura 5 - (a) Silo para armazenagem e decantação (b) Filtro prensa. Fonte: Reis, 2008, p.35.

De acordo com Holanda (2003) a lama obtida no processo de serragem das rochas ornamentais é geralmente constituída de pó de rochas, que corresponde a cerca de 20 a 25% do bloco beneficiado, além de outros componentes como granalha metálica, cal e água.

Reis e Alvarez (2007, *apud* Chiodi Filho, 2005) afirmam que, no Brasil, o setor de rochas ornamentais gera cerca de 800.000 toneladas por ano de resíduo durante o processo de beneficiamento das rochas.

Quando esse resíduo não é descartado de forma correta pode alcançar rios, lagoas, córregos e até mesmo os reservatórios naturais de água, provocando problemas de assoreamento, causando danos ao meio ambiente. A lama quando seca forma uma poeira que pode provocar danos à saúde humana, como por exemplo problemas de Silicose. Ainda, quando dispostos em depósitos em céu aberto afeta esteticamente a paisagem (HOLANDA, 2003).

Além do problema ambiental, a destinação final dos resíduos gera gastos para as empresas, pois o transporte e a deposição do mesmo nos aterros industriais envolvem gastos consideráveis (REIS, 2008).

2.1.2 Composição dos resíduos

Os resíduos possuem grande variação química em sua composição. Os fatores que têm maior influência nesta composição são: o tipo de rocha (mármore ou granito) e tipo de processo industrial usado na serragem das rochas (teares de fios diamantados ou tradicionais).

Taguchi *et al.* (2014) avaliaram as propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental proveniente do tear de fio diamantado. Os pesquisadores determinaram a composição química do resíduo, através da Fluorescência de Raio X – FRX (Tabela 1). Os resíduos estudados são provenientes das rochas Iberê Golden, Twilight e Iberê Crema Bordeaux. Os pesquisadores concluíram que o resíduo é constituído basicamente por SiO₂ e Al₂O₃, que corresponde a cerca de 86%; os altos teores de sílica e alumina são típicos de rochas metamórficas ornamentais do tipo gnaisse. O Fe₂O₃ contido nestas amostras é proveniente da própria rocha, já que a amostra é proveniente do processo de serragem por fio diamantado, que não usa granalha.

Tabela 1 - Composição química e perda ao fogo do resíduo de rocha ornamental proveniente de tear de fios diamantados

Composição Química (%)								
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Outros	PF
71,6	3,87	0,03	14,05	4,10	1,09	1,77	2,89	0,6

Fonte: Taguchi *et al.* (2014), p. 293

O resíduo estudado neste presente trabalho é do mesmo lote do que foi caracterizado por Taguchi *et al.* (2014).

Holanda (2003), ao estudar resíduos de granito oriundos da região de Cachoeiro de Itapemirim, encontrou a composição química do material conforme a Tabela 2. Segundo o autor, o resíduo é constituído basicamente por SiO₂, Al₂O₃ o que corresponde a cerca de 78,79%. O alto teor de SiO₂ e Al₂O₃ obtidos são típicos de rochas ígneas graníticas. A presença de Fe₂O₃ e

CaO está provavelmente relacionadas aos constituintes do próprio resíduo, assim como a adição de granalha e óxido de cálcio como lubrificante e abrasivo no processo de corte/serragem do granito. Os óxidos alcalinos ($K_2O + Na_2O$), que atuam como agentes fundentes, seriam provenientes principalmente da mica moscovita e feldspatos. Além disso foi observado que a perda ao fogo é baixa e dentro da faixa para rochas graníticas.

Comparando a Tabela 1 com a Tabela 2 percebe-se que o resíduo proveniente do tear de fios diamantados possui um menor teor de Fe_2O_3 , característica que potencializa o seu uso como vidrado.

Tabela 2 - Composição química do resíduo de rocha ornamental proveniente do tear de lâminas metálicas

Composição Química (% em peso)									
MgO	MnO	TiO ₂	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	PF 1000°C
1,47	0,04	0,93	65,95	4,19	7,89	3,01	2,39	12,84	1,33

Fonte: Holanda, 2003, p. 264

2.2 VIDRADOS CERÂMICOS

Os vidrados são camadas finas de material que recobrem a superfície de uma peça cerâmica, denominada suporte. Sua natureza pode ser exclusivamente vítrea, constituída por uma ou várias fases imiscíveis, ou vitrocrystalina, contendo uma matriz vítrea que ocupa cerca de 80 a 90% da camada e uma ou várias fases cristalinas. O vidrado, além de impermeabilizar o suporte cerâmico, deve possuir características técnicas e estéticas que sejam adequadas ao uso ao qual se destina o produto (SÁNCHEZ, 1997).

De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica – ABCERAM (2015) os vidrados podem ser classificados em cru, de fritas ou uma mistura de ambos:

- Vidrado cru: Constitui-se de uma mistura de matérias-primas numa granulometria bastante fina, que é aplicada, na forma de suspensão, à

superfície da peça cerâmica. Na operação de queima da peça a mistura se funde e adere ao corpo cerâmico, adquirindo o aspecto vítreo durante o resfriamento. Esse tipo de vidrado é aplicado em peças que são queimadas em temperaturas superiores a 1200 °C, como sanitários e peças de porcelana.

- Fritas: Pode ser definida como composto vítreo, insolúvel em água, que é obtida por fusão e posterior resfriamento brusco de misturas controladas de matérias-primas. O processo de fritagem é aquele que implica na insolubilização dos componentes solúveis em água após tratamento térmico, em geral, entre 1300 °C e 1500 °C, quando ocorre a fusão das matérias-primas e a formação de um vidro. Os esmaltes contendo fritas são utilizados em produtos submetidos a temperaturas inferiores a 1200 °C.

Os vidrados preparados exclusivamente a partir de fritas são utilizados fundamentalmente em peças cerâmicas na qual a componente estética é mais importante que a componente técnica, como no caso de azulejos e objetos decorativos. Os vidrados obtidos a partir de fritas e outras matérias-primas, ou sem as fritas, são utilizados para pisos, onde são necessárias características técnicas mais exigentes (elevada resistência ao desgaste mecânico e ao ataque químico), mas também características estéticas para se obter um produto com aceitação no mercado (SÁNCHEZ, 1997).

Durante o processo de esmaltação é habitual aplicar entre o suporte cerâmico e a camada de esmalte, uma outra camada denominada engobe. Esta camada apresenta características intermediárias entre o suporte e o esmalte, tendo como principais funções (SÁNCHEZ, 1997):

- Formar uma camada impermeável que evite problemas devido a porosidade do suporte;
- Favorecer um acoplamento adequado entre esmalte-suporte, evitando-se assim problemas de curvaturas indesejadas, gretamento e descolamento;

O engobe é geralmente constituído por fritas (20 a 40% em peso) e uma série de matérias-primas que conferem ao engobe as características que este necessita: plasticidade, opacidade, expansão térmica. Modificando-se adequadamente as quantidades destes componentes pode-se obter engobes para os diversos tipos de revestimentos cerâmicos e variar as propriedades acima mencionadas. Geralmente as matérias-primas utilizadas para formular o engobe são as mesmas utilizadas para formular o esmalte (SÁNCHEZ, 1997).

O processo industrial para a aplicação das partículas de esmalte sobre o suporte, antes da queima, pode ser realizado por duas vias: via úmida, ou via seca. Na primeira, o esmalte (fritas mais aditivos) é moído em um moinho de bolas, na presença de água. A suspensão resultante é aplicada sobre os suportes cerâmicos, que foram previamente recobertos com engobe. Parte da água contida na suspensão se evapora, e parte é absorvida pelo suporte, resultando em uma camada consolidada de partículas sobre o mesmo. Pelo segundo método, a frita (em forma de partículas mais ou menos esféricas, em escamas ou grânulos constituídos por aglomerados de partículas) é colocada sobre o suporte cerâmico, previamente recoberto por uma camada de engobe, sobre a qual se pode ainda adicionar uma outra camada de esmalte base que, em certos casos, é impregnada com um produto orgânico adesivo, destinado a reter as partículas ou grânulos de fritas que serão depositadas sobre o suporte (BENLLOCH, 2001).

Vale ressaltar que nem todos os esmaltes são compostos de fritas, muitas vezes são utilizados vidrados não fritados. Sendo que o processo de vitrificação dos componentes, que são óxidos cristalinos, ocorre no momento da queima. (SORLI *et al*, 2005).

2.2.1 Principais componentes dos vidrados

Os vidrados são obtidos a partir de minerais e de produtos químicos. Entre os minerais pode-se citar: quartzo, caulim, feldspato, calcita, fluorita, talco, dolomita e zirconita. Entre os produtos químicos: ácido bórico, carbonato de sódio, nitrato de sódio, carbonato de potássio, nitrato de potássio, óxidos de chumbo, carbonato de cálcio, carbonato de bário, carbonato de magnésio,

carbonato de lítio, carbonato de estrôncio e óxido de zinco (ABCERAM, 2015). A Tabela 3 apresenta a composição química básica de alguns vidrados.

Tabela 3 - Composição de cinco vidrados comerciais.

Composições de vidrados (%m/m)					
	A	B	C	D	E
ZnO	10,0	9,7	9,3	9,7	13,0
CaO	19,8	19,1	18,4	19,2	16,0
MgO	1,0	4,3	2,9	1,0	1,0
K ₂ O	2,3	2,2	2,1	2,0	5,0
Na ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,2	-
Al ₂ O ₃	8,0	7,7	7,4	7,8	5,0
SiO ₂	52,5	50,7	48,8	51,0	59,0
ZrO ₂	4,6	4,6	4,4	4,5	-
WO ₃	-	-	4,0	-	-
MoO ₃	-	-	-	2,9	-
PF	1,6	1,5	1,5	1,5	1,0

Fonte: Sorli *et al.* (2005), p. 8

A sílica ou óxido de silício é o principal componente de um vidro. Este óxido quando fundido apresenta alta viscosidade, sendo ideal para preparação de vidros e vidrados cerâmicos. Contudo, o ponto de fusão da sílica é muito alto para ser atingido nos fornos de cerâmica tornando-se necessário a adição de fundentes.

Em geral, pode-se admitir que as matérias-primas empregadas para formular um esmalte cumprem algumas das seguintes funções (SÁNCHEZ, 1997):

- Regular a fundência.
- Opacificar.
- Matificar.
- Evitar a sedimentação da suspensão aquosa.

Algumas das matérias-primas cumprem simultaneamente várias destas funções ou alternadamente umas ou outras, dependendo da proporção em que se encontram relativamente ao resto da composição (SÁNCHEZ, 1997). O Quadro 1 apresenta as matérias-primas mais usuais e suas funções nos vidrados cerâmicos.

Quadro 1 - As matérias-primas e suas funções nos vidrados

Função	Matéria-Prima
Regulador de fundência	Feldspatos sódicos Feldspatos potássicos Feldspatos sódico-potássicos Nefelina Quartzo Alumina
Opacificantes	Zircão Anatásio
Matificantes	Alumina Carbonato de cálcio (calcita) Wolastonita Dolomita Óxido de Zinco
Suspensor	Caulim Argila branca (“ball clay”) Bentonita

Fonte: Sánches, 1997, p. 39

2.3 CERÂMICA DE REVESTIMENTO

Cerâmicas de revestimento são materiais em forma de placas usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, bancadas, piscinas em ambientes internos e externos. Recebem designações tais como: azulejo, pastilha, porcelanato, grês, lajota, piso, etc. (ABCERAM, 2015).

As placas cerâmicas para revestimento apresentam uma diversidade de produtos, em consequência de uma série de possibilidades de combinações, destacando-se: escolha da massa; forma de preparo; tipo de conformação da peça; tipo de acabamento da superfície; processamento térmico; e, conseqüentemente, das características técnicas do produto (MOTTA, *et al.*, 1998).

Os produtos cerâmicos classificados como grés porcelânico; grés; semi-grés; semi-poroso; piso poroso; azulejo e azulejo fino possuem um acabamento esmaltado. Desta forma estes pisos são formados por uma placa cerâmica sinterizada, formada basicamente por argila, com o recobrimento de uma fina camada de material vítreo denominado vidrado (ABCERAM, 2015).

Os revestimentos cerâmicos podem ser classificados de acordo com o processo de preparação de massa: via úmida e via seca. Os revestimentos via fase úmida são de cerâmica branca, formulados com massa composta ou artificial, que é constituída de argilas, caulim, filito, rochas feldspáticas, talco, carbonatos e quartzo, que reúnem os materiais fundentes, inertes e formadores de vidro. Essa mistura é moída e homogeneizada em moinhos de bola, em meio aquoso; seca e granulada em spray dryer (atomizador); e conformada por prensagem a seco, para seguir então para a decoração e queima (MOTTA *et al.*, 1998; MOTTA, *et al.*, 2001).

O processo via fase seca utiliza preferencialmente cerâmica vermelha para a fabricação dos revestimentos. A produção das matérias-primas é feita pelas operações de lavra, secagem e moagem a seco, seguindo-se para os processos cerâmicos subseqüentes, similares aos da via úmida (MOTTA *et al.*, 1998; MOTTA, *et al.*, 2001).

As matérias-primas cerâmicas são classificadas como plásticas e não-plásticas. Embora ambas exerçam funções ao longo de todo o processo cerâmico, as matérias-primas plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto que as não-plásticas atuam mais na fase do processamento térmico. As principais matérias-primas plásticas utilizadas no preparo das massas de revestimentos são argilas plásticas, caulim e argilas fundentes. Dentre as matérias-primas não-plásticas destacam-se os filitos, fundentes feldspáticos (feldspato, granito, sienito etc.), talco e carbonatos (calcário e dolomito), sendo que o filito e o talco apresentam também características plásticas. O quartzo

(material não-plástico) geralmente já está incorporado a outras substâncias minerais (argilas, filitos e fundentes feldspáticos) (MOTTA *et al.*, 1998).

É importante destacar o número de vezes que o revestimento cerâmico passa pelo forno, sendo classificado em monoqueima e biqueima. Na monoqueima são queimados simultaneamente a massa argilosa, que constitui o suporte, e o esmalte, em temperaturas elevadas (normalmente entre 1.000 - 1100°C). Esse processo determina maior ligação do esmalte ao suporte, conferindo-lhe melhor resistência à abrasão superficial, além de resistência mecânica e química e uma absorção de água relativamente baixa. Tais características apresentam índices melhores do que os obtidos pelo processo de biqueima. A tecnologia utilizada na monoqueima que representa um salto tecnológico em relação à biqueima permite atualmente produzir materiais de elevado conteúdo estético, com excelentes características de resistência. Devido às suas propriedades, esses materiais são indicados para a utilização como revestimentos de pisos interiores e exteriores, locais de tráfego intenso e hospitais. Os formatos podem variar de 10 x 10 cm até 60 x 60 cm ou maiores (GORINI e CORREA, 1999).

Na biqueima, a cerâmica é previamente sinterizada, depois volta ao forno para ser esmaltada. A biqueima tem muitas desvantagens em relação à monoqueima, entre as quais: maior consumo de energia, maior ciclo de produção e mão-de-obra intensiva (GORINI e CORREA, 1999).

2.4 MOLHABILIDADE

Para avaliar os materiais que podem ser utilizados como vidrados para a produção de cerâmica de revestimento é necessário estudar a molhabilidade. Essa é a interação que ocorre entre um sólido e dois ou mais fluidos. O efeito desta propriedade pode ser observado no espalhamento espontâneo de uma gota sobre uma superfície, na penetração de um líquido num meio poroso ou no deslocamento imiscível de um fluido por outro. É o resultado das interações intermoleculares existentes entre ambos os fluidos (por exemplo, líquido e seu próprio vapor) e o substrato sólido (WOLF, 2006).

O estudo da molhabilidade tornou-se importante, ao longo das últimas décadas, com a chegada dos materiais compósitos, das junções metais/cerâmicas, das cerâmicas/cerâmicas, e também no estudo da sinterização via fase líquida (LUZ *et al.*, 2008). Um dos aspectos científicos mais importantes do processamento de materiais que apresentam a formação de fases líquidas em alta temperatura é o estudo do comportamento de molhamento, sendo que este depende diretamente do balanço das energias interfaciais sólido-líquido-vapor do sistema (ALGHUNAIM *et al.*, 2016, LUZ *et al.*, 2008).

A superfície de um sistema tem excesso de energia comparado ao seu interior e os átomos superficiais têm energia mais alta que os internos que estão rodeados de vizinhos. A energia de superfície (γ) é definida como um aumento da energia livre no sistema (ΔG) por unidade de nova área superficial criada (dA), ou seja, é o trabalho reversível (dwr) requerido para aumentar a superfície por unidade de área, e pode ser descrita pela Equação 1. (LUZ *et al.*, 2008).

$$dwr = - \Delta G = \gamma \cdot dA \quad (1)$$

Conforme a Figura 6, para cada interface sólido-vapor (A_{SV}) e interface líquido-vapor (A_{LV}) estão associadas as energias γ_{SV} e γ_{LV} . Quando uma gota toca a fase sólida (Figura 6-a), as áreas individuais do sólido e líquido desaparecem, dando lugar a uma nova área sólido-líquido (A_{SL}) e a sua respectiva energia interfacial (γ_{SL}) (Figura 6-b). Realizando um balanço das energias interfaciais, pode-se obter a equação que descreve a energia livre do sistema (MOTTA *et al.*, 2004).

$$G_a = A_{LV} \cdot \gamma^{LV} + A_{SV} \cdot \gamma^{SV} \quad (2)$$

$$G_b = A_{SV} \cdot \gamma^{SV} + A_{LV} \cdot \gamma^{LV} + A_{SL} \cdot \gamma^{SL} \quad (3)$$

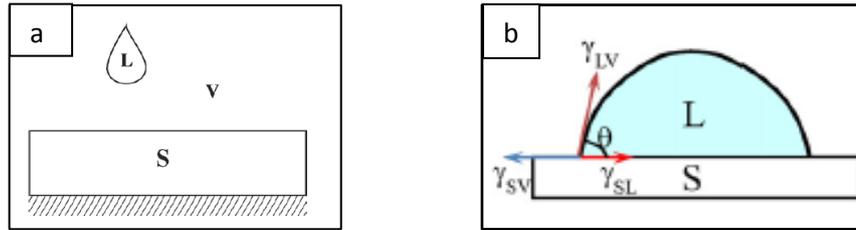


Figura 6 - Representação do molhamento (a) antes e (b) depois da adesão.

Fonte: Alghunaim *et al.*, 2016, p. 205; Luz *et al.*, 2008, p. 175.

Nas equações 2 e 3, G_a e G_b são as energias livres de Gibbs antes e depois do molhamento, respectivamente, como mostrado na Figura 6. Considerando que depois do molhamento $A_{SL} = 1$ e subtraindo esse valor das áreas A_{SV} e A_{LV} iniciais, então:

$$G_b = (A_{SV} - 1) \gamma^{SV} + (A_{LV} - 1) \gamma^{LV} + \gamma^{SL} \quad (4)$$

Dessa forma, a mudança na energia livre pode ser calculada:

$$\Delta G = G_a - G_b = (A_{SV} - 1) \gamma^{SV} + (A_{LV} - 1) \gamma^{LV} + \gamma^{SL} - A_{LV} \gamma^{LV} - A_{SV} \gamma^{SV} \quad (5)$$

$$\Delta G = \gamma^{SL} - \gamma^{SV} - \gamma^{LV} \quad (6)$$

As variáveis γ_{SL} e γ_{SV} são difíceis de serem determinadas, mas baseado na Figura 6 B, ΔG pode ser calculado como função de γ_{LV} . Em uma situação de equilíbrio tem-se que:

$$\gamma^{SV} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cos \Theta \quad (7)$$

$$\gamma^{SL} - \gamma^{SV} = - \gamma^{LV} \cos \Theta$$

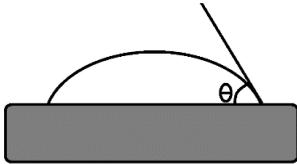
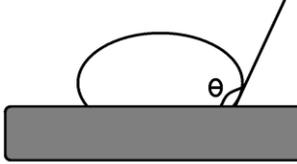
O termo $\gamma^{SL} - \gamma^{SV}$ representa a força motora do molhamento. O sistema apresenta molhabilidade quando o parâmetro $\gamma^{LV} \cos \Theta$ é maior que zero. Substituindo a Equação 7 na 6, obtêm-se a Equação de Young (LUZ *et al.*, 2008).

$$- \Delta G = \gamma^{LV} (1 + \cos \Theta) \quad (8)$$

onde ΔG é a mudança na energia livre de Gibbs do sistema e θ é o ângulo de contato que representa a molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido. A Equação 8 mostra que, quando o ângulo de contato se aproxima de valores baixos, a energia livre de Gibbs diminui, fazendo com que a molhabilidade aumente (MOTTA *et al.*, 2004).

O ângulo de contato depende do sistema estudado. Portanto, o ângulo de contato pode ser utilizado para descrever quantitativamente a molhabilidade de um sólido por um líquido determinado num sistema particular. De um modo geral, um grande valor do ângulo sugere que o líquido de interesse não molha a superfície, enquanto que um ângulo baixo sugere que o líquido molha o sólido (ALGHUNAIM *et al.*, 2016). O Quadro 2, apresenta algumas configurações para a molhabilidade de acordo com o ângulo de contato.

Quadro 2 - Possíveis configurações do ângulo de contato

Ângulo de Contato ($^{\circ}$)	Representação	Definição
0		A gota se espalha completamente, recobrendo toda a superfície do sólido.
< 90		A gota se espalha sobre a superfície do sólido nesta configuração é dito que há molhabilidade.
>90		O líquido não molha o sólido.

Fonte: Luz *et al.*, 2008, p. 176

Dependendo da natureza da força de ligação entre as interfaces, o molhamento pode ainda ser dividido em duas classes: (a) Molhamento físico, neste o molhamento de sólidos por líquidos é possível por meio da dissociação completa ou parcial das ligações interatômicas dos sólidos. Na falta de reação ou transporte de massa dos átomos através da interface sólido-líquido, a energia atrativa para o molhamento é a interação física reversível, como as forças de Van der Waals. Neste caso, o molhamento é determinado pelo ângulo de contato θ conforme a equação de Young (Equação 8), para que haja molhabilidade $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$ (LUZ *et al.*, 2008). (b) Molhamento químico: as reações químicas alteram as condições de molhabilidade e a energia livre de Gibbs da reação se torna a força motriz para a diminuição da tensão interfacial sólido-líquido e também pelo aumento da molhabilidade. Para este caso, a equação de Young precisa ser corrigida conforme a Equação 9, onde $G\gamma$ é a energia livre de Gibbs da reação (LUZ *et al.*, 2008).

$$\gamma^{SV} - \left(\gamma^{SL} + \frac{-dG\gamma}{dA dt} \right) = \gamma^{LV} \cos \Theta \quad (9)$$

2.4.1 Técnicas experimentais para estudo da molhabilidade

O estudo da molhabilidade pode ser realizado a partir de diferentes técnicas experimentais, sendo que existem métodos apropriados para cada tipo de sistema, como o sistema sólido-líquido-vapor e sistema sólido-líquido-líquido (ALGHUNAIM *et al.*, 2016; RUPP *et al.*, 2014; RAO, 2002; LUZ *et al.*, 2008).

O princípio usado pode ser a elevação de um líquido em um capilar máxima pressão da bolha (maximum bubble pressure -MBP), peso da gota (drop weight - DW), pressão capilar (capillary pressure – CP), ou espalhamento de uma gota líquida sobre uma superfície sólida, como métodos a da gota sésil (sessile drop - SD), gota distribuída (dispensed drop - DP), gota transferida (transferred drop - TD), gota pendente (pendant drop -PD), microscopia de força atômica (atomic force microscopy – AFM), entre outras (ALGHUNAIM *et al.*, 2016; RUPP *et al.*, 2014; RAO, 2002; LUZ *et al.*, 2008).

O método mais utilizado para determinação da molhabilidade é o método da gota séssil. Este consiste em colocar o material de menor ponto de fusão sobre a superfície previamente preparada do substrato sólido, aquecer até fundir o material de menor ponto de fusão, e registrar o comportamento da gota (ALGHUNAIM *et al.*, 2016; BIGHETTI *et al.*, 2014). Existem variações deste procedimento que também são utilizadas, como o gotejamento do material de menor ponto de fusão sobre o substrato sólido na temperatura desejada evitando o contato prévio dos materiais. No entanto, estes estudos priorizam a determinação das tensões interfaciais entre diferentes materiais (LUZ *et al.*, 2008).

Outra variação do método da gota séssil é medir o ângulo de contato dinâmico que é formado por um líquido sobre uma superfície sólida. Geralmente, o comportamento da gota é estudado em função do tempo e da temperatura de ensaio. Os pontos fortes desta técnica é a simplicidade e reprodutibilidade tornando-a vantajosa, em comparação com outras técnicas. Outra vantagem deste método é a pequena quantidade de líquido e a pequena dimensão da amostra (ALGHUNAIM *et al.*, 2016; BIGHETTI *et al.*, 2014).

2.4.2 Fatores que influenciam o comportamento da molhabilidade

A molhabilidade em um sistema trifásico pode ser influenciada por muitos fatores, como a rugosidade e heterogeneidade da superfície do substrato, reações entre líquido e o sólido, atmosfera do ensaio, tempo, temperatura e a viscosidade (RIBEIRO *et al.*, 2007).

2.4.2.1 Rugosidade e heterogeneidades do substrato

As superfícies dos sólidos são irregulares e com isso pode haver alterações locais nas energias superficiais, proporcionando a obtenção de valores de ângulo de contato diferentes de uma condição de equilíbrio (LONG *et al.*, 2005).

A variação do molhamento para um mesmo sistema trifásico é dado o nome de histerese do ângulo de contato, e ela é definida como sendo a diferença entre o maior e o menor valor de θ para uma determinada condição experimental (LONG *et al.*, 2005). Os principais fatores que podem causar a histerese do ângulo de contato são: não homogeneidade superficial, causada pela rugosidade do substrato ou porosidade superficial; não homogeneidade química devido à presença de contaminantes, segregação e inclusões na superfície do sólido (LUZ *et al.*, 2008).

Para minimizar estes efeitos, os substratos preparados para os testes de molhabilidade devem ser: lisos, planos, horizontais, quimicamente homogêneos, de preferência inertes e estáveis em altas temperaturas na atmosfera a ser testada (LUZ *et al.*, 2008).

A maioria dos estudos sobre molhabilidade presentes na literatura adota-se as superfícies polidas, e assim o fator rugosidade passa a ser desconsiderado nos resultados experimentais. Também existem estudos para criar modelos matemáticos para cada superfície, já que a equação de Yong se restringe a superfícies planas e isenta de porosidade (BIGHETTI *et al.*, 2014; LUZ *et al.*, 2011; LONG *et al.*, 2005)

2.4.2.2 Reações entre líquido e o substrato sólido

Em alguns sistemas ocorre reação química entre o substrato sólido e o líquido durante o teste de molhabilidade. Alguns efeitos podem ser observados a partir da reação entre os materiais, como a dissolução do substrato para dentro da gota, que afeta o molhamento e pode diminuir o valor do ângulo de contato; formação de produtos das reações interfaciais, que possuem propriedades diferentes comparadas ao substrato inicial e que podem proporcionar um aumento no espalhamento do líquido sobre o sólido (LUZ e RIBEIRO, 2008).

Para sistemas em que há reação química muitas vezes a medida do ângulo de contato é determinada pelo produto de reação e não pelo substrato sólido em si, em alguns casos o líquido fica em contato direto com esta nova fase formada na interface (LUZ e RIBEIRO, 2008).

2.4.2.3 Atmosfera do ensaio

Os estudos demonstram que os gases presentes na atmosfera, em que é realizado o ensaio de molhabilidade, podem afetar diretamente os valores das energias interfaciais γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} . Dessa forma a atmosfera de ensaio tem influência significativa no comportamento do ângulo de contato. Vale ressaltar que o principal agente oxidante é o oxigênio, e nos estudos de molhabilidade de metais, geralmente utiliza-se atmosfera inerte ou vácuo para minimizar o efeito da oxidação (LI e GAO, 2006; RIBEIRO *et al.*, 2007).

Nos experimentos realizados em atmosfera oxidante podem ocorrer fenômenos físico-químicos durante o aquecimento e ou na temperatura do ensaio, estes fenômenos promovem a histerese do ângulo de contato. São exemplos destes: oxidação do substrato, para aqueles que possuem afinidade ao oxigênio quando examinados em ambientes contendo O_2 , H_2O e CO ; oxidação da gota, que é mais comum para metais como Al e suas ligas; remoção da superfície de substratos oxidados em sistemas sob vácuo ou em atmosferas redutoras melhorando o molhamento; oxidação secundária da gota devido a remoção da superfície de substratos oxidados (LUZ *et al.*, 2008).

2.4.2.4 Tempo e temperatura

O comportamento da molhabilidade em um sistema trifásico sofre grande influência do tempo e da temperatura, principalmente no espalhamento do líquido sobre a superfície do sólido. Os estudos demonstram que com o aumento da temperatura e tempos prolongados observa-se a diminuição da viscosidade do líquido formado, proporcionando um aumento na velocidade de espalhamento deste sobre o sólido (LUZ *et al.*, 2011; KLEIN *et al.*, 2005; LUZ e RIBEIRO, 2008).

A maioria dos trabalhos publicados sobre molhabilidade demonstram que o efeito da temperatura e do tempo no comportamento da molhabilidade está relacionado com o aumento do espalhamento do líquido e consequente diminuição do ângulo de contato. Vale ressaltar que o estudo do ângulo de contato depende diretamente do sistema analisado, logo a influência do tempo

e da temperatura no comportamento de espalhamento do líquido sobre um sólido não é padrão para todos os sistemas (LUZ *et al.*, 2011; MOTTA *et al.*, 2004; RIBEIRO *et al.*, 2007; BIGHETTI *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2000; KLEIN *et al.*, 2005).

2.4.2.6 Viscosidade

Por meio das curvas de viscosidade versus temperatura de um vidro pode-se conhecer as temperaturas de interesse tecnológico, sendo estas a temperatura de trabalho, à qual o vidro pode ser moldado pela ação de uma força externa. Uma menor viscosidade permite o aumento da liberação dos gases gerados na produção de vidros em tempos economicamente viáveis (SALEM *et al.*, 2011; FULCHER, 1925; STÁBILE, 2015).

A viscosidade de um vidro tem uma dependência exponencial com a temperatura. Alguns tipos de vidros tem um comportamento tipo Arrhenius, associado a um mecanismo ativado para fluxo viscoso. Mas na maioria dos casos, a energia de ativação para o fluxo viscoso não é constante e varia com a temperatura (SALEM *et al.*, 2011; FULCHER, 1925; STÁBILE, 2015). Nos estudos encontrados sobre molhabilidade a viscosidade diminui com o aumento da temperatura e com isso há um melhor espalhamento do material (LUZ *et al.*, 2011; MOTTA *et al.*, 2004; RIBEIRO *et al.*, 2007; BIGHETTI *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2000; KLEIN *et al.*, 2005).

Os vidros são produzidos basicamente com sílica, material que possui alto ponto de fusão e alta viscosidade, processados em temperaturas em torno de 1100°C. Para a medida da viscosidade de vidros em alta temperatura são necessários equipamentos caros e de alta complexidade como os viscosímetros rotacionais de alta temperatura, com rotores de platina e cadinhos (SALEM *et al.*, 2011; FULCHER, 1925; STÁBILE, 2015).

A forma mais comum de se determinar a viscosidade dos vidros e vidros em temperaturas elevadas é pelo modelo de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) (Equação 10), que se ajusta muito bem a dados experimentais, embora seja necessário ter cuidado para calcular a viscosidade próxima à temperatura

de transição vítrea (SALEM *et al.*, 2011; FULCHER, 1925; STÁBILE, 2015; FLUEGEL, 2007).

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (10)$$

Onde η é a viscosidade do vidro; A, B e T_0 são parâmetros e T é a temperatura do vidro.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foi utilizada a argila, proveniente da indústria Abud Wagner, localizada no município de Campos dos Goytacazes – RJ. Também foram utilizados os resíduos de rochas ornamentais, oriundos do desdobramento de blocos de granito com fios diamantados. O resíduo de rocha foi coletado na indústria de mármore e granito PEMAGRAN, do município de Cachoeiro de Itapemirim – ES, esse é proveniente do processamento de três tipos de granitos: Iberê Golden, Iberê Crema Bordeaux e Twilight.

Foram empregados reagentes para ajustes de composição do vidro de pureza comercial apresentada em porcentagem em massa, sendo o Hidróxido de sódio (NaOH), 99%, produzido pela Vetec Química Fina Ltda, Óxido de cálcio (CaO), 95% produzido pela Dinâmica Ltda; Hidróxido de potássio (KOH), 85%, da Êxodo Científica Ltda; Ácido bórico (H_2BO_3), 99,5%, da Dinâmica Ltda. e, Óxido de alumínio (Al_2O_3), A-1000, Alcoa, Inc.

3.2 PREPARAÇÃO DA CERÂMICA VERMELHA

A argila foi seca na estufa microprocessada Sterilifer, modelo SX1.3DTME, a 110°C, por 24h e teve os galhos e pedras retirados da amostra. A argila foi fragmentada no moinho de bolas Marconi MA500 por 6 horas. A amostra foi quarteada e passada em peneira de 0,042 mm (32 mesh).

A argila foi umidificada em 10% e depois conformada em placas cerâmicas utilizando prensa uniaxial nas dimensões de 120 mm x 30 mm x 10 mm e carga de prensagem de 5,0 toneladas. Após conformadas as placas foram secas a 100°C em estufa por 24 horas. Posteriormente, foram sinterizadas a 1100°C por 1 hora no forno Mufla de alta temperatura (ForteLab ME 1700/10) com rampa de aquecimento de 20°C por minuto e resfriamento natural.

Após a sinterização as amostras foram lixadas com a lixa 100 com o intuito de minimizar o efeito da rugosidade, dando um melhor acabamento e minimizando o efeito de concentradores de tensões evitando a formação de trincas na peça final. Em seguida, as amostras foram lavadas com água e secas em estufa por 24h a 120°C.

3.2.1 Determinação da massa específica real da argila

A determinação da massa específica real da argila foi realizada em triplicata utilizando o método da picnometria. Foi pesado aproximadamente um grama de argila sobre um pedaço de papel alumínio, na balança analítica Marte modelo AY220. O picnômetro foi enchido com água destilada e medido a massa do conjunto água mais picnômetro. A massa de argila foi colocada dentro do picnômetro. Foi aguardado até que todas as partículas do pó se sedimentassem. Em seguida foi medida a massa do conjunto picnômetro mais água mais argila. O cálculo da massa específica real (ρ) foi realizado com a Equação 11.

$$\rho = \frac{m}{M-M'} \times d_{\text{água}} \quad (11)$$

Nessa equação m é a massa da amostra de argila; M é a massa do picnômetro com água destilada somada à amostra colocada no vidro de relógio; M' a massa do picnômetro contendo a água; e $d_{\text{água}}$ é a densidade relativa da água para a temperatura na qual foi feito o experimento.

3.2.2 Determinação da massa específica aparente

Para determinar a massa específica aparente da placa cerâmica sinterizada foi necessário medir a sua massa em balança de precisão e depois medir as suas dimensões com o auxílio de um paquímetro. Pela Equação 12,

foi calculada a densidade aparente das peças. Onde m é a massa da placa cerâmica e v o seu volume aparente.

$$\rho_a = \frac{m}{v} \quad (12)$$

3.2.3 Determinação da densidade relativa

A densidade relativa das placa cerâmicas foi determinada pelo método geométrico (DR). Essa é dada pela divisão da média da massa específica aparente (ρ_a) pela média da massa específica real (ρ).

3.2.4 Determinação da absorção de água

As amostras foram caracterizadas quanto à absorção de água (Abs%) de acordo com a Norma NBR 13818 (1997) – Anexo B. As placas do substrato foram secas em estufa a 110°C por 24 horas, depois pesadas na balança analítica Marte BL320H. Em seguida, foram mantidas em água fervente durante 2 horas. Finalizando a etapa da fervura, as amostras foram colocadas sob circulação de água até atingirem temperatura de equilíbrio. Com auxílio de uma camurça levemente úmida, a superfície dos corpos-de-prova foi seca e, em seguida, aferida a massa das placas cerâmicas. A absorção de água (Abs%) foi dada pela Equação 13, sendo m_1 a massa da amostra seca e m_2 a massa da amostra com água, em gramas:

$$\text{Abs\%} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (13)$$

3.3 PREPARAÇÃO DO VIDRADO

Os resíduos de rochas ornamentais que são provenientes do corte em teares de fios diamantados, foram secos em estufa a 120°C, por 24 horas.

Após esta etapa o material foi quarteado e peneirado, utilizando o passante da peneira 32 mesh.

O resíduo de rocha ornamental estudado possui ponto de fusão de aproximadamente 1247°C (TAGUCHI e CUNHA, 2011). Como o processo industrial de produção de revestimentos cerâmicos emprega a temperatura média de 1100°C, foi necessário adicionar fundentes ao resíduo. As composições dos vidrados foram propostas de acordo com diagrama ternário $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$. Como fonte de sódio foi empregado NaOH, como fonte de cálcio foi adicionado o CaO e a fonte de sílica foi o próprio resíduo, sendo que este possui 71,6% de SiO_2 . A este sistema foi adicionado H_3BO_3 , pois procurou-se obter vidrados com menores temperaturas de preparação modificando-se as composições inicialmente determinadas, substituindo parcialmente o SiO_2 por H_3BO_3 . O H_3BO_3 é um vidro formador assim como o SiO_2 , porém possui uma temperatura de fusão menor que a sílica. Foram também adicionados KOH e Al_2O_3 , óxidos comumente presentes na maioria dos vidrados comerciais (SORLI *et al.*, 2005).

A Tabela 4 apresenta as 6 composições estudadas neste trabalho, na qual em cada amostra variou-se a quantidade de resíduo (49-77%) e a quantidade do fundente NaOH (27,8-0,0%).

Tabela 4 - Composição do vidro

COMPONENTES	COMPOSIÇÃO (%)					
	R49	R57	R62	R67	R72	R77
Resíduo	49,1	56,9	61,9	66,9	71,9	76,9
NaOH	27,8	20,0	15,0	10,0	5,0	0,0
CaO	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9
KOH	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Al_2O_3	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
H_3BO_3	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7

Fonte: O autor

Preparou-se amostras de 30 g e cada componente foi pesado em balança analítica. Para a pesagem do hidróxido de sódio e do hidróxido de potássio foi necessária a prévia moagem do mesmo no gral e pistilo. Não foi possível armazenar as amostras previamente preparadas em laboratório

devido ao fato de o material ser higroscópico, portanto, realizou-se a pesagem e homogeneização dos constituintes. Em seguida, compactou-se as amostras R49-R77 na prensa hidráulica Vonder VPH-15 utilizando uma matriz de aço com dupla ação de pistões. A força uniaxial utilizada foi de 2,5 toneladas. O corpo de prova foi cortado em dimensões 3 mm x 3 mm x 3 mm com o auxílio de uma lamina.

3.4 ENSAIO DE MOLHABILIDADE

A molhabilidade foi estudada utilizando o método da Gota Sésil, de acordo com a norma DIN 51730(2007). Realizou-se o estudo em duas etapas: (I) Estudou-se a influência da temperatura no espalhamento dos vidrados, para determinar as temperaturas de interesse para o processamento do vidro composto de resíduo; (II) Estudou-se a influência do tempo, para determinar o tempo de espalhamento do material.

3.4.1 Estudo da molhabilidade em função da temperatura

Avaliou-se o ângulo de contato das composições em função da temperatura. Para cada vidro (R49-R77) realizou-se um experimento totalizando 6 experimentos. Os corpos de prova foram colocados sobre uma placa de 30x30 mm de cerâmica vermelha previamente sinterizada a 1100°C por 60 minutos. Ambos foram colocados dentro do forno Mufla de alta temperatura da Fortelab modelo ME1700/10 e seguiram o aquecimento conforme a Figura 7.

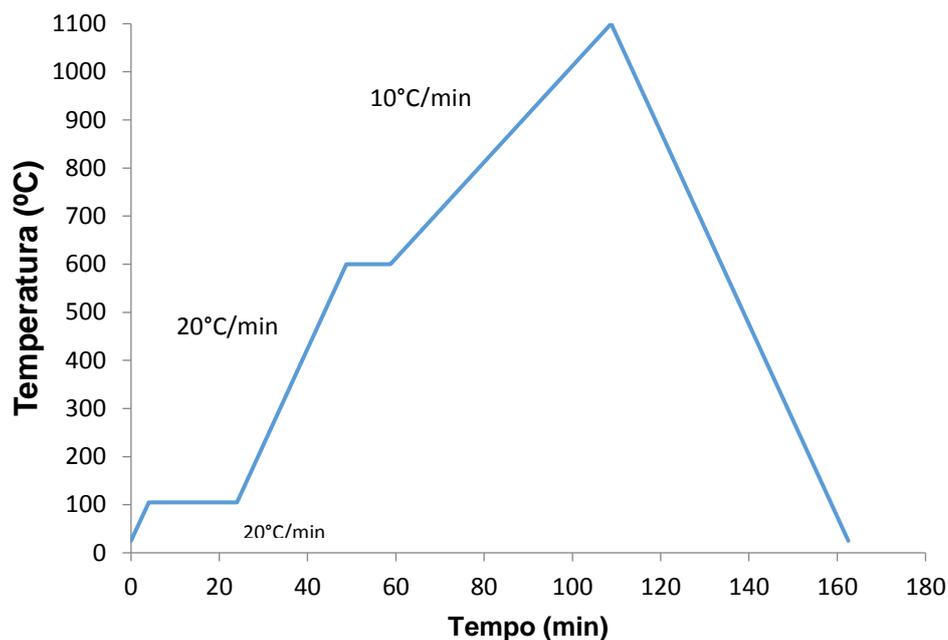


Figura 7 – Condição de temperatura e tempo do ensaio de molhabilidade.
Fonte: O autor.

No primeiro estágio do processo usou-se a temperatura de 105°C com o patamar de 20 minutos para eliminar a umidade adquirida pelas amostras durante a etapa de conformação. Utilizou-se uma taxa de 20°C/min até atingir a temperatura de 600°C, etapa do processo que não há fusão do vidrado. Já na faixa de 600-1100°C usou-se a taxa de 10°C/min, faixa mais provável de ocorrer a fusão das amostras. Utilizou-se a temperatura máxima de 1100°C, por ser a temperatura usual de produção de cerâmica de revestimento.

A cerâmica e o vidrado em estudo foram aquecidos e observado o comportamento dos mesmos utilizando o aparato experimental ilustrado na Figura 8. Este aparato é constituído da câmera profissional Panasonic Lumix modelo DMC-FZ200, forno Fortelab modelo ME1700/10 e de um tubo de alumina que foi colocado dentro do forno para que fosse possível acompanhar qualquer mudança do sistema e realizar os registros com a câmera digital.

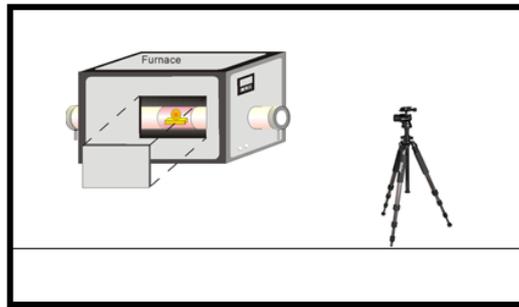


Figura 8 - Aparato experimental do ensaio de molhabilidade. Fonte: Bigheti, *et al*, 2014, p.1621, adaptado.

Após a fusão do vidro começou-se a tirar fotografias do conjunto (cerâmica e vidro), iniciando próximo da temperatura de fusão até a temperatura de 1100°C. Foi registrado as mudanças do sistema conforme as determinações da norma DIN 51730. Os dados foram salvos no cartão de memória da câmera para posterior análise.

3.4.2 Estudo da molhabilidade em função do tempo

Após a execução do estudo da molhabilidade em função da temperatura para as seis amostras, os ensaios de molhabilidade foram realizados considerando uma isoterma específica e avaliando o ângulo de contato com o tempo de exposição. A Tabela 5 apresenta as condições experimentais dos nove experimentos realizados.

Tabela 5 - Condições experimentais para o estudo da molhabilidade em isotermas específicas

Vidrado	Isotermas (°C)	Tempo (minutos)
R49	908	20
R49	935	20
R49	960	20
R57	960	20
R57	980	20
R57	1000	20
R62	980	20
R62	990	20
R62	1000	20

Fonte: O autor

As isotermas citadas na Tabela 5 foram baseadas na curva de molhabilidade das amostras em função da temperatura. Testou-se as três composições que obtiveram os melhores resultados de molhabilidade considerando o item anterior (3.4.1). Foi utilizado 3 isotermas para cada conjunto (Vidrado/Cerâmica) considerando o valor superior e inferior à inflexão da curva de temperatura versus ângulo de contato. O tempo padrão utilizado foi de 20 minutos para os nove experimentos. Este tempo foi baseado no processo industrial de cerâmica vermelha, onde o processo é contínuo e ocorre a sinterização em tempos próximos a 20 minutos.

As condições de aquecimento foi o mesmo utilizado no estudo da molhabilidade em função da temperatura, com gradiente de 20°C/min até 600°C e após gradiente de 10°C/min. Utilizando o patamar de 20 minutos nas isotermas citadas na Tabela 5.

3.4.3 Análises das imagens obtidas nos ensaios de molhabilidade

As imagens das amostras obtidas nos ensaios de molhabilidade foram transferidas para um microcomputador para posteriormente determinar o ponto de fusão das amostras de acordo com a norma DIN 51730 (2007). O ponto de

fusão é a temperatura na qual a amostra sólida adquire formato de meia esfera, ou seja, quando sua parte superior fica com os cantos arredondados.

Os ângulos de contato das imagens foram medidos a partir de pontos próximos ao ponto de formação da meia esfera. Para medir os ângulos de contato, em cada imagem, utilizou-se o software livre *Image J*, empregando a ferramenta *Angle Tool*. A Figura 9, apresenta a ferramenta utilizada na pesquisa.

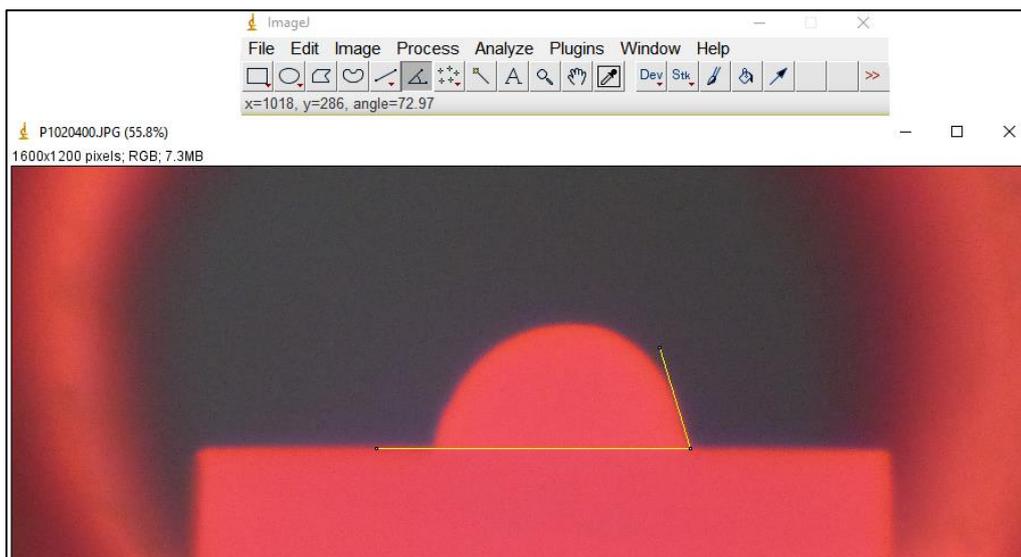


Figura 9 - Interface da ferramenta Angle Tool do programa Image J. Fonte: O autor

Com os ângulos de contato medidos para cada imagem obtida foi possível plotar gráficos do ângulo de contato em função da temperatura, tempo e em relação ao gradiente da quantidade de resíduo/ NaOH.

3.5 ESTUDO DA VISCOSIDADE DOS VIDRADOS

As viscosidades dos vidrados R49-R72 foram determinadas através do modelo matemático Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) (Equação 10), modelo proposto por Fulcher (1925).

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (10)$$

Os parâmetros (A, B e T_0) foram ajustados por Fluegel *et al.*, 2004. Os autores estudaram a viscosidade de 150 composições de vidros e ajustaram tais parâmetros a estes dados experimentais. Através dos ajustes foi possível montar uma rotina de cálculos baseada nas composições dos vidrados. O método foi disponibilizado gratuitamente a comunidade científica e industrial.

O ajuste de Fluegel *et al.*, 2004 é compatível com a formulação proposta pelo presente trabalho. A Tabela 6, apresenta a composição dos vidrados em função dos seus óxidos e hidróxidos, baseado na composição do resíduo determinada por FRX apresentado na Tabela 1 da página 24 e nas composições dos vidrados em função da concentração de resíduo com os fundentes adicionados (Tabela 4 da página 44).

Tabela 6 - Composição química dos vidrados considerando os componentes do resíduo de rocha ornamental

Composição Química das Amostras (%)					
Componentes	R49	R57	R62	R67	R72
SiO ₂	36,87	42,73	46,48	50,24	53,99
Al ₂ O ₃	7,60	8,69	9,40	10,10	10,80
K ₂ O	2,01	2,33	2,54	2,74	2,95
MgO	0,54	0,62	0,67	0,73	0,78
CaO	11,77	11,91	12,00	12,08	12,17
NaOH	27,80	20,00	15,00	10,00	5,00
KOH	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
H ₃ BO ₃	10,70	10,70	10,70	10,70	10,70
TiO ₂	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
Fe ₂ O ₃	1,90	2,20	2,40	2,59	2,78

Fonte: O autor

Os dados da Tabela 6, foram convertidos em fração molar e utilizando o programa ViscCalc de Fluegel (2007) obteve-se a curvas de viscosidade em função da temperatura para as amostras.

3.6 ANÁLISES DAS INTERFACES

As amostras obtidas após o ensaio de molhabilidade foram analisadas por microscopia óptica ao longo de um corte na seção longitudinal. Para tal as amostras foram preparadas por meio de ceramografia, que consistiu no corte com a cortadora de baixa velocidade com discos diamantados marca Erios modelo Labcut 150, lixamento na politriz marca Fortel modelo PLF com a lixa 100 e lixa 600. Após a preparação as amostras foram analisadas no microscópio digital Hirox modelo KH-7700, para obter imagens da microestrutura. Através da análise das micrografias foi possível identificar se ocorreu interação física ou química entre o vidro e a cerâmica vermelha no ensaio de molhabilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA VERMELHA

Os resultados da massa específica real da argila (ρ), massa específica aparente (ρ_a), densidade relativa da cerâmica (DR) e absorção de água (Abs) estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades da cerâmica vermelha.

Propriedades	Resultados
ρ (g/cm ³)	2,12 ± 0,07
ρ_a (g/cm ³)	1,88 ± 0,08
DR (%)	88,46 ± 3,68
Abs (%)	10,56 ± 0,59

Fonte: O autor.

Para a utilização do método da gota séssil o substrato não pode ser muito poroso, sob pena da análise ser classificada apenas como qualitativa. Quando o material é poroso o líquido penetra nos poros e torna a medição do ângulo de contato imprecisa.

A absorção de água é uma propriedade do corpo cerâmico e está diretamente relacionada com a porosidade da peça, bem como a densidade relativa, que é uma forma indireta de medir a porosidade. Outras características como a resistência ao impacto, a resistência mecânica, a resistência ao gelo, a resistência química estão associadas com a absorção de água. Os revestimentos cerâmicos possuem uma variação de absorção de água desde absorção quase zero para porcelanatos até cerca de 20% de absorção para azulejos.

A norma ABNT NBR 13818 (1997) classifica os revestimentos cerâmicos por grupos de acordo com sua absorção de água e apresenta também os requisitos técnicos referentes a cada grupo. De acordo com essa norma, as placas produzidas no presente trabalho foram classificadas como BIII, com

absorção > 10%. Esse perfil é o equivalente a um piso cerâmico indicado para revestimento de paredes admitido piso.

A cerâmica vermelha segue as normas ABNT NBR 15270-2 (2005), onde o índice máximo de absorção de água indicado para bloco cerâmico é de 22%, e a norma ABNT NBR 13582 (1996) estipula que o índice máximo de absorção para telhas do tipo romana é 18%.

Os resultados da caracterização das placas cerâmicas demonstram que as amostras estão de acordo com as normas para cerâmica de revestimento e para cerâmica vermelha. As placas apresentam porosidade compatível com os produtos cerâmicos produzidos a partir de cerâmica vermelha, dessa forma o material está apto a ser utilizado como substrato em ensaios de molhabilidade. Isolando as variáveis porosidade e rugosidade, reduz-se a histerese do ângulo de contato e a molhabilidade passa-se a ser estudada como ideal seguindo a equação de Young, dessa forma o método da gota séssil apresenta resultados quantitativos e qualitativos.

4.2 MOLHABILIDADE

4.2.1 Estudo da molhabilidade em função da temperatura

As temperaturas de fusão dos vidrados foram determinadas de acordo com a norma DIN 51730, segundo essa o ponto de fusão é atingido quando a amostra apresenta a forma de uma semi-esfera. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Observa-se através da Tabela 8 que o aumento na concentração do resíduo e a redução da concentração de NaOH promovem o aumento da temperatura de fusão, desta forma, a amostra R49, com 49% de resíduo e 27% de NaOH, apresentou uma temperatura de fusão de 860°C, sendo a menor temperatura entre as amostras estudadas. Enquanto a amostra R77, com 77% de resíduo e 0% de NaOH, não alcançou a temperatura de fusão até 1100°C.

Na formação do vidro, ao resfriarem os líquidos a uma determinada velocidade, sua estrutura amorfa é conservada, sendo similar à desordem estrutural apresentada nesse estado físico. Os componentes que podem vir a constituir vidrados são aqueles que apresentam uma acentuada variação de viscosidade em relação a temperatura antes de atingir a temperatura de transição vítrea.

Tabela 8 - Temperaturas de fusão e ângulos de contato finais obtidos nos experimentos de molhabilidade.

AMOSTRA	TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)
R49	860
R57	877
R62	885
R67	939
R72	1100
R77	-

Fonte: O autor

A função desempenhada de cada componente do vidro é melhor compreendida com o estudo das energias de ligação interatômicas e número de coordenação. Os termos, formadores, intermediários e modificadores, são freqüentemente utilizados para definir a função de um componente. Os vidroformadores (SiO_2 , Al_2O_3 e H_3BO_3) possuem elevadas forças de ligação covalente. Dependendo de seu número de coordenação, Al_2O_3 pode participar da formação da rede em arranjos com SiO_2 , por isso, é conhecido também, como "formador intermediários de vidros". Os modificadores são componentes de ligação iônica (CaO e NaOH), que proporcionam diminuição na temperatura de fusão por promover a descontinuidade na rede dos vidroformadores (SILVA, 2008).

O resíduo utilizado possui ponto de fusão de 1280°C , devido a sua alta concentração vidroformadores. A adição de modificadores promoveu a redução

deste ponto de fusão, adequando o vidrado às características do processo industrial de cerâmica de revestimento.

A Tabela 9 apresenta os ângulos de contato obtidos na temperatura de 1100°C. Pode-se observar que o mesmo comportamento que ocorre na temperatura de fusão, ocorre com os ângulos finais, visto que a adição de modificadores promove a redução da viscosidade, melhorando o espalhamento do vidrado.

Tabela 9 - Ângulos de contato em 1100°C obtidos nos experimentos de molhabilidade em função da temperatura

AMOSTRA	ÂNGULO DE CONTATO A 1100°C
R49	9,55
R57	12,82
R62	19,82
R67	39,79
R72	98,13
R77	-

Fonte: O autor

O efeito da temperatura na molhabilidade do vidrado pode ser observado na sequência de imagens exibidas na Figura 10, obtidas a partir de estudos realizados em várias temperaturas para o sistema vidrado-cerâmica vermelha.

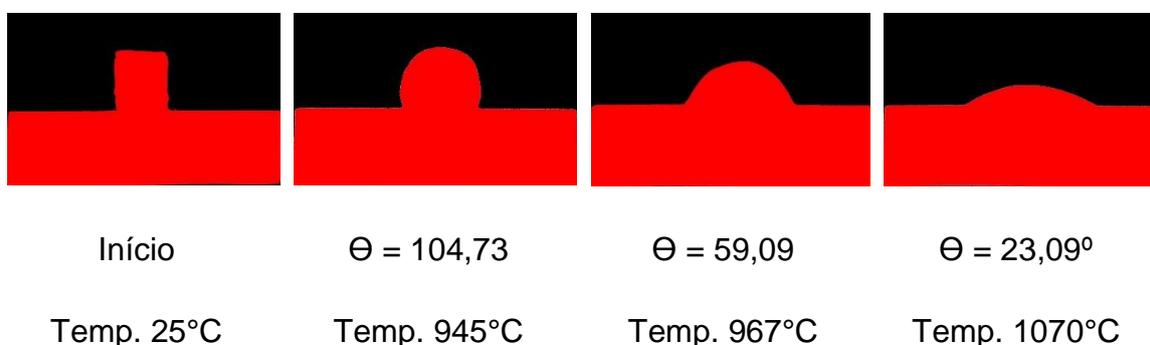


Figura 10 - Imagens sequenciais da evolução do espalhamento durante os testes de molhabilidade para a amostra R62. Fonte: O autor.

Em um sistema liquido-vapor-sólido ocorre molhabilidade quando o ângulo de contato formado pela gota em equilíbrio com o seu vapor é menor que 90° .

O aumento da molhabilidade do vidro com a temperatura pode estar associado com a presença de fases sólidas na gota, que causam a diminuição das energias de superfície. Esta variação das energias superficiais melhoram o espalhamento e proporciona menores valores de ângulo de contato (LUZ *et al*, 2008). A Figura 11 apresenta os ângulos de contato das amostras em função da temperatura para os sistemas R49, R57, R62, R67 e R72, em cerâmica vermelha.

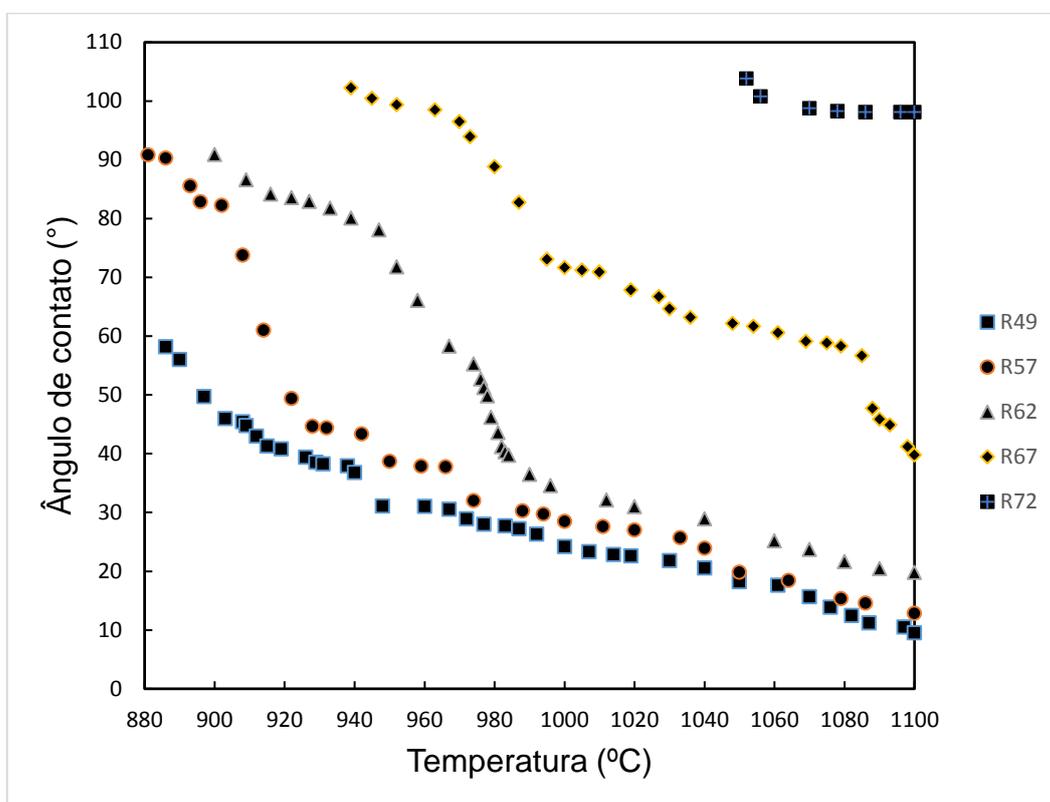


Figura 11 - Comportamento do ângulo de contato em função da temperatura.
Fonte: O autor.

As amostras R49, R57, R62, R67 molharam a cerâmica vermelha. Pode-se observar que o aumento da temperatura leva a redução do ângulo de contato das amostras, conforme as teorias termodinâmicas. Observa-se também, ao comparar os perfis das diferentes concentrações, que o aumento

da concentração de resíduo paralelo a redução da concentração do fundente NaOH, interfere diretamente no perfil de molhabilidade, aumentando o ângulo de contato. A amostra R49 obteve um ângulo de contato de $9,55^\circ$ na temperatura de 1100°C . Este resultado indica uma boa molhabilidade dos materiais em estudo.

As amostras R72 e R77 não molharam a cerâmica vermelha, sendo que a R77 não fundiu e não apresentou variação de sua forma, tão pouco variação em seu ângulo de contato. Este fato pode ser explicado pela baixa concentração de NaOH utilizada em sua composição. Para aplicação em vidrados cerâmicos de composições com concentração de resíduo semelhantes a estas se faz necessário estudar outros fundentes, para que nessa faixa de temperatura ocorra molhabilidade dos materiais.

Através da análise das curvas de molhabilidade da Figura 11, percebe-se que as 5 curvas possuem um comportamento semelhante, no início apresenta uma queda brusca do ângulo de contato e depois apresenta uma redução praticamente linear. Um comportamento semelhante foi observado nos estudos de Luz, *et al*, 2011 ao estudar a temperatura de fusão e ângulo de contato de escórias em substratos de concretos refratários contendo alto teor de carbono.

4.2.2 Variação do ângulo de contato em função da proporção de Resíduo / NaOH

Como nas seis composições estudadas aumentou-se a quantidade de hidróxido de sódio na mesma proporção que reduziu-se a quantidade de resíduo, foi possível observar uma dependência linear da proporção resíduo/NaOH e o ângulo de contato, com o coeficiente linear de 7,2326 e $r^2=0,9948$, conforme mostrado no gráfico da Figura 12. Além disso, extrapolando onde a reta intercepta o eixo no menor ângulo de contato ($\Theta = 0$), teríamos uma proporção de resíduo/NaOH igual a 0,98 (~1).

O principal efeito da adição do fundente NaOH é a redução da temperatura de fusão do vidrado e a redução da viscosidade, estas condições possibilitam o melhor espalhamento do material sobre o substrato cerâmico.

Não há dados na literatura sobre estudos com estes materiais, o presente estudo pode servir de base para a formulação de vidrados comerciais a partir de resíduos.

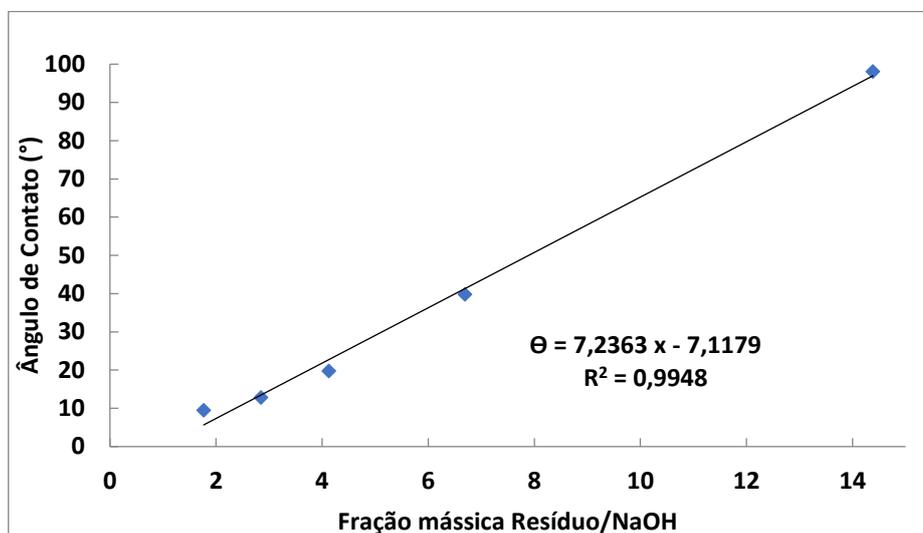


Figura 12 - Variação do ângulo de contato em função da proporção de resíduo/NaOH para a temperatura de 1100°C. Fonte: O autor.

4.2.3 Estudo da molhabilidade em função do tempo

No estudo da molhabilidade é comum a realização de experimentos para a determinação dos ângulos de contato versus temperaturas. O aumento contínuo da temperatura numa taxa específica não garante que houve tempo para que as forças das interfaces entrem em equilíbrio. Mas quando fixamos uma temperatura acima da temperatura de fusão (isoterma), é esperado que o ângulo de contato diminua com o tempo até entrar em equilíbrio.

A Figura 13 apresenta o ângulo de contato em função do tempo para as amostras R49 (Fig. 13a), R57 (Fig. 13b) e para a amostra R62 (Fig. 13c) em temperaturas de potencial aplicação das composições em processos industriais.

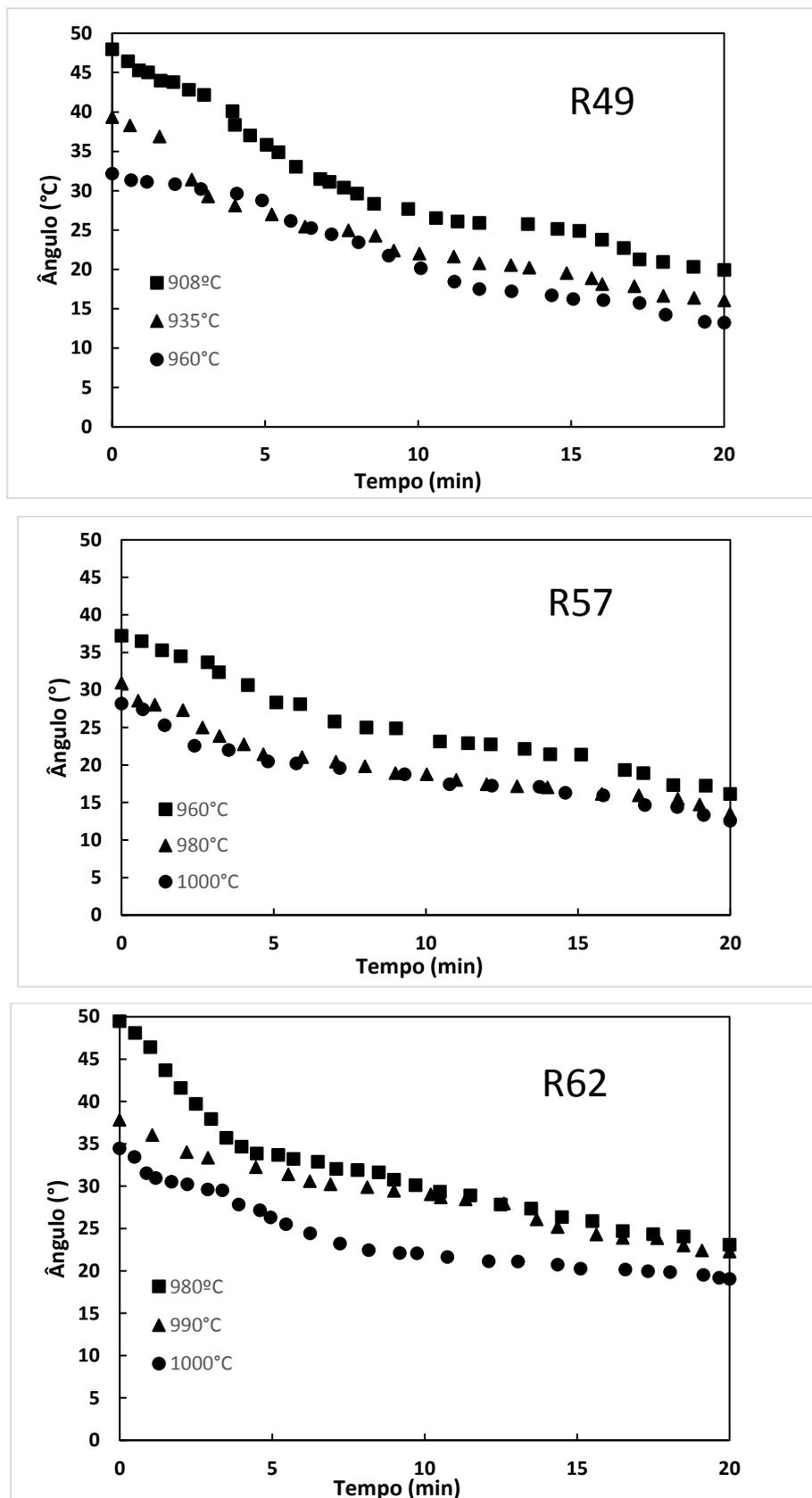


Figura 13 - Perfil do ângulo de contato em relação ao tempo em diferentes temperaturas: (a) R49, (b) R57 e (c) R62. Fonte: O autor.

Observa-se na Figura 13 que o ângulo de contato diminui com o tempo. O comportamento das curvas de molhabilidade são semelhantes, apresentando deslocamento em relação a temperatura de estudo. Os ângulos de contato a 1100°C, para cada amostra, em relação ao tempo foram próximos aos encontrados para o estudo com a temperatura. Extrapolando a curva do sistema R49 na isoterma de 960°C este apresentaria o ângulo de contato de 9,55° em 22,58 minutos, mesmo ângulo apresentado por este sistema na temperatura de 1100°C. Da mesma forma o sistema R57 apresentou o ângulo de 12,82° na isoterma de 1000°C, no tempo de 20 minutos e o sistema R62 apresentou o ângulo de 19,82° na isoterma de 1000°C no tempo de 18 minutos. Estes resultados indicam que em temperaturas menores com tempo de exposição prolongado alcança-se os mesmos ângulos de contato da temperatura de 1100°C.

Para as três amostras estudadas (R49, R57 e R62) a maior temperatura promoveu o menor ângulo de contato, havendo sobreposição das curvas para as temperaturas centrais, isto pode ser devido à proximidade das faixas de temperatura testadas, já que o forno apresenta oscilação de temperatura de $\pm 10^\circ\text{C}$.

Através da análise dos perfis de molhabilidade da Figura 13, percebe-se que as 9 curvas possuem um decaimento semelhante. Os ângulos de contato partem de aproximadamente 40° em t_0 , nesta faixa o fluxo viscoso promove o espalhamento do material numa temperatura constante. No tempo do ensaio de 20 minutos não houve um ângulo de contato constate, acredita-se que num tempo de ensaio prolongado o ângulo tende a estabilizar. Não há na literatura perfis de molhabilidade em função do tempo para os materiais estudados neste presente trabalho, porém através da comparação com outros materiais observa-se que resultados semelhantes foram encontrados. Um comportamento igual foi observado nos estudos de Klein, *et al*, 2005 ao estudar a molhabilidade de cerâmica de nitreto de silício por prata, cobre e ligas de titânio, prata e cobre.

Comparando o comportamento da amostra R57 em função da temperatura com o comportamento da mesma em função do tempo os resultados indicam que o aumento da temperatura tem influência significativa no decaimento do ângulo de contato, possivelmente explicado pela diminuição

da viscosidade, que facilita o espalhamento do material. No caso da amostra R57 a partir da temperatura de 960°C gasta-se 14 minutos para atingir 1100°C, obtendo-se um ângulo de contato de 12,82°, enquanto os mesmos 14 minutos na isoterma de 960°C forma um ângulo de contato de 21,45°. Para alcançar o ângulo de contato de 12,82° seria necessário o tempo de 22, 42 minutos nessa isoterma. Este mesmo comportamento é apresentado pelas demais composições.

4.3 CURVAS DA VISCOSIDADE DOS VIDRADOS

Foi feita uma simulação para a determinação das curvas de viscosidade dos vidrados, empregou-se a ferramenta *ViscCalc*, desenvolvida por Fluegel *et al.* (2004). Os limites para a simulação foram as concentrações das amostras estudadas, pelo referido autor. Para cada composição do vidro foram calculados os parâmetros da Equação 10, conforme a Tabela 10. Os resultados da simulação foram obtidos através da interpolação dos resultados experimentais de Fluegel *et al.* (2004). Dessa forma, as entradas no programa foram as composições de cada amostra, obtendo-se as curvas de viscosidade.

Tabela 10 – Parâmetros do modelo VFT

Parâmetros	Composições				
	R49	R57	R62	R67	R72
A	-2,221	-2,812	-3,1669	-3,4943	-3,665
B	2129,2	3087,3	3780	4508,7	5029,7
T ₀	387,3	343,7	315,9	290,8	282,6

Fonte: O autor

A variação da viscosidade dos vidrados cerâmicos que fundiram até a temperatura de 1100°C é apresentada na Figura 14. O recobrimento de um substrato cerâmico por um vidro é governado pela viscosidade e pela tensão superficial da fase fundida formada a alta temperatura. O ângulo de contato refere-se à tensão interfacial entre o esmalte em fusão e o substrato. A baixa tensão superficial e menor viscosidade ajuda a eliminar as bolhas de gás formadas durante a sinterização do revestimento cerâmico.

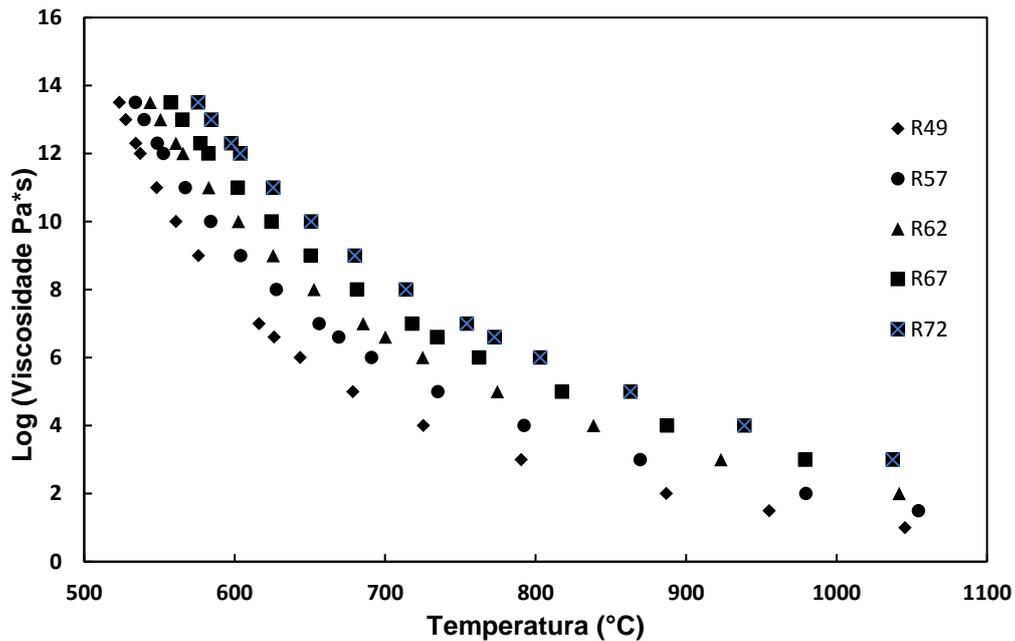


Figura 14 - Variação da viscosidade em função da temperatura para o vidrados compostos de rocha ornamental. Fonte: O autor.

Comparando os perfis de molhabilidade da Figura 11, com as curvas de viscosidade da Figura 14, observa-se que as composições que obtiveram os menores ângulos de contato também possuem a viscosidade mais baixa, sendo que a R49 possui a menor viscosidade em 1100°C. A menor viscosidade foi alcançada nas amostras com maior percentual de fundentes, uma vez que este estudo propôs uma redução gradativa da concentração de NaOH e o aumento da concentração de resíduo nas amostras.

As curvas de viscosidade da Figura 11 determinam todos os pontos de processamento dos vidrados em estudo. Pode-se destacar: o ponto de tensão que ocorre em 3×10^{13} Pa.s; ponto de recozimento que ocorre em 10^{12} Pa.s; ponto de amolecimento em 4×10^6 Pa.s; ponto de trabalho em 10^3 Pa.s e ponto de fusão em 10 Pa.s. O ponto de trabalho é onde o vidro poder ser facilmente deformado, é nesta faixa de viscosidade onde se caracteriza a fusão do vidro segundo a norma DIN 51730 (2007). O sistema R49, por exemplo, apresenta fusão em 860°C segundo a norma DIN 51730 e sua viscosidade nesta temperatura está na faixa de 10^2 - 10^3 Pa.s. Este mesmo comportamento ocorre nos demais sistemas estudados.

Perfis semelhantes de viscosidade de vidrados foram encontrados por Salem *et al.* (2011) e por Stábile *et al.* (2015), onde no ponto de fusão (Melting Point) a viscosidade fica entre 2-3, as respectivas temperaturas correspondem a temperatura de trabalho destes materiais.

4.4 ANÁLISES DAS INTERFACES

A Figura 15 mostra a análise das microestruturas de algumas composições analisadas, após o ensaio.

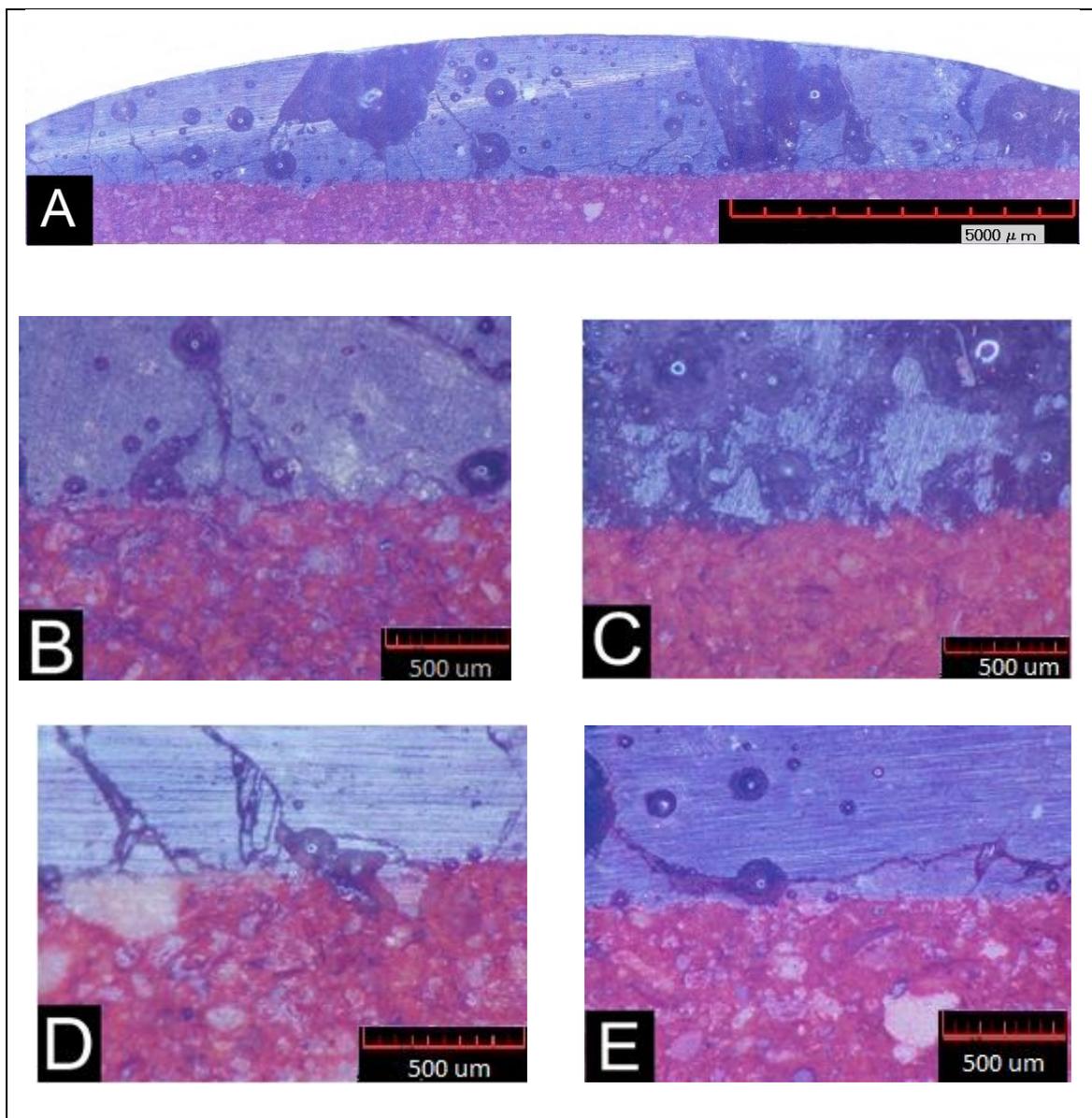


Figura 15 - Figura 15 - Microscopia ótica da interface vidro-cerâmica vermelha: (a) R62, (b) R67, (c) R57, (d) R49, (e) R72. Fonte: O autor.

Através da análise das microestruturas das amostras R49-R72 constatou-se que em ambos os experimentos, em função de temperatura e tempo, não ocorreram processos difusionais, infiltração ou qualquer reação química entre o vidro fundido e a cerâmica vermelha. Portanto os molhamentos que ocorreram nos processos estudados são molhamentos físicos.

A não homogeneidade do substrato (cerâmica vermelha) pode causar a histerese do ângulo de contato, provocando mudanças locais do ângulo de contato. Observa-se na Figura 15, que a cerâmica vermelha possui grãos brancos sendo esses grãos de quartzo, material não plástico, que promove a não homogeneidade da superfície, mas que pode ajudar no ancoramento do vidro.

Analisando apenas o vidro na Figura 15, percebe-se a presença de bolhas (formas arredondadas). É comum a formação de bolhas na preparação de vidros, devido à alta viscosidade os gases não conseguem ser eliminados. Observe-se também a formação de trincas e as manchas escuras, que são locais onde a superfície está irregular devido à quebra da amostra durante o processo de corte e lixamento.

5 CONCLUSÕES

Algumas das composições estudadas, R49, R57, R62, R67, apresentam boa molhabilidade do vidro composto de resíduos de rochas ornamentais na cerâmica vermelha e indicam que estas composições são apropriadas para aplicação industrial em cerâmica de revestimento até a temperatura de 1100°C. O aumento da concentração de resíduo paralelo à redução da concentração de NaOH, que atua como um fundente, promove uma menor molhabilidade e promove o aumento da viscosidade dos vidrados. Pode-se trabalhar com composições com percentual de resíduo até 67%, considerando a temperatura de 1100°C.

A temperatura influencia de maneira positiva no perfil do ângulo de contato. Não é necessário processar o vidro na temperatura de 1100°C, em tempos prolongados a partir da temperatura de fusão chega-se aos mesmos ângulos de contato da temperatura de 1100°C. Na temperatura de fusão dos vidrados está a faixa de viscosidade 10^2 - 10^3 Pa.s, sendo o ponto de trabalho dos mesmos em processamento industrial. A interação que ocorre entre vidro e substrato cerâmico é física.

O estudo da molhabilidade do vidro composto de resíduos de rocha ornamental mostrou que é possível a utilização de resíduos de rocha ornamental na indústria de revestimentos cerâmicos, especificamente de vidrados. Essa possibilidade de utilização pode contribuir no futuro para a solução de um problema crônico que é o destinação dos resíduos do setor de rochas ornamentais.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M.C. Utilização de resíduo de serragem de rocha ornamental com tecnologia de fio diamantado em cerâmica vermelha. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2012.

ALGHUNAIM, A.; KIRDPONPATTARA, S.; NEWBY, B. Z. Techniques for determining contact angle and wettability of powders. *Powders Technology*, v. 287, p. 201-215, 2016.

AMORÓS, J.L. Efeito da fase principal devitrificada sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas de vidrados cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v. 6, p. 18-27, 2001.

Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – ABIROCHAS. Balanço das exportações, importações, produção e consumo interno brasileiro de rochas ornamentais em 2014. São Paulo, informe 01, 2015.

Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – ABIROCHAS. Balanço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais. São Paulo, informe 07, 2016.

Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – ABIROCHAS. Panorama Mundial do Setor de Rochas Ornamentais e de Revestimento em 2013. São Paulo, informe 13, 2014.

Associação Brasileira de Cerâmica – ABCERAM. Informações Técnicas: Definição e Classificação. São Paulo, 2015. Disponível em >> <http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4>. Acesso dia 23 fev. de 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13582: Telhas cerâmicas tipo romana. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15270-2: Componentes Cerâmicos. Rio de Janeiro, 2005.

BABISK, M.P. Desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2009.

BENLLOCH, A.E. Vidrados Cerâmicos de Natureza Vitrocrystalina: Parte I. *Cerâmica Industrial*, v. 6, p. 17-27, 2001.

BIGHETI, C.M.M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S.P.; STRECKER, K.; MACHADO, J.P.B.; SANTOS, C. Characterization of rare earth oxide-rich glass applied to the glass-infiltration of a ceramic system. *Ceramics International*, v. 40, p. 1619–1625, 2014.

CHEN, J.; WEI, P.; MEI, Q.; HUANG, Y. The wettability of Y-Al-Si-O-N oxynitride glasses and its application in silicon nitride joining. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 2685-2689, 2000.

DIN 51730, Determination of fusibility of fuel ash. German Standard , 2007.

FILHO, R.S.; MATOS, G.M.M.; MENDES, V.A.; IZA, E.R.H.F. Atlas de Rochas Ornamentais do Estado do Espírito Santo. Projeto Geologia e Recursos Minerais do Estado do Espírito Santo. Serviço Geológico do Brasil. Brasília, 2013.

FLUEGEL, A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. *Glass Technol. Eur. J. Glass Sci. Technol*, v. 48, p. 13–30, 2007.

FLUEGEL, A.; VARSHNEYA, A.K.; EARL, D.A.; SEWARD, T.P.; OKSOY, D. Improved composition property relations in silicate glasses, part I: viscosity. *Proceedings of the 106th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Ceramic Transactions*, v. 170, p 129-143, 2004.

FULCHER, G.S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v.8, p. 339-355, 1925.

GORINI, A.P.F.; CORREA, A.R. Cerâmica para revestimentos. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 10, p. 201-252, 1999.

HOLANDA, J. N. F. Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 49, p.262-267, 2003.

KLEIN, R.; DESMAISON-BRUT, M.; GINET, P.; BELLOSI, A.; DESMAISON, J. Wettability of silicon nitride ceramic composites by silver, copper and silver copper titanium alloys. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p.1757–1763, 2005.

LI, J.G; GAO, J. Influence of sintering atmospheres on the wetting behaviors of titanium dioxides by molten metals. *Materials Letters*, v. 60, p. 1323–1326, 2006.

LONG, J.; HYDER, M.N.; HUANG, R.Y.M; CHEN, P. Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 118, p. 173 – 190, 2005.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo de revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. *Cerâmica*, v. 54, p. 174-183, 2008.

LUZ, A.P.; RIBEIRO, S. Wetting behaviour of silicon nitride ceramics by Ti–Cu alloys. *Ceramics International*, v. 34, p. 305–309, 2008.

LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; DOMICIANO, V.G.; BRITO, M.A.M.; PANDOLFELLI, V.C. Slag melting temperature and contact angle on high carbon containing refractory substrates. *Cerâmica*, v. 57, p. 140-149, 2011.

MOREIRA, J.M.S.; MANHÃES, J.P.V.T.; HOLANDA, J.N.F. Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 51, p. 180-186, 2005.

MOTTA, F. V.; BALESTRA, R. M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S. P. Wetting behaviour of SiC ceramics: Part I - E_2O_3/Al_2O_3 additive system. *Materials Letters*, v. 58, p. 2805-2809, 2004.

MOTTA, J.F.M.; CABRAL JUNIOR, M.; TANNO, L.C. Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos: Desafios ao setor produtivo. *Cerâmica Industrial*, v. 3, p.30-38, 1998.

MOTTA, J.F.M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. *Cerâmica Industrial*, v. 6, p. 28-39, 2001.

RAO, D.N. Measurements of dynamic contact angles in solid–liquid–liquid systems at elevated pressures and temperatures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 206, p. 203–216, 2002.

REIS, A. S.; DELLA-SAGRILLO, V. P.; VELENZUELA-DIAZ, F. R.; Analisis of dimension stone waste addition clayey mass used in roof tile production. *Materials Research*, v. 18, p. 63-69, 2015.

REIS, A.S.; ALVAREZ, C.E. A sustentabilidade e o resíduo gerado no beneficiamento das rochas ornamentais. IV Encontro Nacional e II Encontro Latino Americano sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis. Campo Grande, 2007.

REIS, A.S.; Estudo do aproveitamento do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais na fabricação de ladrilho hidráulico piso tátil. Dissertação (Mestrado em engenharia civil) - Programa de pós-graduação em engenharia civil, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008.

RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S. P.; MOTTA, F. V., BALESTRA, R. M. The wettability of SiC ceramics by molten $E_2O_3(ss)/AlN$ ($E_2O_3(ss)$ =solid solution of rare earth oxides. *Ceramics international*, v. 33, p. 527-530, 2007.

RODRIGUES, G. F.; ALVES, J.O.; TENÓRIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. Estudo de resíduos de rochas ornamentais para a produção de materiais vítreos. *Tecnol. Metal. Miner.*, v.8, p. 203-207, 2011.

RUPP, F.; GITTENS, R.A; SCHEIDELER, L.; MARMUR, A.; BOYAN, B.D; SCHWARTZ, Z. GEIS-GERSTORFER, J. A review on the wettability of dental implant surfaces I: Theoretical and experimental aspects. *Acta Biomaterialia*, v. 10, p. 2894–2906, 2014.

SALEM, S.H; JAZAYERI, S.H; BONDIOLI, F.; ALLAHVERDI, A.; SHIRVANI, M. Characterizing thermal behavior of ceramic glaze containing nano-sized cobalt-aluminate pigment by hot stage microscopy. *Thermochimica Acta*, v. 521, p. 191– 196, 2011.

SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v. 2, 1997.

SILVA, A.C. Vidros e vitrocerâmicos com alta concentração de metais obtidos a partir de resíduos industriais. Tese (Doutorado em Ciências na área de tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SORLÍ, S.; TENA, M. A., MESTRE, A.; LLUSAR, M.; MONRÓS, G. Efeito da fase principal devitrificada sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas de vidrados cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, vol.10, p. 7-13, 2005.

SPÍNOLA, V.; GUERREIRO, L.F.; BAZAN, R. A Indústria de rochas ornamentais. Estudo de Mercado 02/04. Agência de Fomento do Estado da Bahia, set. 2004.

STÁBILE, F. M.; PICCICO, M.; SERRA, M.F.; RAFTI, M.; SÚAREZ, G.; RENDTORFF, N.M. Viscosity and thermal evolution of density and wetting angle of a commercial glaze by means of hot stage microscopy. *Procedia Materials Science*, v. 9, p. 563-570, 2015.

TAGUCHI, S. P. Estudo das interações dos sistemas $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{SiC}+\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ em temperaturas elevadas visando um melhor entendimento da sinterização de cerâmica de SiC. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2005.

TAGUCHI, S. P.; CUNHA, J.A. Produção de vidro a partir de resíduo de rochas ornamentais. Jornada de iniciação científica. Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2011.

TAGUCHI, S.P.; SANTOS, J.C.; GOMES, T.M.; CUNHA, N.A. Avaliação das propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental proveniente do tear de fio diamantado. *Cerâmica*, v. 60, p. 291-296, 2014.

WANG, Z.; ELIMELECH, M.; LIN, S. Environmental applications of interfacial materials with special wettability. *Environmental Science and Technology*, v. 50, p. 2132-2150, 2016.

WOLF, F.G. Modelagem da interação fluido-sólido para simulação de molhabilidade e capilaridade usando o modelo lattice-boltzmann. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.