

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Henrique Giácomo Pereira Menezes

**DESENVOLVIMENTO DE FILTROS CERÂMICOS VÍTREOS A PARTIR DE
VIDRARIAS DE BOROSSILICATO DANIFICADAS**

Belo Horizonte (MG)

2019

Henrique Giácomo Pereira Menezes

**DESENVOLVIMENTO DE FILTROS CERÂMICOS VÍTREOS A PARTIR DE
VIDRARIAS DE BOROSSILICATO DANIFICADAS**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial
para a obtenção do título de Bacharel
em Química Tecnológica.**

**Orientadora: Prof^ª. Msc. Janice
Cardoso Pereira Rocha**

**Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Luciana
Boaventura Palhares**

CEFET-MG

Belo Horizonte (MG)

2019

Henrique Giácomo Pereira Menezes

**DESENVOLVIMENTO DE FILTROS CERÂMICOS VÍTREOS A PARTIR DE
VIDRARIAS DE BOROSSILICATO DANIFICADAS**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado
em Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 04 de julho de 2019

**Prof. Msc. Janice Cardoso Pereira Rocha
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof. Dra. Luciana Boaventura Palhares
(co-orientadora – CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia
(avaliador – CEFET-MG)**

**Prof. Dra. Luzia Sergina França Neta
(avaliadora – CEFET-MG)**

“Eis o meu segredo: só se vê bem com o coração. O essencial é invisível aos olhos. Os homens esqueceram essa verdade, mas tu não a deves esquecer. Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas.”

(Antoine de Saint-Exupéry)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Ele que não me abandona e ama incondicionalmente. Ao Deus pai, o criador; ao Deus filho, o redentor; ao Espírito Santo, o Paráclito.

À minha mãezinha do céu que me abraçou em todos os momentos que necessitei muitas vezes sem me dar conta que ela estava lá. Por teu amor imaculado.

Aos meus pais, Paulo e Inês, por me mostrarem todos os dias o quão especial eu sou para cada um deles. Pelas palavras, abraços e beijos, e por me mostrarem que sempre serei um filho amado.

Ao meu irmão por estar ao meu lado nas horas boas, mas também nas horas ruins. Mostrou-me como é bom ter um irmão muito mais que somente de sangue.

Aos meus avós por demonstrarem o carinho que sentem por mim, me fazendo sentir cada dia mais especial.

À minha namorada, Maria, por estar ao meu lado, por querer meu bem e por acreditar em mim, muitas vezes mais que eu mesmo. E o mais importante, por cada segundinho de felicidade que você me permite viver.

Aos meus professores do CEFET-MG. Cada um, em sua particularidade, me fez apaixonar cada vez mais pela química e pela infinidade de caminhos possíveis a serem traçados. O comprometimento em ensinar nos cativa.

Aos amigos feitos durante a graduação por tudo que alcançamos juntos como um verdadeiro time em busca do diploma.

À minha orientadora Prof. Janice Rocha por cada segundo dedicado a mim, os quais foram muitos, e por ter acreditado em meu trabalho desde o início. Por ter sido uma mãe para comigo durante todo este período de luta e realizações. A busca pela excelência engrandeceu muito a minha formação não só acadêmica, mas pessoal e profissional. Muito obrigado.

À minha co-orientadora Prof. Luciana Palhares por acompanhar este desafio de adentrar em novas áreas da química, e por ceder toda a infraestrutura para que pudesse desenvolver o trabalho com eficiência.

Ao Douglas, por me auxiliar na execução do trabalho de forma dedicada e gratuita, sendo uma ponte entre a Química Tecnológica e a Engenharia de Materiais para mim.

E, por fim, um agradecimento especial ao hialotécnico responsável pela Oficina de Hialotecnia da UFMG, Wladimir, por toda colaboração ao meu trabalho, seja com estudos ou vidrarias utilizadas como matéria prima. Você foi peça chave para a realização deste projeto.

RESUMO

MENEZES, H. G. P.; ROCHA, J. C. P.; PALHARES, L. B. Desenvolvimento de filtros cerâmicos vítreos a partir de vidrarias de borossilicato danificadas.

Vidrarias especiais de laboratório devem apresentar alta estabilidade física e química, ou seja, baixo coeficiente de expansão, resistência mecânica e elétrica, uma vez que são regularmente submetidas a diferentes temperaturas e a choques mecânicos. Uma classe de vidros utilizada na fabricação desses equipamentos é constituída de trióxido de diboro e dióxido de silício, na proporção de 13 a 28% de B_2O_3 e 80 a 87% de SiO_2 , conhecida como os borossilicatos. O uso intenso de vidrarias na rotina de um laboratório gera grandes quantidades diárias de materiais danificados. O material não reaproveitado pelos hialotécnicos é destinado à coleta de lixo contribuindo com mais de 10% do montante de resíduos não biodegradáveis nos aterros sanitários. A produção de placas porosas utilizando vidrarias danificadas como matéria prima se apresenta como um método alternativo de reciclagem que visa a autossustentabilidade do processo. Este trabalho, portanto, teve como objetivo o desenvolvimento de protótipos de placas sinterizadas, a partir de pó vítreo de equipamentos danificados de laboratórios de ensaios e constituídos por borossilicato. O amido de milho foi utilizado como agente formador de poros nas proporções de 5 e 10% $m\ m^{-1}$, além de um teste de sinterização do pó vítreo sem a adição do amido. Os protótipos foram desenvolvidos para serem testados como materiais filtrantes em processos de fluidização de vários tipos de misturas heterogêneas. O pó vítreo utilizado como matéria prima e os protótipos sinterizados foram submetidos a análises morfológicas (MEV), físico-químicas (DRX, EDX, distribuição granulométrica a *laser*, absorção de água, porosidade e densidade) e mecânicas (resistência à compressão). Poros fechados e abertos foram observados, apresentando poros interconectados de modo proporcional ao aumento nas quantidades de amido. A porosidade foi determinada pela norma ASTM C373-17 e análise de imagens utilizando o *software* ImageJ[®]. À medida que a porcentagem de agente porogênico aumentou, a resistência dos corpos de prova diminuiu em virtude do aumento da porosidade total. A utilização de vidrarias especiais de borossilicato danificadas, na produção de placas porosas e utilizando o amido de milho no processo de sinterização para a produção de materiais filtrantes, se apresenta como uma alternativa viável para a reciclagem vítrea.

Palavras-chave: Filtros cerâmicos vítreos. Sustentabilidade. Consolidação por amido.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Copo romano fabricado em torno do ano de 300 d.C., por meio da técnica de vidro soprado, em exposição permanente no Museu de Arte de São Paulo (MASP)	4
Figura 2 – Conformação geométrica do SiO_4 em cadeia estendida obtida através das ligações covalentes e atrações iônicas	6
Figura 3 – Representação bidimensional das estruturas para um óxido metálico (A_2O_3). (a) Estrutura cristalina. (b) Estrutura amorfa.....	7
Gráfico 1 – Variação na estrutura de um sólido fundido, relacionado ao volume e temperatura, sendo T_g a temperatura de transição vítrea, e T_L a temperatura de líquido ..	7
Gráfico 2 – Diagrama volume-temperatura para o resfriamento de um material a partir de seu estado líquido.....	9
Figura 4 – Resultado do possível teste de similaridade entre um vidro de borossilicato e outro desconhecido	13
Gráfico 3 – Geração de resíduos urbanos em um âmbito internacional, comparando o Brasil a países europeus	13
Gráfico 4 – A composição do lixo mundial ao decorrer dos anos.....	14
Figura 5 – Seis diferentes granulometrias fornecidas pela empresa 5 Rs, identificadas de forma crescente.....	15
Figura 6 – Representação hipotética da formação do pescoço na sinterização.....	16
Quadro 1 – Estágios da sinterização divididos entre inicial, intermediário e final.....	17
Figura 7 – Mudanças estruturais ocorridas durante o estágio inicial de sinterização. (a) Partículas iniciais. (b) Rearranjo das partículas. (c) Formação do pescoço	17
Figura 8 – Mudanças ocorridas durante o estágio intermediário de sinterização. (a) Crescimento do pescoço e encolhimento do volume. (b) Alongamento dos limites do grão. (c) Crescimento do pescoço, alongamento do limite do grão, encolhimento do volume e crescimento de grãos.....	18
Figura 9 – Mudanças ocorridas durante o estágio final da sinterização. (a) Crescimento de grãos com descontinuidade na fase de poros. (b) Crescimento de grãos com redução de porosidade. (c) Crescimento de grãos com eliminação de porosidade	18
Quadro 2 – Técnicas de sinterização e os mecanismos relacionados a cada.....	19
Gráfico 5 – Relação entre a sinterização no estado sólido e seus estágios	20
Figura 10 – Representação da sinterização viscosa quanto aos tamanhos de partícula. (a) Tamanho único de partículas. (b) Tamanhos variados de partículas.....	21
Figura 11 – Polissacarídeos estruturais do amido de milho. (a) Estrutura da amilose. (b) Estrutura da amilopectina	23
Figura 12 – Microscopia óptica do amido de milho.....	23

Esquema 1 – Fluxograma do processo de formação do pó de vidro	25
Fotografia 1 – Moinho de bolas da marca SOLAB, modelo SL – 34/E utilizado no processo.....	26
Fotografia 2 – Disposição das vidrarias danificadas a serem cominuidas e as bolas. (a) Moinho com as vidrarias danificadas. (b) Moinho com as bolas e as vidrarias.....	26
Esquema 2 – Etapas das caracterizações físico-químicas do pó vítreo	27
Esquema 3 – Fluxograma do desenvolvimento dos protótipos de placas de vidro sinterizado	27
Fotografia 3 – Molde de aço utilizado para a modelar os protótipos	28
Fotografia 4 – Modelo de prensa hidráulica marca SOLAB, modelo SL-12 utilizada para a prensagem do pó de vidro e amido	28
Gráfico 6 – Rampa de temperatura do processo de sinterização dos protótipos de placas filtrantes.....	29
Figura 13 – Fotomicrografia de um filtro cerâmico vítreo do grupo II indicando os poros do material na coloração vermelha, através do <i>software</i> ImageJ®	30
Fotografia 5 – Filtros cerâmicos vítreos não sinterizados. (a) Grupo I. (b) Grupo II. (c) Grupo III	31
Fotografia 6 – Filtros cerâmicos vítreos ao fim do processo de sinterização. (a) Grupo I. (b) Grupo II. (c) Grupo III.....	32
Gráfico 7 – Curva da distribuição granulométrica para o pó de vidro	33
Gráfico 8 – Curva da distribuição granulométrica para o amido de milho	34
Figura 14 – Fotomicrografia das partículas constituintes do pó de vidro.....	35
Figura 15 – Fotomicrografia das partículas constituintes do pó de amido	35
Gráfico 9 – Difratoograma da amostra de pó de vidro	36
Figura 16 – Fotomicrografia de um filtro cerâmico vítreo pertencente ao grupo I. (a) Ampliação de 300x. (b) Ampliação de 1000x.....	38
Figura 17 – Fotomicrografia de um filtro cerâmico vítreo pertencente ao grupo II. (a) Ampliação de 300x. (b) Ampliação de 1000x.....	39
Figura 18 – Fotomicrografia de um filtro cerâmico vítreo pertencente ao grupo III. (a) Ampliação de 300x. (b) Ampliação de 1000x.....	40
Gráfico 10 – Resistência à compressão dos grupos I e II	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do vidro comum e vidro do tipo borossilicato.....	10
Tabela 2 – Composição química básica dos tipos de vidro utilizados em vidrarias de laboratório	11
Tabela 3 – Composição química, em massa, de vidrarias de borossilicato comercializadas pela empresa EasyPath®.....	12
Tabela 4 – Porosidade das placas de vidro sinterizado, em micrômetros, de acordo com a numeração de cada tipo	22
Tabela 5 – Grupos de corpos de prova produzidos de acordo com a mistura entre vidro e amido.....	28
Tabela 6 – Diâmetros equivalentes para o pó de vidro (μm)	33
Tabela 7 – Diâmetros equivalentes para amido de milho (μm).....	33
Tabela 8 – Resultados quantitativos da presença de óxidos na amostra de pó de vidro analisada	37
Tabela 9 – Resultados das análises de resistência à compressão das amostras dos grupos I e II.....	41
Tabela 10 – Resultados das análises físicas das placas sinterizadas	42
Tabela 11 – Valores de porosidade fechada dos grupos analisados	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a. C. – Antes de Cristo

d. C. – Depois de Cristo

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem

DQ – Departamento de Química

DRX – Difração de raio – X

EDX – Fluorescência de raio – X

GLP – Gás liquefeito de petróleo

MASP – Museu de Arte de São Paulo

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PVA – Álcool polivinílico

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE SÍMBOLOS

°C – Grau Celsius

C° min⁻¹ – Grau Celsius por minuto

μm – Micrômetro

Å – Ângstron

d – Diâmetro

D₁₀ – Diâmetro de partículas correspondente a 10% da quantidade de amostra

D₅₀ – Diâmetro de partículas correspondente a 50% da quantidade de amostra

D₉₀ – Diâmetro de partículas correspondente a 90% da quantidade de amostra

F – Força

g – Grama

g cm⁻³ – Grama por centímetro cúbico

h – Hora

kg – quilograma

kN – quilonewton

K_α – Constante de radiação

m m⁻¹ – massa por massa

mm – Milímetro

mm min⁻¹ – Milímetros por minuto

MPa – Megapascal

N – Newton

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_L – Temperatura de líquido ou fusão

Z – Número atômico

β – Resistência à compressão

λ – Comprimento de onda

π – Pi

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 A história do vidro	3
2.2 Composição química e formação do vidro: vidrarias de laboratório	5
2.3 Gerenciamento de resíduos vítreos	13
2.3.1 <i>Histórico da reciclagem vítrea no Brasil e no mundo</i>	13
2.3.2 <i>Reaproveitamento vítreo em Belo Horizonte</i>	15
2.4 Sinterização	16
2.4.1 <i>Fundamentos da sinterização</i>	16
2.4.2 <i>Métodos de sinterização</i>	19
2.4.3 <i>Amido de milho</i>	22
2.4.4 <i>Amido de milho como agente formador de poros</i>	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Processo de obtenção do pó vítreo	25
3.1.1 <i>Preparação do pó de vidro</i>	25
3.1.2 <i>Caracterização granulométrica do pó vítreo</i>	26
3.1.3 <i>Caracterização físico-química do pó de vidro</i>	26
3.2 Desenvolvimento de filtros cerâmicos vítreos	27
3.2.1 <i>Processo de compactação do pó de vidro</i>	27
3.2.2 <i>Processo de secagem dos corpos de prova</i>	29
3.2.3 <i>Processo de sinterização dos corpos de prova</i>	29
3.2.4 <i>Caracterização dos filtros cerâmicos</i>	29
3.2.4.1 <i>Resistência à compressão</i>	29
3.2.4.2 <i>Propriedades físicas</i>	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 Caracterização físico-química do pó de vidro e amido	33
4.1.1 <i>Distribuição granulométrica</i>	33
4.1.2 <i>Análise morfológica</i>	34
4.1.3 <i>Análise por DRX</i>	36
4.1.4 <i>Análise por EDX</i>	36
4.2 Análises morfológicas, físicas e mecânicas das placas de vidro sinterizado	37
4.2.1 <i>Análise morfológica</i>	37

<i>4.2.2 Análise mecânica</i>	41
<i>4.2.3 Análise física</i>	42
5 CONCLUSÃO	45
6 REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

Os vidros constituídos de borossilicato apresentam baixo coeficiente de expansão, alta estabilidade química, alta resistência ao choque e alta resistência elétrica, conferindo uma melhor estabilidade física e química. Estas propriedades são exigidas para um tipo de vidraria especial como as de laboratório, que entram em contato com diversos tipos de substâncias, podendo ser submetidas a choques mecânicos e térmicos. Propriedades físicas importantes como ponto de amolecimento e de deformação diferenciam o vidro borossilicato do vidro chamado de comum (SHREVE; BRINK, 1997).

Centros de ensino, pesquisa, laboratórios de ensaios e calibrações sejam públicos ou privados demandam não só de um grande número de equipamentos vítreos, mas também de diferentes tipos, composição química, formatos e tamanhos. Devido à rotina, aos erros de manuseio ou até mesmo ao despreparo dos analistas, muitas destas vidrarias são danificadas, tornando-as inúteis ao seu uso principal.

Vidrarias danificadas de laboratório, que não servem para a atividade para a qual foram desenvolvidas, geralmente são descartadas e somadas à carga de resíduo vítreo de cada município. De acordo com Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE), menos de 40% do resíduo vítreo gerado no Brasil é reaproveitado, gerando um significativo impacto socioambiental. No Brasil, esse resíduo vítreo representa um percentual de mais de 10% de todo o montante de resíduo coletado (CEMPRE, 2014).

Em Minas Gerais poucas são as iniciativas existentes para o aproveitamento deste material, uma vez que o vidro deve, inicialmente, ser submetido a um tratamento de descontaminação e de triagem. A utilização destes equipamentos vítreos danificados depende primeiramente da identificação, uma vez que a diferença na composição química do vidro pode causar trincas e falhas durante o processo de reaproveitamento deste material utilizando técnicas hialotécnicas.

Uma forma eficaz para a reutilização de vidrarias de laboratório danificadas é transformá-las em outro material, visando a autossustentabilidade do processo. Kawamoto e Soltovski (2016) produziram membranas de vidro reciclado pelo processo de sinterização utilizando o cloreto de sódio como agente formador de poros (fase não sinterizável), a fim de utilizá-las em sistemas de filtragens. Outra forma de sinterização de diferentes materiais cerâmicos é a utilização do amido de milho como agente formador de poros, a partir do processo de conformação por consolidação de amido.

O presente trabalho, portanto, visa o desenvolvimento de protótipos de placas de vidro sinterizado, a partir de vidrarias danificadas de laboratórios de ensaios constituídas por borossilicato, utilizando o amido de milho como agente formador de poros com foco na aplicação como filtros cerâmicos em processos de fluidização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A história do vidro

A descoberta original de como se produzir o vidro manualmente se deu pelos fenícios, a partir de Plínio, um naturalista e escritor (23-79). Ele retrata que na Síria, próximo à Judeia e perto de onde o rio Belu chega ao mar, aportou uma embarcação cheia de soda, a fim de que os tripulantes pudessem preparar a refeição na própria areia da praia. Como não havia pedras que pudessem ser utilizadas como utensílios da cozinha, os marinheiros quebraram partes da soda e as utilizaram como suportes para os utensílios, em contato com a areia. O calor e a soda em contato direto com a areia formou um líquido bastante viscoso, que endurecia ao resfriar (WHEELER, 1958).

Os relatos de Plínio são sensatos, porém peças de vidro mais antigas indicam que a manufatura vítrea se iniciou séculos antes. O fragmento de vidro datado como o mais antigo encontra-se no Museu de Ashmolean, em Oxford na Inglaterra e se trata de uma cabeça de projétil com um cartucho de Amenhotep (1551-1527 a.C.). Evidências históricas mostram que o primeiro vidro fabricado foi na Ásia Menor, mais especificamente na Mesopotâmia, por volta de 2450 a.C. (WHEELER, 1958).

Explorações realizadas por Thompson, em 1920, na região de Nínive, à margem oriental do rio Tigre, resultaram em descobertas relevantes sobre os trabalhos com vidro, já que tabletes em formato de cunha continham informações de vários nomes de vidros, suas fórmulas e procedimentos operacionais de como manufaturá-los (WHEELER, 1958)

O vidro, por séculos, teve como função principal a de ornamentação pessoal e interior, em joias, mosaicos e paredes. Entretanto, a partir do último período do Império Romano (305-476) diferentes artigos vítreos foram produzidos, não só com as funções de ornamentação, como copos, representado pela Figura 1 (p. 4) (FONSECA; MARTINS, 2011).

A indústria do vidro, após a queda do Baixo Império, ou seja, a última era do Império Romano, passou a fazer parte, fortemente, da Alemanha, com a imigração dos técnicos de vidro ao território alemão, atingindo progressos ainda maiores. A Era Bizantina, pós Império Romano, foi de suma importância na produção de vidrarias coloridas, já que os profissionais produziam vidros coloridos e diferentes mosaicos. Foi nessa época que as janelas passaram a ter seus primeiros vidros planos (FONSECA; MARTINS, 2011).

Figura 1 – Copo romano fabricado em torno do ano de 300 d.C., por meio da técnica de vidro soprado, em exposição permanente no Museu de Arte de São Paulo (MASP)



Fonte: Jornal do Vidro, 2015.

O intervalo entre os séculos III e IX foi conhecido como a Era Negra, já que pouquíssimas informações sobre o processamento do vidro foram datadas. Após o declínio do Império do Oriente, Veneza passou a ser o polo da produção vítrea. Ao ser construída em 1159, a Catedral de São Marcos exigiu alta demanda de mosaicos, consolidando a indústria do vidro em Veneza. Um período de 250 anos foi o tempo que se utilizou para a finalização de todos os mosaicos internos à catedral (FONSECA; MARTINS, 2011).

De modo a analisar uma linha do tempo da evolução vítrea, se tem a fabricação de vidros pelos fenícios, na região da Síria, 8000 a.C.; a fabricação dos vidros antigos, 7000 a.C., e a fabricação de peças de joalheria e vasos 3000 a.C., pelos egípcios; fabricação de vasos e bolas na região do Mediterrâneo, 1000 a.C.; a fabricação do vidro incolor na Alexandria no ano 100 e o surgimento das técnicas de sopragem de vidro na Babilônia e Sidon, em 200; o surgimento das técnicas de obtenção de vitrais, na Alemanha e França, entre 1000 e 1100; a fabricação de peças de vidro com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo e antimônio, formando os primeiros espelhos, na Alemanha em 1200; e a fabricação de espelhos com grandes superfícies, na França em 1688 (ALVES *et al.*, 2001).

Nos últimos 300 anos, os estudos e desenvolvimento da produção vítrea evoluíram significativamente. Em 1765, houve o início da produção do vidro cristal; em 1787, a utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles; em 1800, a Revolução Industrial abre nova era na fabricação de vidros em que novas matérias primas sintéticas são utilizadas pela primeira vez e vidros com propriedades controladas são disponíveis; em 1840, a

Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala, e há a produção de recipientes e vidro plano; em 1863, o Processo “*Solvay*” reduz drasticamente o preço da principal matéria prima para fabricação de vidros: óxido de sódio; em 1875, os vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss, e a Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro, estando a química do vidro em seus primórdios (ALVES *et al.*, 2001).

No ano de 1886, é desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro; em 1915, a Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro; em 1920, Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros; entre os anos de 1950 e 1960, a companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro; em 1970, a *Corning Glass*[®] produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão (ALVES *et al.*, 2001).

2.2 Composição química e formação do vidro: vidrarias para laboratório

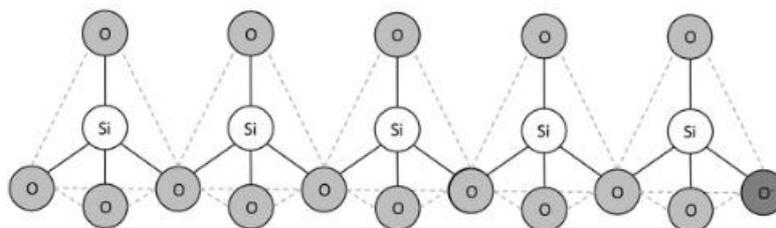
O vidro é um material sólido que possui estrutura desordenada, sendo então um sólido amorfo. Assim, quando é aquecido em maiores temperaturas, ele não passa pelo processo de fusão, como um sólido cristalino, e sim de uma transição amorfa sólida para líquida, conhecida como transição vítrea. Essa característica amorfa confere ao vidro uma alta similaridade com os polímeros. Assim, o vidro é descrito, sendo constituído por uma distribuição desordenada de cadeias de tetraedros de silício e oxigênio (SiO_4), o qual os quatro átomos de oxigênio estão ligados simultaneamente ao átomo de central de silício e aos átomos vizinhos, segundo Vogel (1994).

Segundo Dana e Hurlbut (1974), a ligação entre o oxigênio e o silício é explicada através da teoria da negatividade, caracterizada por apresentar ligações iônicas e covalentes em sintonia. Assim, apesar das ligações serem originadas por atração iônica há também a participação dos elétrons de valência de cada átomo. A energia da molécula é, então, distribuída uniformemente entre os quatro átomos de oxigênio envolvidos (DANA; HURLBUT, 1974).

Segundo Zachariasen (1932), a base estrutural que permite a formação de um vidro a partir da fusão e por consequência seu resfriamento é um arranjo atômico caracterizado por uma rede tridimensional estendida, apresentando, sobretudo, ausência

de simetria e periodicidade, e que as forças interatômicas são comparáveis às dos cristais. Ele ainda diz, que a presença ou não de simetria e periodicidade é o fator decisivo na identificação de um sólido como cristalino ou vítreo, respectivamente. Na Figura 2 é apresentada a conformação geométrica do SiO_4 , formando preferencialmente a cadeia estendida.

Figura 2 – Conformação geométrica do SiO_4 em cadeia estendida obtida através das ligações covalentes e atrações iônicas



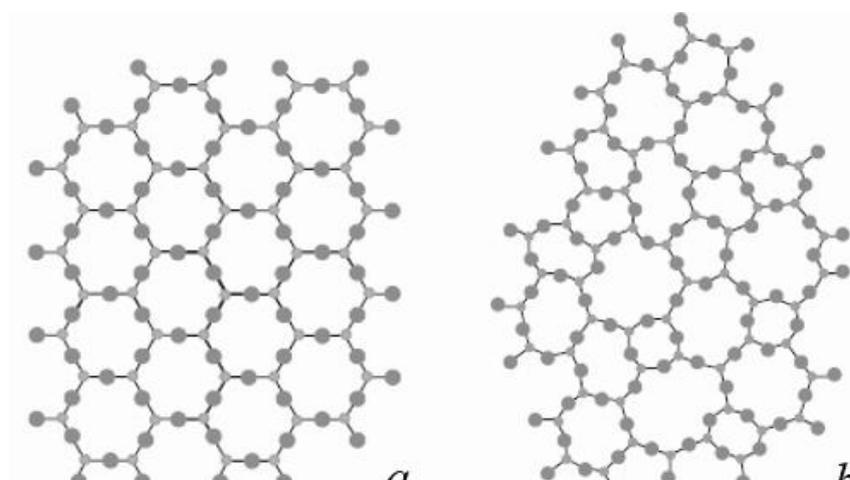
Fonte: MULLER, 2005 *apud* STAHLEISEN, 1995.

A dissimilaridade entre os cristais e os vidros (sólidos amorfos) faz com que suas respectivas estruturações de suas cadeias possuam diferenças bem estabelecidas. Na Figura 3 (p. 7) são representadas as diferenças estruturais entre os dois tipos de sólidos, na qual a Figura 3(a) é o arranjo bidimensional do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal composto por um óxido metálico (A_2O_3), enquanto a Figura 3(b) mostra a rede formadora do vidro para o mesmo composto, demonstrando sua ausência de simetria e periodicidade.

A formação do vidro, a partir da fundição e resfriamento de seus componentes é influenciada diretamente pelo tempo destas duas etapas, influenciando também o volume do produto final, já que quanto maior o empacotamento das partículas, menor será o volume ocupado pelo vidro. O volume também é influenciado pela temperatura submetida, obtendo diferentes estruturas e volumes se o vidro for submetido à diferentes temperaturas. As diferentes estruturas que podem ser formadas estão representadas em no Gráfico 1 (p. 7), relacionando a temperatura ao volume (ALVES *et al.*, 2001).

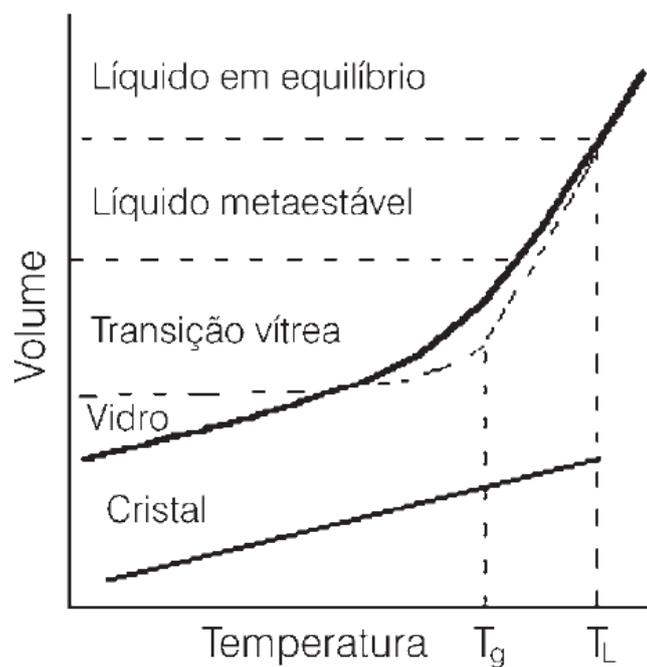
Figura 3 – Representação bidimensional das estruturas para um óxido metálico (A_2O_3).

(a) Estrutura cristalina. (b) Estrutura amorfa



Fonte: ALVES *et al.*, 2001.

Gráfico 1 – Variação na estrutura de um sólido fundido, relacionado ao volume e temperatura, sendo T_g a temperatura de transição vítrea, e T_L a temperatura de líquido



Fonte: ALVES *et al.*, 2001.

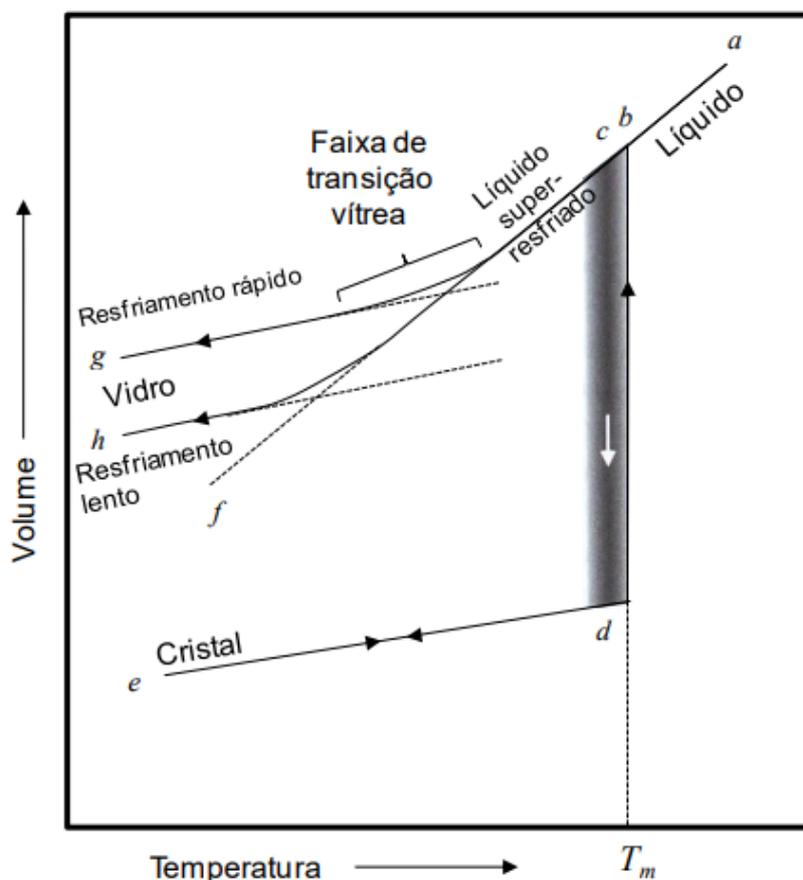
Ao se analisar o Gráfico 1, observa-se que para a formação do vidro, faz-se necessária a homogeneização da matéria prima acima da temperatura de líquido ou fusão (T_L), adquirindo características cristalinas, modificando suas propriedades físicas, e resfriando abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g). Porém, se o objetivo do trabalho com vidro for sua sinterização, como a deste trabalho, é necessário que a temperatura utilizada seja abaixo da de transição vítrea (ALVES *et al.*, 2001).

Ao comparar-se a variação no volume de um vidro e de um cristal ao ser submetido ao aumento e decréscimo de temperatura, observa-se que os vidros adquirem uma mudança drástica ao alcançarem a temperatura T_g , sendo considerados como um líquido super-resfriado passando para o estado líquido completo, ao alcançar a temperatura T_L , também chamada de T_m . Por apresentarem estrutura amorfa, os vidros não suportam um aumento elevado de temperatura, mantendo as propriedades dimensionais de suas cadeias, fazendo com que a transição vítrea as modifique, passando por um processo de transformação em um líquido até alcançar em definitivo a temperatura de fusão. Ao se resfriarem, há a reorganização amorfa das cadeias, desacentuando o decréscimo de seu volume. No Gráfico 2 (p. 9) está apresentada uma exemplificação de tal mudança, indicando a diferença que um vidro pode adquirir em sua transição vítrea se o seu resfriamento for lento ou rápido, sendo que o resfriamento lento promove uma T_g menor, e um resfriamento rápido, uma T_g maior, comparativamente (REIS, 2012).

Por ser um material constituído, de forma basal de silício e oxigênio, pode ser caracterizado como um silicato alcalino, utilizando sódio ou potássio, ou outros álcalis, como cálcio e chumbo em sua composição. Os vidros transparentes bastantes comuns são divididos entre vidro soda (contendo sódio) e vidro plúmbico (contendo chumbo). O vidro plúmbico é utilizado em utensílios com pureza elevada, enquanto o vidro soda não apresenta tal grau de pureza, constituindo a grande parte das garrafas e janelas utilizadas pela sociedade moderna (FONSECA; MARTINS, 2011).

A partir do conhecimento da utilização do vidro de acordo com a necessidade exigida, com a tecnologia existente em cada época, a área acadêmica observou uma grande oportunidade de sem desenvolver, utilizando o vidro como matéria prima para seus objetos de análise e pesquisa, tendo Otto Schott (cientista vidreiro, também conhecido como hialotécnico) como uma importante personagem para o desenvolvimento vítreo na academia.

Gráfico 2 – Diagrama volume-temperatura para o resfriamento de um material a partir de seu estado líquido



Fonte: REIS, 2012 adaptado de VARSHNEYA, 2006.

Otto Schott (1851-1935), descendente de uma família de vidreiros, sempre foi encorajado por seu pai a seguir a carreira acadêmica, a fim de adquirir o máximo de conhecimento sobre o trabalho em vidro. Estudou na Escola Técnica de Aachen e nas Universidades de Wurzburg e Leipzig, na Alemanha. Recebeu seu título de doutor em 1875 pela Universidade de Jena, com sua tese intitulada em: “*Contribuições para a teoria e prática de manufatura de vidro*”.

Schott deduziu que os boratos, por apresentarem estrutura molecular similar a dos silicatos, poderiam ser um interessante componente para o vidro, formando uma substância mais homogênea. Ao seguir sua convicção, ele observou que na fusão do ácido bórico e sílica, um composto estável e de certa forma homogêneo era formado. A partir de então, os vidros do tipo borossilicato começaram a ser desenvolvidos (VOGEL, 1994).

O borossilicato, a partir de sua composição atômica especial, apresenta propriedades físico-químicas bastante característica. Esta classe de vidro se tornou

popular com o nome comercial Pirex[®], desenvolvida desde 1915 pela empresa americana *Corning Inc.* para a sua linha de recipientes em vidro borossilicatado destinada especialmente ao mercado doméstico. A popularidade desta marca e a sua dominância do mercado ao longo do século XX fez do nome Pirex um sinônimo deste tipo de vidro. São constituídos de trióxido de diboro (B_2O_3) e do dióxido de silício (SiO_2), em uma proporção usual de 13 a 28% de B_2O_3 e 80 a 87% de SiO_2 e são utilizados extensivamente na fabricação de vidrarias de laboratório, além da citada linha de utensílios domésticos (SHREVE; BRINK, 1997).

Os vidros de borossilicato apresentam baixo coeficiente de expansão, alta estabilidade química, alta resistência ao choque e alta resistência elétrica, indicando a estabilidade física e química. Estas propriedades são exigidas para um tipo de vidraria como as de laboratórios, as quais entram em contato com diversos tipos de substâncias, podendo ser submetidas a choques e aquecimentos variados. Outras propriedades importantes como ponto de amolecimento e de deformação diferenciam o vidro borossilicato do vidro chamado de comum. Na Tabela 1 estão apresentadas as principais diferenças destes dois tipos de vidro.

Tabela 1 – Propriedades físicas do vidro comum e vidro do tipo borossilicato

Parâmetros Analisados	Vidro Comum	Vidro Borossilicato
Transição vítrea (°C)	696	820
Ponto de recozimento (°C)	399	553
Ponto de deformação (°C)	475	510
Temperatura máxima para uso (°C)	-	500-550
Densidade relativa	2,47	2,23
Coeficiente de expansão linear (°C ⁻¹)	166	32

Fonte: STOOKEY, 1960.

Outros tipos de vidros também são utilizados como vidrarias de laboratório, apresentando as propriedades físicas e químicas referentes ao uso para as quais são destinadas. Eles podem ser classificados em vidro soda, vidro plúmbico e vidro sílica.

O vidro soda é utilizado em equipamentos vítreos que não estão sujeitos a variações bruscas de temperatura. Caracterizam-se nestes parâmetros as provetas, as buretas, as pipetas, os frascos de reagente e outros utensílios vítreos. Este tipo de vidro é facilmente fundido em um bico de Bunsen (temperatura não tão elevada), mas é muito utilizado em temperaturas brandas. Apesar de possuir um coeficiente de dilatação alto, apresenta um baixo custo de produção.

O vidro plúmbico é utilizado na área eletrônica da química, em válvulas eletrônicas e eletrodos de platina. Ele também se funde facilmente no bico de Bunsen, apresenta um alto coeficiente de dilatação, pode ser unido à platina e cobre, melhorando consideravelmente a aderência para trabalho com vácuo, e é mais caro que o vidro soda.

Por sua vez, o vidro sílica, também chamado de quartzo, é produzido com o intuito de suportar altíssimas temperaturas (cerca de 1800°C), maiores até que as suportadas pelo borossilicato. Apresenta uma resistência extremamente alta ao choque térmico e excelente transparência (FONSECA; MARTINS, 2011).

As características físicas e químicas, de cada tipo de vidro relatado, se dão pelas diferentes composições químicas na sua estrutura. Na Tabela 2 estão apresentadas as diferentes composições básicas de cada um dos tipos de vidro.

Tabela 2 – Composição química básica dos tipos de vidro utilizados em vidrarias de laboratório

Composição Química	Vidro Soda	Vidro Plúmbico	Vidro Borossilicato	Vidro Sílica
Sílica (SiO ₂)	70,5%	56,0%	74,3%	96,5%
Alumina (Al ₂ O ₃)	2,6%	1,3%	2,0%	0,5%
Óxido de cálcio (CaO)	5,7%	-	0,2%	-
Óxido de magnésio (MgO)	2,9%	-	-	-
Óxido de chumbo (PbO)	-	30,0%	-	-
Óxido de potássio (K ₂ O)	1,2%	8,0%	2,0%	-
Óxido bórico (B ₂ O ₃)	0,5%	-	17,0%	3,0%
Trióxido de enxofre (SO ₃)	0,2%	-	-	-
Óxido de sódio (Na ₂ O)	16,3%	4,6%	4,5%	-

Fonte: FONSECA; MARTINS, 2011.

Na Tabela 3 (p. 12), a empresa EasyPath[®] apresenta a composição química, em base mássica, das suas vidrarias de borossilicatos comercializadas. A mesma empresa informa também que as vidrarias compostas por borossilicato comercializadas por ela possuem uma temperatura de transição vítrea igual a 900 ± 1,0°C, bastante parecida com o valor encontrado de 820°C.

Tabela 3 – Composição química, em massa, de vidrarias de borossilicato comercializadas pela empresa EasyPath®

Composição Química	Quantidade (%)
Sílica (SiO ₂)	81,2
Óxido bórico (B ₂ O ₃)	12,3
Óxido de sódio (Na ₂ O)	3,6
Alumina (Al ₂ O ₃)	2,1
Óxido de cálcio (CaO)	0,3
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,3
Óxido de bário (BaO)	0,2

Fonte: EASYPATH, 2018.

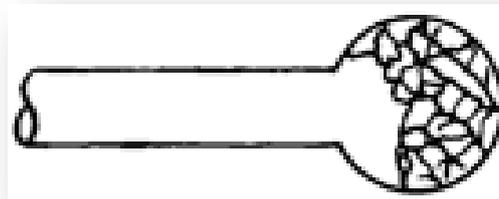
A presença de sílica e óxido bórico, em maior quantidade, são responsáveis pela alta resistência mecânica e térmica relatada, indicando uma interação molecular bastante efetiva entre os tetraedros de silício, boro e oxigênio formados, como visto na proporção da composição química dos vidros borossilicato e sílica, em especial.

Cotidianamente, hialotécnicos recebem remessas de vidrarias de composição conhecida ou não, para transformarem em novos tipos de materiais. Para que isso seja possível, é necessário que se tenha o conhecimento da composição química, a fim de não proporcionar misturas de diferentes tipos, impossibilitando a formação de um equipamento vítreo de qualidade. Vidros de diferentes composições apresentam também diferentes coeficientes de expansão. A melhor maneira, portanto, de se identificar qual é o tipo de vidraria a ser trabalhada é por comparação com uma peça de composição já conhecida.

Ao utilizar uma chama de gás liquefeito de petróleo utilizado em ambientes domésticos e ar (GLP-ar), pode-se fundir um pedaço de vidro de composição desconhecida a um de vidro comum, por exemplo. Caso o vidro desconhecido for também comum, a conexão entre eles será de qualidade e rápida. No entanto, quando o vidro desconhecido for de borossilicato, ele não será bem trabalhado na chama proveniente do sistema GLP-ar, caracterizado como uma chama mais branda. Outro método de teste possível é fundindo um pequeno fragmento de composição desconhecida em uma haste de vidro do tipo borossilicato, trabalhando o vidro desconhecido em um formato esférico, rotacionando-o em uma chama de acetileno-oxigênio. Ao cessar a chama, a esfera resfria rapidamente e, se ambos os vidros não

possuírem composição similar, a união dos vidros irá mostrar uma série de imperfeições e trincas, como demonstrado na Figura 4 (p. 13) (WHEELER, 1958).

Figura 4 – Possível resultado do teste de similaridade entre um vidro de borossilicato e outro desconhecido



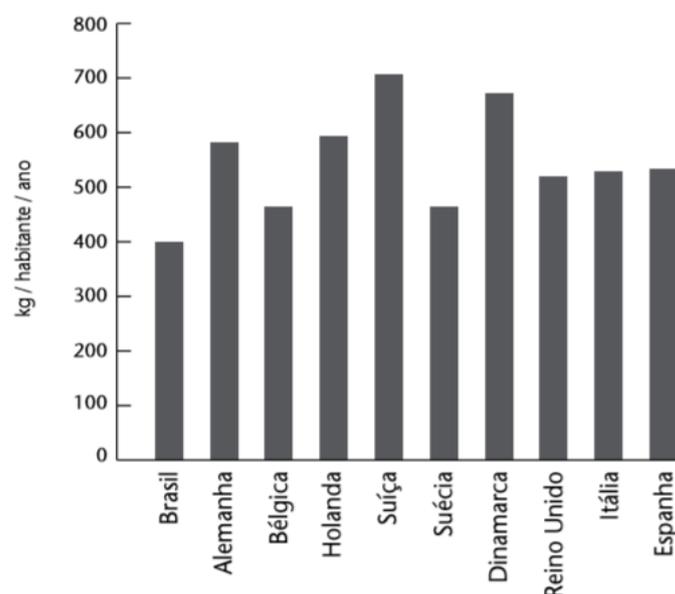
Fonte: WHEELER, 1958.

2.3 Gerenciamento de resíduos vítreos

2.3.1 Histórico da reciclagem vítrea no Brasil e no mundo

A população mundial, contabilizada em mais de 7,4 bilhões de pessoas gera entre dois e três bilhões de toneladas de lixo em um único ano, necessitando de meios rápidos e eficientes de armazenagem e possível reutilização desses resíduos. Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), em 2015, países como a Suíça e Dinamarca foram os maiores produtores de lixo. O Brasil foi o que menos produziu, comparado a países como Alemanha, Bélgica, Holanda, Suíça, Suécia, Dinamarca, Reino Unido, Itália e França, com uma média de 400 quilogramas de lixo por habitante em todo o ano (Gráfico 3).

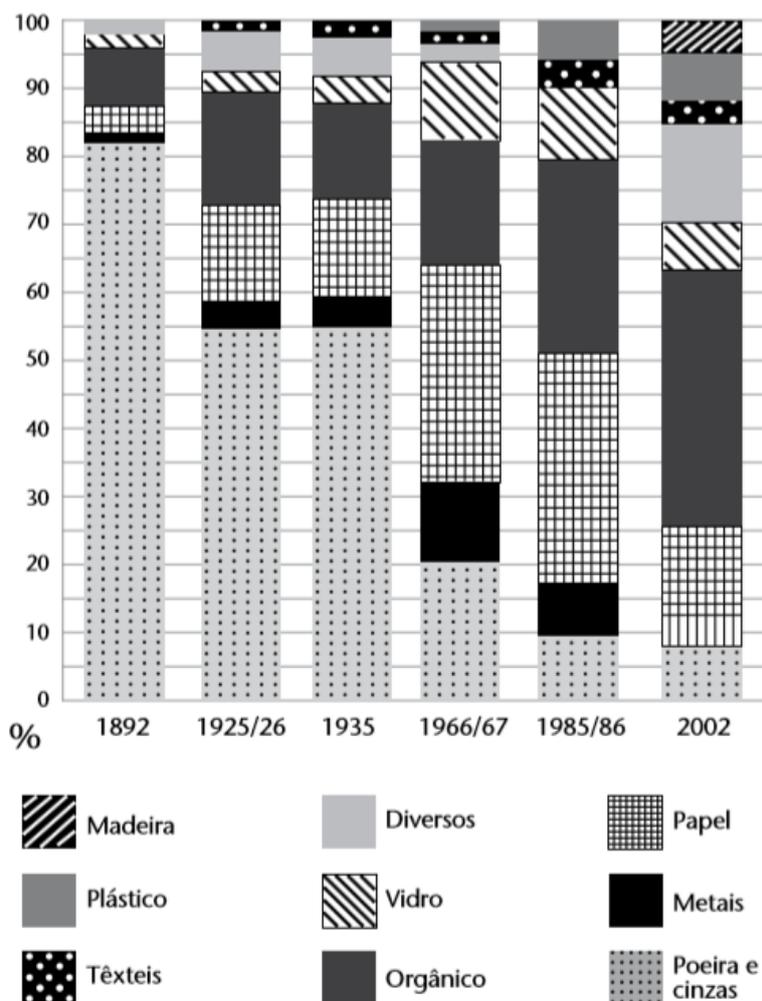
Gráfico 3 – Geração de resíduos urbanos em um âmbito internacional, comparando o Brasil a países europeus



Fonte: ABRELPE, 2015.

A composição estimada do resíduo sólido produzido por todos os segmentos da sociedade e em todo mundo sofreu bastantes mudanças, a partir de dados da série histórica iniciada no ano de 1892. A composição vítrea desse resíduo aumentou consideravelmente desde as últimas décadas, sendo um fator de referência a ser observado, não sendo tão expressivo quanto aos resíduos orgânicos, mas ainda sim com um percentual elevado (Gráfico 4). Desde o ano de 1892 até 2002, o decréscimo na quantidade de resíduo composto por poeira e cinzas foi bastante significativo, dando lugar a outros tipos de resíduos anteriormente pouco formados. Tais resíduos a serem formados com maior volume foram, então, os orgânicos, compostos de papéis e os vidros, ganhando relevância e preocupação na quantidade formada ao passar deste tempo.

Gráfico 4 – A composição do lixo mundial ao decorrer dos anos



Fonte: CEMPRE, 2008.

A composição do lixo domiciliar do brasileiro é, em sua maioria, formada de papel e papelão (em média 40%) e materiais plásticos (cerca de 15%). Porém, outra

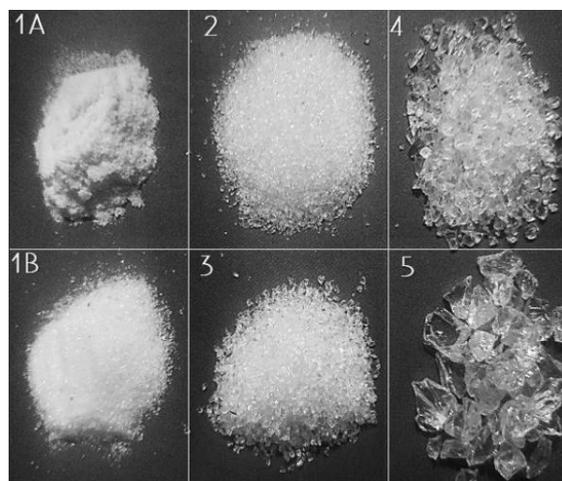
parte considerável deste lixo são os de composição vítrea, somando mais de 10% do total (CEMPRE, 2014).

2.3.2 Reaproveitamento vítreo em Belo Horizonte

De modo mais específico, a reciclagem vítrea feita em Belo Horizonte também sofre como as das grandes metrópoles, já que possuem uma quantidade de vidros a serem reciclados. Empresas mineiras especializadas em reciclagem fornecem tais serviços, de modo particular, de acordo com a demanda do cliente. Como exemplo, apresenta-se a empresa 5Rs Reciclagem de Vidros.

Segundo a 5Rs (2019), a empresa recebe vidros descartados de fontes variadas, sendo vidraçarias, distribuidoras, fabricantes, indústrias de beneficiamento e transformação do vidro e, a partir de tecnologia própria, transforma o vidro em partículas de seis diferentes granulometrias que não são especificadas exatamente (Figura 5), mas que são comercializadas no mercado regional e nacional, no atacado e no varejo. A empresa também fornece cascos em tamanhos maiores para vendas. Em sua produção, há um rígido controle de qualidade, evitando a contaminação dos produtos e a mistura entre as diferentes granulometrias.

Figura 5 – Seis diferentes granulometrias fornecidas pela empresa 5 Rs, identificadas de forma crescente



Fonte: 5Rs, 2019.

Um exemplo de reciclagem de vidrarias provenientes de laboratórios de química em Belo Horizonte é o Laboratório de Hialotecnia da UFMG. Neste laboratório, vidrarias de todos outros laboratórios do Departamento de Química da UFMG que são quebradas ou danificadas são encaminhadas para o Laboratório de Hialotecnia, onde o hialotécnico responsável recupera parte das vidrarias, reutilizando-as para suas funções originais ou transformando-as em novas vidrarias. De acordo com o próprio portal

eletrônico do Departamento de Química (DQ) da UFMG, o Laboratório de Hialotecnia atua na recuperação, confecção, consultoria, desenvolvimento e inovação de vidrarias laboratoriais para Ensino e Pesquisa do DQ.

2.4 Sinterização

2.4.1 Fundamentos da sinterização

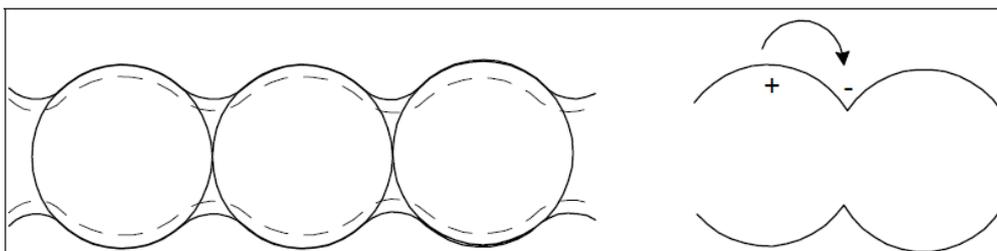
A sinterização é caracterizada como um processo térmico utilizado para ligar as partículas em contato, transformando-as em um objeto sólido. Para componentes industriais, por exemplo, a sinterização é utilizada para fortalecer as partículas já moldadas, formando objetos com funções específicas, como capacitores eletrônicos, ferramentas de corte metálico e rolamentos (GERMAN, 2014).

Segundo German (2014), como um tratamento térmico, a sinterização é crucial para o sucesso de diversos produtos utilizados na engenharia, incluindo a maioria das cerâmicas, metais e certos grupos de polímeros. Ela deve ser feita em temperaturas abaixo do ponto de fusão do material, impedindo que haja a fundição, e sim a aglomeração e transformação em um objeto sólido.

Analisando a sinterização pelo processamento de materiais cerâmicos, relacionando também ao vidro, há a remoção de poros entre as partículas, tendo como início do processo a compactação do material e, em seguida, a diminuição ou estreitamento de suas dimensões (LEE; RAINFORTH, 1994).

A união entre as partículas promove a formação de um elo de ligação, chamado de “pescoço”, influenciando diretamente o processo de sinterização (Figura 6). Materiais em pó possuem alta área superficial, contendo grande energia. Ao serem associados a uma temperatura suficientemente alta, favorecem o fluxo de matéria, a partir de difusão pela matriz, difusão por contorno do grão e por fluxo viscoso. Este movimento de matéria em direção ao pescoço caracteriza o início do processo de sinterização (VIEIRA, 2002).

Figura 6 – Representação hipotética da formação do pescoço na sinterização



Fonte: VIEIRA, 2002.

O processo de sinterização, portanto, é caracterizado por três estágios desde o início da formação do pescoço, até finalmente a união das partículas. O Quadro 1 (p. 17) expõe os três estágios e as mudanças que ocorrem no material durante o processo de sinterização.

Quadro 1 – Estágios da sinterização divididos entre inicial, intermediário e final

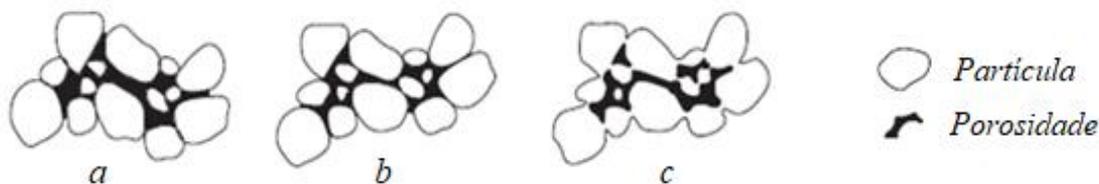
Estágios	Mudanças Ocorridas
Inicial	Rearranjo das partículas e formação do pescoço
Intermediário	Crescimento do pescoço e dos grãos, encolhimento e fase porosa contínua
Final	Alto crescimento de grãos, fase porosa descontínua e eliminação dos poros presentes nas fronteiras dos grãos

Fonte: RICHERSON; LEE, 2018.

O estágio inicial é caracterizado pelo rearranjo das partículas e por consequência, a formação do pescoço no ponto de contato entre cada partícula. Tal rearranjo é possibilitado através de leves movimentos ou rotações entre as partículas adjacentes, aumentando os pontos de contato. Assim, as ligações acontecem nestes pontos de contato, onde a transferência de matéria é favorecida e a energia superficial é maior. Na Figura 7 estão representadas as mudanças ocorridas no estágio inicial (RICHERSON; LEE, 2018).

Figura 7 - Mudanças estruturais ocorridas durante o estágio inicial de sinterização.

(a) Partículas iniciais. (b) Rearranjo das partículas. (c) Formação do pescoço

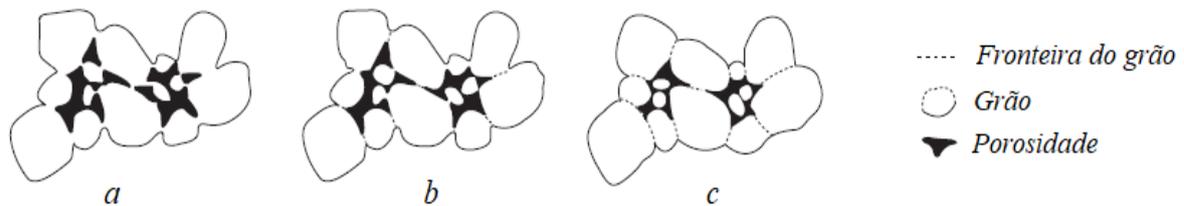


Fonte: RICHERSON; LEE, 2018.

No segundo estágio, conhecido como intermediário, as modificações físicas nas estruturas da matéria promovem um aumento no tamanho do pescoço entre as partículas. A porosidade decresce e, por consequência, os centros das partículas passam a se mover para mais perto uma das outras, promovendo o encolhimento do corpo à medida que a porosidade diminui. Os limites das partículas começam a se mover, fazendo com que um grão cresça, permitindo mudanças geométricas necessárias para

acomodar um crescimento profundo do pescoço e remoção da porosidade, representada pela Figura 8 (p. 18) (RICHERSON; LEE, 2018; HSUEH; EVANS; COBLE, 1982).

Figura 8 – Mudanças ocorridas durante o estágio intermediário de sinterização. (a) Crescimento do pescoço e encolhimento do volume. (b) Alongamento dos limites do grão. (c) Crescimento do pescoço, alongamento do limite do grão, encolhimento do volume e crescimento de grãos



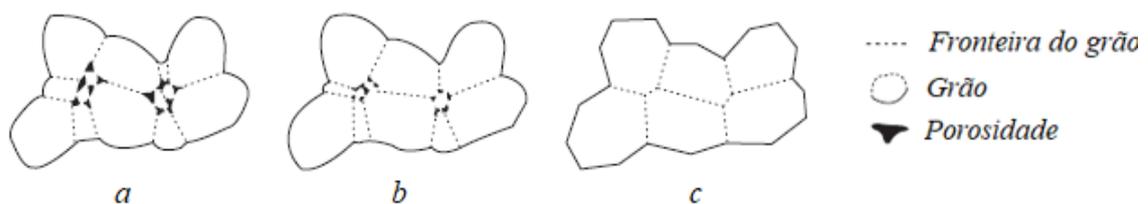
Fonte: RICHERSON; LEE, 2018.

Segundo Richerson e Lee (2018), o estágio final envolve a remoção final da porosidade. A porosidade é removida pela difusão das vacâncias ao longo dos limites dos grãos. Assim, essa remoção é auxiliada pelo movimento dos grãos e o crescimento dos mesmos. Entretanto, se o crescimento for célere, os limites dos grãos se movem mais rápido que os poros, isolando-os dentro do grão. Assim, o crescimento dos grãos necessita de um acompanhamento específico, a fim de alcançar a remoção mais eficaz da porosidade (Figura 9).

O crescimento do grão é guiado pela sua energia superficial, sendo que as próprias forças da natureza reduzem a área superficial do corpo para uma mínima, a fim de diminuir também a energia superficial. Por esse motivo gotas de líquidos se encontram no formato de esferas. A mesma relação energética ocorre com a sinterização, em que os grãos ganham uma um raio de curvatura maior, estabilizando-os (RICHERSON; LEE, 2018).

Figura 9 – Mudanças ocorridas durante o estágio final da sinterização. (a) Crescimento de grãos com descontinuidade na fase de poros. (b) Crescimento de grãos com redução de porosidade.

(c) Crescimento de grãos com eliminação de porosidade



Fonte: RICHERSON; LEE, 2018.

2.4.2 Técnicas de sinterização

A sinterização pode ocorrer de diferentes modos, de acordo com o material a ser sinterizado e as condições ambientais. No Quadro 2 são demonstrados os mecanismos e suas características.

Quadro 2 – Técnicas de sinterização e os mecanismos relacionados a cada

Técnica de sinterização	Mecanismo de transporte de matéria	Condução de energia
Fase vapor	Rearranjo das partículas e formação do pescoço	Diferenças a pressão de vapor
Estado sólido	Crescimento do pescoço e dos grãos, encolhimento e fase porosa contínua	Diferenças na energia livre ou potencial químico
Fase líquida (viscosa)	Alto crescimento de grãos, fase porosa descontínua e eliminação dos poros presentes nas fronteiras dos grãos	Pressão capilar, tensão superficial

Fonte: RICHERSON; LEE, 2018.

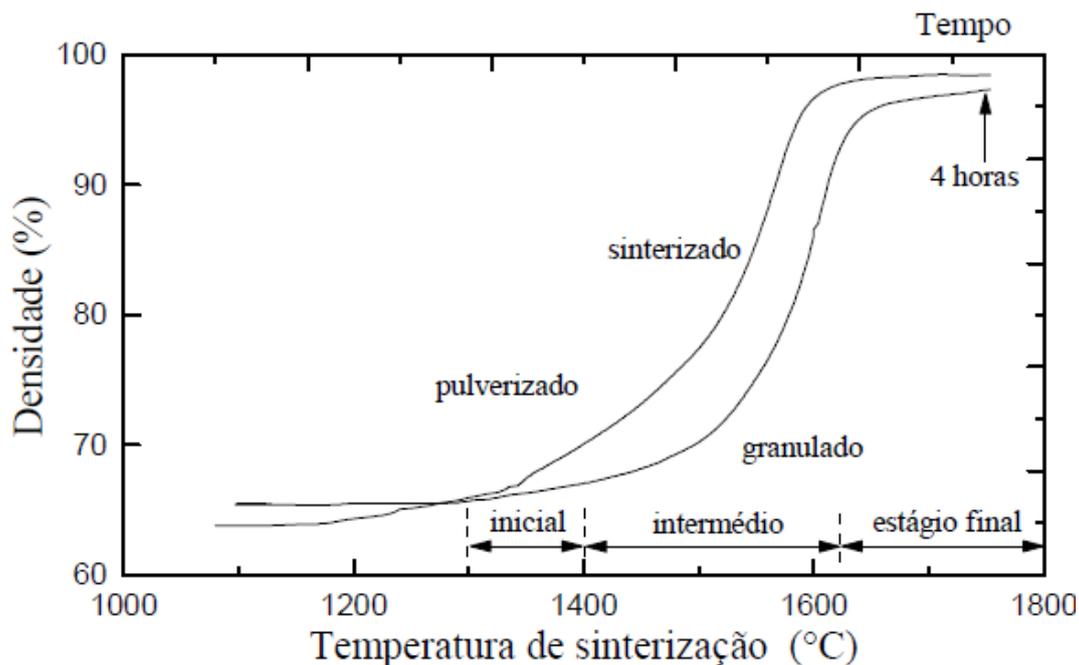
A sinterização em fase vapor é importante apenas em alguns sistemas de materiais. O material é transportado pela superfície das partículas, as quais possuem um raio positivo de curvatura e uma pressão de vapor relativamente alta, para a região de contato entre partículas, a qual possuem raio de curvatura negativo e uma pressão de vapor muito menor, comparativamente. Este mecanismo modifica o formato dos poros e ativa a ligação entre as partículas adjacentes. Porém, não resulta em uma compressão efetiva do material, necessitando de outros mecanismos de densificação (RICHERSON; LEE, 2018).

A sinterização em estado sólido é definida pelo mecanismo de transporte atômico, basicamente sendo o transporte de átomos para a região de menor energia, tendo a força motriz do sistema tais diferenças na energia do sistema ou no potencial químico. Nela, há a subdivisão em três estágios: inicial, intermediário e final. No inicial há o começo da formação do pescoço entre as partículas primárias. No intermediário, o pescoço se desenvolve ainda mais, acompanhando um decréscimo na porosidade. No último estágio há a tendência de os poros tornarem-se esféricos, facilitando sua

eliminação. Assim, a formação de poros esféricos e isolados determina o fim deste mecanismo de sinterização (VIEIRA, 2002).

A partir do Gráfico 5, é possível observar a relação entre a densificação do material (sinterização) de estado sólido, a partir da difusão de volume ao longo dos limites dos grãos.

Gráfico 5 – Relação entre a sinterização no estado sólido e seus estágios



Fonte: VIEIRA, 2002 adaptado de LEE; RAINFORTH, 1994.

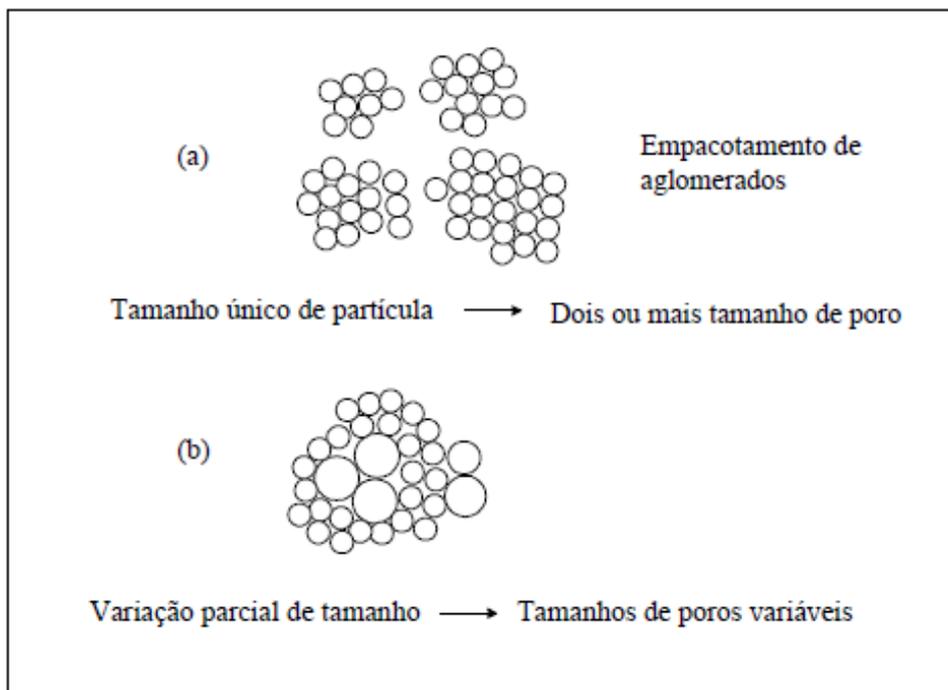
A sinterização líquida, chamada também de viscosa, é a que rege o processo de densificação de compostos amorfos, como o vidro. Nesse método, as partículas se consolidam desde os estágios iniciais da sinterização. Não há, como na sinterização no estado sólido, uma migração de átomos em uma direção de menor energia, e sim um fluxo viscoso do material formado através da tensão superficial presente no sistema (ZARZYCKI, 1991).

Segundo Scherer (1984), a sinterização viscosa é fortemente influenciada pela dimensão dos grãos. Na Figura 10 (p. 21), observa-se a influência da diferença de tamanho nos grãos quanto ao processo de sinterização e formação da microestrutura do material sinterizado. Em 10(a), é possível afirmar que em um material no qual as partículas são de tamanhos coincidentes, há o empacotamento de aglomerados de pós, onde grãos menores se consolidam com grãos menores, e grãos maiores com grãos maiores, formando dois ou mais tamanhos de poros definidos. Já em 10(b), a qual representa diferentes granulometrias, há um arranjo caótico de pequenas e grandes partículas. As partículas menores impõem uma força contra as grandes, que de modo

análogo, também impoem uma força contra as partículas menores, formando uma tensão no sistema, iniciando o fluxo viscoso.

Figura 10 – Representação da sinterização viscosa quanto aos tamanhos de partícula.

(a) Tamanho único de partículas. (b) Tamanhos variados de partículas



Fonte: VIEIRA, 2002 adaptado de SCHERER, 1984.

O fluxo viscoso, portanto, faz com que as partículas se encaminhem em direção a uma força atuante, sendo a tensão superficial, devido às vacâncias entre as próprias partículas. De acordo com o modelo proposto por Frenkel, em 1945, a energia dissipada no fluxo viscoso é equivalente à energia obtida no decréscimo da área superficial, durante o processo de sinterização. A sinterização viscosa, uma vez iniciada, não permite um controle externo adequado, sendo limitado, não possuindo um domínio real do processo (REED, 1995).

As placas de vidro sinterizado, também denominadas porosas, partem do princípio do fluxo viscoso para serem formadas. Elas são utilizadas em processos de fluidização de vários tipos de misturas, formando leitos estáveis e homogêneos, e são diferenciadas entre quatro tipos, numeradas de 1 a 4. Esses números identificam o grau de porosidade da placa, da mais grossa para a mais fina, segundo a SPLabor[®] (2018). A Tabela 4 (p. 22) representa a porosidade de cada placa de acordo com seu número.

Tabela 4 – Porosidade das placas de vidro sinterizado, em micrômetros, de acordo com a numeração de cada tipo

Numeração	Classificação	Tamanho dos poros (μm)
1	Grossa Média	100 a 160
2	Média	40 a 100
3	Média Fina	16 a 40
4	Fina	10 a 16

Fonte: SPLABOR, 2018.

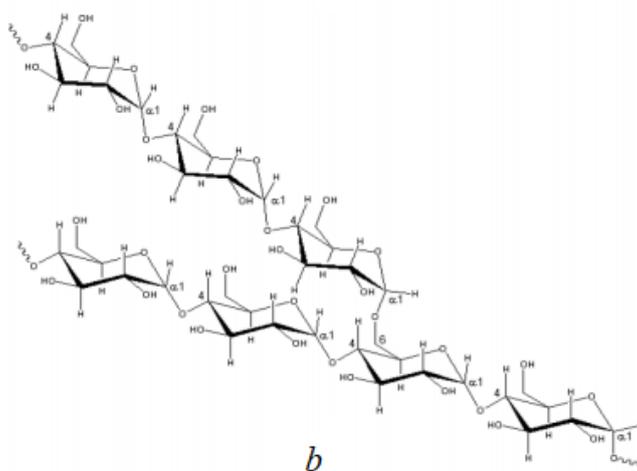
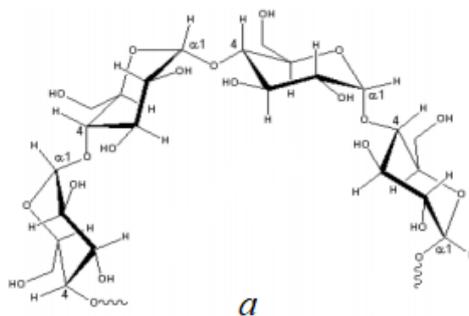
2.4.3 Amido de milho

Os amidos são definidos como biopolímeros naturais constituídos basicamente de carbono, hidrogênio e oxigênio, e que possuem a função de reserva energética proveniente das folhas, caules, raízes e frutos em diferentes plantas. Os tipos de amido mais encontrados, comercialmente, são os de milho, arroz, trigo e batata (GREGOROVÁ; PABST, 2011).

O amido é estruturado por polissacarídeos, sendo eles a amilose e a amilopectina. Ambos são formados através da síntese por desidratação, em que a cada ligação entre duas moléculas de glicose há a liberação de uma molécula de água. A amilose, representada pela Figura 11(a) (p. 23), corresponde a um polímero de cadeia normal com mais de 1000 moléculas de α -glicose unidas por meio de uma ligação α -1,4'-glicosídica, conferindo ao amido propriedades de gelificação, quando se encontra em suspensão aquosa. A amilopectina, representada pela Figura 11(b) (p. 23), é constituída por cadeias longas e muito ramificadas de unidades de α -glicose unidas entre a ligação α -1,4'-glicosídica e ligação α -1,6'-glicosídica sendo estruturalmente mais compacta, o que dificulta a entrada, retenção e passagem de moléculas como a água e enzimas, dando ao amido a característica da retrogradação, que é a capacidade de recristalizar após gelificação (BERTONI, 2014).

Figura 11 – Polissacarídeos estruturais do amido de milho. (a) Estrutura da amilose.

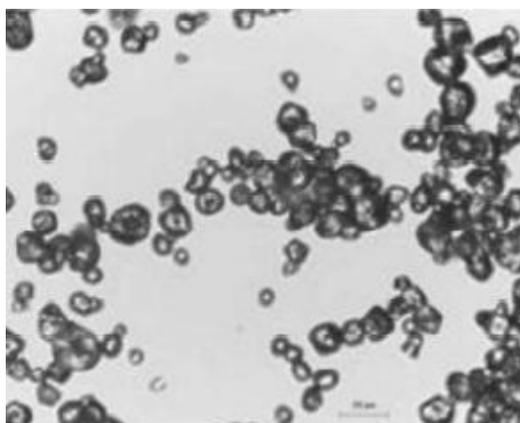
(b) Estrutura da amilopectina



Fonte: DENARDIN; SILVA, 2018.

O amido de milho, em especial, por possuir tamanho de grãos classificados como intermediários (com grânulos em torno de 14 μm) e distribuição granulométrica de caráter mais homogêneo é o mais utilizado como agente porogênico. Na Figura 12 é representado a microscopia óptica do amido de milho apresentando sua distribuição granulométrica e tamanho dos grãos com certa homogeneidade (GREGOROVÁ; PABST, 2011).

Figura 12 – Microscopia óptica do amido de milho



Fonte: GREGOROVÁ; PABST, 2011.

2.4.4 Amido de milho como agente formador de poros

O amido de milho possui a capacidade de formação de gel ao ser aquecido, capacidade de espessamento, aderência e formação de filmes, podendo ser utilizado vastamente como um agente ligante e formador de poros. Além disso, possui baixo custo e encontra-se em grande quantidade. Tais propriedades podem ser modificadas, se o material for submetido a tratamentos químicos, físicos ou pela ação de enzimas, a fim de formar novas propriedades ao amido (GONDIM, 2013).

O amido é insolúvel em água a temperatura ambiente, mas ao ser aquecido entre 55 e 80°C, as ligações intermoleculares enfraquecem, rompendo as ligações de hidrogênio. Assim, os grãos começam a estufar e a aglomerarem-se, formando, posteriormente, um sólido cerâmico (GONDIM, 2013; CAMPOS, 2001; SANTOS, 2002).

No momento em que os grãos de amido são colocados em contato com a água em uma temperatura próxima a 58°C, eles absorvem a água e, em um célere e irreversível processo de intumescimento, aumentam significativamente de tamanho. Tal processo é denominado como gelatinização, rompendo as ligações de hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina, e estufando os grãos de amido na região de gelatinização, o que aumenta a viscosidade da solução (GONDIM, 2013).

Após o processo de gelatinização, há a sinterização do material cerâmico e a formação dos poros provenientes da queima completa do amido (entre 250 e 400°C) presente na mistura. Assim, a sinterização do material cerâmico se dá pela conformação por consolidação de amido, também chamada de *Strach Consolidation Casting* (SCC), que consiste na incorporação do agente orgânico (amido) que é removido na etapa de queima do processo (SANTANA, 2005; BERTONI, 2014).

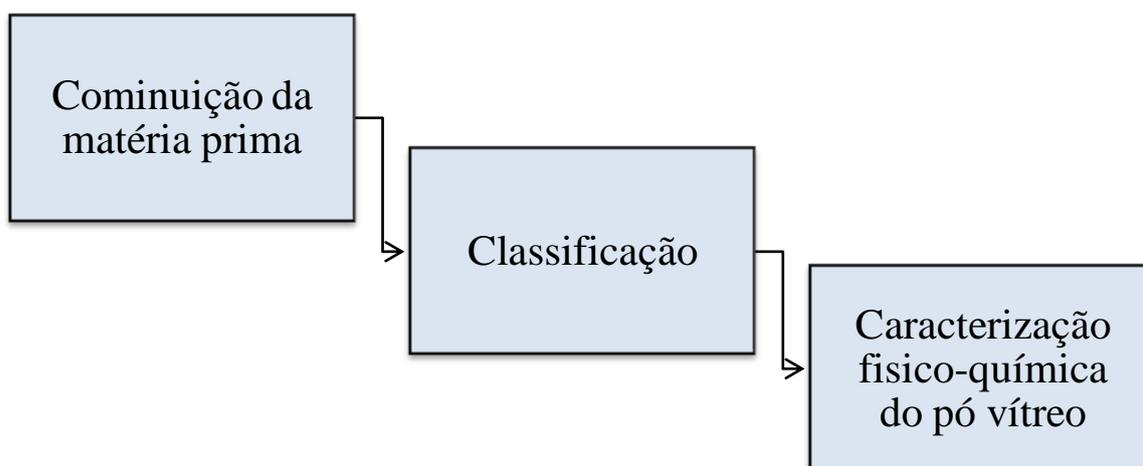
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os resíduos vítreos de borossilicato utilizados no presente trabalho foram fornecidos pelos laboratórios do Departamento de Química (DQ) da UFMG. As vidrarias danificadas foram classificadas e separadas em dois grupos: (i) reaproveitáveis e (ii) não-reaproveitáveis. As não-reaproveitáveis foram destinadas à cominuição.

3.1 Processo de obtenção do pó vítreo

Os resíduos vítreos utilizados no presente trabalho passaram por operações unitárias de cominuição e classificação para obtenção do pó dentro da granulometria adequada para confecção dos filtros cerâmicos vítreos. A classificação foi feita em peneira do tipo Tyler com abertura de 150 μm . O pó vítreo obtido foi submetido a ensaios para caracterizações físico-química. No Esquema 1 está representado o processo de reciclagem de vidrarias danificadas de laboratório, desde a recepção do material até a obtenção do produto final, ou seja, do pó vítreo

Esquema 1 – Fluxograma do processo de formação do pó de vidro



Fonte: Próprio Autor.

3.1.1 Preparação do pó de vidro

O vidro borossilicato foi cominuído em um moinho de bolas da marca SOLAB, modelo SL – 34/E representado pela Fotografia 1 (p. 26), construído em aço carbono 1020, com câmara de moagem construída em aço inoxidável (SOLAB, 2019) e corpos moedores de alumina.

Fotografia 1 – Moinho de bolas da marca SOLAB, modelo SL – 34/E utilizado no processo



Fonte: Próprio Autor.

O tempo de moagem foi de 4 horas e 20 minutos, com uma rotação igual a 60 rpm, a fim de propiciar uma redução no tamanho eficaz através do atrito entre as bolas e o material vítreo. A Fotografia 2(a) representa o moinho somente com as bolas e a 2(b) preenchido com as bolas e o vidro a ser triturado.

Fotografia 2 – Disposição das vidrarias danificadas a serem cominuidas e as bolas. (a) Moinho com as vidrarias danificadas. (b) Moinho com as bolas e as vidrarias



Fonte: Próprio Autor.

3.1.2. Distribuição Granulométrica

A separação granulométrica do pó foi feita inicialmente por peneiramento manual em peneira de número de *mesh* igual a 100, equivalente a 150 μm da marca Tyler. Em seguida o pó vítreo e o amido utilizados foram submetidos a análise de granulometria a laser, utilizando o equipamento CILAS, modelo 1090, fornecendo também os valores de percentis acumulativos de ambos os materiais quanto ao tamanho das partículas.

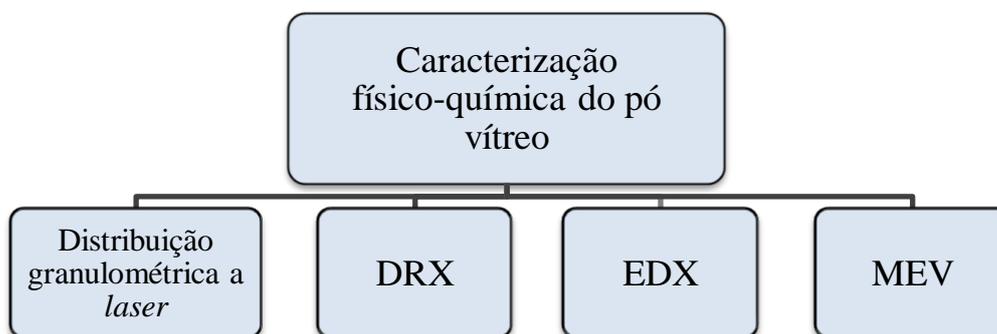
3.1.3 Caracterização físico-química do pó de vidro

A análise mineralógica do pó foi feita por difração de Raios X (DRX) em um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000. A radiação empregada foi a de $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), com variação de 10 a 70° e velocidade de 4° min^{-1} .

A análise química do pó de vidro foi obtida por fluorescência de Raios X (EDX), realizada no equipamento da marca SHIMADZU, modelo EDX-720, sob vácuo e em termos de óxidos.

Para a análise morfológica do pó de vidro e do amido, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca SHIMADZU, modelo SSX-550. O material foi metalizado com ouro, e as imagens foram obtidas com resoluções de 100, 300 e 1000x. O Esquema 2 apresenta as análises feitas para a caracterização físico-química do pó vítreo.

Esquema 2 – Etapas das caracterizações físico-químicas do pó vítreo

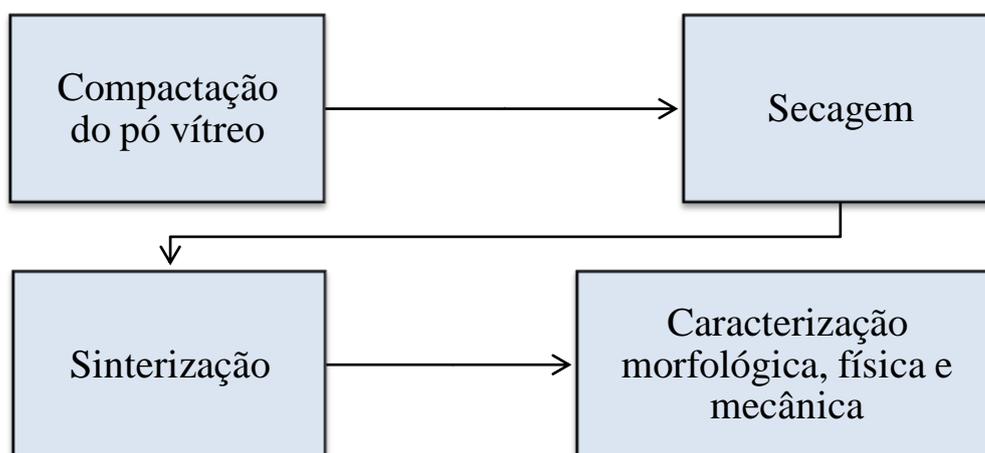


Fonte: Próprio Autor.

3.2 Desenvolvimento de filtros cerâmicos vítreos

Os filtros cerâmicos foram produzidos de acordo com o fluxograma do Esquema 3.

Esquema 3 – Fluxograma do desenvolvimento dos protótipos de placas de vidro sinterizado



Fonte: Próprio Autor.

3.2.1 Processo de compactação do pó de vidro

A Tabela 5 (p. 28) apresenta as formulações utilizadas para a produção dos filtros vítreos cerâmicos. O amido de milho comercial da marca Maizena[®] foi utilizado como agente porogênico e o álcool polivinílico (PVA) utilizado como ligante, em

quantidades mínimas (quatro gotas), garantindo a resistência dos corpos de prova. As misturas foram homogeneizadas e prensadas em molde metálico (Fotografia 3) e em seguida deixadas na temperatura ambiente para secagem. Foram confeccionados seis corpos de prova para cada grupo, cada um contendo em média 20 g.

Fotografia 3 – Molde de aço utilizado para a modelar os protótipos



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 5 – Grupos de corpos de prova produzidos de acordo com a mistura entre vidro e amido

Grupo	Porcentagem de pó vítreo	Porcentagem de amido
1	100%	0%
2	95%	5%
3	90%	10%

Fonte: Próprio Autor.

O equipamento utilizado para a prensa do pó de vidro e do amido foi uma prensa hidráulica com aquecimento da marca SOLAB, modelo SL-12 (Fotografia 4). Para a prensagem utilizou-se uma força de 15 toneladas por 20 segundos, método padronizado para todos os corpos de prova.

Fotografia 4 – Modelo de prensa hidráulica marca SOLAB, modelo SL-12 utilizada para a prensagem do pó de vidro e amido



Fonte: Próprio Autor.

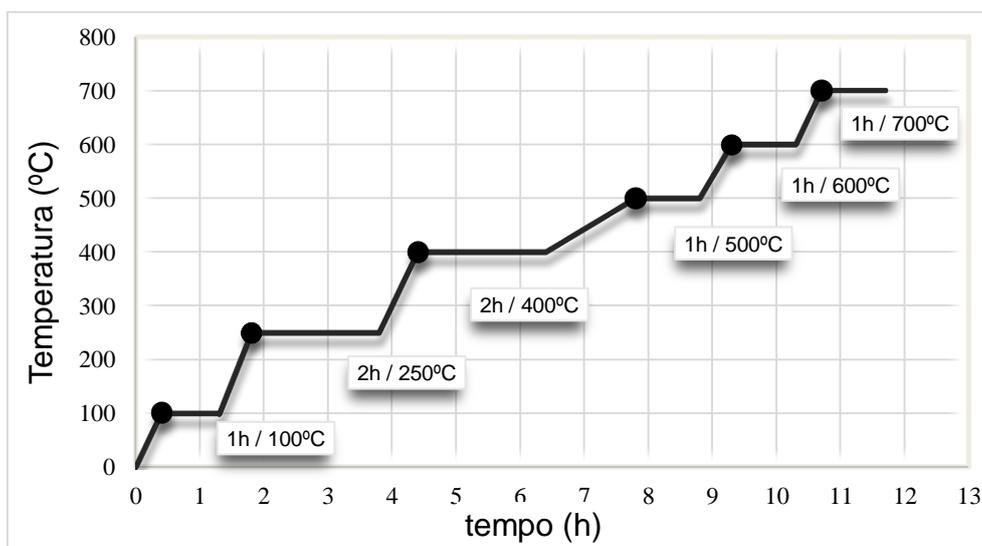
3.2.2 Processo de secagem dos corpos de prova

Os corpos de prova ainda não sinterizados, denominados “a verde”, foram levados à estufa da marca Med Clave, modelo 5 por dois dias, a uma temperatura de 100°C.

3.2.3 Processo de sinterização dos corpos de prova

Os filtros cerâmicos (Fotografia 7) foram tratados termicamente, objetivando a sinterização, em forno mufla da marca SPLABOR, modelo SP-1200. A sinterização se deu utilizando uma rampa de temperatura, de acordo com o Gráfico 6.

Gráfico 6 – Rampa de temperatura do processo de sinterização dos protótipos de placas filtrantes



Fonte: Próprio Autor.

O período de uma hora a 100°C indica a retirada de água remanescente nos protótipos. Os períodos de tempo a 250 e 400°C são referentes à eliminação da matéria orgânica, sendo caracterizada pelo agente porogênico (amido) e o agente ligante (álcool polivinílico), segundo Silva (2012).

3.2.4 Caracterização dos filtros cerâmicos

3.2.4.1 Resistência à compressão

Os testes de resistência à compressão dos protótipos foram realizados em temperatura ambiente, utilizando a máquina universal de ensaios mecânicos da marca SHIMADZU, modelo Autograph AG-X, com carga máxima de 10 kN e velocidade de carregamento de 2 mm min⁻¹. Os resultados obtidos mostram a média obtida para ensaio de quatro amostras dos grupos I e II. A resistência à compressão, σ , em Megapascal (MPa), de cada amostra foi obtida a partir da Equação 1, a qual a força de compressão máxima, F , é dada em Newtons, e o diâmetro do corpo de prova, d , é dado em milímetros.

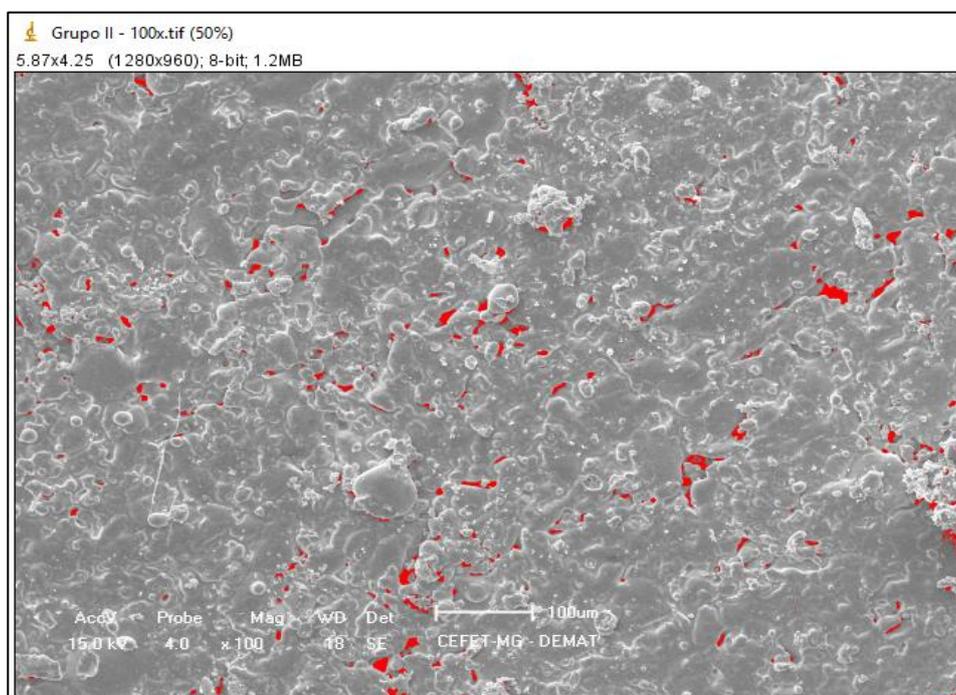
$$\sigma = \frac{4 \times F}{\pi \times d^2} \quad \text{Equação 1}$$

3.2.4.2 Propriedades físicas

As análises morfológicas dos filtros cerâmicos vítreos realizaram-se a partir das fotomicrografias obtidas pelo MEV nas ampliações de 100x, 300x e 1000x, visualizando sua estrutura. As análises mecânicas dos protótipos de placas de vidro sinterizado se deram pelos testes de resistência à compressão, enquanto as análises físicas se deram pelos testes de porosidade (segundo a norma ASTM C373-17 e por análise de imagens através do *software* ImageJ®), densidade, absorção de água e tamanho de poros.

A determinação da porosidade através da análise de imagem utilizou o contraste de cores a partir da profundidade observada no sentido axial à superfície do material nas fotomicrografias com ampliação de 100x. Assim, foi indicado na coloração vermelha, os poros da placa analisada. O valor obtido representa a média de cinco fotomicrografias de cada placa com ampliação, portanto, de 100x. Na Figura 13, observa-se a visualização da porosidade de um filtro cerâmico vítreo pertencente ao grupo II através da análise de imagem.

Figura 13 – Fotomicrografia de um filtro cerâmico vítreo do grupo II indicando os poros do material na coloração vermelha, através do *software* ImageJ®



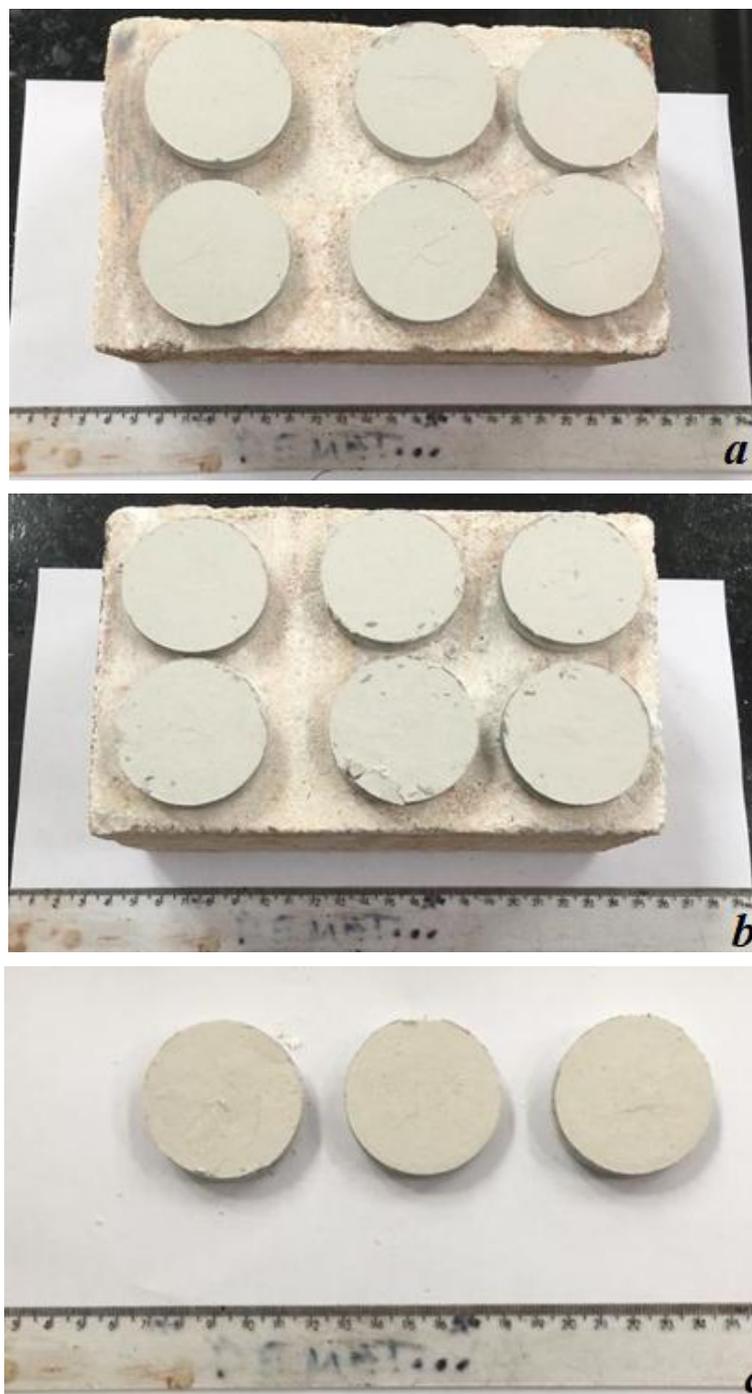
Fonte: Próprio Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fotografias 5 apresenta os filtros cerâmicos obtidos antes da sinterização e a Fotografia 6 (p. 32), os filtros cerâmicos obtidos após a sinterização.

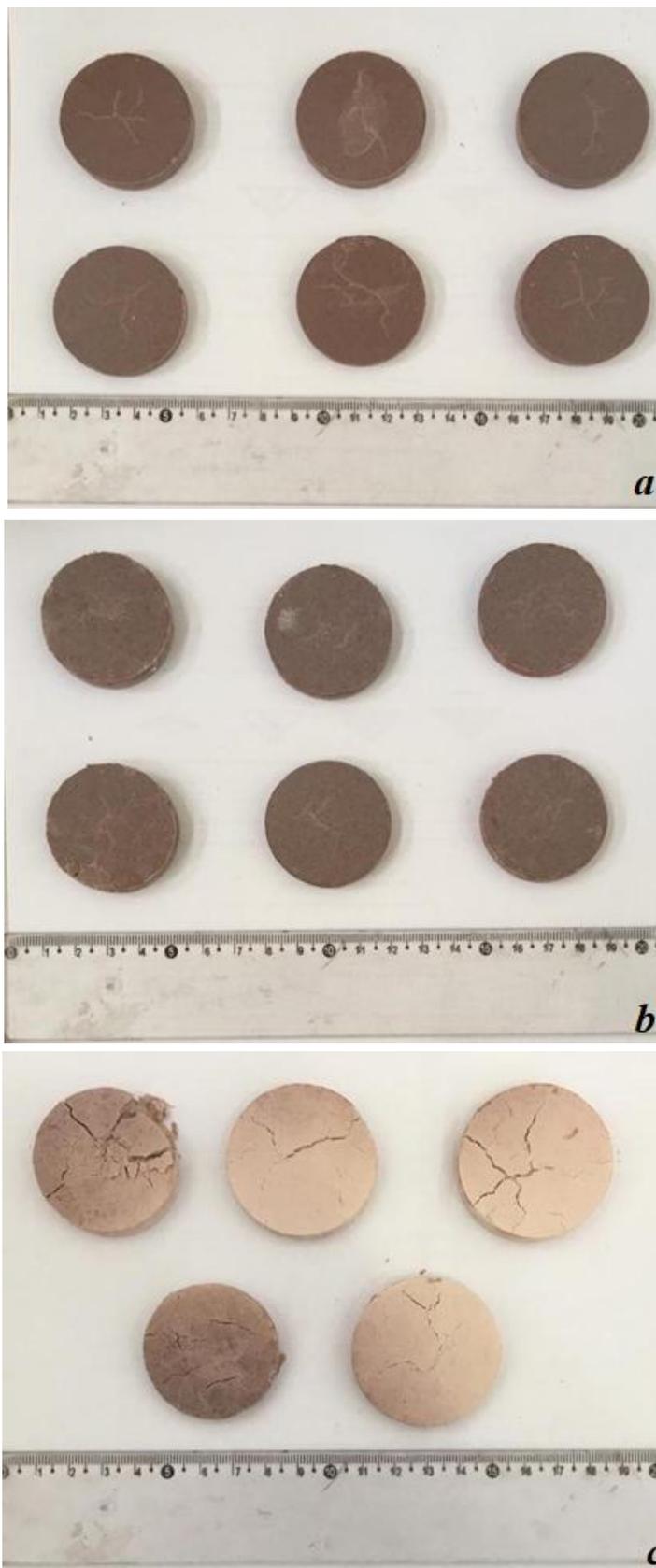
Fotografia 5 – Filtros cerâmicos vítreos não sinterizados. (a) Grupo I. (b) Grupo II.

(c) Grupo III



Fonte: Próprio Autor.

Fotografia 6 – Filtros cerâmicos vítreos ao fim do processo de sinterização. (a) Grupo I.
(b) Grupo II. (c) Grupo III



Fonte: Próprio Autor.

A mudança na coloração das placas pós sinterização deve-se à presença de ferro (Fe). Quando em aquecimento, o ferro sofre oxidação, apresentando coloração vermelho tijolo (MCKEE *et al.*, 2002).

4.1 Caracterização físico-química do pó de vidro e amido

Os resultados caracterização tanto do pó de vidro quanto do amido utilizado estão descritos a seguir.

4.1.1 Distribuição granulométrica

Os diâmetros equivalentes para o grão do pó de vidro e de amido estão descritos nas Tabelas 6 e 7, respectivamente, obtidos a partir das curvas de distribuição granulométrica representadas nos Gráficos 7 e Gráfico 8 (p. 34).

Tabela 6 – Diâmetros equivalentes para o pó de vidro (μm)

Média (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
23,39	3,06	16,37	54,56

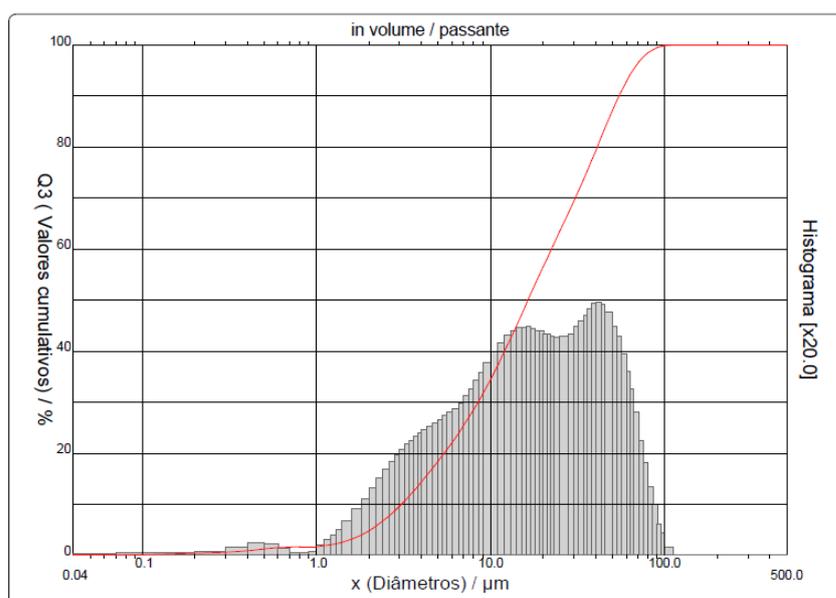
Fonte: Próprio Autor.

Tabela 7 – Diâmetros equivalentes para amido de milho (μm)

Média (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
14,26	4,16	14,37	21,94

Fonte: Próprio Autor.

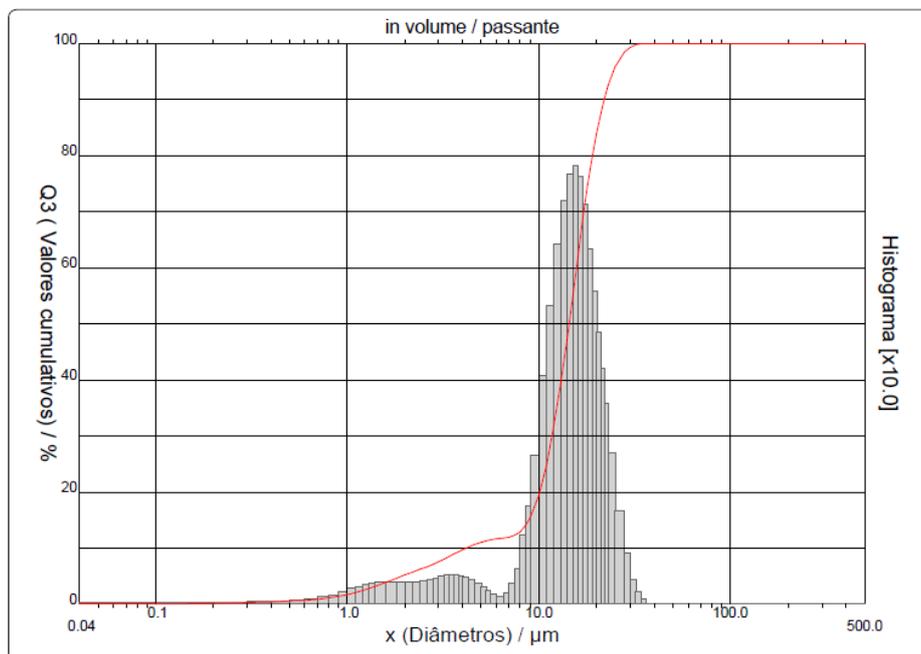
Gráfico 7 – Curva da distribuição granulométrica para o pó de vidro



Fonte: Próprio Autor.

A curva mostra uma larga distribuição granulométrica bimodal (15 e 50 μm), com tamanhos de partículas variando de 0,2 até 100 μm .

Gráfico 8 – Curva da distribuição granulométrica para o amido de milho



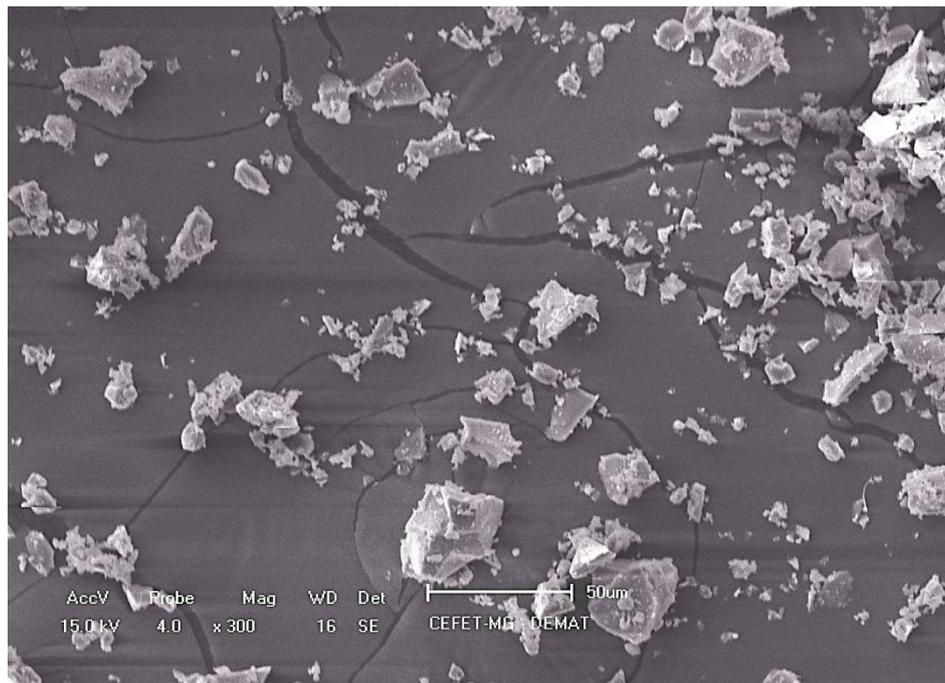
Fonte: Próprio Autor.

No Gráfico 8, representando a distribuição granulométrica do amido, é possível observar uma curva estreita, com um pico principal praticamente monomodal, em aproximadamente 15 μm , com a visualização de dois picos de menor relevância com tamanhos variando entre 1 e 8 μm .

4.1.2 Análise morfológica

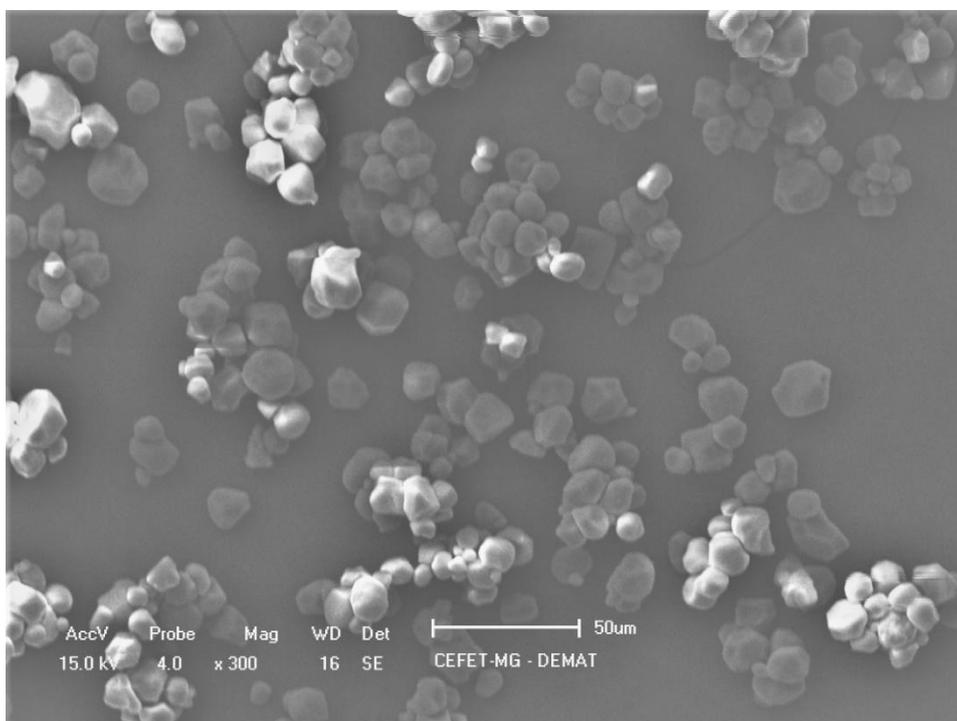
Na Figura 14 (p. 35) estão representadas as partículas do pó de vidro a partir de fotomicrografias obtidas pelo MEV. É possível observar a heterogeneidade nos tamanhos das partículas variando desde 1 até 15 μm , corroborando com a análise granulométrica a *laser*, que se mostrou larga com grande variação de tamanhos. A forma das partículas é isotrópica, característica das partículas de SiO_2 que é o principal componente do vidro. As trincas no fundo são referentes ao porta amostra utilizado. Na Figura 15 (p. 35) estão apresentadas as partículas do pó de amido de milho.

Figura 14 – Fotomicrografia das partículas constituintes do pó de vidro



Fonte: Próprio Autor.

Figura 15 – Fotomicrografia das partículas constituintes do pó de amido



Fonte: Próprio Autor.

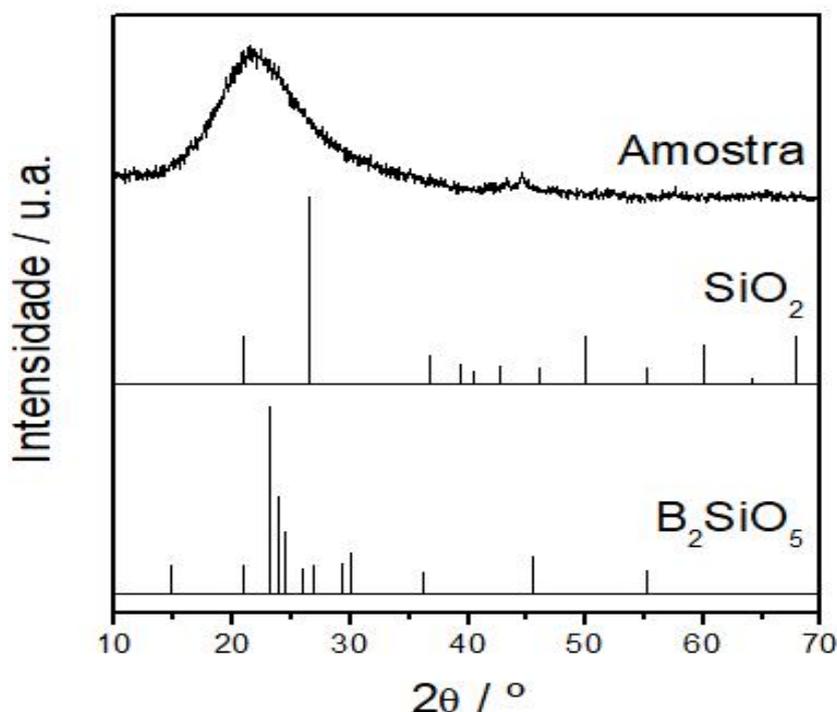
A análise de imagem da Figura 14 apresentou grânulos de amido com formas circulares e poliédricas e, quanto ao tamanho, a distribuição mostrou grânulos de diferentes tamanhos com uma distribuição concentrada na faixa de 1 a 10 μm e

aglomerados de tamanhos maiores que 50 μm . Comparando com a análise granulométrica a laser verifica-se no Gráfico tamanhos maiores, até 100 μm que são indicativos de aglomerados de partículas no caso do amido que promove uma leitura na difração a laser dos aglomerados como partículas individuais.

4.1.3 Análise por DRX

Os resultados encontrados para a análise do difratograma do pó de vidro estão representados pelo Gráfico 9.

Gráfico 9 – Difratograma da amostra de pó de vidro



Fonte: Próprio Autor.

O difratograma apresenta certos ruídos devido a não cristalinidade da amostra, evidenciada por um pico largo de fase amorfa. Segundo Warren (1939), isso se dá ao fato de o vidro não ser um composto cristalino, o que dificulta sua observação através de um método que utiliza expressivamente a conformação cristalina da amostra analisada, a partir da difração de raios – X por sua estrutura. Os padrões de sílica e borossilicato ao serem comparados com a amostra, sugerem picos com valores próximos dos obtidos no ensaio do resíduo de vidro.

4.1.4 Análise por EDX

Os resultados da análise da amostra pelo método de fluorescência de raio – X por energia dispersiva são observados na Tabela 8 (p. 37).

Tabela 8 – Resultados quantitativos da presença de óxidos na amostra de pó de vidro analisada

Óxidos	Resultado Percentual
SiO ₂	92,817%
Al ₂ O ₃	4,734%
Fe ₂ O ₃	1,384%
K ₂ O	0,686%
CaO	0,224%
TiO ₂	0,083%
ZrO ₂	0,072%

Fonte: Próprio Autor.

A incidência de silício como composto majoritário na composição do vidro foi confirmada, indicando um resultado percentual de aproximadamente 92,8%. Outros óxidos de comum existência também foram detectados, em menor porcentagem, como óxidos de alumínio e ferro. Como a técnica de fluorescência não detecta elementos com número atômico menor que 11, o borossilicato não pode ser evidenciado, já que o boro possui número atômico (*Z*) igual a 5.

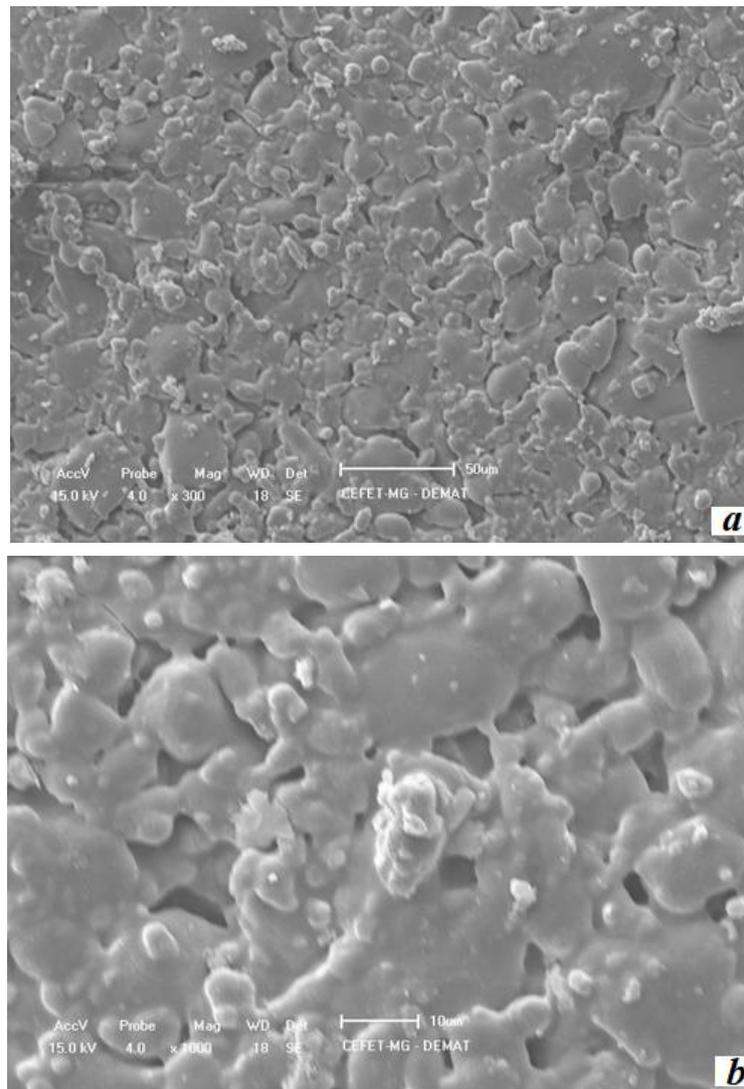
4.2 Análises morfológicas, físicas e mecânicas das placas de vidro sinterizado

4.2.1 Análise morfológica

Na Figura 16 (p. 38) está representada uma fotomicrografia obtida pelo MEV para um protótipo pertencente ao grupo I, sinterizado sem a adição de amido de milho.

Figura 16 – Fotomicrografia de um filtro cerâmico vítreo pertencente ao grupo I.

(a) Ampliação de 300x. (b) Ampliação de 1000x



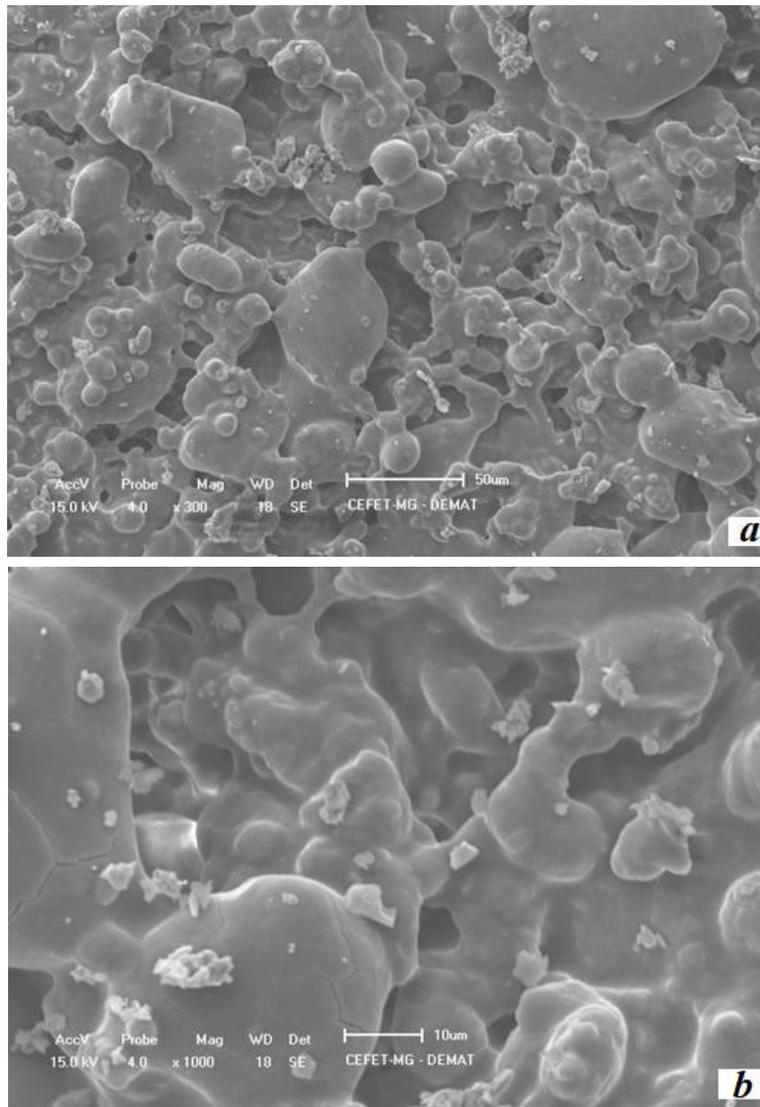
Fonte: Próprio Autor.

Ao analisar a Figura 16 observa-se uma estrutura homogênea com regiões na amostra onde é visível a formação dos “pescoços” entre partículas que levou a sinterização da placa. Os poros apresentam diâmetros pequenos, menores que 10 µm.

Na Figura 17 (p. 39) está representada uma fotomicrografia obtida através do MEV para um protótipo pertencente ao grupo II, sinterizado utilizando uma proporção de 5% $m m^{-1}$ de amido de milho.

Figura 17 – Fotomicrografia de um filtro cerâmico vítreo pertencente ao grupo II.

(a) Ampliação de 300x. (b) Ampliação de 1000x

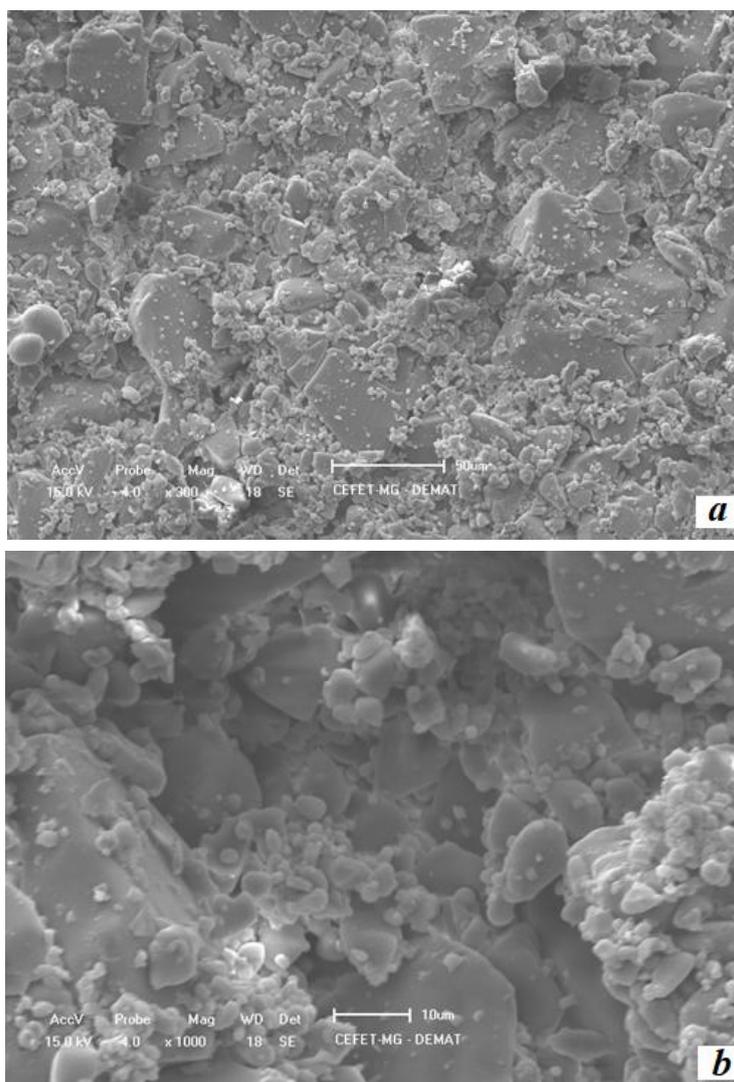


Fonte: Próprio Autor.

Ao analisar a Figura 17(a), observa-se uma superfície homogênea, com poros de diâmetros maiores quando comparados aos obtidos pelo processo de sinterização dos protótipos do grupo I. Nota-se um aumento à porosidade total em relação a Figura 15. Na Figura 18 (p. 40) está representada uma fotomicrografia obtida pelo MEV para um protótipo pertencente ao grupo III, sinterizado utilizando uma proporção de 10% $m m^{-1}$ de amido de milho.

Figura 18 – Fotomicrografia de um filtro cerâmico vítreo pertencente ao grupo III.

(a) Ampliação de 300x. (b) Ampliação de 1000x



Fonte: Próprio Autor.

Ao analisar a Figura 18(a), visualiza-se uma estrutura pouco homogênea, com uma quantidade expressiva de partículas individuais sobrepostas à superfície da placa, o que indica que o seu processo de sinterização não foi tão eficiente quanto aos outros dois grupos.

Como analisado através da Fotografia 6(c) (p. 32), os protótipos do grupo III resultaram em uma coloração menos avermelhada, indicando que os parâmetros de sinterização aplicados aos outros dois grupos não foram aplicados ao grupo III com o mesmo êxito. Tal fato é explicado pelo gradiente de temperatura dentro da mufla, o que não permitiu que toda a estrutura dos protótipos pertencentes ao grupo III alcançasse a temperatura de sinterização (700°C), já que a mesma não possui vedação e isolamento térmico tão eficientes. Quantidades maiores de amido, como 30 e 40% m m⁻¹, são

utilizadas na sinterização de compostos cerâmicos, conferindo a eles resistência mecânica considerável, formados a partir de um processo de sinterização uniforme e efetivo.

4.2.2 Análise mecânica

As análises de resistência à compressão dos filtros cerâmicos vítreos foram feitas somente para o grupo I e II, pois ao fim da sinterização os protótipos do grupo III já se encontravam com fissuras (trincas). Foram realizados ensaios em quatro placas de cada grupo. Os resultados descritos na Tabela 9 apresentam o valor médio de cada grupo e o desvio padrão relativo da análise.

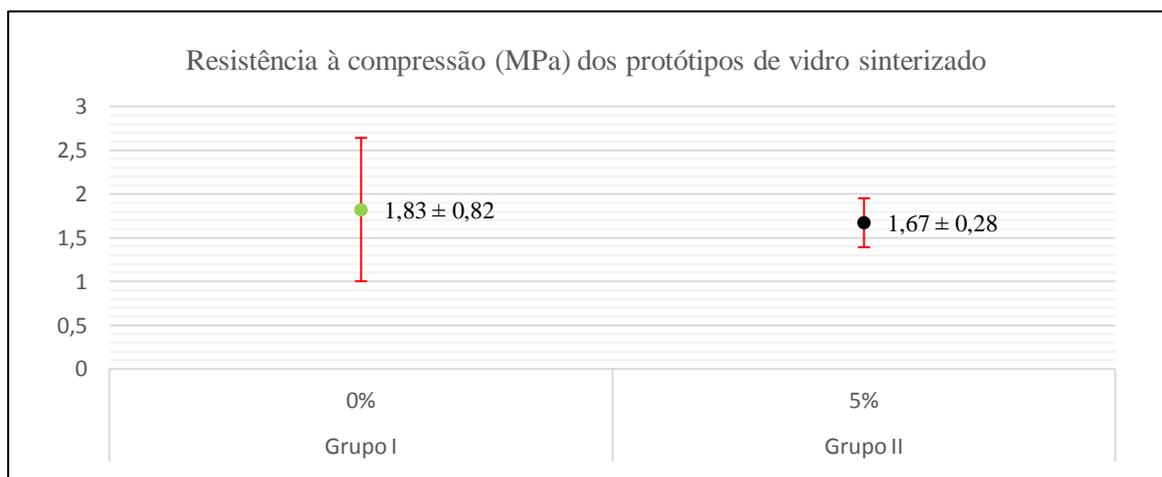
Tabela 9 – Resultados das análises de resistência à compressão das amostras dos grupos I e II

Grupo	Diâmetro (mm)	Força (N)	Resistência à compressão (MPa)	Desvio padrão da resistência à compressão
I	40,8	3712	2,84	0,82
	40,8	1725	1,32	
	40,5	2731	2,12	
	40,7	1328	1,02	
	Média (I)	40,7	2374	
II	40,7	2097	1,61	0,28
	40,7	1716	1,32	
	40,7	2571	1,98	
	40,6	2287	1,77	
	Média (II)	40,7	2168	

Fonte: Próprio Autor.

O Gráfico 10 relaciona os valores de resistência à compressão relacionados aos seus respectivos erros associados para cada grupo de análise.

Gráfico 10 – Resistência à compressão dos grupos I e II



Fonte: Próprio Autor.

Ao analisar os valores de resistência à compressão dos dois grupos de estudo, percebeu-se que a resistência mecânica diminuiu com o aumento da concentração de amido de milho. A quantidade expressiva de matéria orgânica a ser eliminada na etapa de queima propiciou a formação de trincas e rachaduras, concentrando, então, a tensão da peça nesses pontos. A resistência mecânica de materiais cerâmicos porosos geralmente diminui com o aumento da porosidade (SALVANI *et al.*, 2000).

4.2.3 Análise física

Os valores de porosidade, absorção de água e densidade relacionados aos respectivos desvios padrões dos três grupos de filtros cerâmicos vítreos estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados das análises físicas das placas de vidro sinterizado

Grupo	Porosidade (%): Norma ASTM C373-17	Porosidade (%): Análise de Imagem	Absorção de água (%)	Densidade (g cm⁻³)
I	1,08 ± 0,50	1,66 ± 0,10	0,50 ± 0,22	2,70 ± 0,01
II	1,69 ± 0,50	1,98 ± 0,12	0,79 ± 0,23	2,15 ± 0,02
III	27,60 ± 8,50	35,04 ± 7,4	20,99 ± 6,89	1,51 ± 0,16

Fonte: Próprio Autor.

As análises físicas apresentadas na Tabela 10, indicam que os teores de amido de milho adicionados às amostras de vidro borossilicato dos três grupos introduzem alterações nas características físicas do material. O aumento da quantidade de amido de milho nas peças provoca também um aumento na porosidade aparente que também pode ser visto nas fotomicrografias realizadas por MEV.

Quanto maior a proporção de amido utilizada, observa-se maior porosidade e absorção de água e conseqüente diminuição na densidade dos filtros cerâmicos vítreos.

As amostras de vidro borossilicato com 5% de adição de amido apresentaram um aumento em sua porosidade e da capacidade de absorção de água de aproximadamente 60% (56% na porosidade e 58% na absorção de água) em relação as amostras sem adição de amido, demonstrando que o amido de milho atua como agente gerador de poros.

Os resultados de porosidade obtidos por meio dos dois métodos seguem uma tendência, indicando similaridade entre os valores. Observa-se que o grupo III apresenta valores de desvio padrão expressivos para os dois métodos, o que justifica a falta de homogeneidade nas estruturas dos protótipos pertencentes a esse grupo, devido a uma sinterização menos eficiente em função da mufla utilizada.

A ação do amido de milho como fase fundamental de formação de poros na amostra fica mais evidente quando sua concentração aumenta para 10%, obtendo um valor de porosidade igual a 27,60% e de absorção de água igual a 20,99%, com um aumento bastante significativo quanto os resultados do grupo II.

Analisando os valores de densidade dos três grupos amostrais, observa-se que há a diminuição gradativa da densidade desde as amostras sem adição de amido de milho (sendo o maior valor obtido) até as amostras com teor de adição de amido de milho igual a 10%. Assim, afirma-se que o amido de milho, como agente formador de poros, é responsável por gerar vacâncias no material sinterizado, em forma de poros, diminuindo a quantidade de matéria (massa) por unidade de volume. Nota-se que o valor obtido para a densidade do grupo III ($1,51 \text{ g cm}^{-3}$) é aproximadamente 43% menor que dos grupos I ($2,17 \text{ g cm}^{-3}$) e II ($2,15 \text{ g cm}^{-3}$), apresentando quase a metade da densidade destes dois grupos de menores teores de amido de milho. A Tabela 11 mostra os valores de poros impermeáveis (fechados) para os três grupos.

Tabela 11 – Valores de porosidade fechada dos grupos analisados

Grupo	Porosidade fechada (%): Norma ASTM C373-17
I	$6,98 \pm 1,37$
II	$5,26 \pm 1,46$
III	$4,20 \pm 1,92$

Fonte: Próprio Autor.

A partir da Tabela 11, observa-se uma diminuição dos poros impermeáveis quando se aumenta a quantidade de amido nas amostras indicando que a queima do amido promoveu a geração de poros abertos aumentando a porosidade aparente do material.

Como as amostras visam a sua possível aplicação o uso em sistemas de filtragem, as condições desejadas são as que apresentem uma maior vazão de fluido associada a resistências mecânicas razoáveis, necessárias para operações em condições reais. No processo de filtração, a porosidade não é em si determinante para a determinação da eficiência do material filtrante e sim a conectividade entre os poros e as dimensões médias dos canais, que garantem a retenção de impurezas sólidas em suspensão (VASQUES *et al.*, 2001).

Portanto, mesmo os grupos I e II com menores valores de porosidade e absorção de água podem se caracterizar como filtros, uma vez que apresentam conexão entre os

poros existentes em sua estrutura. Esta característica foi mais acentuada para os protótipos do grupo II, conforme demonstrado nas fotomicrografias de MEV, tendendo a ser mais eficazes no processo de filtração. O grupo III, mesmo apresentando os melhores resultados de porosidade e absorção de água, não possui resistência mecânica. Este comportamento pode comprometer sua utilização como um filtro por não apresentar uniformidade e constância em sua estrutura.

5 CONCLUSÃO

Na preparação dos filtros cerâmicos vítreos, a adição de amido de milho como agente porogênico nas proporções de 5 e 10% $m\ m^{-1}$ juntamente ao pó vítreo favoreceu a formação dos poros. O melhor resultado de porosidade se deu para o grupo III, representado por aquele com maior proporção de amido em relação ao pó vítreo, mesmo sendo submetido a um processo de sinterização menos eficiente em comparação com os grupos I e II.

As características morfológicas, físicas e mecânicas das placas de vidro sinterizado confirmam sua possível aplicação como material filtrante. As placas dos grupos I e II, apesar dos baixos valores de porosidade e absorção de água, apresentam poros bem distribuídos. Por sua vez as placas do grupo II, com porosidade pouco superior ao grupo I, caracterizaram-se por uma visível interconectividade entre os poros, e, portanto, mais eficientes em processos de fluidização.

As placas de vidro sinterizado pertencentes ao grupo III, apresentando os maiores valores de porosidade e absorção de água e o menor valor de densidade, indicam sua provável eficiência como material filtrante. Porém, devida a baixa resistência mecânica, seu uso se torna dificultado, sendo destinado a filtrações mais leves em que o choque mecânico é reduzido.

Conclui-se, portanto, que a sinterização do pó de vidro proveniente de vidrarias de laboratório danificadas, constituídas por borossilicato e utilizando amido de milho como agente formador de poros é possível. A utilização deste material na produção de placas porosas, aplicando a sinterização na produção de materiais filtrantes se apresenta como uma alternativa viável de reciclagem vítrea.

6 REFERÊNCIAS

5 Rs, Reciclagem de Vidros. **Produtos para Comercialização – Atacado e Varejo**. Belo Horizonte. 2019. Disponível em: <<http://www.5rsreciclagem.com.br/servicos>>. Acesso em: 10 jan 2019.

ASTM C373-17. **Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired White Ware Products, Volume 15-02, Glass and Ceramic**. 2006.

ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 2015. Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/>>. Acesso em: 07 dez 2018.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. **Vidros**. In: Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, edição especial, maio. 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbjq.org.br/online/cadernos/02/>>. Acesso em: 06 fev 2019.

BERTONI, P. M. V. **Obtenção de corpos cerâmicos porosos de TiO₂ para emprego como biomateriais**. Tese de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Alfenas. Alfenas. 2014. Disponível em: <<https://bdtd.unifal-mg.edu.br:8443/handle/tede/638>>. Acesso em: 26 jan 2019.

CAMPOS, E. **Obtenção e análise de cerâmicas conformadas com amidos comerciais**. 2001. 170 f. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá. 2001. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbc/2001/artigos/15-022.doc>>. Acesso em: 30 jan 2019.

CEMPRE. Compromisso Empresarial para Reciclagem. **Pesquisa Ciclossoft**. 2014. Disponível em: <<http://cempre.org.br/ciclossoft/id/2>>. Acesso em: 07 dez 2018.

CEMPRE. Compromisso Empresarial para Reciclagem. **Reciclagem ontem, hoje e sempre**. São Paulo. 2008. 146 p.

DANA, J. D.; HURLBUT, C. **Manual de Mineralogia**. 1 ed. 1974. 666 p.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas**. In: Revista do Centro de Ciências Rurais. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2018. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ct/2009nahead/a109cr517.pdf>>. Acesso em: 15 fev 2019.

EASYPATH®. **Glassware report (borosilicate)**. Erviegas Instrumental Cirúrgico LTDA. São Paulo, 2018. Disponível em: <www.erviegas.com.br>. Acesso em: 10 out 2018.

FONSECA, C. P.; MARTINS, S. E. **Hialotécnica, arte e vidro**. 1 ed, Belo Horizonte: UFMG, 2011. 248 p.

GERMAN, R. M. **Sintering from empirical observations to scientific principles**. 1 ed, Oxford: Elsevier Inc., 2014. 535 p.

GONDIM, T. N. **Obtenção e caracterização de cerâmicas porosas de β -TCP processadas via conformação por consolidação com amido voltadas para enxertos ósseos.** Tese de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Alfenas. Alfenas. 2013. Disponível em: <<https://bdtd.unifal-mg.edu.br:8443/handle/tede/636>>. Acesso em: 24 jan 2019.

GREGOROVÁ, E., PABST, W. **Process control and optimized preparation of porous alumina ceramics by starch consolidation casting.** *Journal of the European society.* Praga, Czech Republic, n 31. Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology. 2011.

HSUEH, C. H.; EVANS, A. G.; COBLE, R. L. **Microstructural development during final/intermediate stage sintering, I. Pore/grain boundary separation.** *Acta Metall.* 1982. 1280 p.

JORNAL DO VIDRO. **História do Vidro.** 2015. Disponível em: <<https://www.jornaldovidro.com.br>>. Acesso em: 28 nov 2018.

KAWAMOTO, Willian M.; SOLTOVSKI, Ramon. **Produção de membrana filtrante de vidro reciclado pelo processo de sinterização com posterior caracterização.** 2016. 80 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

LEE, E. W.; RAINFORTH, M. W. **Ceramic Microstructures: Property control by processing.** London, Chapman & Hall, 1994. 590 p.

MCKEE, M.; WHITEHOUSE, D.; CASSETTI, R.; EARLEY, N. Biographies of Corning Museum of Glass Staff. **Solarizes Glass.** Corning Museum of Glass. 2002. Disponível em: <<http://www.cmog.org>>. Acesso em: 16 mai 2019.

MULLER, J. **Evaluation of HCFeMn and SiMn Slag Tapping Flow Behaviour Using Physicochemical Property Modelling and Analytical Flow Modelling.** Dissertation – University of Pretoria. Pretoria. 2015 *apud* STAHLISEN, V. **Slag Atlas.** 2 ed. Dusseldorf. 1995. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/316452121_Evaluation_of_HCFeMn_and_SiMn_Slag_Tapping_Flow_Behaviour_Using_Physicochemical_Property_Modelling_and_Analytical_Flow_Modelling>. Acesso em: 10 nov 2018.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing.** Wiley Interscience. 2 ed. New Jersey. 1995. 688 p.

REIS, R. M. C. V. **Avaliação de modelos de sinterização por fluxo viscoso e determinação da taxa de crescimento de cristais e fração cristalizada em vidros.** Tese de Doutorado. UFSCar. São Carlos. 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/699?show=full>>. Acesso em: 26 nov 2018.

RICHERSON, D. W.; LEE, W. E. **Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design.** 4 ed, Taylor and Francis Group. 2018. 837 p.

SALVANI, V. R., INNOCENTINI, M. D. M., PANDOLFELLI, V. C. **American Ceramic Society Bulletin**. 79, 5, (2000) 49-54. 2000.

SANTANA, J. G. A. **Estudo e Desenvolvimento de Cerâmicas Porosas de Dióxido de Titânio Aditivadas com Proteína de Soja**. Dissertação. Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista, UNESP. Guaratinguetá. 2005. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/97080>>. Acesso em: 10 mar 2019.

SANTOS, F. P. **Desenvolvimento de cerâmicas de dióxido de titânio para utilização com biomaterias**. Tese de Doutorado. UNESP. Guaratinguetá. 2002.

SCHERER, W. G. **Viscous Sintering of a Bimodal Pore-Size Distribution**. In: Journal of the American Ceramic Society, v. 67, n. 11. 1984. 709-715 p.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. Jr. **Indústrias de Processos Químicos**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A. 1997. 717 p.

SILVA, L. A. J. **Obtenção e caracterização de Scaffolds de hidroxiapatita utilizando amido de milho como agente porogênico**. Tese de Doutorado. UNICAMP. Campinas. 2012. Disponível em: <repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/.../Silva_LeonardoAntoni_oJanuarioda_M.pdf>. Acesso em: 8 mar 2018

SOLAB, Equipamentos para Laboratórios. **Moinho de Bolas de Bancada**. Piracicaba. 2018. Disponível em: <<https://www.solabcientifica.com.br/moinho-bolas-bancada>>. Acesso em: 05 jan 2019.

SPLABOR. **Funil de Buchner com Placa Porosa | Conheça a Numeração**. 2014. Disponível em: <<http://www.splabor.com.br/blog/vidraria/funil-de-buchner-com-placa-porosa-numeracao/>>. Acesso em: 01 nov 2018.

STOOKEY, S. D. **Corning Glass Works**. In: KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley-Interscience, 1960.

VARSHNEYA, A. K. Fundamentals of the glassy state. In: **Fundamental of inorganic glasses**. Sheffield: Society of Glass Technology. 2006. 17-33 p.

VASQUES, R. A.; INNOCENTINI, M. D. M.; ASSIS, O. B. G. **Porosidade e permeabilidade de membranas vítreas obtidas de material reciclado**. Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2001.

VIEIRA, D. C. **Fabricação de elementos vítreos porosos para o depósito de polímeros visando a obtenção de membranas com superfícies ativas**. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002. Disponível em: <https://bdpi.usp.br/single.php?_id=001259461>. Acesso em: 12 fev 2018.

VOGEL, W. **Glass Chemistry**. 2 ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1994. 451 p.

WARREN, B. E. **X-Ray diffraction study of the structure of glass**. Massachusetts Institute of Technology. Cambridge, Massachusetts. 1939. 255 p.

WHEELER, E. L. **Scientific Glassblowing**. Interscience Publishers, Inc. 1 ed. New York. 1958. 501 p.

ZACHARIASEN, W.H. **The atomic arrangement in glass**. J. Am. Chem. Soc. v. 54, 1932. 3851 p.

ZARZYCKI, J. **Glasses and vitrous state**. Cambridge University Press. Cambridge. 1991. 505 p.