



ENG02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**RECICLAGEM DE GARRAFAS DE VIDRO TRANSPARENTES SOB FORMA  
DE FRITA CERÂMICA**

Tales Gonçalves Avancini  
Nº 151447

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Dezembro de 2016

Tales Gonçalves Avancini

**RECICLAGEM DE GARRAFAS DE VIDRO TRANSPARENTES SOB FORMA  
DE FRITA CERÂMICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
como parte dos requisitos para obtenção do  
Grau de Engenheiro de Materiais do curso  
de Engenharia de Materiais da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Porto Alegre, 2016.

## AGRADECIMENTOS

Esse trabalho de conclusão celebra o final de um ciclo virtuoso, de aprendizado e experiências, no qual tive o prazer de dividir o caminho com inúmeros amigos, colegas e familiares. A caminhada não foi fácil com era de se esperar, foi árdua, o início complicado em meio a muitas dúvidas de que rumo se tomar na vida. Conforme a urgência da formação se aproximava, barreiras eram quebradas e transformadas, motivação e satisfação passaram a fazer parte desse futuro engenheiro. Porém as adversidades aparecem quando menos se espera, estudei tanto até quase cair o olho, sim, durante meses tive a visão do olho esquerdo extremamente prejudicada. Graças ao apoio que nunca me faltou, segui em frente para conquistar esse momento.

Sempre fui rodeado de amigos, muito antes do Orkut e Facebook, é inegável que eles tem um espaço importantíssimo na minha formação. Agradeço especialmente a eles que estão sempre presentes na medida do possível e prontos para dar aquele abraço como se fosse ontem, sejam eles das ruas do Santa Fé, dos Colégios que estudei, Universidades, e os amigos De toda parte. A todos que marquei, muito obrigado, estarei com vocês sempre.

Agradecimento a todos os professores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que passaram pelo meu caminho, em especial aos professores do departamento da Eng. de Materiais. Salvo um agradecimento especial para professora Dr. Annelise Koop Alvez, que se mostra incansável na realização dos projetos dos alunos, e foi a orientadora desse trabalho de diplomação. Não existe melhor lema que a defina do que esse, “Do alfinete ao foguete!”. Muito obrigado Anne.

E finalmente agradeço imensamente a minha família, especialmente a meus pais, foi um privilégio ser um de seus filhos, mesmo se eu fosse incapaz de perceber o seu valor, não me faltariam amigos para dizer simples frases como: “Teu pai é foda!”, “A tua mãe é demais”. Então, gravo aqui nessa singela mensagem, com meu mais profundo Amor em retribuição a vocês, pais incríveis, que me encheram de vida, cultura, amor e ensinaram-me o grande valor de ser humano.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>2</b>
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	2
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
3.1	VIDRO.....	3
3.1.1	Temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ).....	3
3.1.2	Estrutura do vidro de silicatos.....	4
3.1.3	Óxidos na estrutura do vidro.....	5
3.1.4	Tipos de vidro. ....	7
3.2	FRITAS CERÂMICAS .....	7
3.3	CLASSIFICAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DE FRITAS CERÂMICAS .....	8
3.3.1	Fritas fundentes de chumbo .....	8
3.3.2	Fritas fundentes sem chumbo.....	8
3.3.3	Fritas transparentes brilhantes.....	9
3.3.4	Fritas transparentes para pisos .....	9
3.3.5	Fritas opacificantes .....	9
3.3.6	Fritas mates desvitrificadas.....	10
3.4	MATÉRIAS-PRIMAS .....	10
3.4.1	Função dos óxidos mais utilizados .....	12
3.5	PROCESSAMENTO DE FRITAS CERÂMICAS.....	14
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>17</b>
4.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	18
4.2	FORMULAÇÃO DA FRITA RECICLADA .....	18
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>22</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>25</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>26</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>27</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Taxas de resfriamento R1 e R2, com $R1 > R2$ e respectivos limites superiores (Tg1) e (Tg3) [3].	3
Figura 3.2. Volume específico versus temperatura, sobre arrefecimento de fundidos, curva vermelha (vidro), curva azul (sólido cristalino) [4].	4
Figura 3.3. Unidade estrutural básica da rede de sílica no vidro, tetraedro silício-oxigênio $SiO_4^{-4}$ [4].	4
Figura 3.4. Estrutura amorfa de sílica, pontos pretos representando átomos de Si e pontos brancos átomos de O [5].	5
Figura 3.5. Estrutura amorfa de sílica com os óxidos modificadores [9].	6
Figura 3.6. Fritas cerâmicas produzidas em laboratório a esquerda e comercial a direita. .	8
Figura 3.7. Óxidos e propriedades [5].	12
Figura 3.8. Diagrama ternário $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ [18].	15
Figura 3.9. Esquema ilustrativo de um forno contínuo [22].	16
Figura 5.1. Diagrama ternário $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ e composição da frita reciclada.	24

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 Composição em peso % de três tipos de vidros comerciais [10].....	7
Quadro 3.2 Matérias-primas usadas na produção de fritas [11]. .....	11
Quadro 4.1 Composição da garrafa de vidro transparente e da frita comercial. ....	19
Quadro 4.2 Formulação da frita reciclada a partir de vidro de garrafas e óxidos complementares. ....	20
Quadro 4.3 Formulação da mistura de matérias-primas. ....	21
Quadro 5.1 Composição comparativa entre o vidro de garrafas, a frita comercial e a reciclada. ....	22
Quadro 5.2 Composições e erros nos pré-testes e erro da frita reciclada. ....	22

## **LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

FRX – Fluorescência de Raio X  
FR – Fator de Reciclagem  
LACER – Laboratório de Materiais Cerâmicos  
TSC – Teor de Sílica na frita Comercial  
TSG – Teor de Sílica nas Garrafas

## RESUMO

Esse estudo visou avaliar a possibilidade de reciclar garrafas de vidro transparentes como uma frita cerâmica específica. Foram selecionadas garrafas descartáveis de uma marca de cerveja, bem como uma frita comercial cedida por um Colorifício, e suas composições foram analisadas por fluorescência de raios X. Determinou-se o potencial de reciclagem da garrafa de vidro, através do fator de reciclagem que foi obtido matematicamente analisando-se a relação dos óxidos das duas composições (garrafa e frita comercial). Assim, definiu-se o percentual de garrafa aproveitado na frita reciclada produzida, bem como a quantidade de óxidos a serem adicionados para sua formulação. A frita elaborada foi fundida a 1250°C e resfriada em água, obteve-se uma similaridade adequada com a composição da frita comercial.

**Palavras-chave:** fritas, vidro, reciclagem, fator de reciclagem.



## 1 INTRODUÇÃO

Historicamente, a evolução da indústria do vidro no Brasil tem acompanhado o desenvolvimento da econômico do país, representada principalmente através do setor automotivo, de construção civil, alimentício e de bebidas.

O vidro é o material conhecido por ser infinitamente reciclável, tendo fundamental importância econômica. Sendo o Brasil a maior produção da América Latina, com produção superior a 1 milhão de toneladas por ano [1], é imprescindível que diversas formas de reaproveitamento desse material sejam exploradas.

Fritas cerâmicas são materiais vítreos, semelhante em aspecto ao vidro comum (vidros planos, embalagens, domésticos) diferenciando-se em composição e propriedades. É um dos principais produtos fabricados em Colorifícios e extremamente requeridos na indústria de revestimentos cerâmicos para produção de esmaltes e engobes.

A frita cerâmica obtida a partir da reciclagem de vidros, é uma grande opção ambiental, visto que poderá reduzir significativamente o consumo de matérias primas utilizadas, se a composição do vidro a ser reciclado for adequada a frita a ser produzida. Caberá ao engenheiro identificar tendências e capitaliza-las de maneira sustentável. Logo, esse trabalho de diplomação visa explorar o potencial de reciclagem de garrafas de vidro transparentes como insumo para produção de fritas já comercializadas.

## 2 OBJETIVOS

Reciclar garrafas de vidros transparentes sob a forma de frita cerâmica, visando a possibilidade da redução do consumo de matérias primas em Colorifícios. Buscando-se uma alta similaridade com uma amostra de frita comercial, e assim estimar o seu potencial de reciclagem.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar a frita comercial;
- Selecionar as garrafas de vidro transparentes a serem recicladas, oriundas de uma única marca de cerveja;
- Moer vidro e selecionar a granulometria adequada;
- Determinar a composição das garrafas de vidro e da frita comercial;
- Determinar o fator de reciclagem (percentual de vidro aproveitado na composição da frita);
- Calcular os ajustes de formulação para adição dos óxidos na composição da frita reciclada;
- Obter a frita a partir do vidro de garrafas mais óxidos,
- Caracterizar a frita reciclada e avaliar sua similaridade com a amostra comercial.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 VIDRO

Geralmente o vidro (oriundo de silicatos) é conhecido como um material sólido obtido a partir do resfriamento de um líquido sem cristalizar. É obtido de materiais inorgânicos (óxidos e minerais), fundidos e resfriados de maneira a não apresentar ordenamento e periodicidade em longas e médias distâncias [2]. Têm o aspecto sólido porém, fisicamente, a existência única de uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), com seu valor dependente da taxa de resfriamento, caracterizaria o vidro como um líquido de altíssima viscosidade. A definição menos ambígua seria a de um líquido super-resfriado.

##### 3.1.1 Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é um parâmetro representativo em materiais amorfos como vidro, mas é dependente da taxa de resfriamento como indicado na Figura 3.1. Ao contrário da temperatura de solidificação que marca uma queda abrupta (descontínua) do volume específico do líquido que está sendo resfriado, a  $T_g$  marca a temperatura de redução da taxa já decrescente do volume específico, indicando a baixíssima mobilidade molecular, similar ao do estado sólido (Figura 3.2). A temperatura de transição vítrea normalmente corresponde a valores de viscosidade de aproximadamente  $10^{13}$ Pa [3].

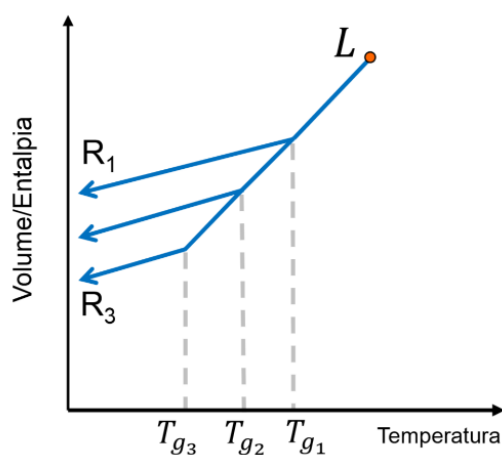


Figura 3.1. Taxas de resfriamento  $R_1$  e  $R_2$ , com  $R_1 > R_2$  e respectivos limites superiores ( $T_{g1}$ ) e ( $T_{g3}$ ) [3].

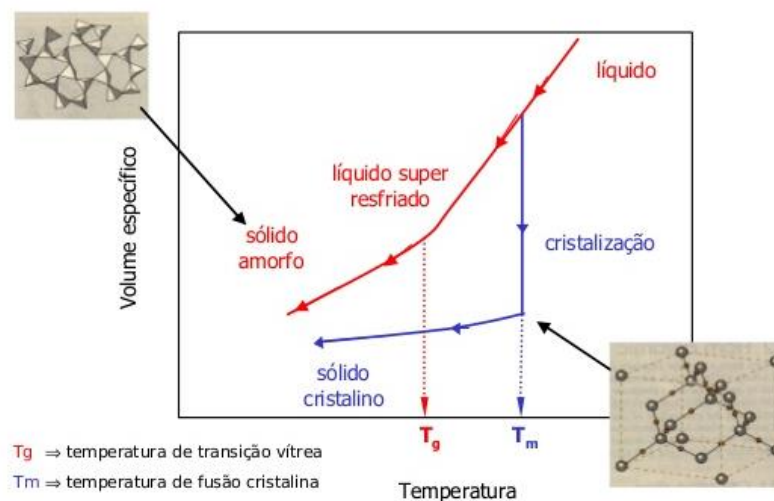


Figura 3.2. Volume específico versus temperatura, sobre arrefecimento de fundidos, curva vermelha (vídro), curva azul (sólido cristalino) [4].

### 3.1.2 Estrutura do vídro de silicatos

A unidade estrutural básica da rede da sílica é o tetraedro silício-oxigênio  $\text{SiO}_4^{4-}$ , no qual um átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio (Figura 3.3). Os tetraedros de sílica estão ligados pelos vértices, por meio do compartilhamento do átomo de oxigênio.

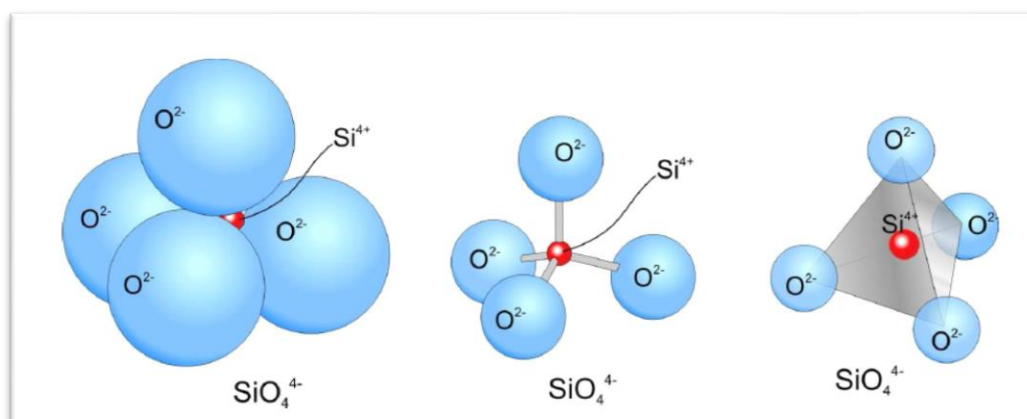


Figura 3.3. Unidade estrutural básica da rede de sílica no vídro, tetraedro silício-oxigênio  $\text{SiO}_4^{4-}$  [4].

Assim, a estrutura vítrea, amorfa, pode ser representada pelos tetraedros de sílica ligados entre si pelos vértices, através do compartilhamento do átomo de oxigênio com dois átomos de silício (Figura 3.4).

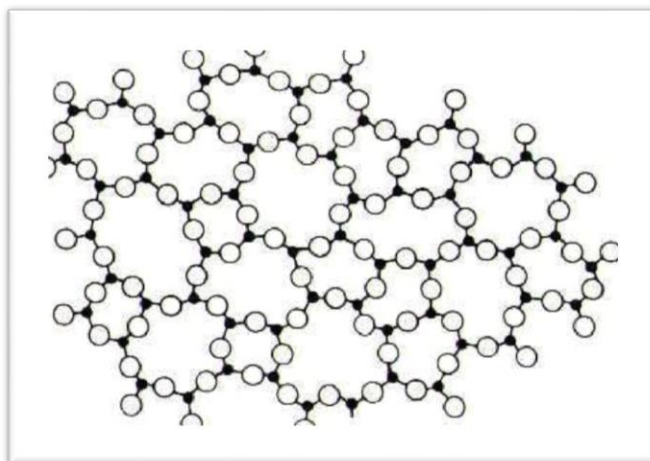


Figura 3.4. Estrutura amorfa de sílica, pontos pretos representando átomos de Si e pontos brancos átomos de O [5].

### 3.1.3 Óxidos na estrutura do vidro.

Os principais constituintes do vidro, os óxidos, são divididos em três grupos funcionais que determinam o tipo de atuação na estrutura: óxidos formadores de rede; óxidos modificadores de rede; óxidos intermediários.

#### 3.1.3.1 Óxidos formadores de rede

São os responsáveis por formar a rede amorfa vítrea, onde os cátions e os íons oxigênio encontram-se ligados entre si. Os óxidos SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O são formadores de rede. Pode-se observar que os cátions tem pequeno raio iônico e alta densidade de carga iônica, o que faz com que suas ligações sejam fortes [6].

A primeira análise mais profunda dos sólidos não-cristalinos com diversas composições de estruturas formadoras foi realizada por Zachariasen em 1932 [7], definido as regras básicas para ser um formador de rede:

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

### 3.1.3.2 Óxidos modificadores de rede.

Os óxidos modificadores de rede (ou fundentes) são os óxidos responsáveis por abrir a estrutura vítrea, reduzindo a viscosidade do vidro, resistência química e mecânica (Figura 3.5.). O conceito afirma que estes óxidos enfraquecem as ligações do reticulado uma vez que a razão oxigênio/silício aumenta muito com sua adição. A razão O:Si deve se situar abaixo de 2,5, pois acima deste valor torna-se difícil obter vidros de sílica [8]. Os óxidos de sódio, cálcio, magnésio e potássio são os mais utilizados industrialmente. Dentre estes, o  $\text{Na}_2\text{O}$  e o  $\text{K}_2\text{O}$ , por seus menores raios atômicos, são os principais fundentes, pois ocupam os espaços entre os oxigênios com maior facilidade.

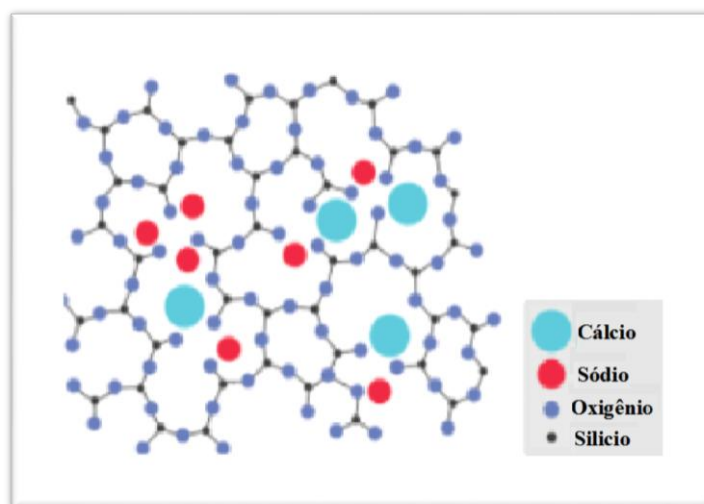


Figura 3.5. Estrutura amorfa de sílica com os óxidos modificadores [9].

### 3.1.3.3 Óxidos intermediários

Os cátions intermediários podem agir como formadores de rede, como o exemplo o Al na rede de  $\text{SiO}_2$ , aumentando a viscosidade do meio. Mas também podem agir como modificadores dependendo de seu teor e de outros óxidos presentes [6]. Outros exemplos de óxidos intermediários:  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Na composição dos vidros industriais os óxidos intermediários intervêm como principal estabilizante devido a incorporação de álcalis.

### 3.1.4 Tipos de vidro.

Comercialmente existem três tipos de vidros mais comuns, classificados de acordo com sua composição química: sódico-cálcico (usados na produção de garrafas), os plúmbeos (vidro cristal), e borosilicatos (usados na fabricação de materiais para laboratório) [10].

A Quadro 3.1 exemplifica a composição química destes três principais tipos de vidros.

Quadro 3.1 Composição em peso % de três tipos de vidros comerciais [10].

<b>Componentes</b>	<b>Sódico-Cálcicos</b>	<b>Plúmbeos</b>	<b>Borosilicato</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	70-75	53-68	73-82
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	12-18	5-10	3-10
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0-1	1-10	0,4-1
<b>CaO</b>	5-14	0-6	0-1
<b>MgO</b>	0-4	-	-
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,5-2,5	0-2	2-3
<b>PbO</b>	-	15-40	0-10
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	-	5-20

## 3.2 FRITAS CERÂMICAS

As fritas cerâmicas são materiais vítreos (Figura 3.7.), de aparência similar a qualquer vidro encontrado no cotidiano, diferindo-se apenas em composição. São produzidas através de matérias-primas de natureza mineral (quartzo, feldspatos, caulins, etc) e óxidos diversos. Sua obtenção ocorre através da mistura desses componentes em temperaturas próximas a 1500°C, formando uma massa vítrea, com posterior resfriamento em água, ou, ar [11]. As fritas são utilizadas na superfície do corpo cerâmico a verde (antes da sinterização) com aplicação direta ou, como parte do esmalte, engobe. Dessa forma aumenta-se o intervalo de queima dos esmaltes, obtêm-se uma maior uniformidade no corpo cerâmico, geram-se menos defeitos superficiais, o produto acabado tem uma melhor textura superficial: mais lisa, brilhante, impermeável. As fritas podem conferir maior resistência química e mecânica, diferentes propriedades ópticas, oriunda das inúmeras possibilidades composicionais.



Figura 3.6. Fritas cerâmicas produzidas em laboratório a esquerda e comercial a direita.

### 3.3 CLASSIFICAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DE FRITAS CERÂMICAS

As fritas cerâmicas têm “infinitas” composições possíveis, pois a necessidade de otimização é contínua, dependente das solicitações térmicas, mecânicas e ópticas do produto final. Porém, a existência características consagradas por alguns tipos de óxidos sobre as fritas cerâmicas permitem a classificação em grupos. Neste trabalho foi adotada a classificação em função do efeito produzido no vidrado final [12].

#### 3.3.1 Fritas fundentes de chumbo

As fritas fundentes de chumbo são compostas por borosilicatos e silicatos de chumbo, apresentando altíssima fusibilidade. A substituição da sílica e chumbo, formadores da rede, pelo boro garante a fusibilidade elevada e em certos casos apresentando uma maior dilatação térmica. São usadas na preparação de vidros coloridos, esmaltes de biqueima tradicional e rápida, corantes serigráficos reativos e de terceira queima [13].

#### 3.3.2 Fritas fundentes sem chumbo

São compostas de borosilicatos alcalinos e alcalinos terrosos, passaram a ser utilizados devido a necessidade de substituir o chumbo. Sua aplicação como frita colorida



de boa resistência alcalina e estabilidade térmica, aumentou seu consumo consideravelmente [13].

### 3.3.3 Fritas transparentes brilhantes

As fritas transparentes brilhantes são compostas por um percentual elevado de sílica e moderada de metais alcalinos e alcalinos terrosos [14].

Suas principais características são a alta resistência ao trincamento, excelente transparência, e boa sinergia com a utilização de corantes, para estabelecer as diferentes colorações no vidrado [15].

O brilho e a transparência são fundamentais para os esmaltes em virtude do apelo estético que conferem ao produto acabado. As propriedades ópticas das fritas que produzem é que geram esse desempenho, porém durabilidade dos esmaltes no produto acabado também deve ser considerada. Assim, as propriedades químicas, mecânicas, ópticas são de extrema relevância para esse tipo de frita.

### 3.3.4 Fritas transparentes para pisos

O processo produtivo do material cerâmico influenciará na composição das fritas para pisos. No caso de biqueima rápida ou tradicional os principais óxidos fundentes serão o  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  e  $PbO$ . A variação de seus componentes irá determinar as características do produto final. De comportamento distinto, a produção de revestimento grés e de monoporosa devem ter um menor teor menor de  $B_2O_3$  e os fundentes alcalinos substituídos por alcalinos terrosos e  $ZnO$ . Em geral nas fritas transparentes usa-se um maior percentual de  $Al_2O_3$  para se controlar a viscosidade e impedir o processo de separação de fases e desvitrificação [13].

### 3.3.5 Fritas opacificantes

A origem do fenômeno de opacificação pode ser explicado pela imiscibilidade de fases vítreas ou por partículas e agregados cristalinos dispersos na fase vítrea. As fritas opacificantes são compostas predominantemente de óxidos de zircônia ou titânio, atuando na formação das fases cristalinas [16]. O objetivo é gerar um índice de refração superior ao da fase vítrea. Quanto maior esta diferença maior a opacidade.

### 3.3.5.1 Frita opacificante de zircônio

O dióxido de zircônio é um óxido estabilizante na estrutura da frita. O grau de opacidade dependerá da formação das fases cristalinas, ou seja, da composição. As fritas para monoqueima diferem da biqueima pelo maior percentual de zircônio e também grandes quantidades de ZnO e CaO em substituição ao B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13].

### 3.3.5.2 Frita opacificante de titânio

Nas fritas de titânio a fase cristalina deve-se a desvitrificação do sistema CaTiSiO<sub>5</sub> é responsável pela opacificação. No processamento por bioqueima tradicional esse tipo de esmalte tem um bom desempenho, entretanto o uso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como corante não é possível, pois ocorrerá a oxidação parcial na superfície do esmalte [13].

### 3.3.6 Fritas mates

Caracterizadas pela perda parcial ou total do brilho, as fritas mate tendem a desvitrificar com adição em excesso de modificadores de rede: Ca, Ba, Zn, Ti, Mg. Essa classe é subdividida em: fritas de zinco e fritas de cálcio.

As fritas mate de cálcio possuem uma concentração de CaO superior a 20% e um percentual de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muito baixo ou tendendo a zero [15].

Nas fritas mate de zinco, o óxido ZnO pode ser adicionado para cumprir a função de formador do retículo ou como modificador. Seu papel estrutural depende de sua concentração e de outros elementos, principalmente os alcalinos [15].

## 3.4 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas (minerais e óxidos) devem ser selecionadas de acordo com a composição, propriedades, custo e disponibilidade, além da pureza pois qualquer contaminação metálica pode modificar a cor do produto final pretendido. Existe uma vasta opção de matérias-primas, a Quadro 3.2 apresenta as mais comuns.

Quadro 3.2 Matérias-primas usadas na produção de fritas [11].

<b>Óxidos</b>	<b>Matérias primas mais comuns</b>	<b>Outras matérias primas</b>
SiO <sub>2</sub>	Quartzto (SiO <sub>2</sub> ) Caulim (2SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O) Feldspato Alcalino (6SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .M <sub>2</sub> O) M = Na, K	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ácido bórico cristalizado (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O) Colemanita (2CaO.3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O)	Bórax (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> . nH <sub>2</sub> O-n = 5/10) Ulexita(Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> . 16H <sub>2</sub> O)
Li <sub>2</sub> O	Esposdumênio (Li <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4SiO <sub>2</sub> )	
Na <sub>2</sub> O	Feldspato sódico Carbonato sódico (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) Nitrato de sódio (NaNO <sub>3</sub> )	
K <sub>2</sub> O	Feldspato potássico Nitrato potássico (KNO <sub>3</sub> )	
MgO	Talco (3MgO.4SiO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O) Dolomita [CaMg.(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Magnesita (MgCO <sub>3</sub> )
CaO	Carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> ) Colemanita Dolomita	Nitrato de cálcio [Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
BaO	Carbonato de bário (BaCO <sub>3</sub> )	
ZnO	Óxido de zinco	
PbO	Minio (Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Caulim Feldspato alcalino	Alumina hidratada (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).3H <sub>2</sub> O Alumina calcinada (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
ZrO	Zircão (ZrSiO <sub>4</sub> )	

### 3.4.1 Função dos óxidos mais utilizados

Cada óxido presente no vidro e em uma frita exerce uma função na estrutura amorfa. São possíveis modificações, substituições e aberturas na rede amorfa, influenciando nas propriedades final do vidro ou frita (Figura 3.7.).

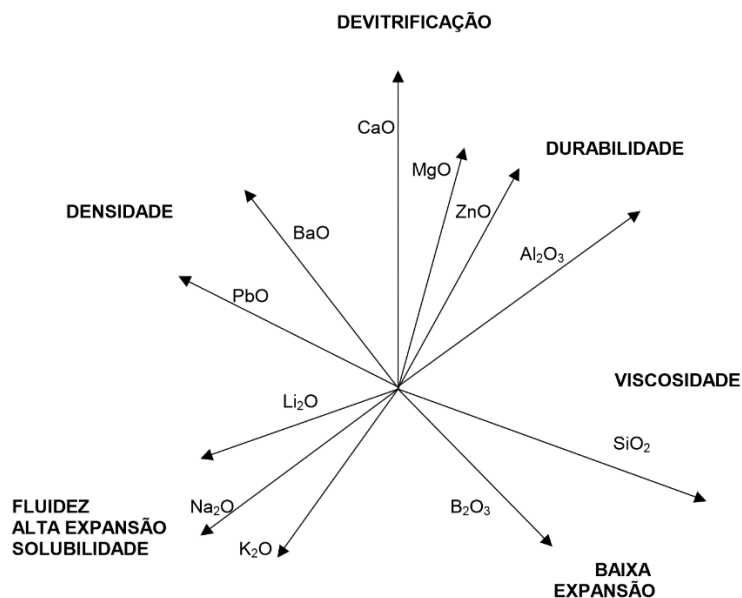


Figura 3.7. Óxidos e propriedades [5].

#### 3.4.1.1 Óxido de silício

O óxido de silício é um formador de rede e aumenta a temperatura de fusão, a viscosidade do fundido, a resistência mecânica e química do vidro, diminuindo coeficiente de dilatação da massa fundida do silicato. O processamento é facilitado com o ataque dos álcalis na sílica, que é facilitado por um ligeiro umedecimento. Os álcalis solubilizados formam uma película em torno de cada partícula de sílica, facilitando o processo [13].

#### 3.4.1.2 Óxido de alumínio

O óxido de alumínio é um modificador de rede que aumenta a resistência mecânica e química, assim como a viscosidade da frita e impedem a cristalização de outros elementos. Em elevada quantidade produz uma superfície mate, impedindo inclusive a fusão do vidrado [17].

#### 3.4.1.3 Óxido de boro

O óxido de boro é um formador de rede, atua como fundente e diminui a tensão superficial, sem aumentar o coeficiente de dilatação térmica do vidro. As fritas tornam-se muito reativas na presença de alta concentração de boro, dissolvendo as cores com facilidade. O suporte do revestimento de materiais refratários sofre um forte ataque químico quando se utiliza esta formulação. Os borossilicatos apresentam alta resistência ao choque térmico, comumente empregados em produtos de mesa levados ao forno (Pyrex e Marinex) [5].

#### 3.4.1.4 Óxidos alcalinos

Os óxidos alcalinos mais comumente utilizados são sódio e potássio, usados como fundentes, aumentando o coeficiente de dilatação térmica da frita. Promovem a abertura da estrutura reticular, gerando a diminuição da resistência química e aumento da solubilidade em água.

#### 3.4.1.5 Óxido de titânio

Possui elevado índice de refração na forma cristalina anatásio, sendo o opacificante mais utilizado para o emprego em temperaturas de até 1000 °C. O mecanismo de opacificação ocorre em aproximadamente 850°C, o anatásio transforma-se em rutilo, absorvendo na região do visível, gerando a tradicional cor creme [18].

#### 3.4.1.6 Óxidos de alcalino-terrosos

Os óxidos alcalino terrosos comumente utilizados CaO e MgO e responsabilizam-se pelo aumento da viscosidade da frita, estabilização da massa vítrea e resistência química.

#### 3.4.1.7 Óxido de Bário

Semelhante ao óxido de chumbo, o BaO é muito reativo, aumenta a densidade da frita, aumenta o índice de refração e brilho. Em função de seu elevado raio iônico aumenta a viscosidade do vidro e traz maior moldabilidade. Mesmo havendo minerais na natureza

que servem como fonte de bário, a indústria vidreira prefere a utilização de produtos sintéticos como o carbonato de bário [6].

#### 3.4.1.8 Óxido de Chumbo

O óxido de chumbo facilita a fusão da massa vítrea e confere moldabilidade em um amplo intervalo térmico, e pode conferir um alto índice de refração e densidade [19]. Deve-se fundir em atmosfera oxidante para evitar a redução do metal. É introduzido quase sempre na forma de mínio ( $Pb_3O_4$ ), às vezes como carbonato [ $2PbCO_3.Pb(OH)_2$ ] e raramente como litargírio ( $PbO$ ) [6].

#### 3.4.1.9 Óxido de Zinco

Adicionando o óxido  $ZnO$  em até 5% melhora-se a resistência química, aumenta-se o índice de refração, elevando-se a dureza e reduzindo-se o coeficiente de dilatação. Em altas temperaturas, superiores a  $1050^{\circ}C$ , diminui a viscosidade da massa vítrea atuando como fundente e em pequenos percentuais aumenta o brilho e definição das cores do vidrado. Quase sempre usado na forma de óxido de zinco de cor branca e elevado grau de pureza [6].

### 3.5 PROCESSAMENTO DE FRITAS CERÂMICAS

O diagrama ternário  $SiO_2-Al_2O_3-CaO$  contém os três principais elementos da frita reciclada, indicando o ponto de fusão de acordo com a variação da composição. A composição da frita seria localizada mais próxima a extremidade de  $SiO_2$ , indicado na Figura 3.8, no interior do círculo vermelho, com o ponto de fusão entre  $1300^{\circ}C$  a  $1600^{\circ}C$ . Porém, o diagrama serve apenas com um indicativo, na produção de vidros de silicatos costuma-se utilizar a temperatura por volta de  $1500^{\circ}C$ , para que haja viscosidade suficiente para verter o fundido e ocorra a fusão com boa homogeneização.

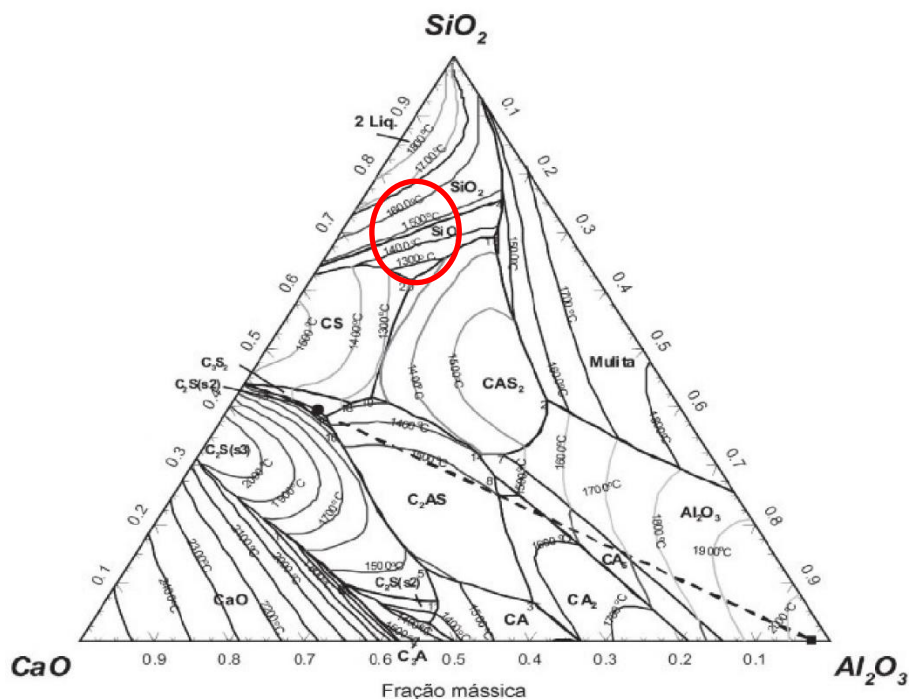


Figura 3.8. Diagrama ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  [18].

A produção de fritas industrialmente é relativamente simples, as etapas envolvidas são: mistura das matérias-primas, fusão em torno de  $1500^\circ\text{C}$ , resfriamento em água e armazenamento. Sánches [21] descreve o processo de fabricação da seguinte maneira:

[...] são pesadas gravimetricamente e transportadas por arraste pneumático até um misturador, que permite conseguir em poucos minutos uma mistura homogênea dos componentes. O material resultante é armazenado em um silo de alimentação e é introduzido com uma velocidade constante (varia de uma frita para outra) em um forno para fusão mediante uma rosca sem fim. Na pilha de material que se forma na entrada do forno começam a se desenvolver as reações de decomposição das matérias-primas, com saída de gases, formação de fases líquidas por reação entre os componentes mais fundentes e a dissolução no fundido dos componentes mais refratários (quartzo, alumina, silicato de zircônio). A fusão parcial de alguns dos componentes permite que a camada superficial da pilha deslize continuamente. Durante sua passagem pelo interior do forno, devem ser completadas as transformações anteriores, para se conseguir uma boa frita. O material fundido é resfriado bruscamente vertendo-o sobre água ou mediante rolos refrigerados por água.

No processamento de fritas um forno rotativo é mais o utilizado (Figura 3.9). As suas principais especificações destes fornos são: quanto à geometria, quanto aos tipos de queimadores, presença de recuperadores de calor, tipo de combustível utilizado (gás, óleo, eletricidade, etc.), e capacidade de produção diária [22].

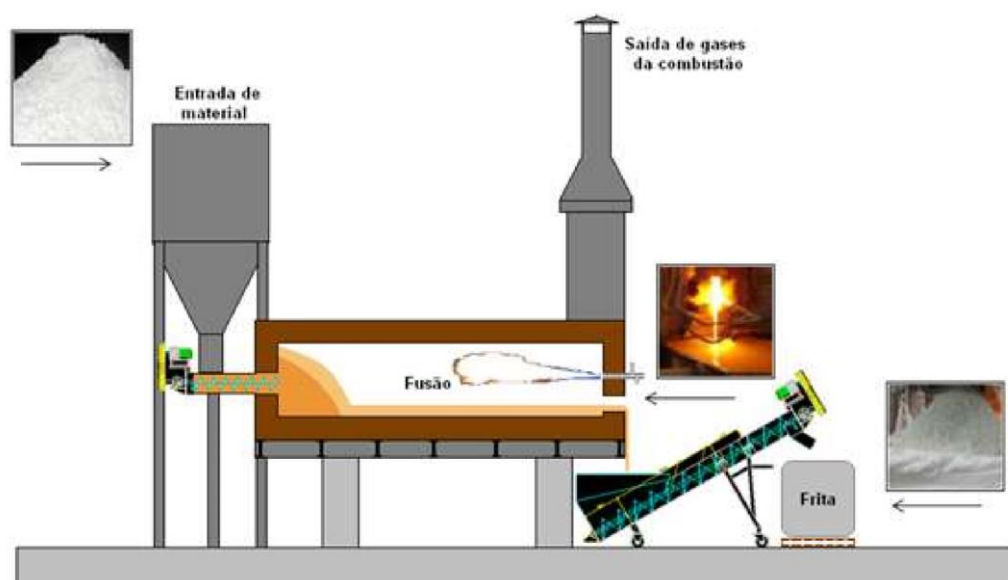


Figura 3.9. Esquema ilustrativo de um forno contínuo [22].



#### 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental foi planejado com as etapas:

- Obtenção de garrafas transparentes da maraca de cerveja escolhida (6 garrafas de 600mL).
- Obtenção das fritas comerciais (não identificadas pela empresa cedente);
- Retirada do rótulo (papel + cola) das garrafas;
- Cominuição e peneiramento das amostras para análise por FRX;
- Comparação entre composição elementar das garrafas e da frita comercial por FRX;
- Balanço composicional dos óxidos a serem adicionados às garrafas para a produção das fritas, de forma a obter um novo produto com maior semelhança possível à amostra comercial;
- Refusão do vidro das garrafas mais óxidos, com posterior resfriamento em água;
- Retirada da frita reciclada do cadinho por martelamento e esmeril;
- Análise por FRX da composição elementar da frita obtidas com confirmação ou não da similaridade composicional.

Após a lavagem das garrafas com água e sabão, enxague com água corrente e remoção do rótulo, elas foram secas em estufa a 120°C por 30min. As fritas comerciais também foram previamente secas nestas condições.

Após a obtenção de cacos grosseiros a partir das garrafas utilizando um martelo, foi utilizado um moinho de bolas de vaso de porcelana com bolas de alumina por 1 hora para a obtenção de um pó fino passante na peneira #325 (antes retirou-se os cacos grosseiros restantes, com peneiramento: 0,08mm, 0,02mm, #20, #32, #150).

Utilizou-se no caso das fritas comerciais e, posteriormente, na frita reciclada, o moinho planetário Pulverisette (Fritsh), pois com esses materiais em menor quantidade, tornava-se mais fácil o manuseio e operação. A cominuição foi realizada a 300 rpm com bolas de zircônia, com 4 ciclos de 20 minutos e intervalos de 5 minutos entre os ciclos, com jarro revestido de polietileno.

#### 4.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A fluorescência de raios X (FRX) baseia-se na medição das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas [23]. Assim, identifica elementos com número atômico  $Z$  maior ou igual a 12, através dos raios X característicos  $K\alpha$ ,  $K\beta$ , concebe-se análises qualitativas e quantitativas.

A análise por fluorescência de raios X (Shimadzu XRF 1800) foi utilizada com fins quali-quantitativos para determinação das composições, em peso, após peneiramento das amostras de garrafas, frita comercial e frita reciclada, com granulometria passante na peneira #325, e criação de pastilha por prensagem uniaxial utilizando KBr como diluente.

#### 4.2 FORMULAÇÃO DA FRITA RECICLADA

O ponto central para a reciclagem proposta é a quantidade de óxido de sódio e sílica contido nas garrafas transparentes. Praticamente não existe  $\text{Na}_2\text{O}$  na formulação das fritas comerciais. Então, reduzir o seu percentual de aproximadamente 4% para zero, significaria um menor aproveitamento do material reciclado. Tendo em vista esse fato, manteve-se o  $\text{Na}_2\text{O}$  como fundente principal. Sendo que o fundente utilizado na frita comercial é predominantemente óxido de potássio, logo, buscou-se uma equivalência com o óxido de sódio oriundo da garrafa.

Essa frita comercial não se enquadra nas classificações mais conhecidas, tende ao mate em composição mas com uma aparência entre o transparente e o mate. As suas informações não foram cedidas pela empresa.

Óxidos presentes nas fritas comerciais com teores superiores a 1,5% foram adicionados a formulação da frita reciclada, os óxidos abaixo desse valor foram suprimidos, com exceção do  $\text{TiO}_2$  que poderia influenciar levemente na coloração.

O cálculo da formulação da frita reciclada contendo o balanço dos óxidos foi executado através do “fator de reciclagem”, estimado a partir da relação de  $\text{SiO}_2$  contido na composição do vidro de garrafa e na frita reciclada pretendida, almejando-se atingir a composição mais semelhante e viável da frita comercial. O fator de reciclagem (FR) correspondeu à fração de vidro de garrafa aproveitado para elaborar a frita reciclada.

Assim, analisou-se primeiramente, através da técnica de FRX, a composição química do vidro proveniente de garrafas e da frita comercial (Quadro 4.1).

Quadro 4.1 Composição da garrafa de vidro transparente e da frita comercial.

ÓXIDOS	Composição (%p)	
	Garrafa	Frita comercial
SiO <sub>2</sub>	<b>79,32</b>	<b>63,59</b>
CaO	14,41	18,80
Na <sub>2</sub> O	3,84	0,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,15	7,92
SO <sub>3</sub>	0,33	0,07
K <sub>2</sub> O	0,29	3,27
MgO	0,28	1,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,61
SrO	0,05	0,09
ZnO	-	3,37
TiO <sub>2</sub>	-	0,22
<b>Fundentes (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)</b>	<b>4,13</b>	<b>3,83</b>

A sílica é o fator limitante, pois em tese, se fosse utilizado 100% de garrafa de vidro, a sílica ultrapassaria o valor desejado (63,59%). Já a soma dos fundentes da garrafa (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) tem um valor levemente superior a soma dos fundentes da frita comercial, logo, não seria um problema. A maioria dos demais óxidos estariam com um valor abaixo do esperado. Assim determinou-se o fator de reciclagem considerando:

- Teor de sílica na frita comercial (TSC) = 63,59 %p
- Teor de sílica nas Garrafas (TSG) = 79,32%p

$$\text{Fator de Reciclagem (FR)} = \frac{TSC}{TSG} = \frac{63,59}{79,32} = 0,80$$

Desta maneira, o fator de reciclagem adotado neste trabalho foi de 80% (FR=0,80), gerando um total de aproximadamente 63,5% de SiO<sub>2</sub> na frita reciclada, provenientes do vidro de garrafas.

Para o preparo de 100g de frita reciclada a partir de vidro de garrafas e complementação com óxidos, utilizando-se o fator de reciclagem 0,80. Empregou-se 80g de vidro de garrafas e as 20g restantes para os óxidos complementares, obtendo-se a formulação descrita na Quadro 4.2.

Quadro 4.2 Formulação da frita reciclada a partir de vidro de garrafas e óxidos complementares.

Óxidos	Composição Garrafas (%p)	%p <sub>óxido_garrafa</sub> X FR (0,8)	Composição Frita comercial (%)	%p <sub>óxido adicionado</sub>
SiO <sub>2</sub>	79,32	63,46	63,59	<b>0,00</b>
CaO	14,41	11,53	18,80	<b>7,26</b>
Na <sub>2</sub> O	3,84	3,07	0,56	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,15	0,92	7,92	<b>7,00</b>
SO <sub>3</sub>	0,33	0,26	0,07	-
K <sub>2</sub> O	0,29	0,23	3,27	-
MgO	0,28	0,22	1,06	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,18	0,61	-
SrO	0,05	0,04	0,09	-
ZnO	-	-	3,37	<b>3,37</b>
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,22	<b>0,22</b>
<b>Fundentes (Na<sub>2</sub>O +K<sub>2</sub>O)</b>	4,13	3,304	3,83	<b>0,53 (adicionado como Na<sub>2</sub>O)</b>

O total dos óxidos adicionados foi 18,38g. A mistura do vidro de garrafa e dos óxidos complementares que irão fazer parte da composição final da frita reciclada possuía 98,38g. Assim, o cálculo da mistura da matéria-prima possui um erro de 1,65%. Considerando este fator, foram adicionados óxidos complementares, a fim de corrigir esta deficiência composicional (Quadro 4.3).

Quadro 4.3 Formulação da mistura de matérias-primas.

Óxidos	Composição Garrafas (%p)	Composição Frita comercial (%)	%p óxido Adicionado considerando erro	Massa realmente pesada (g)
SiO <sub>2</sub>	79,32	63,59	<b>0,00</b>	-
CaO	14,41	18,80	<b>7,38</b>	7,36
Na <sub>2</sub> O	3,84	0,56	<b>0,53</b>	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,15	7,92	<b>7,12</b>	7,05
SO <sub>3</sub>	0,33	0,07	-	-
K <sub>2</sub> O	0,29	3,27	-	-
MgO	0,28	1,06	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,61	-	-
SrO	0,05	0,09	-	-
ZnO	-	3,37	<b>3,43</b>	3,38
TiO <sub>2</sub>	-	0,22	<b>0,22</b>	0,23

Depois da determinação da composição considerando os erros de formulação, foram pesadas as matérias-primas de acordo com a Tabela 4.3. A massa de vidro de garrafas adicionada foi de 79,98g.

Após a pesagem do vidro e dos óxidos complementares, a frita reciclada foi produzida em forno de resistência elétrica (Sanchis), utilizando-se como taxa de aquecimento de 10°C/min, mantidas na temperatura de patamar a 1250°C por 5h (tendo em vista pré-testes anteriores em que a fusão foi bem sucedida). Em seguida ao processo de fusão, o cadinho contendo o vidro resultante foi mergulhado imediatamente em água, pois não havia viscosidade suficiente para verter o fundido diretamente em água. A coleta da frita reciclada foi efetuada posteriormente ao resfriamento, com a perda do cadinho, separado da frita por martelamento.

A maior parte da extração foi efetuada por martelamento porém, algumas partes da frita ficam aderidas ao cadinho de argila, e utilizou-se um esmeril para retirá-las.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A frita reciclada apresenta valores percentuais em peso próximos ao desejado (Quadro 5.1), entretanto existe uma margem de erro relativo com os valores pretendidos.

Quadro 5.1 Composição comparativa entre o vidro de garrafas, a frita comercial e a reciclada.

ÓXIDOS	Composição do vidro de Garrafas (%p)	Composição da Frita comercial (p%)	Composição da frita reciclada (p%)	Erro relativo em comparação à frita comercial (%)
SiO <sub>2</sub>	79,32	63,59	61,91	-2,64
CaO	14,41	18,80	16,37	-12,93
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	4,13	3,83	3,12	-18,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,15	7,92	11,59	+46,36
SO <sub>3</sub>	0,33	0,07	0,23	-
MgO	0,28	1,06	0,30	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,61	0,29	-
SrO	0,05	0,09	0,11	-
ZnO	-	3,37	5,27	+56,38
TiO <sub>2</sub>	-	0,22	0,27	+18,52

Alguns dos erros relativos são coerentes com outras formulações executadas em pré-testes. O ZnO, CaO, (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O), apresentaram nessas outras composições desvios similares (Quadro 5.2), alguns erros de ordem semelhante na composição.

Quadro 5.2 Composições e erros nos pré-testes e erro da frita reciclada.

ÓXIDOS	Erro Reciclada (%)	Pré-teste 1 (%p)	Erro 1 (%)	Pré-teste 2 (%p)	Erro 2 (%)
SiO <sub>2</sub>	-2,64	68,66	+7,97	69	+8,03
CaO	-12,93	15,26	-18,83	15,23	-18,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+46,36	7,31	-7,70	5,86	-26,01
ZnO	+56,46	4,93	+46,29	5,58	+65,57
TiO <sub>2</sub>	+18,52	-		0,35	+59,10
Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	-18,54	3,17	-17,45	3,28	-14,58

A calibração do equipamento de FRX deveria ter sido realizada especialmente para os tipos de óxidos a serem utilizados na composição da frita [24]. Assim, esses erros sistemáticos apresentados corroboram com a ideia de uma falha na calibração do equipamento.

O ZnO mostrou-se o erro mais significativo e constante. Baseado em seu erro relativo de aproximadamente 50%, foram feitos testes apenas manipulando o ZnO. Dessa maneira, adicionando-se menos óxido do que o necessário teórico obteve-se um erro induzido de apenas -3,85%, corroborando para o erro sistemático na leitura do ZnO pelo equipamento de FRX. O óxido de cálcio e os fundentes ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) também mantiveram um erro constante, permanecendo na mesma condição provável de erro de leitura.

A alumina apresentou um erro relativo significativo ao da composição pretendida, algumas especulações podem ser feitas: contaminação da amostra, erro de adição, furo no cadinho, ou aos erros da técnica de fluorescência de raios X.

O MgO com 1,06 %p, não foi adicionado na composição da frita reciclada. Seu acréscimo apresentava erros de -70% em composições similares, ou seja, sua adição praticamente não era detectada, sempre em torno de 0,3% (o própria vidro de garrafa já cedia 0,21%).

Existem poucos contaminantes possíveis que devem ser considerados, como:

- Cadinho de argila: a quantidade variada de óxidos presentes nas composições tanto da argila quanto do fundido, que permanecem por 5 horas em contato, leva a uma certa busca por equilíbrio químico entre alguma das fases formada e o cadinho de argila. Entretanto, não explica os erros relativos à quantidade de ZnO e CaO, que não se encontram em quantidade suficiente na composição do cadinho argilomineral, composto predominantemente Si, Al, Fe, Mg [25]. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  já estaria saturado, considerando o diagrama ternário dos três componentes predominantes na composição, a Figura 5.3 indica um ponto de fusão acima de  $1250^\circ\text{C}$  [26]. Porém, o cadinho estaria trabalhando na temperatura acima da faixa limite entre  $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ .

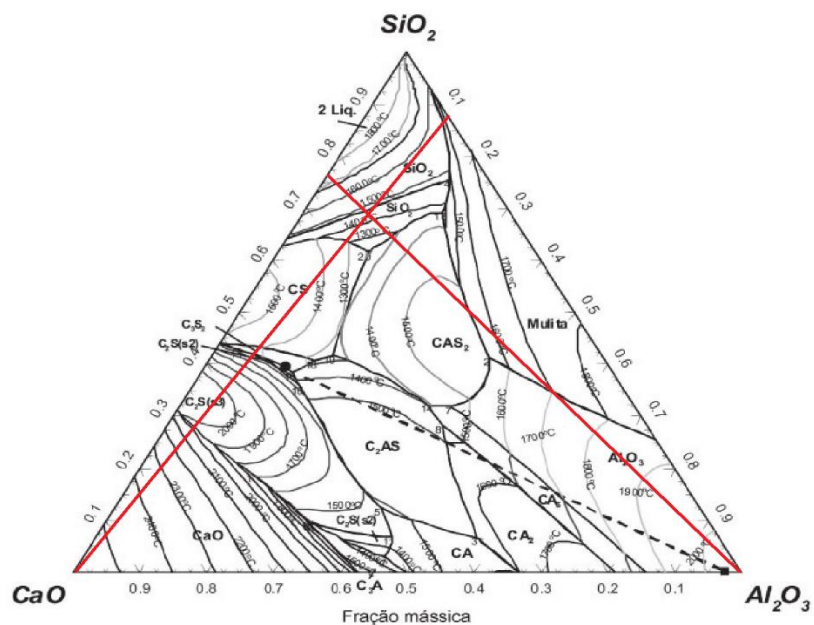


Figura 5.1. Diagrama ternário  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  e composição da frita reciclada.

- Furo no cadinho: se ocorrer um furo no cadinho, parte do fundido entrará em contato com o pó de alumina, utilizado como “colchão” abaixo do cadinho, promovendo um aumento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na composição da frita reciclada. Não foi constatado nenhum furo durante o processo de resfriamento e posterior martelamento.
- Os óxidos adicionados poderiam estar hidratados, umidificados, levando a um erro na composição. Contudo, eles foram previamente secos em estufa, não sendo constatada a perda de massa.



## 6 CONCLUSÕES

A frita obtida apresentou um teor de reciclagem de aproximadamente 80%. Demonstrando um potencial incrível de reciclagem desse tipo de garrafa como insumo para fritas cerâmicas no setor industrial, e o baixo teor de fundentes contido na garrafa é a chave desse aproveitamento, ou seja, a garrafa torna-se uma grande fonte de sílica.

Os possíveis erros de medição não foram substanciais a ponto de atrapalhar as análises das composições em geral. Assim, não se obteve uma réplica perfeita da frita comercial, o que não impede novas tentativas num ambiente totalmente voltado para produção de fritas cerâmicas, que se atinja uma composição mais aproximada da comercial. Entretanto uma alta similaridade foi alcançada e no futuro conhecendo-se o tipo de aplicação, talvez a composição obtida já seja suficiente para promover as propriedades desejadas para essa frita comercial em específico.

## **7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS**

- Desenvolvimento de fritas em projetos atrelados a resíduos sólidos, pela capacidade de inertização de substâncias perigosas na rede amorfa do vidro, como areia de fundição que contém cromo.
- Elaboração do esmalte de fritas recicladas e comparação com as propriedades do produto original.
- Elaboração de esmalte com frita reciclada de resíduos com caracterização das fases presentes e propriedades, buscando compreender o nicho de aplicação.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Revista Tecnologia e Vidro. Disponível em: <<http://www.vidros.inf.br/panorama-do-vidro-no-brasil/>>. Acesso em: 19 de outubro de 2016.
2. SILVA, A. D. R. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2013, p. 28.
3. ZARZYCKI, Jerzy. Glasses and the vitreous state. Cambridge University Press, vol. 9, p. 1-4, 1991.
4. Rochas Metamórficas e Metamorfismo (blogspot). Disponível em: <<http://metamorfismoerochasmetamorficas-esrt.blogspot.com.br/p/minerais.html>>. Acesso dia 4 de novembro 2016.
5. AKERMAN, M.. Natureza Estrutura e Propriedades do Vidro, CETEV (Centro Técnico de Elaboração do Vidro), 2000, p 7-18, p. 23.
6. NAVARRO, J. M F. El vidrio. Editorial CSIC-CSIC Press, 2003, p 44-81, p 104-126.
7. MARÇAL, R. L. S. B. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, 2011, p 35.
8. ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. Ciência e engenharia dos materiais. Cengage Learning 1ªed, 2008, p 433.
9. Kopp Glass. Disponível em: <<http://www.koppglass.com/blog/3-common-glass-types-properties-applications/>>. Acesso em: 4 de novembro 2016.
10. FERNANDES, M. H. V. Introdução à Tecnologia do Vidro. Lisboa: Universidade Aberta 1ªed, 1999, 143p.
11. SÁNCHEZ, E. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. Revista Cerâmica Industrial, vol. 2, p. 32-40, 1997.
12. SERPA, E. C. S. N. Dissertação de Mestrado, 2007, p 38.
13. DURÁN, A.; Hevia, R. Introducción a los esmaltes cerámicos. Castellón: Faenza Editrice Ibérica 1ªed, 2002, p 173-205.
14. BACCI, Federico. Glossário terminografico Italiano-Cinese sull'industria delle piastrelle di ceramica. 2016, p 50.
15. SPACEK, P. F C. Trabalho de conclusão de curso, Universidade do Extremo Sul Catarinense, p. 33-34, 2009.
16. COOLBEK, John. "Materiales para el Ceramista." *Barcelona: Ediciones CEAC, 1ª. Ed. Española*, 1989, p 47.

17. LACAD. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/lacad/matprglossario.html>> . Acesso em: 06/11/2016.
18. BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, APN. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. *Cerâmica Industrial*, v. 3, n. 4-6, p. 13-17, 1998.
19. BABISK, M. P. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, 2009.
20. LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Thermodynamic simulation and its application to evaluate the performance of refractory materials. *Cerâmica*, v. 57, n. 343, p. 294-304, 2011.
21. Beltrán, V.; Sánchez, E.; García-Ten, J.; Ginés, F. Materias primas empleadas en la fabricación de baldosas de pasta blanca en España. *Téc. Cerám*, v. 241, 1996, p 116.
22. COELHO, Jorge Luiz. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
23. MELO JÚNIOR, A. S. Tese de Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.
24. NASCIMENTO F.; VIRGÍLIO F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF), 1999, p. 35-36.
25. COELHO, A. C. V.; DE SANTOS, P.; DE SANTOS, H. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, v. 30, n. 1, 2007, p. 1.
26. MAO, H. Thermodynamic assessment of the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 1, 2006, p. 303.