

# ENSAIO DE MOLHABILIDADE COMO INDICATIVO DA POTENCIALIDADE DE UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE ROCHAS ORNAMENTAIS EM CERÂMICA DE REVESTIMENTO

Tiago Marvila Gomes <sup>1</sup>  
Simone Pereira Taguchi Borges <sup>2</sup>  
Mirna Aparecida Neves <sup>1</sup>  
Luiz Antônio Borges Junior <sup>2</sup>

## Resumo

A produção de placas de rochas ornamentais gera uma significativa quantidade de resíduos. A composição destes resíduos indica a possibilidade de seu aproveitamento em vários produtos, como, por exemplo, na fabricação de cerâmica de revestimento. O objetivo deste trabalho foi estudar a molhabilidade de material vidrado sobre cerâmica vermelha, ambos compostos com resíduos de rochas ornamentais. Foram realizados ensaios de molhabilidade pelo método da Gota Sésil, que envolve a fusão de corpos de prova de vidrado sobre placas de cerâmica vermelha sinterizadas. O ângulo de contato foi medido durante a fusão do vidrado e os resultados foram analisados utilizando análise fatorial 2<sup>2</sup>. Os resultados mostraram que os resíduos podem ser usados na fabricação de cerâmica de revestimento, sendo que o menor ângulo de contato é de 18°, obtido na amostra CR3, que contém 40% de resíduo no vidrado e 60% de resíduo na base cerâmica.

**Palavras-chave:** Resíduo; Rocha Ornamental; Vidrado; Molhabilidade.

## WETTABILITY TEST AS INDICATIVE OF THE POTENTIALITY TO USE DIMENSION STONE WASTE IN COATING CERAMICS

## Abstract

The production of dimension stone plates generates a significant amount of wastes. The composition of these wastes shows the possibility of using them in several products, such as in manufacture of ceramic coating. The aim of this work was to study the wettability of glazed material on red ceramic, both composed with dimension stone waste. Wettability test was carried out using the Sessil Drop method, that evolve the fusion of glazed proof bodies on sintered red ceramic. The contact angle was measured during fusion of the glazed material and the results were treated through factorial 2<sup>2</sup> analysis. The results showed that the wastes can be used for fabrication of ceramic coating, and the lowest contact angle is 18°, obtained in the CR3 sample, which contains 40% of waste in the glaze cover and 60% of waste in the ceramic base.

**Keywords:** Waste; Dimension Stone; Glaze; Wettability.

## I INTRODUÇÃO

Com destaque mundial no setor industrial de rochas ornamentais, o Brasil apresenta números significativos de produção e exportação destes materiais. Este setor tem crescido constantemente ao longo dos anos e apresenta grande perspectiva de crescimento futuro. Paralelamente,

aumenta também o volume de resíduos sólidos finos provenientes dos processos de extração e beneficiamento, durante os quais os blocos de rocha são transformados em chapas acabadas. Na maioria das vezes, esses resíduos não possuem destinação adequada, sendo armazenados em

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Campus de Alegre, Alto Universitário, Alegre, ES, Brasil. E-mail: [tiagomarvilagomes@gmail.com](mailto:tiagomarvilagomes@gmail.com)

<sup>2</sup>Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, Seropédica, RJ, Brasil.



aterros ou depositados em lagos e rios, causando danos ambientais [1,2].

A composição dos resíduos é bastante semelhante à de cerâmicas tradicionais e tem potencialidades para utilização como matéria-prima na fabricação de cerâmica de revestimento, sendo uma alternativa para diminuição da quantidade de material a ser descartado no ambiente [2-4]. Para se obter uma boa cobertura da placa cerâmica com o material vidrado, é necessário realizar estudos sobre as interações termodinâmicas, físicas e químicas entre o vidrado e a cerâmica de base [5].

O estudo do comportamento de molhabilidade é um importante parâmetro no processamento de materiais que apresentam a formação de fases líquidas em alta temperatura em junção com um sólido. A molhabilidade depende diretamente do balanço das energias interfaciais sólido-líquido-vapor do sistema [6,7]. No ensaio de molhabilidade, mede-se a variação do ângulo de contato ( $\theta$ ) entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor, e a linha paralela à superfície do sólido em função da temperatura e/ou do tempo. Considera-se que ocorre molhabilidade quando o ângulo de contato é menor que  $90^\circ$  [8-10].

O método da Gota Sêssil é o mais utilizado para a determinação da molhabilidade. Ele consiste em colocar o vidrado sobre o substrato de cerâmica vermelha e aquecer até a fusão do vidrado, medindo-se o ângulo de contato formado em função do tempo ou da temperatura [6, 11, 12].

A molhabilidade pode ser classificada como molhabilidade física ou molhabilidade química, dependendo da natureza da força de ligação entre as interfaces. A molhabilidade física é possível por meio da dissociação completa ou parcial das ligações interatômicas dos sólidos. A força de Van der Waals é a energia atrativa para o molhamento físico. Na molhabilidade química ocorrem reações, nas quais a energia livre de Gibbs se torna a força motora para a diminuição da tensão interfacial sólido-líquido [9, 10].

A Equação 1, denominada equação de Young, estabelece uma relação entre o ângulo de contato, a energia de superfície líquido-vapor ( $\gamma^{lv}$ ); a variação de energia livre de Gibbs no sistema ( $\Delta G$ ) representa a molhabilidade física [6].

$$-\Delta G = \gamma^{lv} (1 + \cos \theta) \quad (1)$$

Para o molhamento químico, as reações alteram as condições de molhabilidade e a equação de Young precisa ser corrigida conforme a Equação 2, onde  $\gamma^{sv}$  é a energia de superfície sólido-vapor,  $\gamma^{sl}$  é a energia de superfície sólido-líquido e  $G\gamma$  é a energia livre de Gibbs da reação [6].

$$\gamma^{sv} - \left( \gamma^{sl} + \frac{-dG\gamma}{dAdt} \right) = \gamma^{lv} \cos \theta \quad (2)$$

Diversos estudos sobre molhabilidade foram feitos para diferentes sistemas e condições [13-16], porém, sobre vidrados em cerâmica vermelha é dificilmente encontrado na literatura, destacando a importância para cerâmica de revestimento.

O objetivo deste trabalho foi estudar a molhabilidade de vidrado sobre cerâmica vermelha, ambos compostos com diferentes porcentagens de resíduos finos produzidos pela serragem de rochas ornamentais processadas em teares com fios diamantados. Utilizou-se o planejamento fatorial  $2^2$  com repetição no ponto central, para identificar a composição do vidrado e da base cerâmica que possuem maior interação termodinâmica e que representam o melhor sistema para produzir cerâmica de revestimento.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os resíduos de rochas ornamentais utilizados nos experimentos são oriundos de três tipos de granitos, cujos nomes comerciais são: Iberê Golden, Iberê Crema Bordeaux e Twilight, produzidos pela serragem de blocos utilizando tear com fios diamantados de uma empresa do município de Cachoeiro de Itapemirim – ES. A argila utilizada na base cerâmica foi obtida em uma indústria cerâmica localizada no município de Campos dos Goytacazes – RJ.

Para a produção das cerâmicas de base foram utilizadas composições denominadas AR40 (60% de argila + 40% de resíduo), AR50 (50% de argila + 50% de resíduo) e AR60 (40% de argila + 60% de resíduo). As composições AR40 e AR60 foram caracterizadas quanto às fases cristalinas utilizando Difractometria de Raios X.

Foram conformadas placas cerâmicas em prensa uniaxial nas dimensões de 120 x 30 x 5 mm, com carga de prensagem de 2,5 toneladas. As placas foram sinterizadas a 1100 °C por 1 hora em um forno elétrico com rampa de aquecimento de 20 °C/min. Posteriormente elas foram submetidas ao ensaio de absorção de água segundo a norma NBR 13818 [17] e à determinação da densidade relativa. Tais parâmetros são proporcionais à porosidade, que é considerada propriedade importante no estudo da molhabilidade.

Nas composições dos vidrados, denominadas V1, V2 e V3, utilizou-se 40, 45 e 50% de resíduo de rochas ornamentais aditivados com fundentes e estabilizantes (Tabela 1). O resíduo de rocha ornamental utilizado no experimento possui ponto de fusão de aproximadamente 1247°C [18]. Como normalmente o processo industrial de fabricação de cerâmica de revestimento emprega temperaturas próximas de 1100°C, foi necessário adicionar fundentes ao resíduo.

A composição V2 utilizada neste trabalho foi proposta de acordo com diagrama ternário  $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$  e composições da literatura [19]. Como fonte de sódio, cálcio e sílica foram utilizados NaOH, CaO e o próprio resíduo contendo 71,6% de  $\text{SiO}_2$ . As composições V1 e V3 foram determinadas por meio de variação de 5% da concentração de resíduo proporcionalmente à variação dos outros constituintes, exceto o caulim e o carboximetilcelulose, os quais foram mantidos constantes. O caulim tem como finalidade principal promover a estabilidade das suspensões e

o carboximetilcelulose melhora a viscosidade na preparação do vidrado.

O pó do vidrado foi compactado em prensa hidráulica utilizando-se uma matriz de aço com dupla ação de pistões. A força uniaxial utilizada foi de 2,5 toneladas. O corpo de prova foi cortado com dimensões aproximadas de 3 x 3 x 3 mm.

Foi utilizado o método da Gota Sêssil para o estudo da molhabilidade. O vidrado foi colocado sobre uma placa de 30 x 30 x 5 mm de cerâmica vermelha previamente sinterizada, e ambos foram aquecidos até a fusão do vidrado.

O ensaio de molhabilidade foi registrado por uma câmera fotográfica digital e o ângulo de contato visualizado em cada imagem foi medido, utilizando o *software* ImageJ e a ferramenta Angle Tool. Curvas do perfil de molhabilidade em relação à temperatura e tempo foram plotadas em gráficos.

As amostras conformadas para o ensaio de molhabilidade foram denominadas CR1, CR2, ... e CR9, compostas pelas combinações das bases cerâmicas (AR40, AR50 e AR60) com os vidrados (V1, V2 e V3) (Figura 1). Assim, CR1 representa uma cerâmica de base contendo 40% de resíduo (AR40) e vidrado de composição V1; CR2, CR3 e CR4 também representam os ensaios de molhabilidade em função da temperatura, com diferentes bases cerâmicas e vidrados. As amostras CR5 a CR9 são os pontos centrais, utilizados para análise do erro.

Para o entendimento do planejamento experimental é necessário definir alguns conceitos iniciais [20,21], conforme descrito a seguir:

**Tabela 1.** Composição dos vidrados

Composição (% m/m)	V1	V2	V3
Resíduo	40,0	45,0	50,0
NaOH	28,5	25,9	23,2
CaO	11,5	10,2	9,1
KOH	0,9	0,8	0,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	0,7	0,6
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	10,8	9,9	8,9
Caulim	7,0	7,0	7,0
Carboximetilcelulose	0,5	0,5	0,5

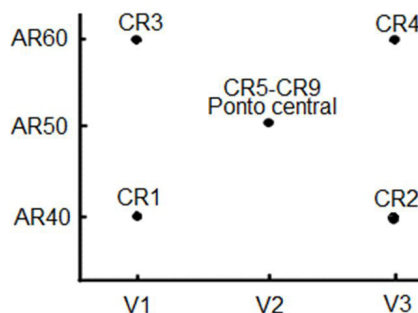
Amostras	Base cerâmica	Vidrado
CR1	AR40	V1
CR2	AR40	V3
CR3	AR60	V1
CR4	AR60	V3
CR5	AR50	V2
CR6	AR50	V2
CR7	AR50	V2
CR8	AR50	V2
CR9	AR50	V2

- Fator – representa cada variável estudada no sistema, ou seja, a fração mássica de resíduo na base cerâmica ( $c_1$ ); e a fração mássica de resíduo no vidrado ( $c_2$ );
- Nível - condições de operação dos fatores investigados, que geralmente são identificados por nível baixo, alto ou central, onde os símbolos (-) e (+) representam, no caso estudado, diminuição e aumento das concentrações de resíduo, respectivamente.

O planejamento experimental é representado por  $b^k$ , sendo que “k” representa o número de fatores e “b” o número de níveis escolhidos. Portanto, trata-se de um planejamento experimental do tipo  $2^2$ , pois contém 2 fatores ( $c_1$  e  $c_2$ ) e 2 níveis (para  $c_1$  são 40% e 60% de resíduo na base cerâmica; para  $c_2$  são 40% e 50% de resíduo no vidrado). As vantagens que mais se destacam no planejamento experimental são: redução do número de ensaios, possibilidade de estudo de diversas variáveis separando seus efeitos, determinação das variáveis que influenciam em um processo, dentre outras [20,21].

Os ângulos de contato finais obtidos em função da temperatura foram analisados por meio da Tabela de Análise da Variância (ANOVA) para verificar qual ou quais variáveis independentes (fatores) apresentam interferência significativa na variável resposta (ângulo de contato) ou se a interferência decorre da interação entre as variáveis. Também foi proposto um modelo matemático linear empírico utilizando o método dos mínimos quadrados para predição do quanto a variação na concentração do resíduo interfere no ângulo de contato. O modelo proposto foi analisado quanto à sua significância pela ANOVA da regressão.

Após o estudo da molhabilidade em função da temperatura, foram realizados os ensaios de molhabilidade em função do tempo para os vidrados V1, V2 e V3 sobre a cerâmica de base AR50. Foi considerada uma isoterma de 1000 °C e o tempo final do ensaio foi de 20 minutos. Esta temperatura e tempo final foram escolhidos com o intuito de simular as condições utilizadas em um processo industrial de cerâmica de revestimento.



**Figura 1.** Composição das amostras CR1, CR2, ..., CR9 de acordo com a base cerâmica e o vidrado utilizados e planejamento dos experimentos de molhabilidade em função da temperatura.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra o difratograma de raios X das composições AR40 e AR60, que são os níveis (-) e (+) do fator  $c_1$ , respectivamente. A composição AR50 é similar e com intensidade intermediária de picos entre AR40 e AR60. Foram identificados picos característicos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), biotita ( $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH,F})_2(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ), caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e dos feldspatos, albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e microclina ( $\text{KAISi}_3\text{O}_8$ ).

A Tabela 2 mostra os valores de massa específica real ( $\rho$ ), massa específica aparente ( $\rho_a$ ), densidade relativa (DR) e absorção de água (Abs) para as composições AR40, AR50 e AR60. Os valores de densidade relativa de aproximadamente 78% indicam que as cerâmicas de base são compactas e possuem aproximadamente 22% de porosidade. A absorção de água, que é uma propriedade inversamente proporcional à porosidade, foi de aproximadamente 10%, indicando a possibilidade de existência de porosidade fechada nas cerâmicas. Segundo ABNT NBR 13818 (1997), as cerâmicas com aproximadamente 10% de absorção de água são indicadas para revestimento de parede [17]. Desta forma, pode-se considerar que a porosidade nas cerâmicas de base é aceitável para os produtos normalmente destinados, e possivelmente não interfere nos ensaios de molhabilidade, garantindo a reprodutibilidade dos resultados.

O efeito da temperatura na molhabilidade do vidrado sobre a cerâmica vermelha pode ser observado nas Figuras 3 e 4. As imagens da Figura 3 são da amostra

CR1, mas representam os demais ensaios de molhabilidade por apresentarem comportamento semelhante. A Figura 4 apresenta a variação do ângulo de contato com a temperatura para as amostras CR1, CR2, CR3 e CR4 e para os pontos centrais (CR5 a CR9, para obtenção da média e desvio padrão).

Todas as curvas da Figura 4 apresentam a diminuição do ângulo de contato com a temperatura, assim como descrito em outros trabalhos que utilizam sistemas diversos [8,22,23]. Nas amostras CR1 e CR3, que possuem a cerâmica de base com respectivamente 40 e 60% de resíduo e o vidrado VI (com maior porcentagem de fundentes no resíduo), o ângulo de contato final foi menor (na temperatura de 1100°C) do que nas demais amostras (CR2, CR4 e Ponto Central). Isto indica que a quantidade de fundente no vidrado tem influência significativa na molhabilidade em cerâmica vermelha. As curvas CR1 e CR3 apresentam comportamento de molhabilidade semelhante, sendo que a CR3 tem espalhamento ligeiramente superior ao da amostra CR1. Isto é atribuído à maior porcentagem de resíduo na composição da cerâmica de base, que proporciona maior afinidade química ao vidrado, por semelhança de composição. Esta similaridade também é observada nas amostras CR2 e CR4, e novamente, a CR4 apresenta espalhamento ligeiramente superior ao da amostra CR2, por possuir maior quantidade de resíduo na composição da cerâmica vermelha.

Vale ressaltar que os resíduos de rochas ornamentais possuem silicatos hidratados e feldspatos em sua composição. Esses feldspatos atuam como fundentes na cerâmica de base

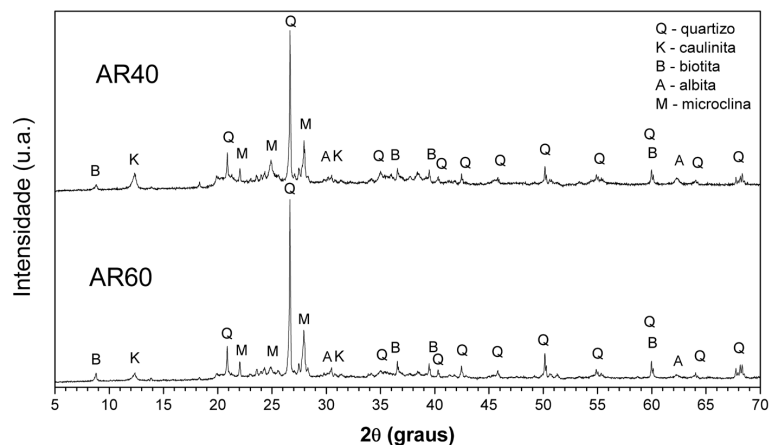
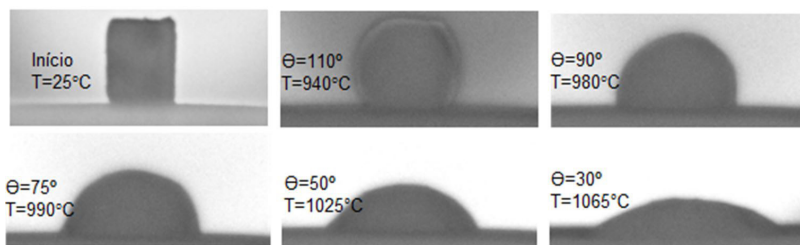


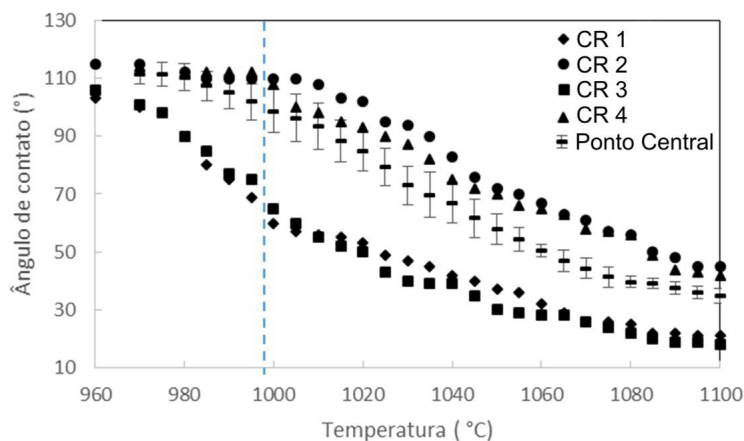
Figura 2. Difratograma de Raios X das composições AR40 e AR60.

Tabela 2. Massa específica real ( $\rho$ ), massa específica aparente ( $\rho_a$ ), densidade relativa (DR) e absorção de água (Abs) das composições AR40, AR50 e AR60

Composições	AR40	AR50	AR60
$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,351	2,355	2,355
$\rho_a$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,827	1,833	1,835
DR (%)	77,8	78,0	78,1
Abs (%)	11,51	10,02	9,12



**Figura 3.** Imagens da evolução do formato da gota de vidro sobre uma placa de cerâmica vermelha durante os ensaios de molhabilidade para a amostra CR1.



**Figura 4.** Variação do ângulo de contato em função da temperatura para as amostras CR1, CR2, CR3, CR4 e Ponto Central (a linha azul tracejada indica a isotérma utilizada no experimento de molhabilidade em função do tempo).

e, devido à sua boa mobilidade atômica, melhora a interação com o vidro fundido durante o ensaio de molhabilidade, mesmo que não tão representativo nos resultados finais quanto a influência da concentração de resíduos no vidro.

Os feldspatos agregam ao vidro os denominados modificadores. Os modificadores são componentes de ligação iônica (CaO e NaOH), que proporcionam diminuição na temperatura de fusão por promover a descontinuidade na rede dos vidroformadores e a redução da viscosidade, melhorando o espalhamento do vidro. Os vidroformadores ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) possuem elevadas forças de ligação covalente. Desta forma, ao diminuir a concentração de resíduo, que é majoritariamente composto por  $\text{SiO}_2$ , no vidro, pode-se observar a diminuição do ângulo de contato para uma certa temperatura.

A Tabela 3 mostra os resultados referentes à ANOVA para os ângulos de contato finais do experimento de molhabilidade em função da temperatura para as 9 amostras estudadas, com um nível de significância de 0,95. Foram analisados os fatores concentração de resíduo na base cerâmica, concentração de resíduo no vidro e a interação entre ambos os fatores. O fator  $c_1$ , concentração de resíduo na base cerâmica, apresentou baixo valor de F ( $F_{\text{calc}} = 7,77$ ) e pouca significância em relação ao ângulo de contato, enquanto o fator  $c_2$ , concentração de resíduo

no vidro, apresentou alto valor de F ( $F_{\text{calculado}} = 350,63$ ) e, conseqüentemente, influência estatisticamente significativa na molhabilidade. Foram também obtidos valores de  $F_{\text{calculado}}$  para curvatura e interação entre as variáveis ( $c_2c_1$ ) menores que os tabelados, indicando, respectivamente, que se trata de um fenômeno de primeira ordem e que não há interação entre as variáveis.

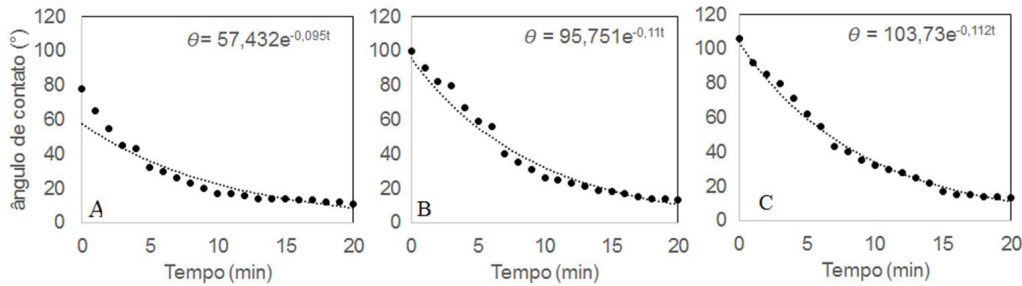
Para se obter um modelo empírico para predição do fenômeno estudado, foi proposto um modelo linear, representado pela Equação 3, onde  $\alpha$  corresponde ao ângulo de contato e  $\varepsilon$  corresponde ao erro aleatório experimental. Os parâmetros  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são do modelo, e as variáveis  $c_1$  e  $c_2$  representam os fatores.

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + \varepsilon \quad (3)$$

Para determinar os valores dos parâmetros deve-se ajustar a Equação 3 aos valores (ângulo de contato,  $c_1$ ,  $c_2$ ) obtidos em cada experimento (por exemplo, CR1 possui ângulo final  $\theta_{1100^\circ\text{C}} = 21^\circ$ ,  $c_1 = 60\%$  e  $c_2 = 40\%$ ). Isto é, necessita-se resolver um sistema de 9 equações, onde cada equação contém valores de ângulo,  $c_1$ ,  $c_2$ , e cujas incógnitas são  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ . Esse sistema pode ser representado de forma compacta por uma única equação matricial genérica (Equação 4),

**Tabela 3.** ANOVA das variáveis independentes

	Soma dos Quadrados	GL	Média da Soma	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>
c <sub>1</sub>	12,25	1	12,25	7,777778	12,22
c <sub>2</sub>	552,25	1	552,25	350,6349	
c <sub>2</sub> c <sub>1</sub>	0,25	1	0,25	0,15873	
Curvatura	18,05	1	18,05	11,46032	
Erro	6,3	4	1,575		
Total	589,1	8	73,6375		



**Figura 5.** Ângulo de contato em função do tempo para o vidrado A) V1, B) V2 e C) V3 em cerâmica de base com 50% de resíduo, em temperatura de 1000°C por 20 min.

$$A = X B + e \tag{4}$$

onde,  $A = \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \dots \\ \alpha_9 \end{bmatrix}$ ,  $X = \begin{bmatrix} 1 & X_1 & X_1^2 \\ 1 & X_2 & X_2^2 \\ \dots & \dots & \dots \\ 1 & X_9 & X_9^2 \end{bmatrix}$ ,  $B = \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{bmatrix}$ ,  $e = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \dots \\ \varepsilon_9 \end{bmatrix}$

A maneira tradicional de conseguirmos ajustar uma reta aos pontos experimentais é localizá-la de tal maneira que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínima, razão pela qual esse método é chamado de ajuste por mínimos quadrados. Para que o valor do somatório do erro seja mínimo, é preciso que suas derivadas em relação a  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  se anulem. A partir das equações obtidas, pode-se calcular  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  resolvendo uma única equação matricial (Equação 5), onde a matriz  $X^t$  é a matriz  $X$  transposta.

$$B = (X^t X)^{-1} X^t A \tag{5}$$

Obtendo-se os valores de  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  ao resolver a Equação 5 pode-se, enfim, reescrever a Equação 4, como a Equação 6, que representa a molhabilidade em função das concentrações de resíduo no vidrado e na base cerâmica na temperatura de 1100°C.

$$B = \begin{bmatrix} 33 \\ 1,75 \\ 11,75 \end{bmatrix}, \text{ então } a = 33 - 1,75 x_1 + 11,75 x_2 \tag{6}$$

Pode-se observar que o parâmetro  $\alpha_2$  se apresenta 6,7 vezes maior que o parâmetro  $\alpha_1$ , mostrando ter maior interferência na variável resposta, convalidando os resultados da Tabela 3.

A análise dos resíduos é fundamental para avaliar a qualidade do ajuste de qualquer modelo matemático. O método mais usado para essa avaliação numérica é a Análise da Variância do Modelo, mostrada na Tabela 4. O  $R^2$  é obtido pela Equação 7, o qual indica que 88,57% da variação é explicada pelo modelo matemático, se mostrando um modelo preditivo eficaz.

$$R^2 = \frac{\text{Soma dos quadrados da regressão}}{\text{Soma dos quadrados total}} \tag{7}$$

A Figura 5 apresenta o comportamento do ângulo de contato em função do tempo para V1, V2 e V3 em uma cerâmica de base com 50% de resíduo, na isoterma de 1000°C. Neste caso, o ensaio de molhabilidade do vidrado V1 sobre AR50 equivale a um valor aproximadamente intermediário entre CR1 e CR3. Analogamente, V2 equivale aos ensaios de CR5 a CR9, e V3 ao valor intermediário de CR2 e CR4. Observa-se que a redução do ângulo de contato é maior nos primeiros minutos, com um comportamento exponencial, até que o equilíbrio seja atingido em aproximadamente 20 minutos. Esse mesmo comportamento é observado em trabalhos da literatura que utilizam outros sistemas [8,22,23]. Os valores de ângulo de contato final da Figura 5 foram próximos aos obtidos nos experimentos de molhabilidade em função da

**Tabela 4.** ANOVA da regressão linear

	Soma dos Quadrados	GL	Média da Soma
Regressão	574,4856	2	287,2428
Resíduos	37,0485	6	6,17475
Falta de ajuste	11,8485	2	5,92425
Erro	25,2	4	6,3
Total	648,5826	8	81,07283

temperatura (Figura 4) para as amostras CR1 e CR3, mas as demais amostras apresentaram maiores valores. Porém, cabe ressaltar que a 1000°C (linha vertical tracejada na Figura 4), os ângulos de contato são equivalentes ao do início das curvas da Figura 5, ou seja, para  $t = 0$ , sendo que VI apresenta valor ligeiramente menor. Isto mostra que, embora termodinamicamente o menor valor de ângulo de contato ocorra a 1100°C no gráfico de molhabilidade em função da temperatura (Figura 4), estas amostras poderiam obter estes mesmos ângulos de contato, ou até inferiores, quando submetidos a 1000°C, porém, após 20 minutos, conforme mostrado nas respectivas equações indicadas na Figura 5.

Pelas curvas de molhabilidade mostradas na Figura 4, pode-se identificar qual temperatura é mais interessante para ocorrer o espalhamento do vidro sobre a cerâmica vermelha. Na Figura 5 pode-se inferir quanto tempo levaria para se obter o mesmo espalhamento numa determinada temperatura, trazendo oportunidades de escolhas mais adequadas (Composição/Temperatura/Tempo) para o processamento industrial de cerâmicas de revestimento.

## 4 CONCLUSÕES

As amostras estudadas apresentaram boa molhabilidade do vidro na cerâmica vermelha, ambos compostos de resíduos finos de rochas ornamentais serradas em tear de fio diamantado, indicando a potencialidade de utilização deste tipo de resíduo para aplicação em cerâmica de revestimento. O aumento da concentração de fundente no vidro promove uma maior molhabilidade. A variação na concentração de resíduo na base cerâmica apresenta baixa influência na molhabilidade, mas este foi considerado um fator positivo, pois apresentou ligeira melhora no espalhamento, devido à interação química dos componentes. A amostra CR3, que contém 40% de resíduo no vidro e 60% de resíduo na base cerâmica, apresentou o menor ângulo de contato ( $18^\circ$ ), sendo esta composição a mais indicada para cerâmica de revestimento.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq N° 550307/2011-7, e à FAPES N° 53635230/2011, pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – ABIROCHAS. São Paulo: Informe 07 (2016).
- 2 Reis AS, Della-Sagrillo VP, Venzuela-Diaz FR. Analysis of dimension stone waste addition clayey mass used in roof tile production. *Materials Research*. 2015;18:63-69.
- 3 Rodrigues GF, Alves JO, Tenório JAS, Espinosa DCR. Estudo de resíduos de rochas ornamentais para produção de materiais vítreos. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2011;8:203-211.
- 4 Taguchi SP, Santos JC, Gomes TM, Cunha NA. Avaliação das propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental proveniente do tear de fio diamantado. *Cerâmica*. 2014;60:291-296.
- 5 Wolf FG. Modelagem da interação fluido-sólido para simulação de molhabilidade e capilaridade usando o modelo lattice-boltzmann [Tese]. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina; 2006.
- 6 Luz AP, Ribeiro S, Pandolfelli VC. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. *Cerâmica*. 2008;54:174-183.
- 7 Alghunaim A, Kirdponpattara S, Newby BZ. Techniques for determining contact angle and wettability of powders. *Powder Technology*. 2016;287:201-215.
- 8 Motta FV, Balestra RM, Ribeiro S, Taguchi SP. Wetting behaviour of SiC ceramics: Part I -E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive system. *Materials Letters*. 2004;58:2805-2809.
- 9 Wang Z, Elimelech M, Lin S. Environmental applications of interfacial materials with special wettability. *Environmental Science & Technology*. 2016;50:2132-2150.

- 10 Bigheti CMM, Ribeiro S, Taguchi SP, Strecker K, Machado JPB, Santos C. Characterization of rare earth oxide-rich glass applied to the glass-infiltration of a ceramic system. *Ceramics International*. 2014;40:1619-1625.
- 11 Ribeiro S, Taguchi SP, Motta FV, Balestra RM. The wettability of SiC ceramics by molten  $E_2O_3(ss)/AlN$  ( $E_2O_3(ss)$ =solid solution of rare earth oxides). *Ceramics International*. 2007;33:527-530.
- 12 Luz AP, Ribeiro S, Domiciano VG, Pandolfelli VC. Slag melting temperature and contact angle on high carbon containing refractory substrates. *Cerâmica*. 2011;57(342):140-149.
- 13 Xu Q, Guo L, Zhang L, Liu H. Wettability of zirconium-coated alumina by molten aluminum. *Surface and Coatings Technology*. 2016;302:150-157.
- 14 Shen P, Zhang L, Wang Y. Wettability between molten slag and dolomitic refractory. *Ceramics International*. 2016;42:16040-16048.
- 15 Fu W, Song XB, Zhao YX, Cao J, Feng JC, Jin C, et al. Effect of Ti content on the wetting behavior of Sn0.3Ag0.7Cu/AlN system. *Materials & Design*. 2017;115:1-7.
- 16 Shen p, Fujii H, Nogi K. Wetting mechanism of AgCuTi on heterogeneous surface of Diamond/Cu composites. *Surface and Coatings Technology*. 2017;325:1559-1569.
- 17 Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento - especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro: ABNT; 1997.
- 18 Taguchi SP, Cunha JA, Cunha NA, Santos FA, Silva AC. Produção de vidro a partir de resíduo de rochas ornamentais. In: Anais do 20º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; 2012 November 04-08; Joinville, Brasil. São Paulo: Metallum; 2012. p. 106-138.
- 19 Sorli S, Tena MA, Mestre A, Luser M, Monós G. Efeito da fase principal devitrificada sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas de vidrados cerâmicos. *Cerâmica Industrial*. 2005;10:6-13.
- 20 Barros Neto B, Scarminio IS, Bruns RE. Como fazer experimentos. 2.ed. Campinas: Editora Unicamp; 2001.
- 21 Cunico MWM, Cunico MM, Miguel OG, Zawadzki SS. Planejamento fatorial: Uma ferramenta valiosa para definição de parâmetros experimentais na pesquisa. *Visão Acadêmica*. 2008;9:23-32.
- 22 Luz AP, Ribeiro S. Wetting behaviour of silicone nitride ceramics by Ti-Cu alloys. *Ceramics International*. 2006;34:305-309.
- 23 Eustathopoulos N, Sobczak N, Passerone A, Nogi K. Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature. *Journal of Materials Science*. 2005;40:2271-2280.

Recebido em: 1 Jun. 2017

Aceito em: 11 Jun. 2018