

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais.**

PPGE3M

**ADITIVAÇÃO POR ÓXIDOS DE AGENTE ESPUMANTE À
BASE DE CALCÁRIO DOLOMÍTICO SINTÉTICO E SEU
EFEITO NA FORMAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE
ESPUMAS VÍTREAS A PARTIR DE RESÍDUO DE VIDRO
SODOCÁLCICO**

Andrea Pokorny

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

**Porto Alegre
2011**

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais.**

PPGE3M

**ADITIVAÇÃO POR ÓXIDOS DE AGENTE ESPUMANTE À
BASE DE CALCÁRIO DOLOMÍTICO SINTÉTICO E SEU
EFEITO NA FORMAÇÃO NA MICROESTRUTURA DE
ESPUMAS VÍTREAS A PARTIR DE RESÍDUO DE VIDRO
SODOCÁLCICO**

Andrea Pokorny

Engenheira de Materiais

Proposta de tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutorado em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Esta tese foi julgada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Diosnel Antônio Rodriguez Lopez – UNISC

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño – UFPel

Profa. Dra. Juliane Vicenzi – PNPd - CAPES - UFRGS

Prof. Dr. Prof. Dr. Telmo R. Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à UFRGS, pela bolsa de estudo fornecida e pela oportunidade de desenvolver um trabalho em uma instituição de prestígio e qualidade.

A todos os bolsistas que me ajudaram, de alguma forma, no auxílio da execução dos experimentos. Em especial aos bolsistas de Iniciação Científica Franco Fragomeni Tagliari, Ramaugusto da Porciúncula Vieira e Waleska Campos Guaglianoni, pela ajuda e dedicação no período relevante desta tese.

Aos meus amigos e colegas Antonio Takimi, Fernando Machado Machado, Felipe Antonio Lucca Sanchez, Lauren Carús, Diogo Kramer Topolski, Tânia Basegio e todos que conviveram comigo e me auxiliaram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

À minha grande amiga Juliane Vicenzi, amiga de todas as horas, pelas valiosas sugestões, incentivo, força e profunda amizade.

Ao orientador Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela grande oportunidade, excelente orientação e pelo apoio entusiasmado em todos os momentos fundamentais na realização deste trabalho.

À minha família por todo o estímulo e motivação, fundamentais durante o desenvolvimento deste trabalho e em todos os momentos.

Aos meus grandes amores, Carlos e Gabriel, pelo carinho, compreensão, apoio e amor, compartilhados em todos os momentos de nossas vidas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIações	XI
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	18
3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA	19
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.1 VIDROS E ESTRUTURA VÍTREA	20
4.1.1 VIDRO: PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES	22
4.1.2 RELAÇÃO ENTRE COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA VÍTREA	27
4.2 ESPUMAS VÍTREAS	29
4.2.1 POROSIDADE, RESISTÊNCIA MECÂNICA E CONDUTIVIDADE TÉRMICA	31
4.2.2 PRODUÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS.....	35
4.2.2.1 Agente Espumante	38
4.2.2.2 Carbonatos como agente espumante	39
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
5.1 MATERIAIS	47
5.1.1 VIDRO SODOCÁLCICO.....	47
5.1.2 AGENTE ESPUMANTE	49
5.1.2.1 Carbonato Dolomítico Sintético	49
5.1.2.2 Óxidos	52
5.1.2.3 Formulações do Agente Espumante	53
5.2 OBTENÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS	53
5.2.1 FORMULAÇÕES DAS MASSAS VÍTREAS	53

5.2.2 CONFORMAÇÃO.....	54
5.2.4 QUEIMA.....	55
5.2.4.1 Quantificação da Geração de CO ₂ durante a Queima.....	55
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS.....	57
5.3.1 EXPANSÃO VOLUMÉTRICA E DENSIDADE.....	57
5.3.2 FASES MINERALÓGICAS.....	57
5.3.3 MORFOLOGIA.....	58
5.3.4 POROSIDADE.....	58
5.4 ERRO DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS.....	58
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
6.1 EXPANSÃO VOLUMÉTRICA.....	60
6.2 DENSIDADE.....	73
6.3 GERAÇÃO DE CO₂ PELO AGENTE ESPUMANTE.....	74
6.3.1 CÁLCULO DO TEOR DE CO ₂ GERADO.....	77
6.4 POROSIDADE.....	79
6.4.1 DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS.....	87
6.4 FASES CRISTALINAS.....	91
7. CONCLUSÕES.....	94
7.1 QUANTO À OBTENÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS.....	94
7.2 QUANTO AO TEOR DE CO₂ GERADO.....	96
7.3 QUANTO AO TAMANHO E FORMA DOS POROS.....	96
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1. Formação do vidro a partir da sílica. Substituição do oxigênio da rede de SiO_2 pelo oxigênio de um óxido metálico (MO), interrompendo a rede de tetraedros conectados entre si por átomos de oxigênio.	21
Figura 4.2. Variação do volume específico em função da temperatura para materiais cristalinos e não cristalinos (NAVARRO, 1991).....	23
Figura 4.3. Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para o vidro sodocálcico e outros vidros (adaptado de CALLISTER, 2007).....	24
Figura 4.4. Funções relativas dos óxidos no vidro (adaptado de AKERMAN, 2000).27	
Figura 4.5. Rede de um vidro (adaptado de CALLISTER, 2007).	28
Figura 4.6. Curva típica de tensão x deformação de uma espuma vítrea sob compressão (PENG <i>et al.</i> , 2000).....	32
Figura 4.7. Variação da condutividade térmica de materiais cerâmicos em função da temperatura (adaptado de CALLISTER, 2007).	34
Figura 4.8. Crescimento das bolhas entre 600°C e 900°C em função da taxa de aquecimento (STEINER <i>et al.</i> , 2002).	42
Figura 4.10. Representação esquemática do modelo de espumação (STEINER <i>et al.</i> , 2002).	43
Figura 5.1. Fluxograma da metodologia adotada para a obtenção e caracterização de espumas vítreas utilizando vidro reciclado e um carbonato dolomítico sintético, aditivado com diferentes óxidos, separadamente.	46
Figura 5.2. Análise granulométrica por difração a laser do vidro sodocálcico após moagem e peneiramento na peneira 150 ABNT.	48
Figura 5.3. Análise termogravimétrica e térmica diferencial do vidro sodocálcico empregado na formulação das espumas vítreas.....	49
Figura 5.4. Análise mineralógica por difração de raios X do carbonato dolomítico sintético após calcinação a 1000°C.....	50
Figura 5.5. Análise granulométrica do carbonato sintético ($\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$).....	51
Figura 5.6. Análise termogravimétrica e termodiferencial do carbonato sintético ($\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$) empregado na formulação das espumas vítreas.	52
Figura 5.7. Representação esquemática do aparato utilizado na determinação do teor de CO_2	56
Figura 6.1. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético, sem e com aditivação de diferentes óxidos.	60
Figura 6.2. Variação da expansão volumétrica das espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético que obtiveram um aumento da expansão na faixa de temperatura entre 750°C e 800°C.	62
Figura 6.3. Variação da expansão volumétrica das espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético que obtiveram um leve aumento na expansão na faixa de temperatura entre 850°C a 900°C.....	63

Figura 6.4. Imagens por microscopia eletrônica de varredura das espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato sintético com Al_2O_3 (Al3), Fe_2O_3 (Fe3) e K_2O (K3) queimadas a 900°C (Aumento: 30X).	64
Figura 6.5. Imagens por microscopia eletrônica de varredura das espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato sintético com: (a) Fe_2O_3 (Fe3) e (b) K_2O (K3) queimadas a 900°C (Aumento: 100X).	65
Figura 6.6. Variação da expansão volumétrica das espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético que obtiveram uma diminuição na expansão na para uma temperatura de queima de 900°C.	65
Figura 6.7. Imagens da espuma vítrea K3 obtidas através de uma filmagem realizada durante a queima até a temperatura de 1100°C.	67
Figura 6.8. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com 5% de carbonato dolomítico sintético, sem e com aditivação de diferentes óxidos.	69
Figura 6.9. Superfície dos corpos cerâmicos com 5% de carbonato dolomítico sintético e óxido de potássio (K5), queimado nas temperaturas de 850°C (a), 900°C (b) e 950°C (c). Imagem obtida com lupa (Aumento: 6,7X).	71
Figura 6.10. Variação da expansão volumétrica das espumas vítreas formuladas com 5% de carbonato sintético que obtiveram um aumento da expansão na faixa de temperatura entre 850°C a 900°C.	73
Figura 6.11. Variação da densidade em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético, sem e com aditivação de diferentes óxidos.	74
Figura 6.12. Variação da densidade em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com 5% de carbonato dolomítico sintético, sem e com aditivação de diferentes óxidos.	74
Figura 6.13. Análise termogravimétrica dos agentes espumantes investigados neste trabalho e dos carbonatos de cálcio e de magnésio, em separado.....	75
Figura 6.14. Teor de CO_2 liberado pelo carbonato dolomítico sintético (CD) e pelo carbonato dolomítico sintético aditivado com os diferentes óxidos (Si, Al, Fe, Mn, Na, K, Ti e P) em função da temperatura de queima.	76
Figura 6.15. Imagem por microscopia óptica das espumas vítreas K3 e CD3, formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético nas diversas temperaturas de queima (Aumento: 6,7X).	80
Figura 6.16. Imagem por microscopia óptica das espumas vítreas K5 e CD5, formuladas com 5% de carbonato dolomítico sintético nas diversas temperaturas de queima (Aumento: 6,7X).	81
Figura 6.17. Imagem por microscopia eletrônica de varredura das espumas vítreas Fe3, K3 e CD3, formuladas com 3% em peso de carbonato dolomítico sintético, queimadas a 850°C e 900°C (Aumento: 30X).	83
Figura 6.18. Imagens por microscopia eletrônica de varredura das espumas vítreas Fe5, K5 e CD5, formuladas com 5% em peso de carbonato dolomítico sintético, queimadas a 850°C e 900°C (Aumento: 30X).	84
Figura 6.19. (a) e (b) óptica das espumas vítreas Fe3 e K3, respectivamente (Aumento: 30X). (c) e (d) Imagens por microscopia eletrônica de varredura das	

espumas vítreas Fe3 e K3, respectivamente (Aumento: 30X). (e) e (f) Imagens de Méar <i>et al.</i> (2007).	86
Figura 6.20. Diâmetro médio dos poros das espumas vítreas produzidas com 3% de agente espumante, sem e com aditivção de óxidos, em função da temperatura de queima.	87
Figura 6.21. Imagem por microscopia óptica da espuma vítrea Mn3 queimada a 800°C (Aumento: 6,7X).	88
Figura 6.22. Imagem por microscopia óptica da espuma vítrea CD3 queimada a 700°C (Aumento: 6,7X).	89
Figura 6.23. Diâmetro médio dos poros das espumas vítreas produzidas com 5% de agente espumante, sem e com aditivção de óxidos, em função da temperatura de queima.	90
Figura 6.24. Análise mineralógica por difração de raios X da espuma vítrea Al5 após queima a 850°C.....	91
Figura 6.25. Análise mineralógica por difração de raios X da espuma vítrea Si5 após queima a 850°C.....	92
Figura 6.26. Análise mineralógica por difração de raios X da espuma vítrea Fe5 após queima a 850°C.....	92
Figura 6.27. Análise mineralógica por difração de raios X da espuma vítrea CD5 após queima a 850°C.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Propriedades e área de aplicação da espuma vítrea (KETOV, 2001). ...	15
Tabela 4.1. Composição típica do vidro sodocálcico (SAINT-GOBAIN, 2005).....	22
Tabela 5.1. Composição química por fluorescência de raios X do vidro sodocálcico (em óxidos).....	47
Tabela 5.2. Distribuição granulométrica obtida por difração a <i>laser</i> do vidro sodocálcico utilizado na obtenção das espumas vítreas.	48
Tabela 5.3. Distribuição granulométrica por difração a <i>laser</i> do calcário dolomítico sintético (CaCO ₃ . MgCO ₃).	51
Tabela 5.4. Óxidos utilizados na aditivação do agente espumante e respectivos fornecedores.	52
Tabela 5.5. Formulações de carbonato sintético a partir de carbonato de cálcio e de magnésio e óxidos grau P.A.....	53
Tabela 5.6. Formulações de vidro e agente espumante (% em peso).	54
Tabela 6.1. Absorção de água (%) e porosidade aparente (%) dos corpos-de-prova com 100% de vidro, vidro + 3% de K ₂ O e vidro + 5% de Fe ₂ O ₃	70

LISTA DE ABREVIACOES

P.A. – *pro analyse*, pureza analítica, reagente com alto grau de pureza

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – American Society for Testing and Materials

ATD – análise termodiferencial

ATG – análise termogravimétrica

DRX - difração de raios-X

FRX - fluorescência de raios X

MEV – microscopia eletrônica de varredura

R₂O – Cátion monovalente

RO – Cátion bivalente

RESUMO

Neste trabalho, espumas vítreas foram produzidas a partir de vidro sodocálcico moído, oriundo de embalagens de vidro transparente, e um carbonato sintético, utilizado como agente espumante, com composição semelhante à de um calcário dolomítico, aditivado com diferentes óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Na_2O , K_2O , TiO_2 e P_2O_5). O objetivo deste trabalho foi avaliar a relação entre a temperatura de queima, a composição química e as porosidades obtidas em espumas vítreas, visando à otimização das propriedades tecnológicas associadas à microestrutura.

Os corpos cerâmicos foram formulados com teores entre 3% e 5% em peso de carbonato sintético, conformados por prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica e queimados entre 650°C e 950°C , com uma taxa de aquecimento de 150 K/h e patamar de 30 minutos. Para a avaliação da influência da composição química na expansão e nas porosidades dos corpos cerâmicos, introduziram-se separadamente diferentes óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Na_2O , K_2O , TiO_2 e P_2O_5). As espumas vítreas formadas foram avaliadas por sua expansão volumétrica, sendo sua microestrutura caracterizada por microscopia óptica e eletrônica de varredura e por difração de raios X.

Os resultados mostraram que é possível obter espumas vítreas a partir de pó de vidro, utilizando carbonato sintético, com a introdução dos diferentes óxidos, como agente espumante. A expansão volumétrica dos corpos cerâmicos é influenciada pela viscosidade da massa de vidro fundido. Neste caso, tanto a viscosidade quanto o óxido incorporado no agente espumante irão atuar como modificadores, alterando assim a viscosidade do vidro fundido. Em relação à porosidade, a expansão volumétrica não necessariamente está relacionada ao tamanho dos poros. A temperatura de maior expansão para cada corpo cerâmico não variou com o aumento do agente espumante. O óxido adicionado é que determina a temperatura a qual irá ocorrer a expansão máxima e não a quantidade de agente espumante adicionado. A microestrutura vítrea apresentou na análise mineralógica a presença de fases cristalinas, que não variaram significativamente em função da aditivação por óxidos.

ABSTRACT

In this work, foam glasses were produced from grounded soda-lime glass from transparent glass bottles and a synthetic carbonate, used as a foaming agent, with a composition similar to a dolomitic lime, additivated with different oxides (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Na_2O , K_2O , TiO_2 e P_2O_5). The objective was to evaluate the relationship between the sintering temperature, chemical composition and the porosity of the foam glass, in order to optimize the technological properties associated with the microstructure.

The ceramic bodies were formulated with 3 and 5 weight percent of synthetic carbonate, uniaxially pressed in a hydraulic press and fired within the temperature range from 650 to 950°C, with a heating rate of 150 K/h and a holding time of 30 minutes. To evaluate the influence of chemical composition on the volumetric expansion and on the porosity of the ceramic bodies, different oxides (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 and TiO_2) were added in the formulation. The technological characterization of the ceramic bodies involved the determination of the volumetric expansion. The microstructure was investigated by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis.

The results have shown that it is possible to obtain foam glass from glass powder, using synthetic carbonate with different oxides as foaming agent. These values were comparable to those of commercial thermal insulating products. The volumetric expansion of ceramic bodies is influenced by the viscosity of the melting glass mass. In this case, both the viscosity and the incorporated oxide can act as modifiers, thus changing the viscosity of the glass. In relation to the porosity, the volumetric expansion is not necessarily related to the size of the pores. The temperature of the greatest volumetric expansion for each ceramic body did not change with higher amounts of foaming agent. The incorporated oxide determines the temperature that will occur the maximum expansion, much more than the amount of foaming agent. The microstructure showed in mineralogical analysis the presence of some crystalline phases, which did not vary in function of the incorporation of the oxides

1. INTRODUÇÃO

O vidro está entre os materiais que atraem grande interesse na reciclagem. É um dos principais resíduos domésticos, impactando negativamente o meio ambiente pela quantidade gerada. Cerca de dez milhões de toneladas de resíduos de vidro se acumulam no meio ambiente por ano (KETOV, 2001).

Uma grande parte deste resíduo está na forma de sólidos triturados em diversos tamanhos e cores. Além disso, o vidro pode estar contaminado com fragmentos metálicos e não metálicos (plásticos, cerâmicos, alumínio, ferro, papel, substâncias orgânicas, entre outros), elevando desta forma os custos de triagem de cor e remoção de impurezas. Conseqüentemente, a utilização de vidro reciclado na produção de novos artigos de vidro é pouco rentável, além do que os artigos produzidos com vidro reciclado impuro podem conter defeitos e, portanto, podem apresentar propriedades tecnológicas restritivas a uma mais ampla aplicação.

Por outro lado, os resíduos de vidro geralmente têm alta estabilidade química e podem ser dispostos em segurança em aterros, sem qualquer risco de poluição. No entanto, os elevados custos dos aterros, levam à necessidade de buscar novas aplicações para este tipo de resíduo.

Diante deste contexto, levando em conta o grande volume de resíduos de vidro gerados, evidencia-se a necessidade de buscar alternativas para a sua aplicação, como por exemplo, na fabricação de produtos com valor de mercado, tais como espumas vítreas.

A primeira espuma vítrea foi produzida e comercializada em 1930. Sua principal utilização é ainda hoje como material isolante na construção civil. Sua principal vantagem é a estabilidade química e térmica nas condições de uso, combinada com impermeabilidade a água e a gases. O antecessor deste material era a espuma-escória (*slag-foams*), um produto à base de resíduos obtidos durante a redução de minérios metálicos. Outra importante aplicação para esses produtos e, mais tarde, para a espuma vítrea, era o uso como material para boias marítimas, devido à alta resistência à água do mar.

Como material empregado em Engenharia, as espumas vítreas são utilizadas, principalmente, como materiais isolantes térmicos ou acústicos rígidos. Devido às excelentes propriedades estruturais e longa vida útil, são apropriados para serem utilizados como isolantes em telhados, paredes e em áreas de tráfego. A Tabela 1.1 apresenta uma relação de possíveis aplicações de espumas vítreas, considerando suas propriedades tecnológicas de interesse.

Tabela 1.1. Propriedades e área de aplicação da espuma vítrea (KETOV, 2001).

Propriedades	Possíveis aplicações
Baixa condutividade térmica	<ul style="list-style-type: none"> • Isolamento térmico em construções civis e industriais – espuma vítrea reduz o consumo de materiais de construção; • Isolamento térmico em tubulações e encanamentos de gás
Baixa densidade combinada com alta resistência mecânica	<ul style="list-style-type: none"> • Carga baixa na base da construção (para construções realizadas em solos frágeis); • Telhados termicamente isolantes que não precisam ser substituídos com o uso; • Materiais de construção para pontes ou outros materiais flutuantes.
Incombustibilidade	<ul style="list-style-type: none"> • Isolante térmico em construções de edifícios; • Construções utilizadas como barreiras contra fogo; • Isolamento de tubulações e de vários equipamentos que trabalham em temperaturas acima de 600°C.
Trabalhabilidade	<ul style="list-style-type: none"> • Ao contrário dos materiais isolantes térmicos convencionais (concreto celular, espuma polimérica), a espuma vítrea combina bem com argamassa de sílica-alumina (concreto com cimento branco); • É facilmente cortada, podendo ser perfurada, pregada, colada.
Material altamente resistente à corrosão e quimicamente inerte	<ul style="list-style-type: none"> • Fabricação de isolantes térmicos/acústicos reutilizáveis; • Não sofre contração (estabilidade dimensional); • Utilizada em construções de tubulações e tanques para ácidos e petróleo.
Compatibilidade ambiental	<ul style="list-style-type: none"> • Indicado para construções de tanques e tubulações na indústria farmacêutica e alimentícia.

A espuma vítrea é utilizada em maior escala como isolante térmico do que como isolante acústico (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003) e pode ser utilizada para qualquer tipo de construção em qualquer forma ou combinada com outros

materiais. Na forma de bloco, pode ser utilizada nos espaços entre as paredes, para isolar o calor e o som. Segundo Ketov (2001), comparada a outros isolantes térmicos empregados em países de clima frio, o uso da espuma vítrea na construção civil e industrial pode reduzir os custos em isolamento térmico em até 25%.

Devido à resistência térmica e química, a espuma vítrea pode ser usada para isolamento em equipamentos tecnológicos e de produtos químicos agressivos. O material usualmente utilizado para essa aplicação é a lã de rocha. Entretanto, é um tanto frágil e tem que ser substituído a cada três anos ou menos. A espuma vítrea permite que a substituição não se faça necessária, ou seja muito menos frequente, e é passível de ser reutilizada muitas vezes (KETOV, 2001).

Uma espuma vítrea, em regra geral, é caracterizada primeiramente pela densidade. A espuma vítrea tem densidades baixas, em torno de $0,1\text{g/cm}^3$. Além da densidade, alguns parâmetros são importantes na definição de aplicações tecnológicas: resistência mecânica, absorção da água e condutividade térmica. Todos esses parâmetros dependem da estrutura da espuma vítrea (tamanho e configuração dos poros, espessura das paredes de vidro entre os poros) e certa correlação com a densidade (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

Portanto, com essas características, a produção da espuma vítrea pode ser considerada uma forma eficaz de reciclar diversos tipos de vidro (recipientes de vidro plano, vidro borossilicato para a indústria química e, mais recentemente, até mesmo lâmpadas fluorescentes).

A espuma vítrea é obtida pela adição de um agente espumante ao vidro finamente moído e queimado em temperaturas acima do seu ponto de amolecimento. Esta temperatura é mantida até que o gás liberado pelo agente espumante seja capturado na estrutura do vidro, formando uma grande quantidade de poros. Sua rota de processamento consiste na espumação, isto é, na formação de espécies gasosas, em uma massa pirolástica de pó de vidro submetida a um fluxo viscoso.

A distribuição dos poros, tamanho e estabilidade é um fator importante para a qualidade da espuma vítrea. O tamanho inicial das bolhas pode ser

ajustado pela granulometria do pó de vidro inicial. O tamanho final das bolhas depende da taxa de crescimento das mesmas e a coalescência destas a altas temperaturas e a baixas viscosidades (STEINER e BEERKENS, 2001).

A forma dos poros e as propriedades da espuma vítrea obtida dependem, em grande parte, da concentração e do tipo do agente espumante usado. Dependendo da utilização (isolamento térmico ou acústico), a espuma vítrea pode ter poros isolados ou interconectados, respectivamente (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

O conhecimento da composição química do vidro é necessário e fundamental para o planejamento da mistura vitrificável e conseqüentemente das características e propriedades dos produtos a base de vidros (SCARINCI *et al.*, 2000). A composição química pode possuir uma quantidade apropriada de agentes vitrificantes (SiO_2 , Al_2O_3 ,...), fundentes (Na_2O , K_2O ,...) e estabilizadores (CaO , MgO , ZnO , PbO ,...), que contribuem diferentemente na formação da estrutura vítrea final (SCARINCI *et al.*, 2000).

Portanto, a formação da espuma vítrea depende da liberação dos gases durante a queima e as propriedades dependem de suas características estruturais que, por sua vez, estão condicionadas à composição química e ao processamento térmico a que foram submetidos. Assim, se faz necessário investigar a relação entre a composição química das matérias-primas e a liberação de gás durante a queima, em função do tratamento térmico até a formação da microestrutura final (distribuição, forma e tamanho dos poros), que definem as propriedades tecnológicas que viabilizam o emprego das espumas vítreas como material de Engenharia. É neste contexto que se insere este trabalho.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a relação entre a composição química, temperatura de queima e as características microestruturais em espumas vítreas, produzidas a partir de vidro reciclado e um carbonato dolomítico sintético, utilizado como agente espumante, aditivado com diferentes óxidos separadamente.

Para a obtenção dos objetivos propostos, foi necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

i) Desenvolver um carbonato dolomítico sintético, com base em um calcário dolomítico comercial;

ii) Desenvolver um agente espumante a partir do carbonato dolomítico sintético e sua aditivação com diferentes óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Na_2O , K_2O , TiO_2 e P_2O_5), com pureza analítica e adicionados separadamente, um a um;

iii) Avaliar por análise térmica e quantificar experimentalmente a liberação de CO_2 durante a queima, com ou sem a presença dos óxidos de aditivação;

iv) Conformer os corpos-de-prova com diferentes formulações de vidro reciclado, carbonato dolomítico sintético e adição dos óxidos investigados;

v) Produção das espumas vítreas por processamento térmico;

vi) Avaliar a microestrutura das espumas vítreas;

vii) Associar a microestrutura com os parâmetros processuais e as propriedades tecnológicas medidas.

3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto à sua interpretação. Entre estas, destacam-se:

i) O resíduo de vidro utilizado é referente a uma amostragem pontual, aleatória, de embalagens de vidro para bebidas, podendo haver diferenças com outras embalagens, de outros fabricantes.

ii) A extrapolação para produção industrial dos resultados obtidos deve levar em conta principalmente o processo de compactação e o tipo de queima praticada:

a) na conformação dos corpos-de-prova em laboratório, foi empregada a prensagem de simples efeito. A compactação de pós, obtida por esse processo é típica, não podendo ser transposta diretamente e inteiramente para outros processos de compactação;

b) a queima praticada em laboratório em fornos elétricos tipo mufla difere da queima praticada industrialmente para este tipo de produto.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 VIDROS E ESTRUTURA VÍTREA

Os vidros consistem em silicatos não-cristalinos que também contêm óxidos, tais como CaO , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 , os quais influenciam as suas propriedades. Duas de suas principais características são a transparência ótica e a relativa facilidade com a qual podem ser fabricados.

A estrutura vítrea é amorfa, sem ordem ou periodicidade a longo alcance no arranjo dos átomos. A *American Society for Testing and Materials – ASTM* define vidro como sendo: “um produto inorgânico de fusão que foi resfriado até atingir condição de rigidez, sem sofrer cristalização”. Esta definição compreende, portanto, aquelas substâncias com rigidez mecânica à temperatura ambiente, mas isenta de uma estrutura cristalina ordenada, característica de um sólido cristalino. A desordem estrutural assemelha o vidro a um líquido, mas sua elevada viscosidade não permite defini-lo como tal (NAVARRO, 1991).

A Figura 4.1 apresenta esquematicamente a estrutura tetraédrica da sílica, formada unicamente pelos átomos de silício e de oxigênio. Os tetraedros giram em torno da ligação O-Si. O ângulo pelo qual os tetraedros estão conectados também varia. A substituição do oxigênio da rede de SiO_2 pelo oxigênio de um óxido metálico (MO) interrompe a rede de tetraedros, formando um silicato.

A formação de um silicato, portanto, ocorre quando é adicionado um óxido metálico à sílica, rompendo a rede tridimensional. Por exemplo, na adição de CaO à sílica, os íons Ca^{+2} e O^{-2} , em que se decompõe o CaO , atuam rompendo a rede entre os átomos de silício e oxigênio.

A estrutura e propriedades da estrutura vítrea dependem da natureza dos óxidos metálicos adicionados. Segundo West (1984), os óxidos modificadores de rede (ou óxidos não pontantes), tais como alcalinos e alcalinos-terrosos, interrompem a rede de sílica, tanto mais quanto mais são adicionados. O aporte destes óxidos é geralmente feito na forma de carbonatos (AKERMAN, 2000).

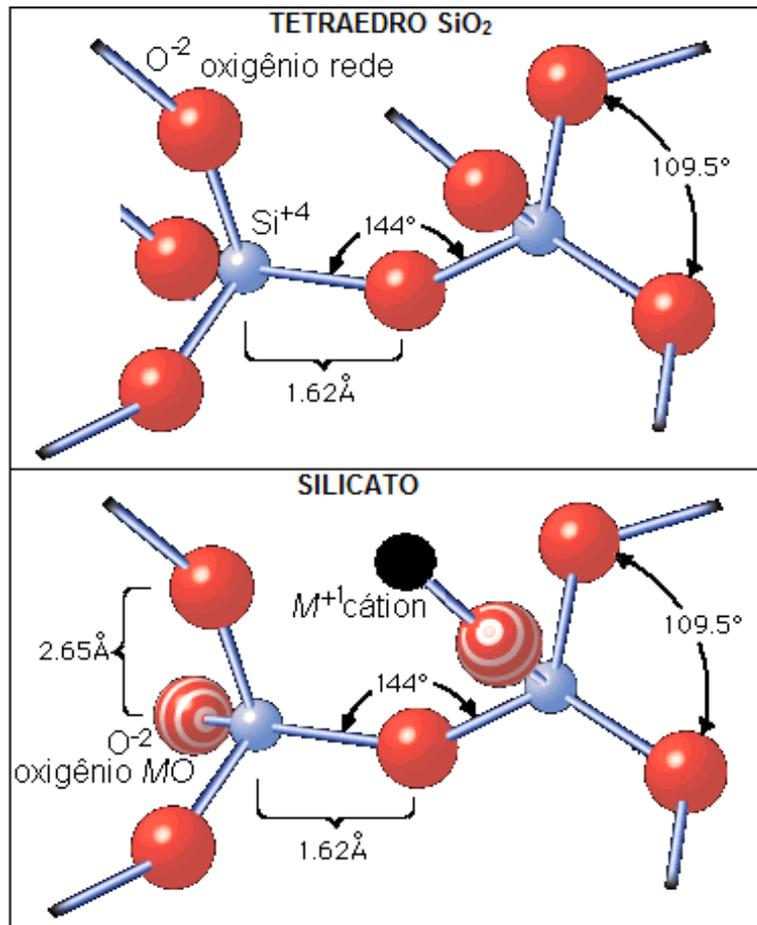


Figura 4.1. Formação do vidro a partir da sílica. Substituição do oxigênio da rede de SiO_2 pelo oxigênio de um óxido metálico (MO), interrompendo a rede de tetraedros conectados entre si por átomos de oxigênio.

Para reduzir a solubilidade dos vidros de silicatos alcalinos, sem perder a facilidade de fusão, são adicionados fluxos estabilizantes, como o cálcio e o magnésio. Os vidros sodocálcicos contêm, normalmente, entre 8 a 12% em peso de óxido de cálcio e entre 12 a 17% em peso de um óxido alcalino (óxido de sódio). Maiores quantidades de óxido de cálcio podem levar à cristalização do vidro durante o processo de fabricação. Usualmente, é empregada uma pequena quantidade de alumina (0,6 a 2,5%) para aumentar a resistência química do vidro.

O vidro mais largamente produzido para fins comerciais é o sodocálcico, cuja aplicação abrange a produção de garrafas, potes e frascos e também no processamento dos vidros planos empregado na indústria automobilística, construção civil e eletrodoméstica. A composição típica do vidro sodocálcico é

mostrada na Tabela 4.1. No caso de um vidro incolor, os óxidos corantes apresentados na Tabela 4.1 devem ser reduzidos ao mínimo.

Tabela 4.1. Composição típica do vidro sodocálcico (SAINT-GOBAIN, 2005).

MATÉRIA-PRIMA	ÓXIDO	FUNÇÃO	COMPOSIÇÃO
Areia	SiO ₂	Formador	70%
Calcário	CaO	Estabilizante	10%
Dolomita	MgO	Estabilizante	2%
Feldspato	Al ₂ O ₃	Estabilizante	2%
Barrilha	Na ₂ O	Fundente	15%
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	Afinante	0,2%
Fe, Cr, Co e Se		Corantes	0,2%

4.1.1 VIDRO: PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES

A produção do vidro de sílica envolve, em geral, aquecimento de areia de sílica ou cristais de quartzo, até a temperatura acima da fusão da sílica (1725°C). Em função da rede tridimensional, este processo é bastante lento e o vidro resultante apresenta viscosidade elevada.

Os materiais vítreos não se solidificam do mesmo modo que os materiais cristalinos. Mediante o resfriamento, com a diminuição da temperatura, um vidro se torna continuamente mais e mais viscoso. Não existe uma temperatura definida na qual o líquido se transforma em um sólido, como ocorre com os materiais cristalinos (temperatura *liquidus*). De fato, uma das distinções entre materiais cristalinos e não cristalinos está na dependência do volume específico (ou volume por unidade de peso – o inverso da densidade) com a temperatura, como ilustrado na Figura 4.2 (NAVARRO, 1991).

Em materiais cristalinos, existe uma diminuição descontínua no volume na temperatura de fusão T_m . Entretanto, em materiais vítreos, o volume diminui continuamente com a redução da temperatura e se observa uma ligeira diminuição na inclinação da curva, no ponto denominado *temperatura de transição vítrea*, T_g (SCHOLZE, 1991). Abaixo desta temperatura, o material é considerado como sendo um vidro e não há mais possibilidade de rearranjos

atômicos. Apenas existe a contração resultante de pequenas vibrações térmicas. Acima dessa temperatura, o material é primeiro um líquido super-resfriado, e finalmente um líquido (CALLISTER, 2007).

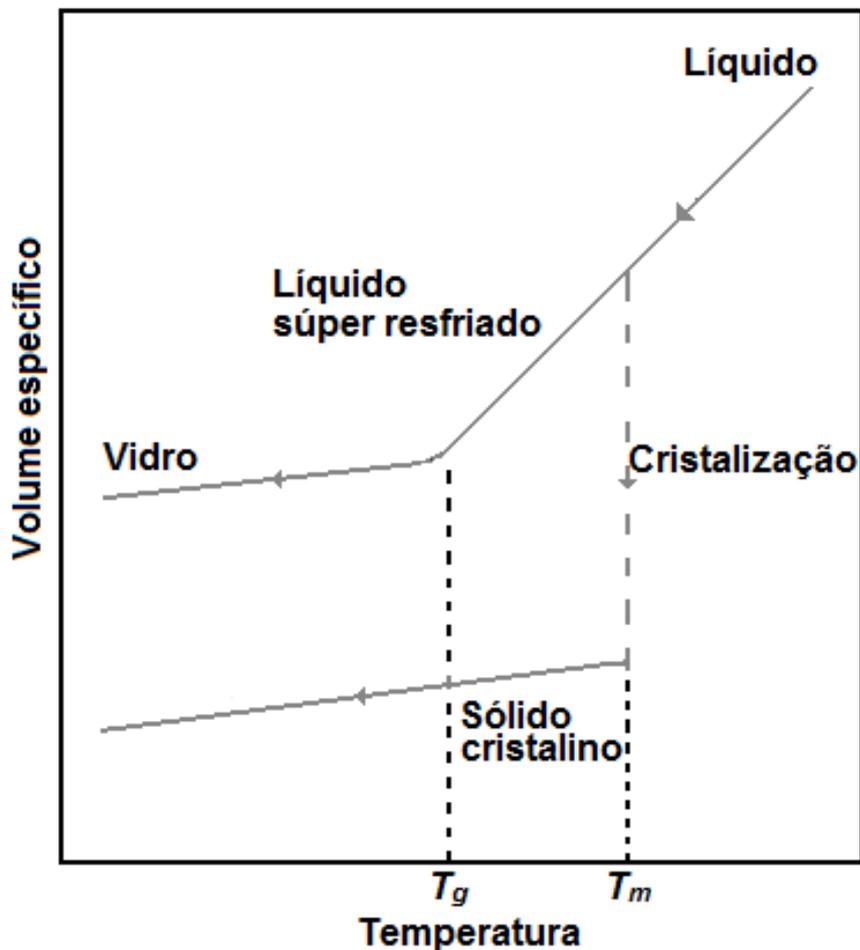


Figura 4.2. Variação do volume específico em função da temperatura para materiais cristalinos e não cristalinos (NAVARRO, 1991).

Na temperatura de transição vítrea, as características fluidas são perdidas e prevalece um sólido não-cristalino. Este sólido tem uma resistência ao cisalhamento bastante significativa e, conseqüentemente, não pode ser considerado como um líquido verdadeiro.

Nesse contexto, as características de viscosidade em função da temperatura são essenciais na tecnologia do vidro. A Figura 4.3 apresenta o gráfico do logaritmo da viscosidade em função da temperatura para os vidros de sílica fundida, alta sílica, borossilicato e sodocálcico.

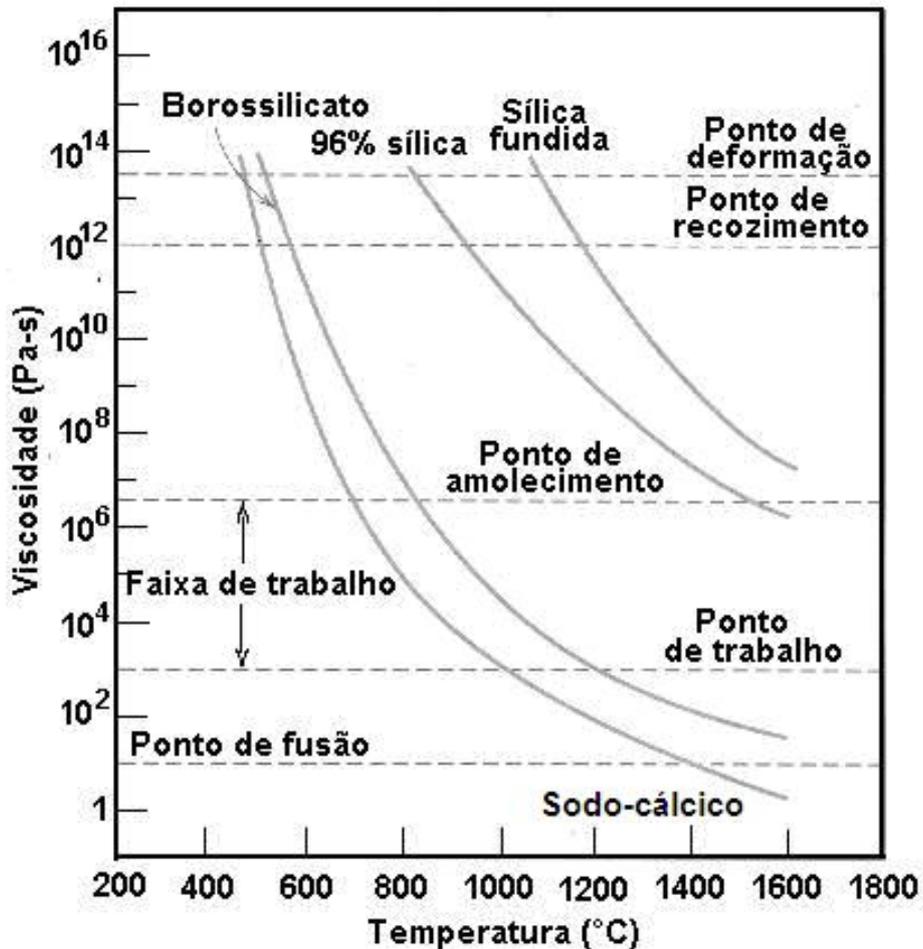


Figura 4.3. Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para o vidro sodocálcico e outros vidros (adaptado de CALLISTER, 2007).

Na escala da viscosidade, muitos parâmetros são importantes:

- i) Ponto de fusão: corresponde a temperatura na qual a viscosidade é $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; o vidro é fluido o suficiente para ser considerado um líquido;
- ii) Ponto de trabalho: representa a temperatura na qual a viscosidade é $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; o vidro é facilmente deformado nesta viscosidade;
- iii) Ponto de amolecimento: é a temperatura na qual a viscosidade é $4 \cdot 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, é a máxima temperatura na qual uma peça de vidro pode ser manuseada sem causar alterações dimensionais significativas;
- iv) Ponto de recuperação (recozimento): é a temperatura na qual a viscosidade é $10^{13} \text{ Pa}\cdot\text{s}$; nesta temperatura, a difusão atômica é suficientemente rápida, permitindo a remoção de qualquer tensão residual no intervalo 15min;

v) Ponto de deformação: corresponde a temperatura na qual a viscosidade torna-se $3 \cdot 10^{14}$ Pa.s; em temperaturas abaixo deste ponto, a fratura ocorrerá antes do começo da deformação plástica. A temperatura de transição vítrea está acima deste ponto (CALLISTER, 2007).

No ponto de recozimento, os átomos podem movimentar-se suficientemente para que tensões térmicas residuais possam ser aliviadas em aproximadamente 15 minutos, tempo compatível com os processos industriais. Abaixo do ponto de deformação, o vidro é suficientemente rígido para que se possa manuseá-lo sem geração de novas tensões residuais. O ponto de deformação está abaixo da temperatura de transição do vidro.

A viscosidade η de um vidro é função da temperatura (Equação 4.1):

$$\text{Log}_{10} \eta = C + B/T \quad \text{Equação (4.1)}$$

onde C e B são constantes para um dado vidro (VAN VLACK, 1984).

A viscosidade é uma das propriedades mais importantes do vidro, pois não só permite a ocorrência do estado vítreo, como controla a ascensão das bolhas no vidro na fase de refinação e permite os trabalhos em vidro, como sopragem, prensagem, estiramento e laminação. A viscosidade é determinada pelas condições de fusão, temperaturas de trabalho e recozimento, comportamento na afinagem (remoção de bolhas do banho), temperatura máxima de utilização e taxa de devitrificação. A viscosidade varia enormemente com a composição e temperatura.

Para o início da conformação, a viscosidade deve ser tal que permita a deformação do vidro sem grandes esforços, mas também, não pode ser muito baixa de maneira a preservar a forma adquirida. Ao final da conformação, a viscosidade deve já estar num nível tal que seja mantida a forma final da peça.

O processo de formação do vidro geralmente começa com vidros que têm viscosidades na escala de 100Pa.s a 1000Pa.s. Em vidros sodocálcicos, isso geralmente ocorre entre 1000°C e 1200°C. Quando o vidro é conformado em molde metálico, a temperatura superficial imediatamente vai para 550°C e a viscosidade para 10^{12} Pa.s. Medidas de taxas de resfriamentos têm indicado que

isto ocorre em torno de 20ms. Neste ponto, a superfície do vidro não se encontra fluida, e o interior, que ainda está fluido, tem uma temperatura próxima a 1000°C (STEVENS, 1991). A maioria das operações de conformação dos vidros é conduzida dentro da faixa de operação, entre as temperaturas de operação e de amolecimento.

As temperaturas nas quais ocorre cada um desses pontos dependem da composição do vidro. Por exemplo, os pontos de amolecimento para os vidros sodocálcicos e alta sílica são cerca de 700°C e 1550°C, respectivamente. Isto quer dizer que as operações de conformação em um vidro sodocálcico podem ser realizadas em temperaturas mais baixas do que em vidros de alta sílica.

Como o vidro é um material viscoso mesmo a altas temperaturas e as matérias-primas geram grande quantidade de gases durante a fusão (descarbonetação), o primeiro estágio da fusão dá origem a uma massa vítrea repleta de bolhas que não conseguem sair do seu interior devido à alta viscosidade. Para afinar, isto é, retirar as bolhas da massa, se acrescenta à composição pequenas quantidades de sulfato de sódio, que possui a propriedade de se liquefazer, mas não de se misturar ao vidro, ficando acumulado em torno das bolhas. Quando é atingida uma determinada temperatura, o sulfato se decompõe violentamente, gerando gás em grande quantidade que entra nas bolhas e as fazem crescer. Desta maneira, as bolhas têm força suficiente para subir à superfície, arrastando consigo outras menores que se encontrem no seu caminho (AKERMAN, 2000).

A viscosidade dos vidros depende da sua composição, e cada óxido, individualmente, acarreta mudanças nas propriedades no vidro. Sílica aumenta a viscosidade, e esta propriedade faz da sílica um formador de vidro por excelência e os álcalis são fundentes e as misturas de álcalis e sílica diminuem a viscosidade (MAIA, 2003). Rodrigues *et al.* (2003) afirmam que, aparentemente, a porosidade faz a viscosidade diminuir para uma dada temperatura, imaginando-se que os poros não oferecem resistência à deformação.

4.1.2 RELAÇÃO ENTRE COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA VÍTREA

A Figura 4.4 apresenta, de forma esquemática e qualitativa, como as propriedades de um vidro podem variar com o aumento dos óxidos constituintes. Por exemplo, aumentando-se o óxido de sódio, há um aumento da fluidez, da expansão e da solubilidade do vidro, mas por outro lado, há uma diminuição da sua resistência química. A alumina aumenta a resistência química e a viscosidade do vidro. Já o óxido de cálcio favorece a devitrificação (AKERMAN, 2000).

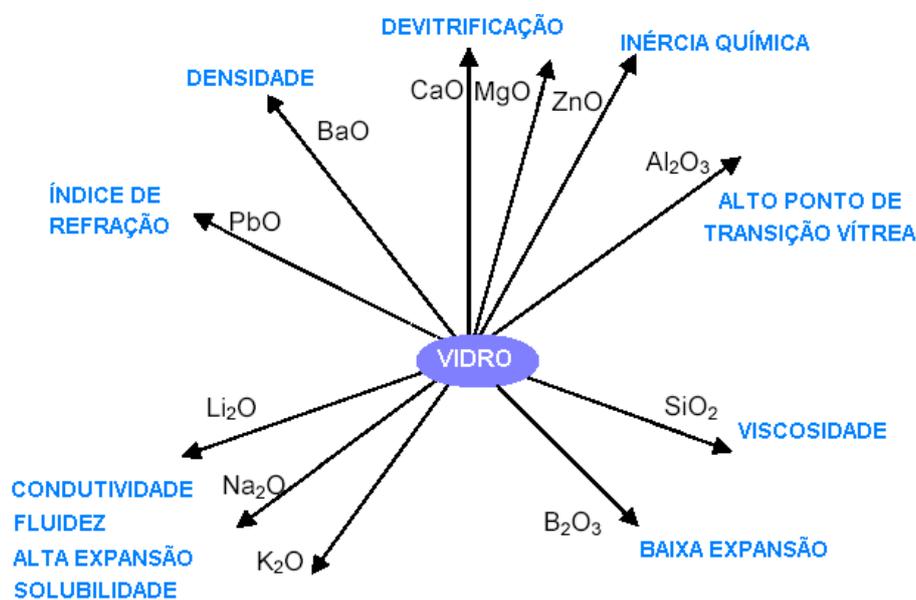


Figura 4.4. Funções relativas dos óxidos no vidro (adaptado de AKERMAN, 2000).

Por exemplo, o sódio, quando presente no vidro, liga-se ionicamente ao oxigênio. Isto interrompe a continuidade da rede, já que alguns dos átomos de oxigênio não são mais compartilhados entre dois tetraedros, mas ligados somente a um átomo de silício (Figura 4.5). Este tipo de átomo de oxigênio é chamado de oxigênio não-pontante. Por essa razão, os óxidos alcalinos são utilizados como fundentes que diminuem a viscosidade do vidro, pois quebram algumas ligações (pontes) (AKERMAN, 2000).

Quantidades apreciáveis de muitos óxidos inorgânicos podem ser incorporadas aos vidros de silicatos. Elementos que podem substituir o silício são chamados "formadores de rede". A maioria dos cátions mono e bivalentes

não entram na rede, mas formam ligações iônicas com oxigênios não pontantes e são chamados "modificadores de rede" (AKERMAN, 2000).

Alguns íons bivalentes podem tanto ser formadores ou modificadores de rede, dependendo da natureza e quantidades dos outros constituintes na composição do vidro. Um exemplo típico deste comportamento é o íon Al^{+3} . Quando este é adicionado a composições muito ricas em álcalis, ou seja, com numerosos oxigênios não pontantes que favorecem a formação de coordenação (AlO_6), atua como cátion modificador e reduz a viscosidade (NAVARRO, 1991).

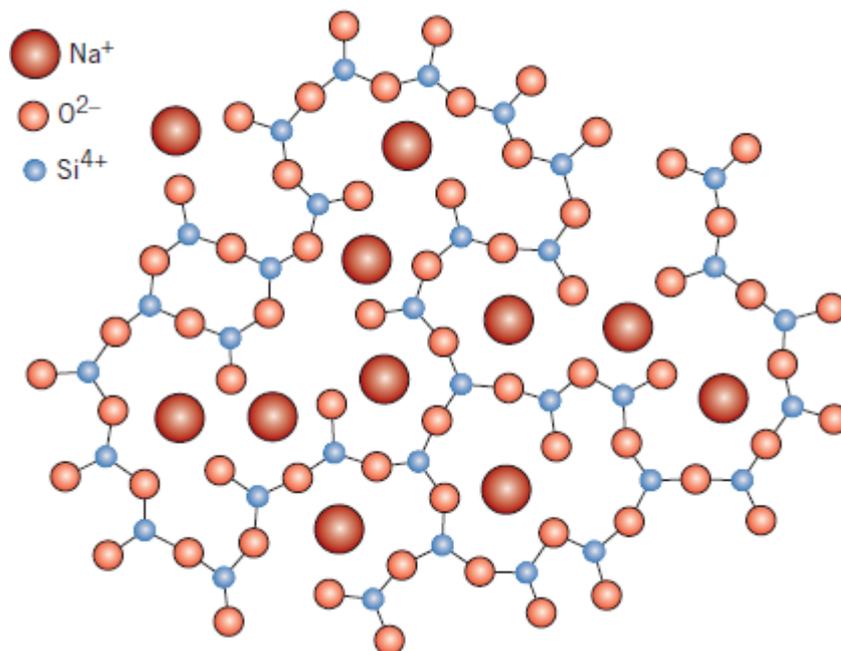


Figura 4.5. Rede de um vidro (adaptado de CALLISTER, 2007).

Mais frequentemente, o íon Al^{+3} atua como formador na configuração tetraédrica alternando com grupos SiO_4^{-4} . Neste caso, o oxigênio em excesso, necessário para satisfazer os requisitos de tetracoordenação do Al^{+3} nas unidades (AlO_4), determina uma diminuição dos oxigênios na ponte e conseqüentemente, uma maior coesão do retículo e um aumento da viscosidade, cujo máximo é alcançado para a relação molar $Al_2O_3/R_2O = 1$ (NAVARRO, 1991).

Com a adição de até 25% em volume de partículas de alumina no vidro, além da viscosidade aumentar para uma mesma temperatura, ainda o

comportamento segue paralelo àquele do vidro puro. Teores de até 50% em volume de partículas de alumina provocam ainda um maior aumento da viscosidade. Para essa mesma faixa de concentração de partículas, a viscosidade passa por um máximo, sendo que teores acima dos 50% em volume de partículas causam a diminuição da viscosidade (RODRIGUES *et al.*, 2003).

Os elementos mais eficientes para promover a formação de fase líquida são os óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) e alcalino-terrosos (CaO e MgO). Mas a viscosidade desta fase líquida é uma função da proporção entre os óxidos formadores de vidro (SiO_2 e Al_2O_3) e óxidos modificadores (Na_2O e K_2O), sendo influenciada também pela proporção entre Na_2O e K_2O . Enquanto K_2O forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o Na_2O é responsável por valores de viscosidade menores (RIELLA *et al.*, 2002).

Os óxidos do tipo *RO*, exemplificados por MgO e CaO , aumentam a viscosidade abaixo de 900°C , mas acima de 1400°C tornam o vidro mais fluido. O óxido de chumbo é uma exceção desse grupo, porque baixa a viscosidade. O óxido bórico também baixa a viscosidade, mas não tão efetivamente, como o Na_2O (AKERMAN, 2000).

O efeito de um óxido na viscosidade depende, grandemente, da quantidade e caráter dos outros óxidos presentes. A presença de vários óxidos tende a retardar a velocidade de variação da viscosidade com a temperatura, segundo Maia (2003). Aumentando-se o teor de Na_2O no vidro, aumenta-se sua fluidez, expansão e solubilidade, mas por outro lado diminui sua durabilidade. O Al_2O_3 , ao contrário do Na_2O , aumenta a durabilidade. Já BaO e PbO aumentam a densidade e reduzem a viscosidade, além de aumentarem a expansão térmica, e por fim, o CaO favorece a devitrificação (AKERMAN, 2000).

4.2 ESPUMAS VÍTREAS

De acordo com a *Pittsburgh Corning Foamglass Insulation* (2004), espuma vítrea é um material isolante, leve e rígido, composto de vários poros impermeáveis. Este material possui uma longa vida útil, com pouca ou nenhuma manutenção. A estrutura porosa proporciona uma incomparável combinação de

propriedades físicas, ideais para ser utilizado na área da construção civil (isolamentos), em tubulações e equipamentos, tanto acima do solo, como abaixo, e em ambientes externos ou internos, até cerca de 500°C. Segundo Spiridonov e Orlova (2003), Aabøe *et al.* (2004) e Ketov (2001), algumas de suas características são:

- Porosidade entre 90 a 97%;
- Baixa densidade aparente: 0,18 g/cm³ - 0,225 g/cm³;
- Não tóxico;
- Não inflamável;
- Resistência à água, tanto na forma líquida quanto vapor;
- Resistência à oxidação;
- Resistência à maioria dos reagentes industriais;
- Estabilidade dimensional sob variações de temperatura e umidade;
- Boa resistência mecânica à compressão;
- Resistência a bactérias;
- Livre de fibras e clorofluorcarbonetos (CFC).

Além dessas, outra característica importante da espuma vítrea é sua reciclabilidade. Dificilmente ocorre degradação das espumas causada pelo tempo ou pela temperatura. Na maioria de casos, os danos mecânicos são insignificantes, e o material pode ser usado outra vez. Caso os danos sejam significativos, o material pode ser usado, tanto para a drenagem do solo devido à estabilidade química da espuma vítrea como para a reutilização como matéria-prima na fabricação de um novo produto vítreo (KETOV, 2001).

A espuma vítrea, como qualquer vidro, é insolúvel em água e resistente à corrosão na maioria dos solventes ácidos e orgânicos, até mesmo em altas temperaturas. Em seu aspecto físico, a espuma vítrea é um sistema heterofásico que consiste em uma fase gasosa e outra sólida. A fase sólida é o vidro que forma finas paredes entre os poros. Os poros são preenchidos com a fase

gasosa, onde a pressão do gás a temperatura ambiente é aproximadamente de 30,3 a 40,5 kPa (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

4.2.1 POROSIDADE, RESISTÊNCIA MECÂNICA E CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Porosidade é definida como a fração de volumes presentes. A quantidade de porosidades em um material cerâmico pode variar de zero a mais de 90% do volume total. Em um pó compactado, o volume vazio, V_v , cujo volume não é ocupado por sólidos, pode ser usado para definir a porosidade, p , de acordo com a Equação 4.2:

$$p = \frac{V_v}{V_v + V_s} \quad \text{Equação (4.2)}$$

onde V_s é o volume ocupado apenas pelo sólido, e $V_s + V_v$ representa o volume total compactado (SHIELDS, 1991).

O volume do sólido tem vários tipos de poros. As partículas individuais podem conter poros abertos (porosidade aberta) ou totalmente fechados dentro da partícula (porosidade fechada).

Dois tipos de porosidades, aberta e fechada, podem ser usadas para descrever um sólido. Na fechada, os poros geralmente não podem ser detectados, a porosidade é geralmente caracterizada como aberta, ou aparente, porosidade esta que os poros têm acesso à superfície. Deve-se enfatizar que a porosidade total inclui ambos os poros, abertos e fechados.

O tamanho dos poros das espumas vítreas pode variar do milímetro ao centímetro. As espumas com menores graus de expansão possuem tamanho de poros menores e com paredes entre os poros mais espessas (PENG *et al.*, 2000).

Há uma relação entre porosidade e resistência mecânica bastante conhecida: a resistência mecânica de um sólido decresce com o aumento da porosidade, pois os poros agem como fases de resistência nula. A Equação 4.3 apresenta a relação empírica entre a resistência mecânica e a porosidade (CALLISTER, 2007).

$$S_t = S_0 * e^{-b*PT} \quad \text{Equação (4.3)}$$

onde S_0 é a resistência do material sem poros; b é uma constante do material e PT é a porosidade total.

A Figura 4.6 apresenta uma típica curva de espumas vítreas sob compressão. No estágio inicial, a carga aumenta linearmente. Quando a carga aplicada excede a certo valor, a amostra começa a ser comprimida e a carga se mantém constante. A tensão nominal deduzida da carga pode ser definida como a resistência à compressão. A curva exibe um patamar durante o qual a espuma vítrea vai fraturando, por rompimento contínuo e simultâneo das paredes dos poros (PENG *et al.*, 2000).

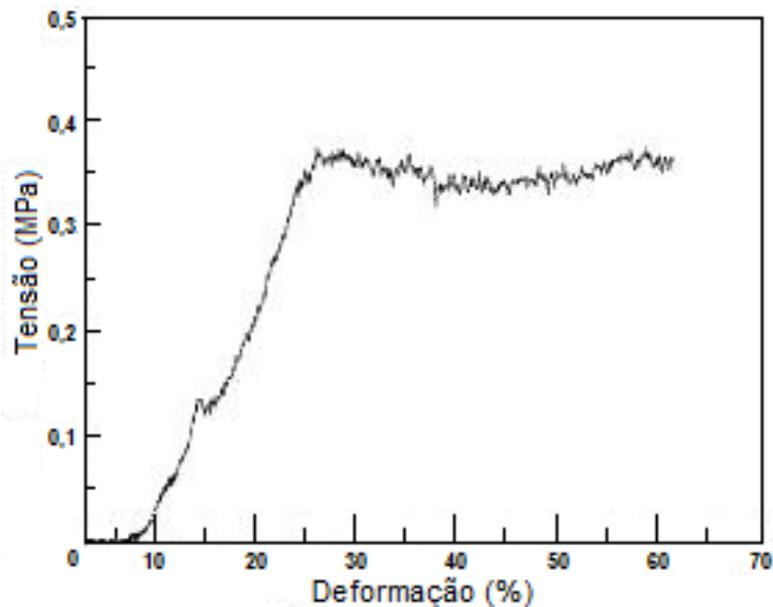


Figura 4.6. Curva típica de tensão x deformação de uma espuma vítrea sob compressão (PENG *et al.*, 2000).

A propriedade diferencial da espuma vítrea em comparação com materiais isolantes tradicionais de construção é baixa condutividade térmica. Quanto mais baixa é a densidade do produto, mais baixa é a condutividade térmica deste (mais isolante será o produto).

Os valores de condutividade térmica de espumas vítreas comerciais ficam em torno de 0,05 – 0,07 W/mK. Para obter um material com boas características

de isolamento térmico, o vidro não deve ter baixa viscosidade e tensão superficial no intervalo da temperatura de espumação, não deve cristalizar e deve ter um alto potencial de oxidação, além do mais, o vidro deve ser finamente moído (KETOV, 2001).

A condução térmica é o fenômeno segundo o qual o calor é transportado das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura em uma substância. A propriedade que caracteriza essa habilidade de um material em transferir calor é a condutividade térmica, definida em termos da Equação 4.4:

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad \text{Equação (4.4)}$$

onde q representa o fluxo de calor por unidade de tempo por unidade de área (a área sendo tomada como aquela perpendicular à direção do fluxo), k é a condutividade térmica e dT/dx é o gradiente de temperatura através do meio de condução (CALLISTER, 2007).

A Equação 4.4 é válida somente para fluxo de calor em condições de regime estacionário, isto é, para as situações que o fluxo de calor não se altera ao longo do tempo. Ainda, o sinal de menos na expressão indica que a direção do fluxo de calor é aquela da região mais quente para a região mais fria (CALLISTER, 2007).

O calor é transportado em materiais sólidos tanto através das ondas de vibração da rede cristalina (fônons), como através dos elétrons livres. A condutividade térmica é a soma dessas duas contribuições (Equação 4.5):

$$k = k_r + k_e \quad \text{Equação (4.5)}$$

onde k_r e k_e representam as condutividades térmicas devidas à vibração da rede cristalina e aos elétrons, respectivamente. Em geral, uma forma ou a outra é predominante.

Os materiais não-metálicos não dispõem de um grande número de elétrons livres. Dessa forma, os fônons são os principais responsáveis pela

condutividade térmica: o valor de k_e é muito menor que o valor de k_r . Os fônons não são tão efetivos quanto os elétrons livres no transporte de energia calorífica, já que há um espalhamento dos fônons pelas imperfeições da rede cristalina. O vidro, como estrutura amorfa, apresenta menor condutividade térmica do que as cerâmicas cristalinas uma vez que o espalhamento dos fônons é muito mais efetivo na estrutura cristalina desordenada (amorfa).

O espalhamento das vibrações na rede cristalina se torna mais pronunciado com o aumento da temperatura. Assim, a condutividade térmica da maioria dos materiais cerâmicos diminui, normalmente, em função de um aumento na temperatura, pelo menos a temperaturas relativamente baixas. A Figura 4.7 apresenta a variação da condutividade térmica de alguns materiais cerâmicos em função da temperatura.

A condutividade térmica começa a aumentar a temperaturas mais elevadas, pela transferência de calor por radiação. Quantidades significativas de calor radiante infravermelho podem ser transportadas através de um corpo transparente e por poros. A eficiência do transporte de calor aumenta significativamente em função do aumento na temperatura (na quarta potência).

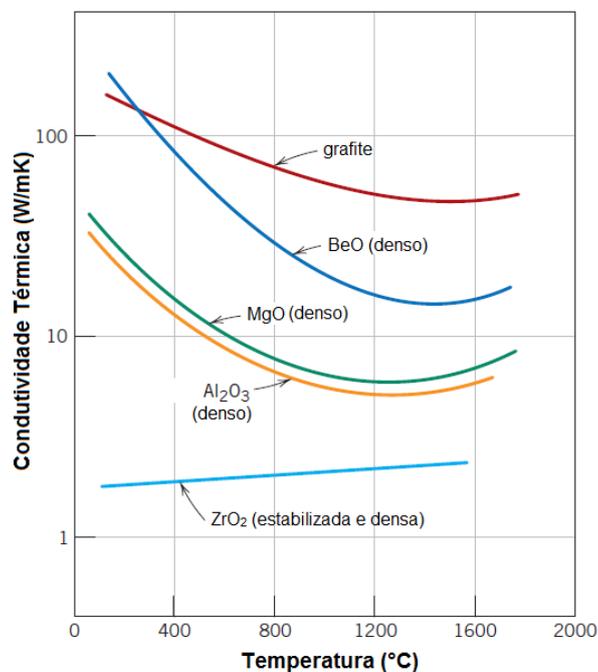


Figura 4.7. Variação da condutividade térmica de materiais cerâmicos em função da temperatura (adaptado de CALLISTER, 2007).

A porosidade nos materiais cerâmicos tem influência significativa na condutividade térmica. Para baixas temperaturas, um aumento do volume dos poros resulta em uma redução da condutividade térmica. A transferência de calor é lenta e ineficiente: os poros contêm ar estagnado, que possui condutividade térmica extremamente baixa, de aproximadamente 0,02 W/mK. Em temperaturas acima de 800°C, o papel do volume dos poros se inverte, representando então meio propício para o transporte de calor por radiação. O tamanho dos poros, porosidade e densidade são os parâmetros principais que afetam as propriedades isolantes das espumas vítreas e, conseqüentemente, determinam suas características operacionais como um isolante térmico (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

4.2.2 PRODUÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS

Espumas vítreas são produzidas pela expansão de gases retidos em uma matriz vítrea deformável plasticamente. A expansão inicia quando os poros fechados estão formados, caso contrário o gás escaparia pelos poros abertos. A expansão depende de três fatores principais: primeiro, a evolução do gás dentro da bolha devido a reações do gás na interface vidro-bolha; em segundo lugar, a viscosidade do vidro e em terceiro ao transporte de massa (difusão) de gases dissolvidos a partir do vidro para a interface vidro-bolha. Sob um rápido resfriamento, a massa de vidro fundido é solidificada formando assim uma estrutura celular com poros fechados e abertos (LOW, 1981).

O gás formado a partir da ação do agente espumante, em função da temperatura, leva ao aumento da pressão dentro do poro. Este aumento de pressão é a força-motriz do processo de espumação (crescimento do poro). A liberação do gás depende do tipo de agente espumante e do tipo de vidro a ser expandido. O tempo necessário para a formação da espuma depende, principalmente, da viscosidade do vidro. Ultrapassado um limite de resistência mecânica da parede da bolha, o gás escapa pelo colapso das bolhas na superfície da espuma vítrea durante o processo de formação (STEINER, 2006).

Segundo Cable e Haroon, 1970 *apud* Steiner (2006), além da natureza do agente espumante, os principais parâmetros para a formação de espumas vítreas são:

i) **Concentração de SO_2^{-4} no vidro:** SO_2^{-4} no vidro influencia seu estado de oxidação, assim como seu potencial de liberação de gás. A interação entre ferro e sulfato em vidros de silicato é muito complexa. A fim de descrever as interações entre íons polivalentes e oxigênio no vidro em relação à expansão quantitativa, dados termodinâmicos e de transporte de massa (difusão) confiáveis são necessários, o que nem sempre está disponível, ou seja, coeficientes de difusão para o SO_2^{-4} ou Na_2SO_4 , respectivamente, ou informações de outras espécies sulfurosas no vidro;

ii) **Concentração de Fe_2O_3 no vidro:** O conteúdo de óxido de ferro e o estado de oxidação do vidro influenciam no potencial de liberação de gás. Fe_2O_3 ou FeO podem ser dissolvidos em vidros de silicato em grandes quantidades (até 11% em peso) e esta é uma grande fonte de oxigênio dissolvido quimicamente, que pode reagir com o agente espumante redutor;

iii) **Concentração de H_2O no vidro:** H_2O no vidro pode reagir com um agente espumante redutor, formando H_2 e CO ou CO_2 . Dada a concentração de H_2O no vidro (<0,1 % em peso), a contribuição da água para o gás espumante em comparação com a contribuição devido à redução do íon férrico é assumidamente pequena;

iv) **Estado de oxidação:** Em uma dada concentração de um tipo de espécie polivalente no vidro, o estado de oxidação do vidro em geral determina, entre outras coisas, as concentrações do oxigênio química e fisicamente dissolvido no vidro e, assim, a quantidade de oxigênio disponível para reagir com o agente espumante redutor;

v) **Taxa de aquecimento:** A taxa de aquecimento tem uma influência distinta sobre a formação inicial das bolhas (sinterização) e no crescimento subsequente da bolha;

vi) **Tamanho da partícula:** O tamanho das partículas do pó de vidro influencia o tamanho da bolha inicial. Partículas menores de vidro promovem vazios menores entre as partículas antes do início do processo de sinterização. Bolhas iniciais menores após a sinterização resultam em mais bolhas por unidade de volume. Em partículas de vidro mais finas, a espessura das paredes entre os poros são mais finas e assim, as distâncias de difusão são menores. Tamanho de partículas mais finas do agente espumante levará a uma distribuição mais homogênea dos poros ao longo da mistura e uma superfície maior em relação à massa;

vii) **Temperatura de espumação:** A temperatura na qual começa a espumação depende fortemente da viscosidade de vidro ($\eta > 106,6$ Pa.s como limite inferior) e do tipo de agente espumante relacionado com a sua reatividade frente ao oxigênio disponível, proveniente do vidro;

viii) **Atmosfera do forno:** A atmosfera do forno pode ter uma influência sobre o consumo, por exemplo, de um agente espumante redutor. Por exemplo, no tratamento térmico, se os vazios na mistura de pó ainda não estão fechados, o carbono pode reagir com o oxigênio disponível na atmosfera do forno. Isto reduz a quantidade de carbono residual disponível para que as reações de espumação ocorram após os vazios estarem fechados.

Na prática industrial de fabricação de espumas vítreas, a geração de gases no vidro fundido ocorre na temperatura entre 700°C e 900°C. O procedimento de espumação pode ser feito tanto por um agente espumante ou por um gás insuflado no líquido, sendo o passo mais crítico de todas as rotas de processamento. A intensidade da espumação irá determinar a expansão volumétrica e, em consequência, as propriedades principais da espuma vítrea, como densidade, tamanho de poro e distribuição do tamanho do poro, condutividade térmica e resistência mecânica.

Ketov (2001) descreve uma tecnologia para a produção de espumas vítreas utilizando vidro reciclado como matéria-prima. O vidro inicialmente é moído até que se torne um pó com o tamanho de partículas não maiores que 10µm. O pó é misturado com aditivos químicos e o material composto resultante

é aquecido até a temperatura de amolecimento e de espumação do vidro. Os blocos obtidos são processados até os tamanhos requeridos. Os resíduos são moídos com o vidro inicial, possibilitando uma tecnologia limpa, praticamente sem subprodutos.

4.2.2.1 Agente Espumante

Os agentes espumantes são basicamente de dois tipos: agentes de neutralização e de REDOX. O primeiro grupo inclui os sais (carbonatos), que no aquecimento se decompõe emitindo gases (CO_2). Agentes espumantes REDOX normalmente são materiais portadores de carbono, como coque, antracito, cinza, grafite e carbeto de silício. A razão para a emissão de gases no material é a reação de oxidação entre o agente espumante e os gases dissolvidos no vidro fundido (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

Os agentes espumantes podem ser sólidos e líquidos. Com agentes espumantes sólidos é difícil criar porosidade ultrafina isolada (diâmetro dos poros de 50 μm) devido à aglomeração do agente espumante. Já, agentes espumantes líquidos, como parafina líquida, não têm esse problema (WU *et al.*, 2006).

Entre os principais agentes espumantes utilizados na produção das espumas vítreas estão o sulfato de cálcio (CaSO_4), carbonato de metais alcalinos, como carbonato de cálcio (CaCO_3), negro de fumo, carbeto de silício (SiC), entre outros. Todos estes agentes espumantes são bem conhecidos por sua alta eficiência na fabricação de espumas vítreas (LOW, 1981).

O carbono é usado como agente espumante, a partir de sua reação com o oxigênio física e quimicamente dissolvido disponível no vidro, na interface com o poro. As reações de formação do carbono mais oxigênio do vidro produzem CO e CO_2 (STEINER *et al.*, 2002). Neste caso, monóxido de carbono será o gás espumante, atuando contra as forças externas. Isto aumenta a pressão no poro, fazendo com que o poro cresça (STEINER e BEERKENS, 2001). Assumindo que o O_2 reage instantaneamente com o CO (CO_2 , a baixas temperaturas), há uma força que leva a uma redução dos componentes REDOX e a difusão do

oxigênio dentro da bolha (STEINER e BEERKENS, 2001). Por exemplo, o SiC, como agente espumante, reage com o SO₃ dentro da estrutura do vidro para formar CO₂ e Schulz (1954) *apud* Steiner e Beerkins (2001) referem-se ao SO₃ como o doador principal de oxigênio para o agente espumante.

4.2.2.2 Carbonatos como agente espumante

Os carbonatos se decompõem durante o aquecimento, para dar origem a óxidos, liberando gás carbônico (MARINO E BOSCHI, 2000). Um calcário dolomítico é um carbonato duplo de MgCO₃ e CaCO₃, contendo teores teóricos de 46% de MgCO₃ e 54% CaCO₃ em peso (BAUER, 1991).

O calcário dolomítico, para temperaturas acima de 700°C, começa a sofrer decomposição, formando óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e liberando dióxido de carbono (CO₂), segundo a Equação 4.6.



O carbonato duplo de MgCO₃ e CaCO₃, quando adicionado ao vidro, libera CO₂ durante a fusão. O CaO e o MgO agem como fluxo para acelerar a fusão da sílica. A substituição de MgO por CaO no vidro sodocálcico aumenta a fusibilidade, reduz a tendência para devitrificação, e aumenta o intervalo de trabalho (o tempo que leva para o vidro se tornar rígido). Esta é uma das razões para limitar a quantidade de MgO nos vidros, quando técnicas de conformação rápida são utilizadas.

O calcário dolomítico ajuda na diminuição da retração de queima pela formação de neofases (silicoaluminatos de cálcio e magnésio) expansivas, porém provoca um aumento sensível na porosidade. Se a massa vítrea não for bem queimada, os óxidos CaO e MgO provenientes da decomposição da dolomita podem se hidratar e desintegrar a estrutura vítrea (MORELLI e BALDO, 2003).

4.2.3 DEFINIÇÃO DA MICROESTRUTURA

A temperatura influencia as propriedades do vidro fundido, tais como, viscosidade, tensão superficial e coeficientes de difusão e estas propriedades estão fortemente relacionadas à composição química do vidro. Outra influência significativa seria no transporte de massa dentro da massa vítrea e na taxa de produção do gás (STEINER, 2006).

Como visto, para a obtenção de uma espuma vítrea, o vidro necessita ter uma viscosidade suficiente para impedir que as bolhas de gás escapem do corpo durante o ciclo térmico. Além da viscosidade, o crescimento da bolha ou o comportamento da espumação também depende das propriedades do vidro (tensão superficial, composição, estado de oxidação) e dos parâmetros processuais (tempo de reação, temperatura e porcentagem da massa do agente espumante, taxa de aquecimento, tamanho médio da partícula e tempo de patamar) (WU *et al.*, 2006).

O agente espumante forma uma fase gasosa dentro de uma faixa de temperatura entre o ponto de amolecimento e a temperatura máxima de queima, e esses gases continuam retidos dentro da estrutura do vidro (KÖSE e BAYER, 1982; *apud* DUCMAN, 2004). A certa pressão e viscosidade, o vidro relaxa e o poro cresce. O processo de difusão do oxigênio, dissolvido física e quimicamente, do vidro para o poro (bolha) é, portanto a taxa que determina a etapa do crescimento da bolha (STEINER *et al.*, 2002).

Em temperaturas mais baixas que a temperatura real de espumação, as partículas do vidro sinterizam, resultando em pequenas bolhas fechadas, nas quais o agente espumante é envolvido ($1 - 7 \times 10^8$ bolhas/cm³). Segundo Steiner e Beerkens (2001), o crescimento das bolhas depende da viscosidade e da tensão superficial do vidro e também da pressão interna das bolhas. Quando a temperatura é aumentada, o agente espumante começa a se decompor em ao menos um componente gasoso (por exemplo, CaCO₃, para um agente espumante neutralizante) ou a reagir com o oxigênio no vidro (por exemplo, carbono, para um agente espumante redutor) (STEINER *et al.*, 2002).

Compreende-se, desta forma, que a formação de gás do agente espumante deve ocorrer dentro de certo intervalo de temperatura, quando o vidro já está densamente sinterizado, e não deve ser muito intenso, para evitar que as paredes do poro se rompam. Por exemplo, entre 700°C e 900°C, o vidro se torna um líquido viscoso e então o agente espumante se decompõe em gases que dão forma às bolhas.

O crescimento dos poros em função da taxa de aquecimento é apresentado na Figura 4.8, onde se pode observar que as taxas de aquecimentos determinam o tempo em que a altura desejada da espuma é alcançada. Com o desenvolvimento do modelo, o processo de fabricação da espuma vítrea pode ser otimizado e controlado. Este último é especialmente importante devido à alteração na composição dos resíduos de vidro (STEINER *et al.*, 2002).

O tamanho de partícula do agente espumante afeta o tamanho dos poros, o que vai influenciar nas características do produto final. Para se conseguir um tamanho de porosidade desejado, o tamanho das partículas deve estar entre 105µm e 155µm (MEIER, 2005).

Segundo Steiner (2006), com viscosidades elevadas, o crescimento das bolhas será retardado, pois uma pressão maior é necessária para expandir a massa vítrea viscosa. Neste caso, a viscosidade do vidro é fator de resistência à espumação. As bolhas só poderão crescer se a pressão do gás dentro da bolha aumentar e exceder a pressão aplicada ou se forças externas estiverem atuando na bolha (por exemplo, tensão superficial). A taxa de crescimento da bolha depende nos seguintes parâmetros:

- i) Concentração total dos íons polivalentes no vidro fundido;
- ii) Estado de oxidação dos íons polivalentes no vidro fundido;
- iii) Viscosidade do vidro fundido;

iv) Tensão superficial (seu efeito é mais significativo nos estágios iniciais do crescimento da bolha, com raios muito menores que 0,1mm) (FERNANDES *et al.*, 2009).

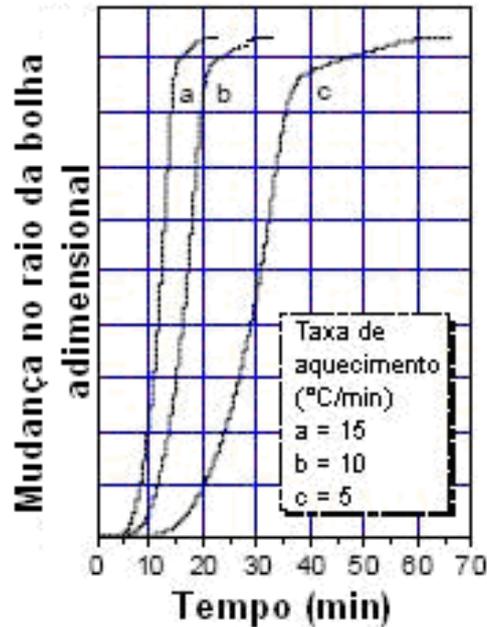


Figura 4.8. Crescimento das bolhas entre 600°C e 900°C em função da taxa de aquecimento (STEINER *et al.*, 2002).

A maior parte dos modelos desenvolvidos, descrevendo o aumento ou a diminuição do tamanho da bolha em um vidro fundido, considera uma bolha esférica em um infinito de vidro fundido (STEINER, 2006). A Figura 4.9 mostra um esquema de um modelo celular de bolhas esféricas.

As linhas pontilhadas na Figura 4.9 representam os limites simétricos delineando uma célula unitária. Assim, ao descrever uma célula unitária, todas as células podem ser descritas. Assumindo para o modelo que a quantidade inicial das bolhas não vai mudar, não havendo assim coalescência, a expansão do volume relativo de uma célula unitária (bolha de gás mais a massa vítrea em torno de uma bolha), multiplicado pelo montante inicial de bolhas, resulta no volume de espumação final (STEINER, 2006).

Steiner *et al.* (2002) propuseram um modelo físico para prever o crescimento da bolha e a altura da espuma vítrea em função das propriedades, do estado REDOX e dos parâmetros processuais do vidro, representado esquematicamente na Figura 4.10. O modelo envolve simultaneamente transferência de massa e de momento entre uma bolha expandida e o volume total do vidro em volta da bolha. A expansão da amostra é provocada pelas reações de formação do gás nas interfaces das bolhas de vidro.

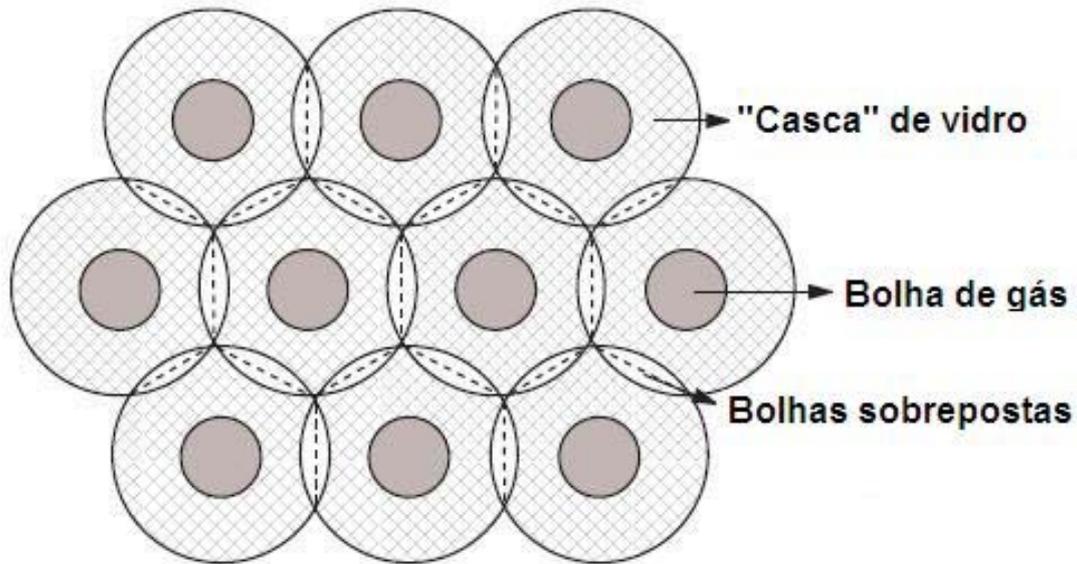


Figura 4.9. Modelo celular de bolhas esféricas delineadas com uma armação de volume constante e ligeira sobreposição de células esféricas. Linhas pontilhadas representam linhas de simetria (STEINER, 2006).

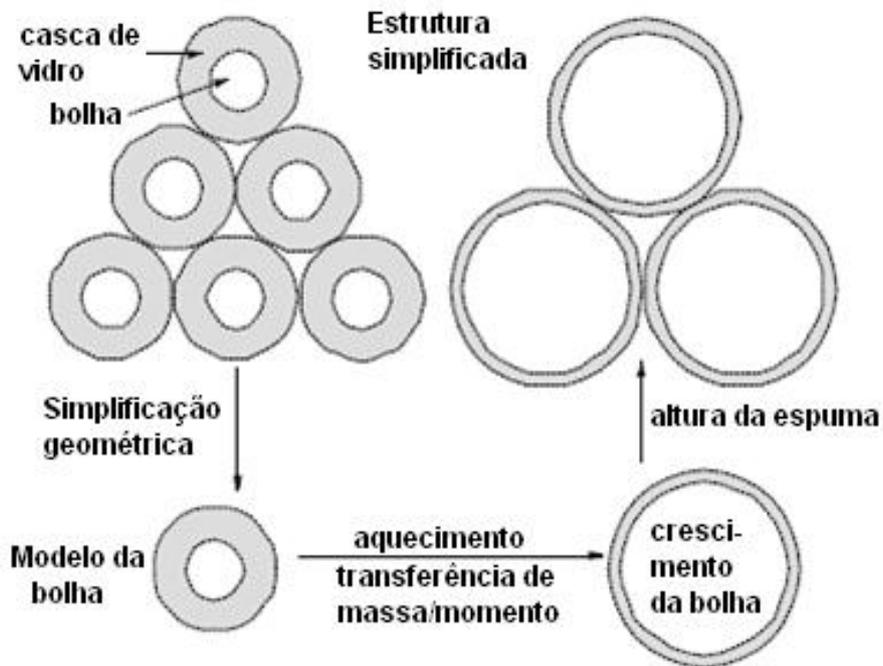


Figura 4.10. Representação esquemática do modelo de espumação (STEINER *et al.*, 2002).

O gás que promove a expansão das espumas vítreas pode ser perdido pela interface externa do corpo cerâmico devido ao colapso das bolhas. A perda deste gás tem uma influência significativa sobre a altura máxima da espuma

vítrea. Isso implica que, o volume final do corpo-de-prova não será alcançado em comparação com o modelo, porque no modelo foi assumido que o gás não é perdido nos limites e todo o gás é usado para a expansão da bolha (STEINER, 2006). Desta forma, a perda de gás expansivo contribui para a incompatibilidade entre os volumes modelados (não levando em conta a perda de gás) e aqueles obtidos pelas espumas vítreas estudadas durante o experimento.

Um aspecto importante para a modelagem do processo de crescimento da bolha é a influência da bolha em expansão, rodeada pelo vidro fundido, sobre os perfis de concentração da espécie difusora (íons polivalentes) da “casca” vítrea. Considerando-se uma bolha esférica rodeada por uma casca vítrea, a espessura da casca diminui durante a expansão da bolha porque o volume de vidro constante é assumido. Este efeito é esquematicamente mostrado na Figura 4.11, tendo como agente espumante carbono. A contração da casca vítrea faz com que os perfis de concentração sejam comprimidos, o que aumenta a inclinação dos perfis e, portanto, os fluxos molares dos componentes de difusão.

Ao longo da queima, a geometria do poro se aproxima de uma forma esférica em que a densificação ocorre pela diminuição do raio do poro. A interação entre os poros e os contornos de grão pode ser de três formas: poros podem retardar o crescimento do grão; poros podem ser arrastados pelos movimentos dos contornos de grão durante qualquer crescimento de grão e contornos de grãos podem se afastar dos poros, deixando os poros isolados no interior do grão (SHIELDS, 1991).

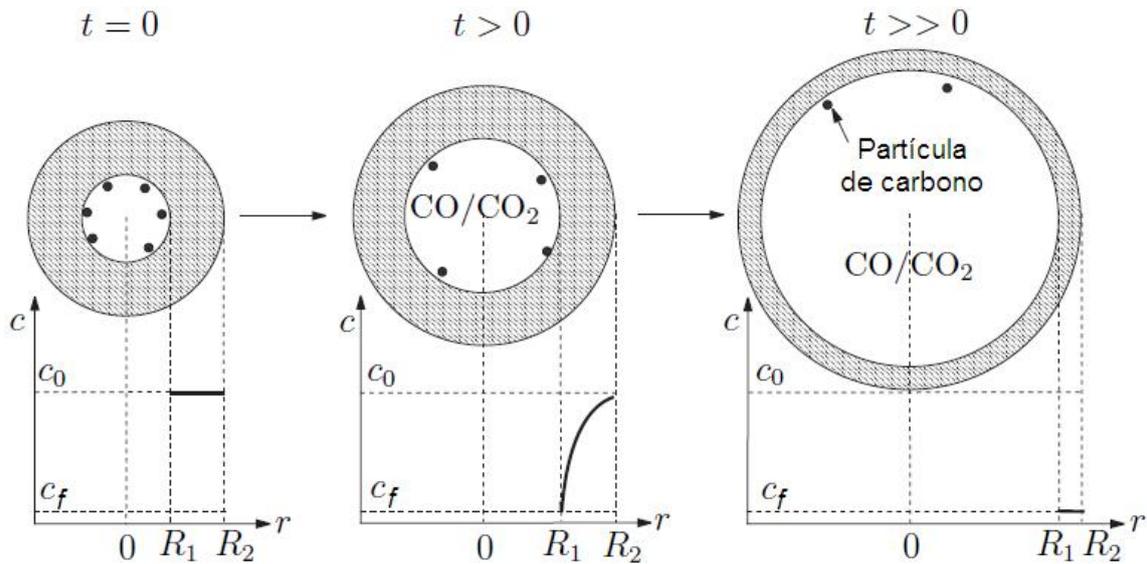


Figura 4.11. Esquema de crescimento de bolhas e perfis de concentração (c = concentração, R_1 = raio interno, R_2 = raio externo e t = tempo, $R_1(t)$ e $R_2(t)$) (STEINER, 2006).

Seguindo esse modelo, em temperaturas muito altas, a viscosidade do vidro será muito baixa e os poros crescem muito rápido, o que pode causar sua ruptura ou colapso, não formando assim o corpo poroso. Quando isso ocorre na superfície externa da espuma vítrea, poros grandes podem romper e o gás contido neles pode ser perdido. Conseqüentemente, o controle da taxa de aquecimento é um dos fatores mais importantes na otimização da microestrutura.

O aquecimento rápido pode provocar trincas na peça, enquanto que o aquecimento lento fará com que o gás do agente espumante seja liberado, antes mesmo que a viscosidade do vidro esteja baixa suficiente para permitir que o vidro expanda. Uma complicação adicional é que a espuma vítrea é relativamente isolante. Conseqüentemente ocorrerá um maior aquecimento na superfície da peça do que na parte inferior desta, fazendo com que as bolhas colapsem tendo por resultado um corpo disforme (MEIER, 2005).

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta a metodologia para a obtenção e caracterização de espumas vítreas utilizando vidro reciclado e um carbonato dolomítico sintético, aditivado com diferentes óxidos, separadamente.

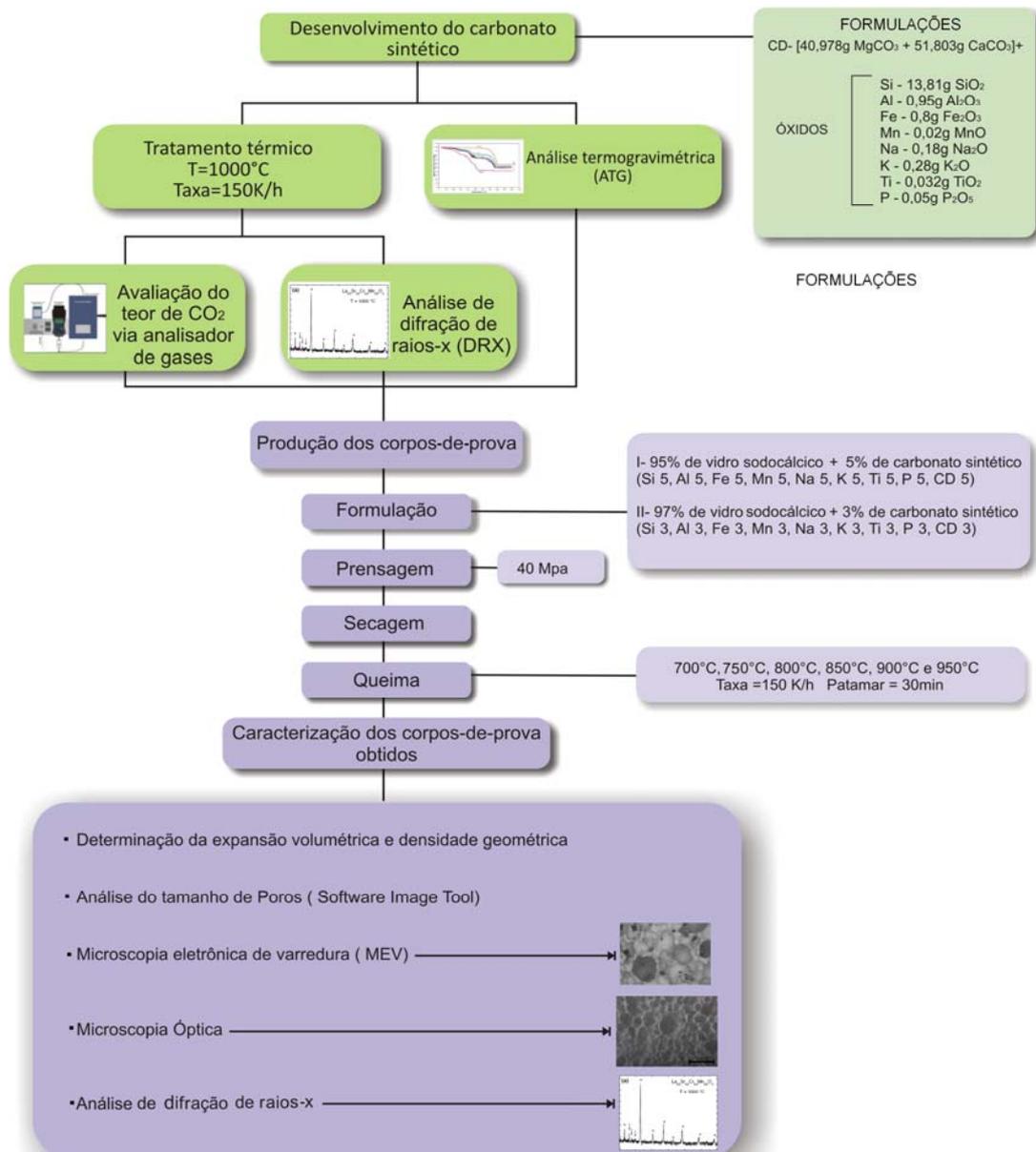


Figura 5.1. Fluxograma da metodologia adotada para a obtenção e caracterização de espumas vítreas utilizando vidro reciclado e um carbonato dolomítico sintético, aditivado com diferentes óxidos, separadamente.

5.1 MATERIAIS

5.1.1 VIDRO SODOCÁLCICO

O vidro sodocálcico utilizado foi o de embalagens (garrafas) de vidro transparente. O vidro foi lavado e seco ao ar, para então ser triturado até a obtenção de partículas menores do que 10 mm. O pó de vidro assim obtido foi seco em estufa a $110\pm 5^{\circ}\text{C}$ para retirada da umidade residual. A seguir, foi realizada a moagem a seco. Após a moagem e classificação granulométrica na peneira 150 ABNT ($106\ \mu\text{m}$), o vidro sodocálcico foi caracterizado quanto à composição química, distribuição granulométrica e análises termogravimétrica e termodiferencial.

A Tabela 5.1 apresenta a análise química realizada por fluorescência de raios X do vidro sodocálcico. Pode-se verificar a presença predominante de SiO_2 , Na_2O e CaO , típica de um vidro sodocálcico.

A Figura 5.2 e a Tabela 5.2 apresentam o resultado da distribuição granulométrica do vidro sodocálcico passante na peneira 150 ABNT ($106\ \mu\text{m}$), obtido por difração a *laser* (equipamento CILAS 1180). Pode-se verificar que o vidro apresentou diâmetro médio de partícula após moagem e peneiramento de $81,10\ \mu\text{m}$.

Tabela 5.1. Composição química por fluorescência de raios X do vidro sodocálcico (em óxidos).

Óxido	% em peso
SiO_2	70,77
Al_2O_3	1,48
Fe_2O_3	0,19
MnO	<0,01
MgO	0,09
CaO	11,62
Na_2O	12,62
K_2O	0,56
TiO_2	0,01
P_2O_5	0,05
Perda de massa	1,18

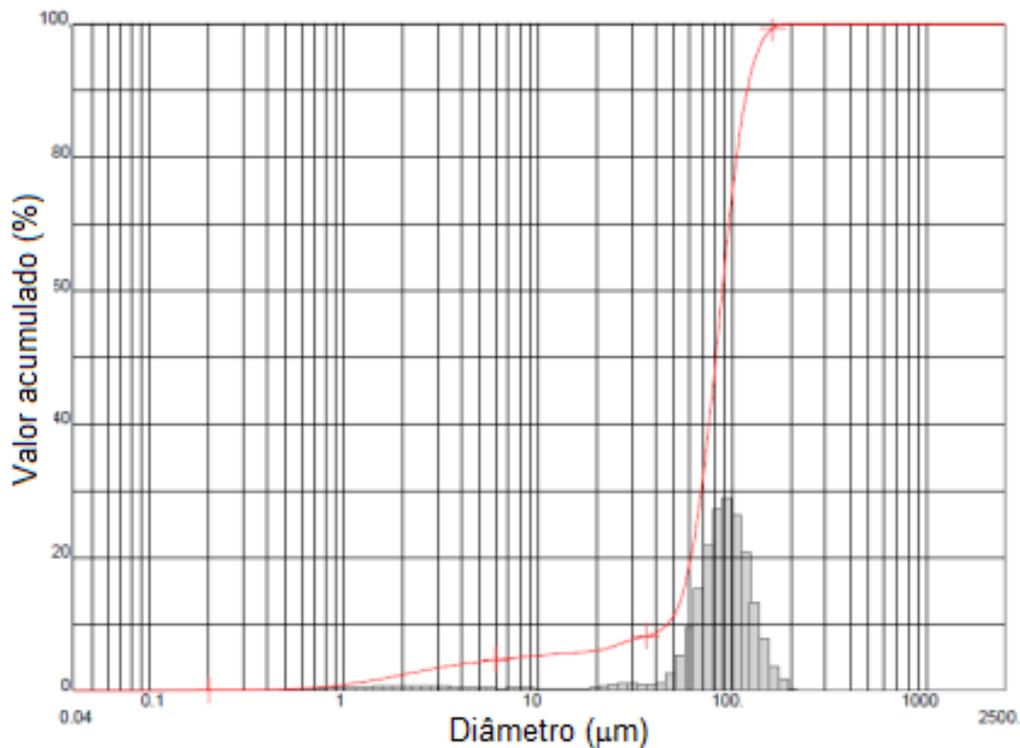


Figura 5.2. Análise granulométrica por difração a laser do vidro sodocálcico após moagem e peneiramento na peneira 150 ABNT.

Tabela 5.2. Distribuição granulométrica obtida por difração a *laser* do vidro sodocálcico utilizado na obtenção das espumas vítreas.

Matéria-prima	D₁₀ (μm)	D₅₀ (μm)	D₉₀ (μm)	D_{médio}(μm)
Vidro sodocálcico	46,03	81,90	119,29	81,10

As análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do vidro sodocálcico foram realizadas em uma termobalança Mettler Toledo modelo SDTA 851E, até a temperatura de 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min. O ensaio foi realizado em presença de ar, tendo Al₂O₃ como material inerte. O resultado das análises é apresentado na Figura 5.3.

O resultado da análise termodiferencial, observado no gráfico da Figura 5.3, mostra que o vidro mascara as possíveis transformações de fases que ocorrem, como a transformação do quartzo α em β na temperatura de aproximadamente 573°C. Além disso, acima de 700°C, pode estar se formando o silicato de sódio e cálcio, verificado pela banda endotérmica nesta temperatura.

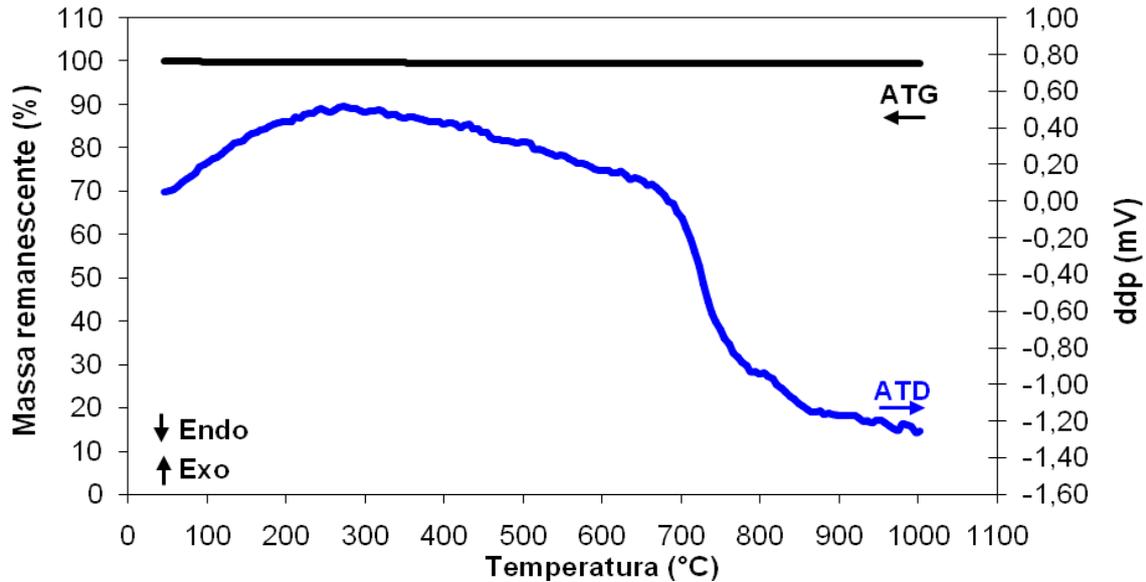


Figura 5.3. Análise termogravimétrica e térmica diferencial do vidro sodocálcico empregado na formulação das espumas vítreas.

5.1.2 AGENTE ESPUMANTE

Com intuito de avaliar o efeito da presença de diferentes óxidos no fenômeno responsável por uma maior ou menor porosidade e expansão volumétrica, um carbonato dolomítico sintético foi empregado como agente espumante, sem e com aditivação por diferentes óxidos, separadamente. Estes materiais são a seguir especificados.

5.1.2.1 Carbonato Dolomítico Sintético

O carbonato dolomítico sintetizado foi obtido misturando-se carbonatos de cálcio e magnésio puros grau P.A, ambos fornecidos pela SYNTH. Para a determinação dos teores de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio, tomou-se como referência um calcário dolomítico comercial anteriormente utilizado na produção de espuma vítrea (POKORNY, VICENZI e BERGMANN, 2008). Assim, empregou-se o equivalente em peso a 44,17% de $MgCO_3$ e 55,83% de $CaCO_3$.

A análise mineralógica do carbonato sintético após calcinação foi realizada por difração de raios X utilizando-se uma faixa 2θ de 5 – 75°, com passo de 0,05° por 1 s em um difratômetro PHILIPS (modelo X'Pert MPD), conforme mostra a Figuras 5.4. O resultado da análise mineralógica do

carbonato dolomítico sintético calcinado acusou a presença das fases periclásio (MgO), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e óxido de cálcio (CaO).

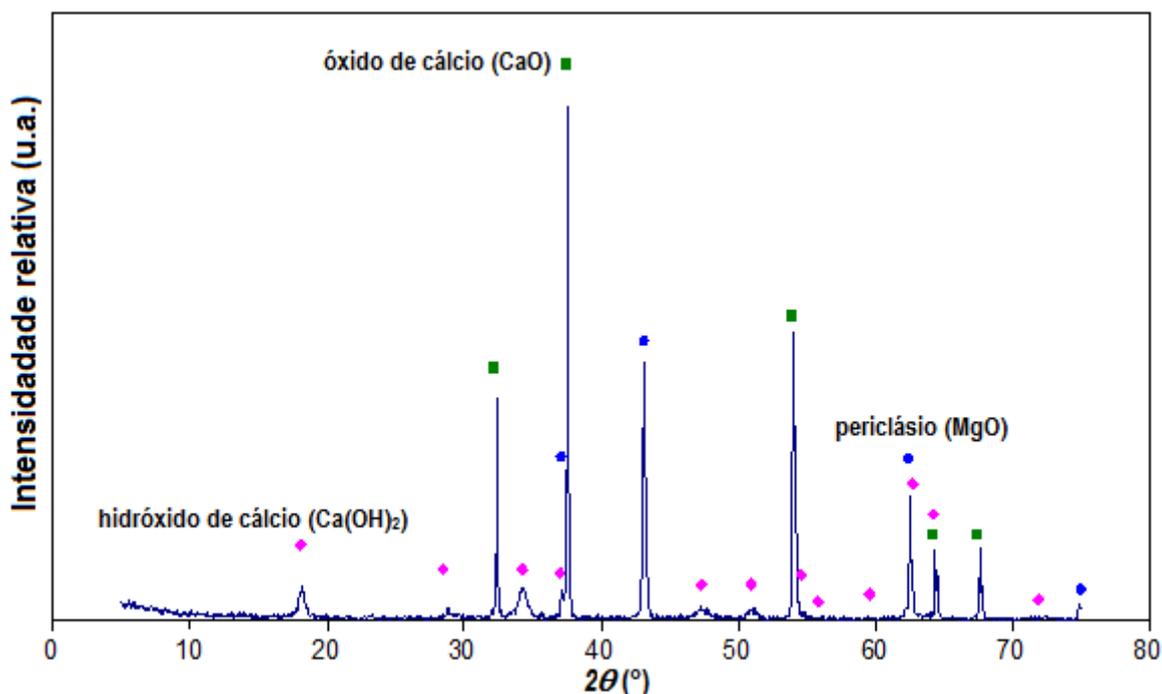


Figura 5.4. Análise mineralógica por difração de raios X do carbonato dolomítico sintético após calcinação a 1000°C.

A Figura 5.5 e a Tabela 5.3 apresentam o resultado da análise granulométrica do calcário realizado por difração a *laser*. O calcário sintético apresentou um tamanho médio de partícula de 5,83 μm.

A Figura 5.6 apresenta a análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) realizada por intermédio de uma termobalança Mettler Toledo modelo SDTA 851E, até a temperatura de 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, em presença de ar sintético, tendo Al₂O₃ como material inerte de referência.

Pela análise da Figura 5.6, pode-se observar a presença de quatro bandas endotérmicas: a primeira por volta de 250°C, referente, provavelmente, à perda da água adsorvida. As outras são referentes respectivamente à decomposição de fases hidratadas como Ca(OH)₂ ou Mg(OH)₂ (420°C) e a calcinação do MgCO₃ e CaCO₃ até 750°C. A perda de peso total foi de

aproximadamente 49,9%. Teoricamente, a perda devido à calcinação dos carbonatos é de 47,4%. A diferença pode estar associada à hidratação dos carbonatos.

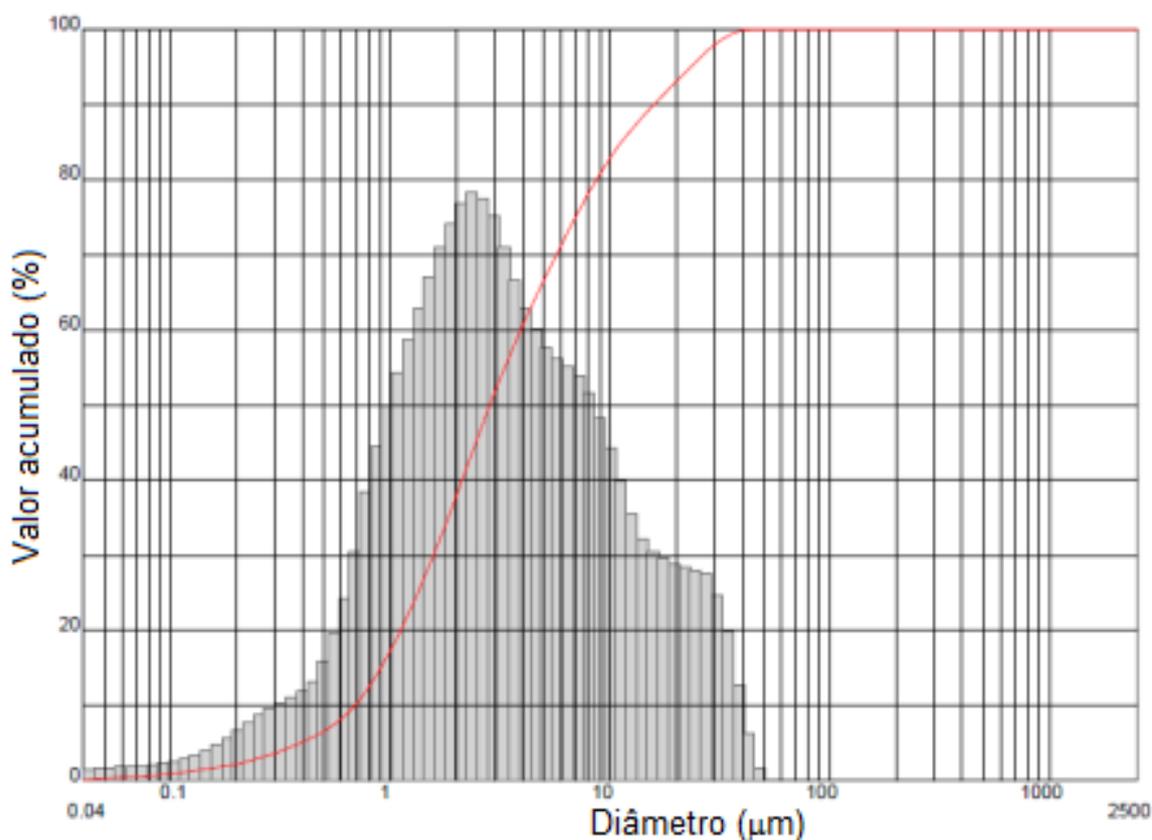


Figura 5.5. Análise granulométrica do carbonato sintético ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

Tabela 5.3. Distribuição granulométrica por difração a *laser* do calcário dolomítico sintético ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

Matéria-prima	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	$D_{\text{méd}}(\mu\text{m})$
Calcário dolomítico sintético	0,69	2,83	15,87	5,83

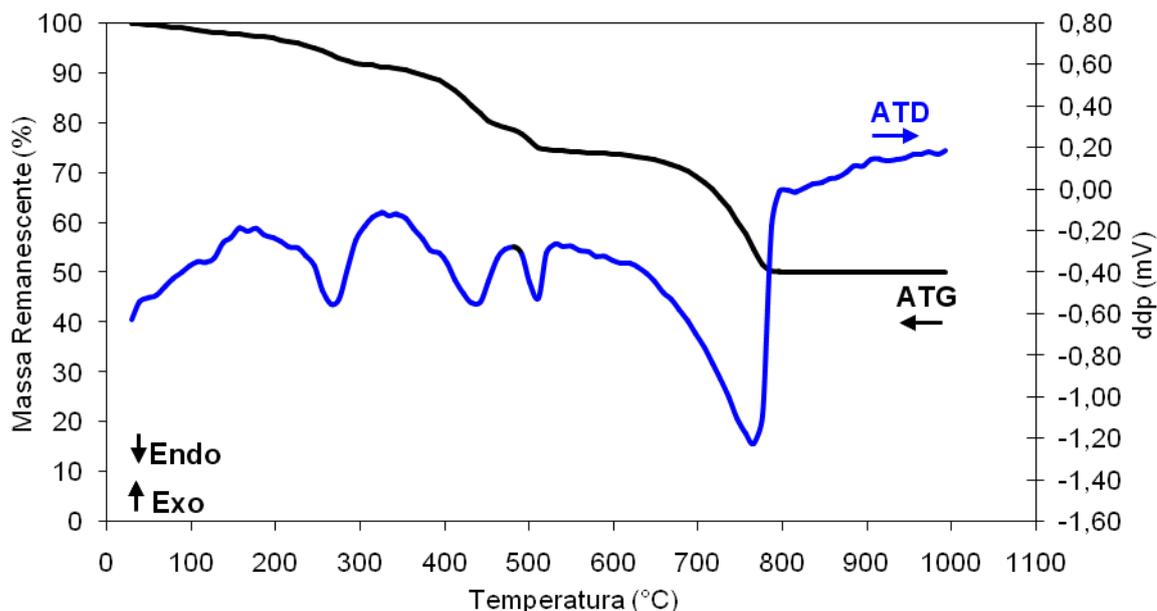


Figura 5.6. Análise termogravimétrica e termodiferencial do carbonato sintético ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) empregado na formulação das espumas vítreas.

5.1.2.2 Óxidos

Os óxidos utilizados neste trabalho na aditivação do carbonato dolomítico sintético foram definidos em função da composição química do carbonato dolomítico comercial anteriormente utilizado na produção de espuma vítrea (POKORNY, VICENZI e BERGMANN, 2008). Os óxidos foram os seguintes: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Na_2O , K_2O , TiO_2 e P_2O_5 , todos grau P.A. A Tabela 5.4 apresenta os óxidos empregados e os respectivos fornecedores.

Tabela 5.4. Óxidos utilizados na aditivação do agente espumante e respectivos fornecedores.

Óxido	Fornecedor
SiO_2	SIGMA ALDRICH
Al_2O_3	SIGMA ALDRICH
Fe_2O_3	SIGMA ALDRICH
MnO	VETEC
Na_2O	SIGMA ALDRICH
K_2O	SIGMA ALDRICH
TiO_2	VETEC
P_2O_5	SIGMA ALDRICH

5.1.2.3 Formulações do Agente Espumante

As formulações (e sua nomenclatura) do agente espumante utilizado na produção das espumas vítreas são apresentadas na Tabela 5.5. Estas formulações foram definidas com base em um calcário dolomítico comercial anteriormente utilizado na produção de espuma vítrea (POKORNY, VICENZI e BERGMANN, 2008).

Tabela 5.5. Formulações de carbonato sintético a partir de carbonato de cálcio e de magnésio e óxidos grau P.A.

Nomenclatura	Óxido (g)	MgCO ₃ (g)	CaCO ₃ (g)
Si	SiO ₂ 13,81	40,978	51,804
Al	Al ₂ O ₃ 0,95	40,978	51,804
Fe	Fe ₂ O ₃ 0,80	40,978	51,804
Mn	MnO 0,02	40,978	51,804
Na	Na ₂ O 0,18	40,978	51,804
K	K ₂ O 0,28	40,978	51,804
Ti	TiO ₂ 0,03	40,978	51,804
P	P ₂ O ₅ 0,05	40,978	51,804
CD	-----	40,978	51,804

5.2 OBTENÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS

5.2.1 FORMULAÇÕES DAS MASSAS VÍTREAS

A quantidade de agente espumante adicionada em cada formulação baseou-se na bibliografia e em pré-testes. A maior parte dos trabalhos sobre espumas vítreas versa sobre o emprego de 3 a 5% em peso. Segundo Brusatin (2004), o agente espumante pode ser muito eficiente quando misturado ao pó de vidro na concentração variando de 0,1% até um percentual pequeno em peso. Como nos pré-testes os corpos cerâmicos obtiveram uma espumação eficiente com 3 e 5% de calcário dolomítico, adotou-se essas quantidades neste trabalho.

A Tabela 5.6 apresenta as formulações investigadas das massas para a obtenção das espumas vítreas. Note-se que as formulações CD3 e CD5 não possuem óxido adicionado, servindo então para comparação na avaliação da influência dos diferentes óxidos na obtenção das espumas vítreas.

Tabela 5.6. Formulações de vidro e agente espumante (% em peso).

NOMENCLATURA	Matérias-primas (% em peso)	
	Vidro	Agente Espumante
Si3	97	3
Si5	95	5
Al3	97	3
Al5	95	5
Fe3	97	3
Fe5	95	5
Mn3	97	3
Mn5	95	5
Na3	97	3
Na5	95	5
K3	97	3
K5	95	5
Ti3	97	3
Ti5	95	5
P3	97	3
P5	95	5
CD3	97	3
CD5	95	5

Em pré-testes, definiu-se também a granulometria das massas formuladas. A granulometria que proporcionou uma expansão mais efetiva foi de 80 μ m. Com granulometrias mais grosseiras (acima de 180 μ m), para o padrão de queima praticado, o processo de espumação não ocorria ou ocorria de maneira incipiente.

5.2.2 CONFORMAÇÃO

As massas formuladas foram homogeneizadas em moinho planetário, por cinco minutos. A seguir, foram umidificadas com água, utilizando-se PVA (5%) como ligante. Após, as massas foram granuladas em peneira 20 ABNT (abertura 850 μ m) para serem então conformadas.

Para sua conformação, utilizou-se uma prensa hidráulica de simples efeito, uniaxial, em uma matriz metálica de aço ferramenta com as dimensões

20x60mm², com uma pressão de compactação de 40 MPa. A altura dos corpos-de-prova prensados variou de 6 a 8 mm. Foram conformados 5 corpos-de-prova de cada formulação.

5.2.3 SECAGEM

A secagem foi realizada em duas etapas: a primeira ao ar, por pelo menos 24h, e a segunda em estufa com temperatura a $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$, por pelo menos 24h.

5.2.4 QUEIMA

As temperaturas de queima e as taxas de aquecimento foram definidas em pré-testes. As espumas vítreas foram obtidas por queima em um forno elétrico nas temperaturas de 700°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°C e 950°C, com taxas de aquecimento 150K/h e tempo de patamar de 30 minutos. As temperaturas de queima, a taxa e o tempo de patamar foram definidos partindo da bibliografia e em pré-testes. Fernandes *et al.* (2009) estabeleceram temperaturas de queima entre 750°C e 950°C para a obtenção de espumas vítreas contendo carbonatos, já que este intervalo está muito além do ponto de amolecimento dilatométrico do vidro (590°C) e também, propicia uma baixa viscosidade, essencial para a formação da espuma vítrea (BERNARDO e ALBERTINI, 2006 *apud* FERNANDES *et al.*2009).

5.2.4.1 Quantificação da Geração de CO₂ durante a Queima

Para avaliar o teor de CO₂ gerado durante a queima das massas formuladas, utilizou-se um aparato constituído por um forno tipo mufla com um reator de quartzo (tubo de quartzo). Este reator possui 10 mm de diâmetro e 600mm de comprimento, sendo que o local onde a amostra é colocada é uma circunferência de 20mm de diâmetro. Nas extremidades, foram colocadas partículas grosseiras de carbetto de silício para retardar a passagem do ar no reator. A Figura 5.7 apresenta esquematicamente o aparato utilizado na quantificação do CO₂ gerado na queima.

Foi utilizado um forno elétrico tipo mufla com uma taxa de aquecimento de 150 K/h. Durante a queima, ar sintético com 20% de O₂ em N₂ circula pelo forno na vazão de 0,5 L/min. Para a quantificação do teor de CO₂ propriamente dita, um analisador portátil de gases de combustão (ECOLINE 400) é conectado a este aparato permitindo assim, a leitura dos gases liberados. A leitura foi feita a cada 50°C.

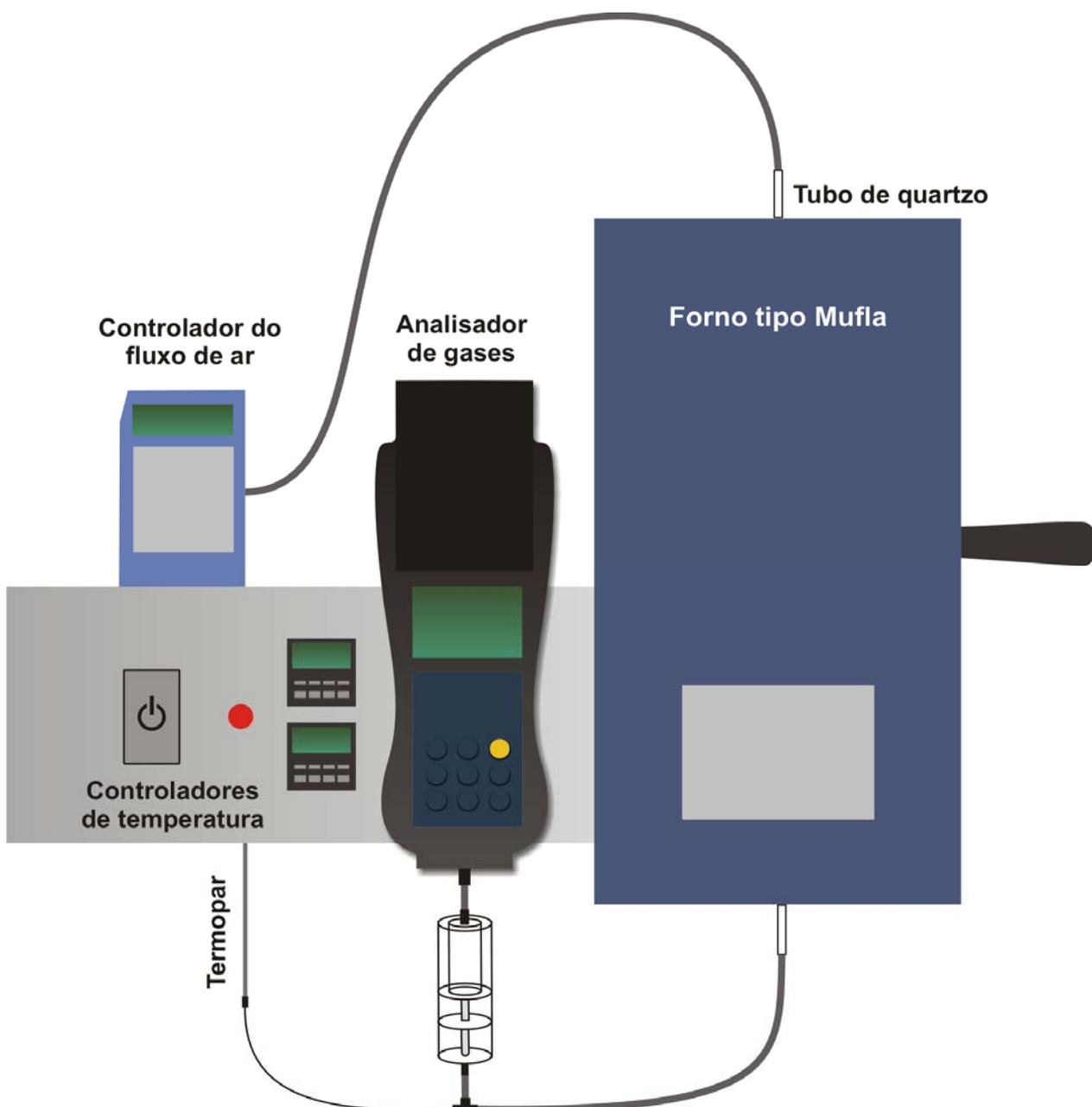


Figura 5.7. Representação esquemática do aparato utilizado na determinação do teor de CO₂.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS

5.3.1 EXPANSÃO VOLUMÉTRICA E DENSIDADE

Para a determinação da expansão volumétrica, procedeu-se a medição do comprimento, largura e espessura do corpo cerâmico à verde, após conformação e secagem (ao ar livre e estufa), obtendo-se assim, seu volume antes da queima (V_i). Após a queima, o volume do corpo cerâmico foi determinado pela inserção do mesmo dentro de uma proveta, no interior do volume pré-calculado de um material em pó (alumina eletrofundida na granulometria $<180\mu\text{m}$). O ensaio foi repetido três vezes para cada espuma vítrea produzida. O acréscimo em altura, devido ao deslocamento do pó, forneceu dados para o cálculo do volume após queima do corpo cerâmico (V_f). A expansão volumétrica foi calculada, então, utilizando a Equação 5.1.

$$\text{Expansão(\%)} = \left(\frac{V_f - V_i}{V_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação (5.1)}$$

onde V_i é o volume após a conformação e secagem (g/cm^3) e V_f é o volume após a queima (g/cm^3).

Com a determinação do volume pelo deslocamento de massa dentro de uma proveta e da massa através da pesagem do corpo cerâmico após a queima pôde-se calcular a densidade, expressa pela Equação 5.2.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Equação (5.2)}$$

onde, m é a massa (g) e V é o volume (cm^3) da espuma vítrea.

5.3.2 FASES MINERALÓGICAS

A técnica de difração de raios-X (DRX) como método de análise das fases mineralógicas foi realizada com um difratômetro PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 KV e 40 mA. A análise foi realizada em uma faixa 2θ de $5 - 75^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ por 1 s.

5.3.3 MORFOLOGIA

A análise da morfologia das espumas vítreas foi realizada por microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV). Na microscopia óptica, utilizou-se uma lupa da marca OLYMPUS SZ-CTV com câmera digital acoplada e na microscopia eletrônica de varredura, um microscópio HITACHE Tabletop Microscopy, modelo TM-3000, empregado basicamente na avaliação da porosidade das espumas vítreas obtidas.

5.3.4 POROSIDADE

As espumas cerâmicas foram caracterizadas quanto ao tamanho médio dos poros através da análise por imagem. Para a determinação do tamanho médio dos poros foram feitas micrografias ópticas em uma lupa Olympus SZ-CTV no aumento de 6,7 vezes.

A partir da micrografia utilizou-se o *software UTHSCSA Image Tool* versão 3.00, desenvolvido para determinar o tamanho médio de cada poro, adotando como medida de referência a distância equivalente a 1mm de um paquímetro cuja imagem foi obtida em uma lupa no mesmo aumento das imagens dos corpos cerâmicos (6,7 vezes). Foram medidos cinco poros por imagem e a partir do resultado de 3 imagens diferentes de cada corpo-de-prova, a média dos valores foi determinada.

5.4 ERRO DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS

Os métodos utilizados para o cálculo das incertezas dos resultados apresentados neste trabalho envolvem os erros sistemáticos (método de Kleine e Mc Clintock) e por aleatoriedade (distribuição *t-student*).

Para o cálculo do erro sistemático, foi utilizado o método de Kleine e Mc Clintock, onde o erro experimental é função das variáveis medidas conforme a Equação 5.7.

$$\Delta F = \left(\left(\frac{\partial F}{\partial L_1} \cdot \Delta L_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial L_2} \cdot \Delta L_2 \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial L_3} \cdot \Delta L_3 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial L_n} \cdot \Delta L_n \right)^2 \right)^{0,5} \quad \text{Equação (5.7)}$$

onde ΔF é o erro da função calculada e L_1, \dots, L_n são as grandezas medidas.

Para o cálculo do erro relacionado à repetibilidade, como o número de amostras é menor que 30, utilizou-se o método *t-student* com nível de confiança igual a 95%. Este erro pode ser calculado pela Equação 5.8, para um número de amostras inferior a 30.

$$C\% E_{repetibilidade} = t_{\frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{S}{m^{0.5}} \quad \text{Equação (5.8)}$$

onde $C\% E_{repetibilidade}$ é o erro de repetibilidade para uma confiança de C%; $t_{\alpha/2}$ é a função do nível de confiança desejado; S é desvio padrão das medidas e m é o número de amostras.

O erro total (E_{total}) foi determinado a partir da Equação 5.9 que leva em consideração os erros sistemáticos e de repetibilidade.

$$E_{total} = ((\Delta F)^2 + (\Delta E)^2)^{0.5} \quad \text{Equação (5.9)}$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 EXPANSÃO VOLUMÉTRICA

A Figura 6.1 apresenta os resultados da expansão volumétrica das espumas vítreas formuladas à base de vidro sodocálcico com 3% do carbonato dolomítico sintético sem e com aditivação de diferentes óxidos, em função da temperatura de queima.

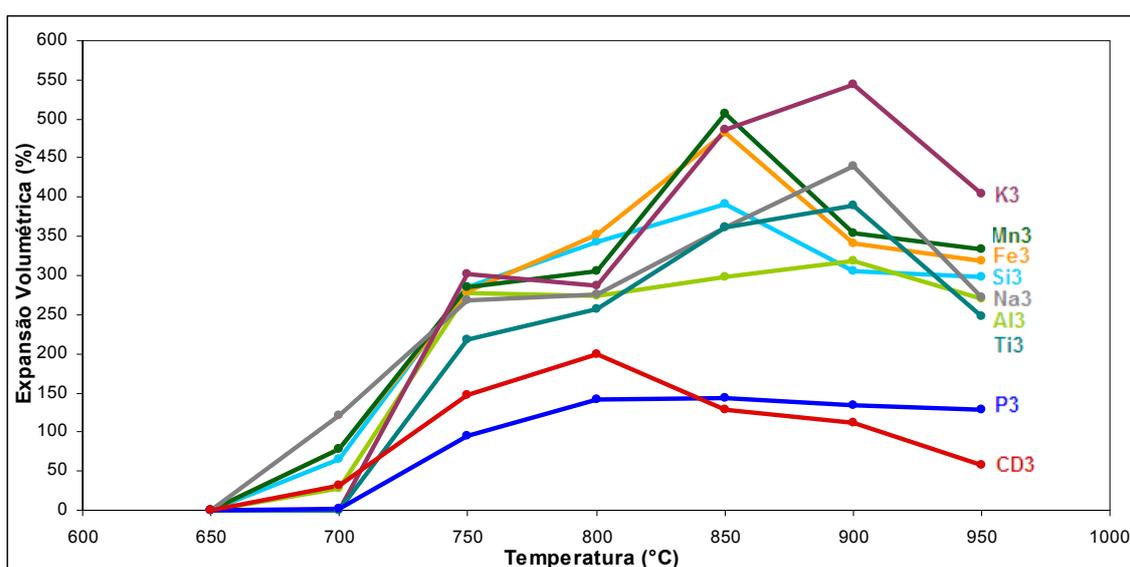


Figura 6.1. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético, sem e com aditivação de diferentes óxidos.

Os resultados obtidos mostram que as espumas vítreas só começaram a expandir a partir da temperatura de 700°C, e todas as formulações estudadas com a mistura de óxidos tendem a uma expansão progressiva até 750°C. A partir desta temperatura até 900°C, as formulações tiveram comportamentos distintos. A formulação sem aditivação de óxidos (CD3), a partir de 800°C, reduziu a expansão inicialmente obtida. Algumas formulações mantiveram acréscimo de expansibilidade até 900°C, como é o caso das espumas vítreas K3, Na3, Al3 e Ti3. Outras, como Si3, Fe3 e Mn3, somente até 850°C, e ainda, a espuma vítrea P3 não expandiu mais, a partir da queima a 800°C. Na faixa de temperatura de

900°C até 950°C todas as formulações tiveram uma diminuição na expansão volumétrica.

Steiner (2006) afirma que, em temperaturas muito altas, a viscosidade do vidro será muito baixa e os poros crescem muito rapidamente, o que pode causar sua ruptura ou colapso. Quando isso ocorre na superfície externa da espuma vítrea, poros grandes podem romper e o gás contido neles é perdido. Essa seria a razão pela qual a expansão volumétrica diminui a partir de 900°C.

A máxima expansão volumétrica foi obtida, para a espuma vítrea formulada com K_2O , na temperatura de queima de 900°C, atingindo 544%.

Comparando-se as espumas vítreas com e sem aditivação de óxidos (CD3), constata-se uma consideravelmente maior expansão volumétrica em quase todas as temperaturas de queima, com exceção do intervalo de temperatura entre 700°C e 800°C para a formulação P3.

No intervalo de temperatura entre 650°C a 700°C algumas espumas vítreas não apresentaram aumento algum na expansão volumétrica. Já, a partir de 700°C, o processo de expansão das espumas vítrea tornou-se ativo e promoveu um grande aumento no volume dos corpos-de-prova pela reação de geração do gás CO_2 , principalmente a partir de 750°C. Até a temperatura de 750°C todas as formulações obtiveram um aumento na expansão volumétrica. Entre 750°C e 800°C, o aumento de expansão volumétrica ocorreu nos corpos cerâmicos Si3, Fe3, Ti3, CD3 e P3. Destaca-se ainda que, nesta faixa de temperatura, as formulações Al3, Mn3, Na3 e K3 praticamente mantiveram a expansão volumétrica constante.

Na busca de um maior entendimento das diferenças em expansão térmica nas espumas vítreas investigadas, as curvas da Figura 6.1 foram separadas de acordo com ao comportamento de expansão. A Figura 6.2 apresenta as formulações que obtiveram um aumento na expansão na faixa de temperatura entre 750°C e 800°C.

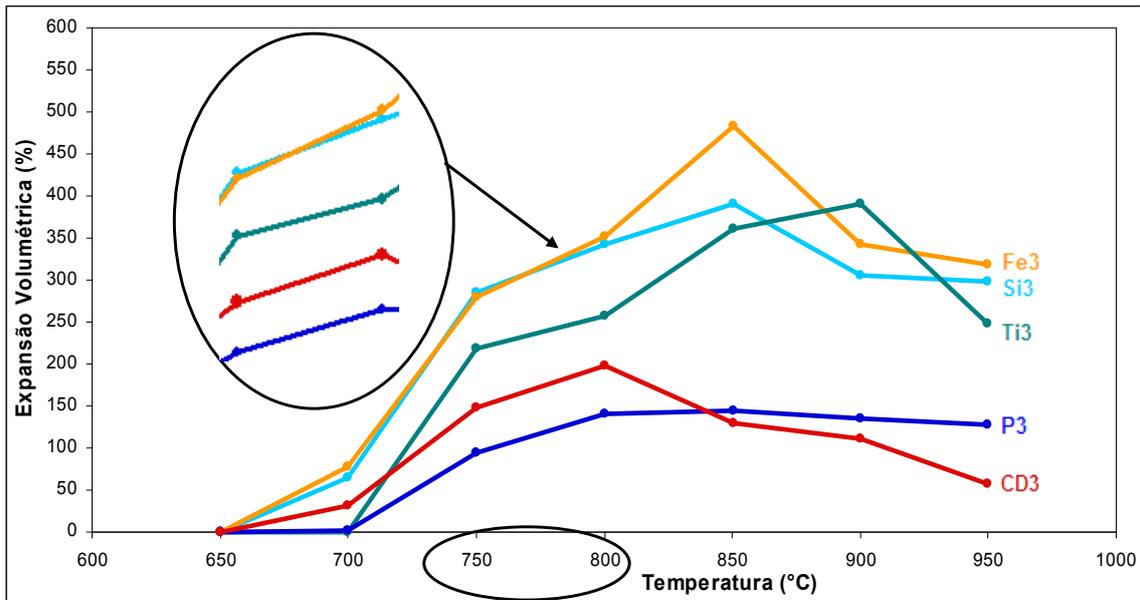


Figura 6.2. Variação da expansão volumétrica das espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético que obtiveram um aumento da expansão na faixa de temperatura entre 750°C e 800°C.

Pela análise da Figura 6.2, pode-se observar que houve um aumento na expansão das espumas vítreas na faixa de temperatura de 750°C a 800°C. Ressalta-se que, de 750°C para 800°C, as formulações tiveram um aumento de expansão variando de 17% a 33%. Este aumento neste intervalo de temperatura pode ter ocorrido devido à presença de alguns óxidos mais fundentes. Neste caso, o ponto de fusão destas massas diminui, tornando a massa um pouco menos viscosa, em uma temperatura menor, possibilitando assim, o aprisionamento do CO₂ na massa vítrea e, conseqüentemente, a expansão da espuma vítrea. Na ausência destes óxidos fundentes nesta faixa de temperatura (entre 750°C e 800°C), a massa vítrea estaria mais viscosa, dificultando dessa forma a expansão volumétrica. Uma menor viscosidade facilita a sinterização do vidro e antecipa a formação de um sistema de bolhas fechadas. Em baixas viscosidades, o coeficiente de difusão é maior, o que também aumenta o crescimento da bolha.

A Figura 6.3 apresenta em separado as formulações que obtiveram um aumento na expansão na faixa de temperatura entre 850°C e 900°C, quando a expansão se manteve crescente somente para as amostras Al3, K3, Ti3 e Na3. O aumento da expansão observado na Figura 6.3 não foi tão pronunciado

quanto aquele observado na faixa entre 700°C e 750°C e entre 800 e 850°C. O maior aumento foi o observado para a espuma vítrea formulada com K₂O no agente espumante, em torno de 47%. Este óxido está agindo na formulação no sentido de combinar a viscosidade da fase vítrea com a quantidade e pressão dos gases gerados na queima da espuma vítrea.

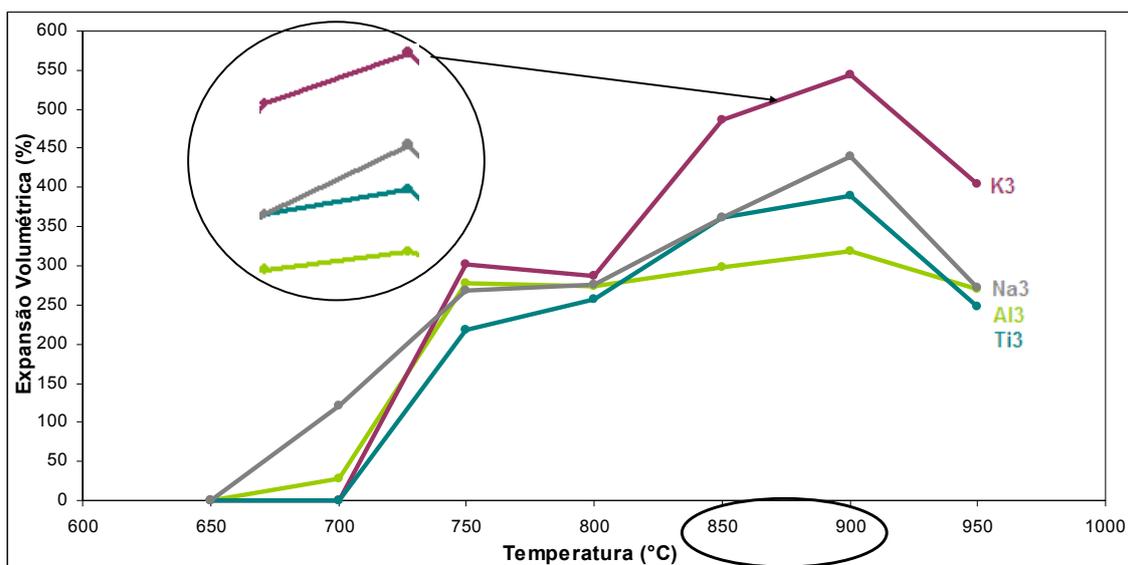


Figura 6.3. Variação da expansão volumétrica das espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético que obtiveram um leve aumento na expansão na faixa de temperatura entre 850°C a 900°C.

A Figura 6.4 apresenta imagens por MEV da microestrutura das espumas vítreas Al₃ e K₃ que obtiveram menor e maior expansão volumétrica (Figura 6.3), respectivamente, para uma temperatura de queima de 900°C. Para comparação, na Figura 6.4, adicionou-se ainda uma imagem por microscopia eletrônica de varredura da espuma vítrea Fe₃, queimada a mesma temperatura, porém com redução de expansão em relação a queima a 850°C.

Pela Figura 6.4, pode-se observar que Al₃ e K₃ apresentam paredes mais espessas e poros maiores e em menor número que Fe₃. Esse aumento na espessura da parede também foi constatado por Pokorny (2006) que observou poros com paredes mais bem constituídas nos corpos cerâmicos formulados com um óxido refratário, a alumina. Sem este óxido, os corpos cerâmicos apresentam poros de morfologia mais irregular (menos esférica) e menores.

A forma esférica é um significativo indício de que a parede do poro resiste à pressão interna do gás e que sua plasticidade é suficientemente alta para adquirir a forma termodinamicamente mais estável, em que é minimizada a relação entre área e volume do poro. Poros que não atingem a forma esférica sugerem que houve uma ruptura da parede, pela excessiva pressão do gás interno ao poro em relação à resistência da parede do poro, diminuída pela menor viscosidade da fase vítrea.

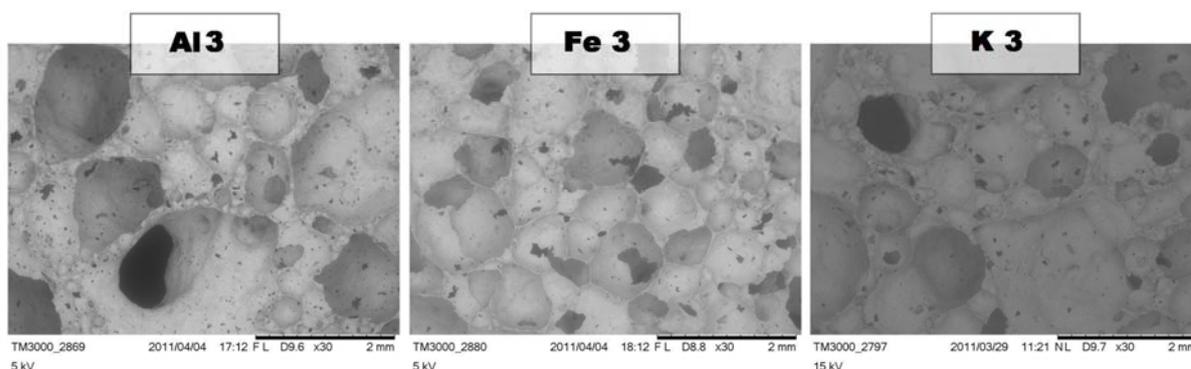


Figura 6.4. Imagens por microscopia eletrônica de varredura das espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato sintético com Al_2O_3 (Al3), Fe_2O_3 (Fe3) e K_2O (K3) queimadas a 900°C (Aumento: 30X).

O aumento da espessura das paredes que aqui foi constatado também foi observado por Wu *et al.* (2006). Este autor relata que as paredes serão mais grossas conforme o número de poros diminui. Assim, os poros expandem mais, sem perder a fase gasosa pela ruptura da parede do poro. Como resultado, o poro tenderá a um formato mais esférico.

A Figura 6.5 apresenta em detalhe a diferença na espessura das paredes que circundam os poros das espumas vítreas Al3, Fe3 e K3, queimadas a 900°C , em um aumento de 100X. Como é indicado na Figura 6.5, pode-se observar que as paredes que circundam os poros além de serem mais grossas, contêm poros de diversos tamanhos, o que não ocorre em paredes mais finas, como verifica-se em Fe3.

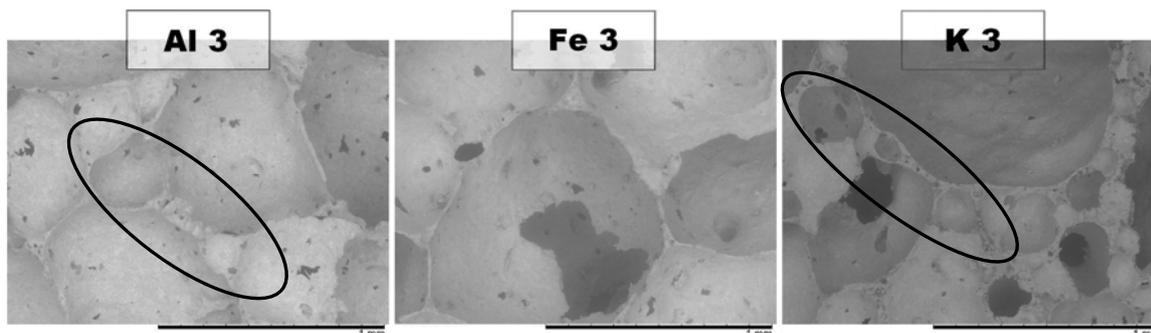


Figura 6.5. Imagens por microscopia eletrônica de varredura das espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato sintético com: (a) Fe_2O_3 (Fe3) e (b) K_2O (K3) queimadas a 900°C (Aumento: 100X).

A Figura 6.6 apresenta as formulações que obtiveram uma diminuição na expansão volumétrica para uma temperatura de queima 900°C , em relação à verificada a 850°C . Esta diminuição é mais pronunciada para Si3, Fe3 e Mn3 e permanece até a temperatura de 950°C , ou seja, provavelmente não há mais CO_2 a ser liberado e o que estava retido deve ter escapado devido à diminuição da viscosidade da massa vítrea provocada pelo excesso de temperatura. Nesta faixa de temperatura, a viscosidade é menor, tornando a massa mais fluida, com as paredes dos poros menos espessas e possibilitando assim, a saída do CO_2 e a diminuição da expansão da espuma vítrea.

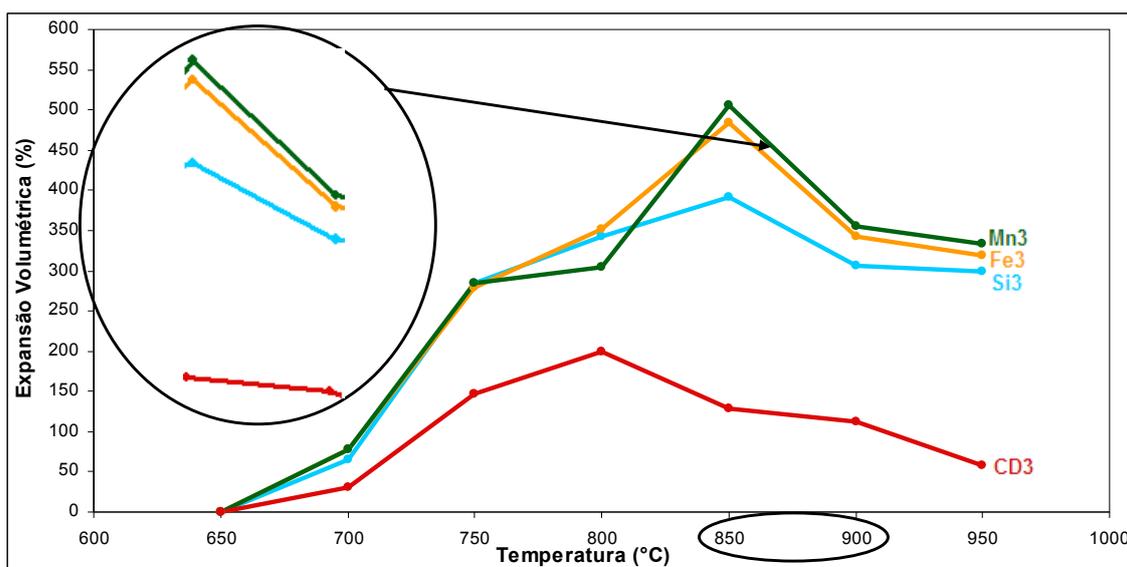


Figura 6.6. Variação da expansão volumétrica das espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético que obtiveram uma diminuição na expansão na para uma temperatura de queima de 900°C .

Para um melhor entendimento de como é o processo de expansão durante a queima, a Figura 6.7 apresenta a evolução da expansão volumétrica durante a queima da espuma vítrea K3, que foi o corpo cerâmico que apresentou a maior expansão volumétrica daqueles com 3% de carbonato dolomítico sintético. As imagens foram obtidas através de filmagem realizada durante a queima, até a temperatura de 1100°C. As linhas presentes nas imagens referem-se às dimensões iniciais do corpo cerâmico.

A 700°C, ainda não se observa uma expansão volumétrica. A 750°C e 800°C, a expansão ocorre de forma visível e o corpo cerâmico ainda mantém sua forma original. Já, a partir de 800°C, a expansão aumenta ainda mais e, devido à alta temperatura, o corpo cerâmico começa a perder suas formas originais, ou seja, suas arestas se tornam mais arredondadas. Neste caso, a expansão máxima é obtida a 850°C e não a 900°C, como mostrado anteriormente na Figura 6.1. Neste caso, a temperatura é inferior àquela que proporcionou a máxima expansão para K3 (Figura 6.1). Isso provavelmente ocorreu devido ao tipo do forno utilizado. As imagens da Figura 6.7 foram obtidas em um forno tubular. Já para todos os outros testes, utilizou-se um forno elétrico e isso pode ter acarretado em expansões volumétricas distintas.

Na temperatura de 900°C, a espuma vítrea apresenta uma redução muito sutil no seu volume. Entre 950°C e 1000°C a expansão permanece a mesma, reduzindo-se consideravelmente a partir de 1050°C. Neste ponto, a fase vítrea está densificada e sua viscosidade está muito baixa, favorecendo assim a saída de quase todo o CO₂ produzido. A 1100°C, o corpo-de-prova já começa a apresentar sinais de deformação e após 30 minutos nesta temperatura ele se funde.

O arredondamento das arestas da massa vítrea a partir de 850°C é devido à perda de viscosidade, possibilitando a formação de uma menor área interfacial entre a massa vítrea e a atmosfera do forno. A 1100°C, esse fenômeno está intensificado, com visível perda de forma pela ainda mais baixa viscosidade da massa vítrea.

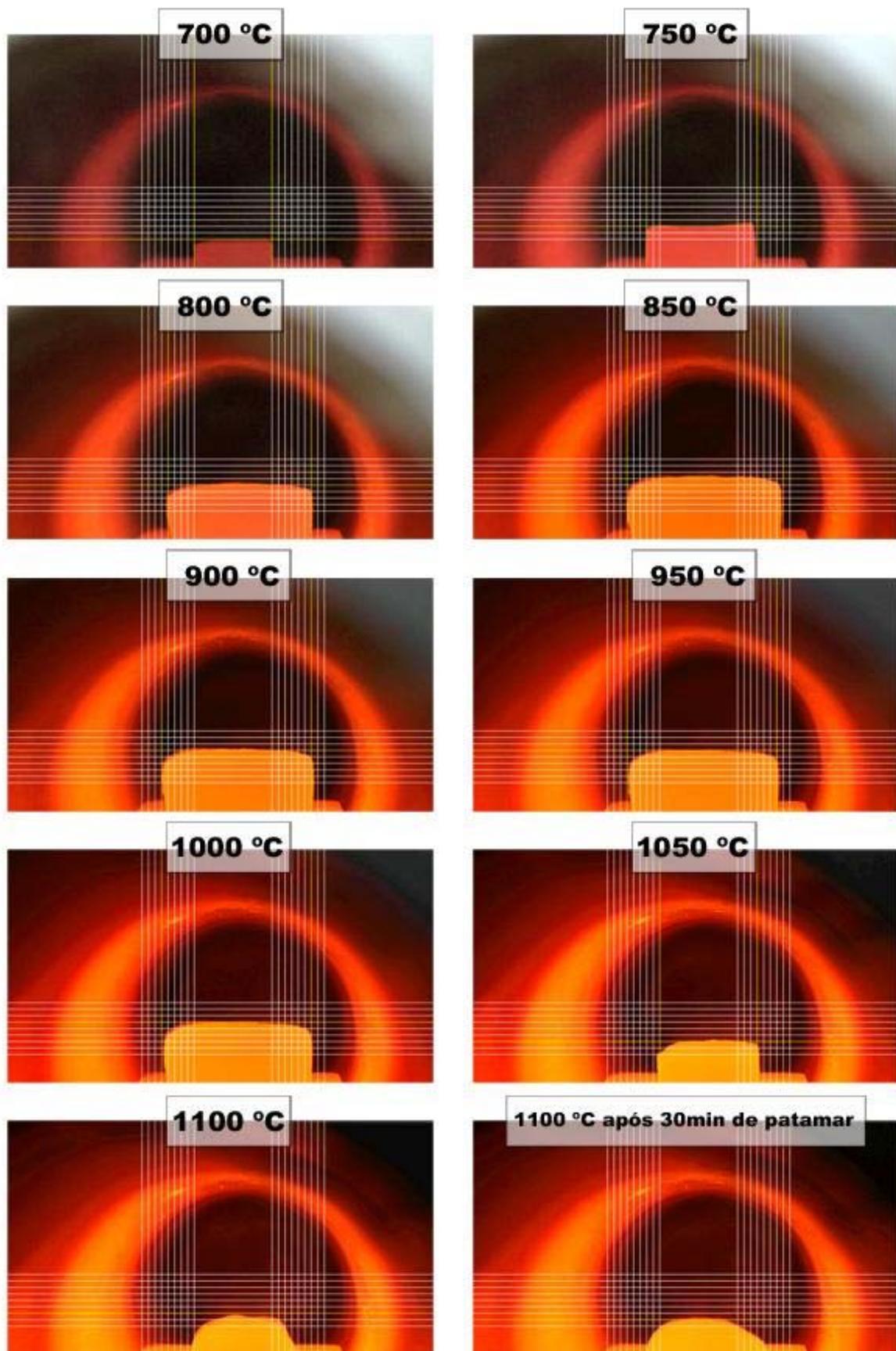


Figura 6.7. Imagens da espuma vítrea K3 obtidas através de uma filmagem realizada durante a queima até a temperatura de 1100°C.

Nos fenômenos atuantes para a espumação no corpo cerâmico (liberação / expansão de CO₂, formação de fase vítrea, perda de viscosidade) além do efeito temperatura e presença de diferentes óxidos, pode-se esperar que a quantidade de agente espumante adicionada também atue no processo. De fato, se forem comparados os resultados do emprego de 3% de agente espumante com os resultados obtidos com 5% de agente espumante, constata-se uma maior expansão volumétrica nas massas vítreas investigadas. A Figura 6.8 apresenta os resultados da expansão volumétrica, em função da temperatura de queima, dos corpos cerâmicos formulados à base de vidro sodocálcico com 5% do carbonato sintético e os diferentes óxidos aditivados separadamente.

A constatação de que um maior teor de calcário dolomítico sintético na formulação da espuma vítrea leva a uma maior espumação do corpo cerâmico é bastante esperada. Méar *et al.* (2005), Brusatin *et al.* (2004) e Ducman (2004) também encontraram resultados semelhantes. Tomando como exemplo o corpo cerâmico que obteve maior expansão volumétrica do grupo contendo 3% em peso de carbonato sintético, K3 a 900°C, comparando com o mesmo, só que com 5% em peso de carbonato sintético (K5 a 900°C), verifica-se que este apresentou uma expansão 6% maior que K3 a 900°C. Ressalta-se que esta diferença na expansão não foi tão significativa já que alguns corpos-de-prova com 5% em peso de carbonato dolomítico sintético apresentaram uma expansão volumétrica de até 82% maior que os corpos obtidos com apenas 3% em peso de carbonato sintético.

Analisando-se a Figura 6.8 pode-se observar que, o maior teor de carbonato dolomítico sintético (5% em peso) promoveu um aumento na expansão volumétrica na maior parte destes corpos-de-prova, com exceção dos corpos Al5 e Fe5 a 700°C, e K5 queimados nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C. Nestas espumas vítreas, observou-se uma superfície mais rugosa e com orifícios na sua superfície.

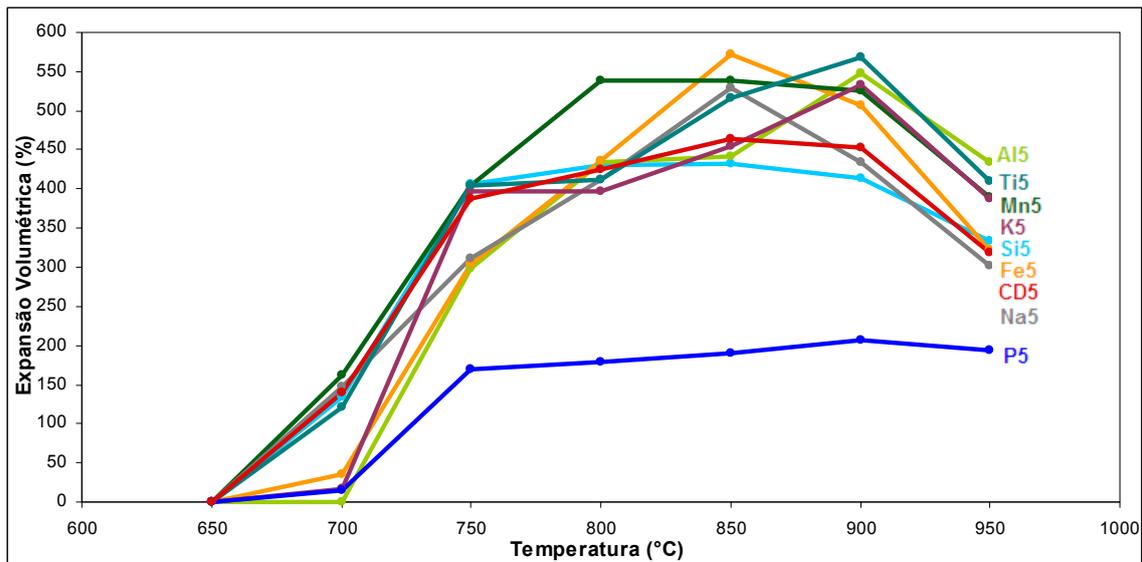


Figura 6.8. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com 5% de carbonato dolomítico sintético, sem e com aditivação de diferentes óxidos.

Assim como aconteceu com os corpos cerâmicos com 3% em peso de carbonato dolomítico sintético (Figura 6.1), os corpos cerâmicos com 5% também só começaram a expandir a partir de 700°C, como é mostrado na Figura 6.8. Para averiguar essa questão, foram feitos corpos-de-prova com 100% de vidro moído, vidro + 3% de K_2O e vidro + 5% Fe_2O_3 , sem, portanto, agente espumante. O intuito foi avaliar a porosidade devida unicamente ao efeito da temperatura na massa vítrea, em função dos óxidos adicionados, sendo esses dois óxidos (K_2O e Fe_2O_3) os responsáveis pelos maiores valores de expansão volumétrica nos corpos cerâmicos com 3% e 5% em peso de carbonato dolomítico sintético, K3 e Fe5, respectivamente. As temperaturas de queima variaram de 450°C até 1000°C. Os valores de absorção de água e porosidade aparente para esses corpos-de-prova são apresentados na Tabela 6.1, em função da temperatura de queima.

A Tabela 6.1 mostra que os valores tanto de porosidade aparente quanto de absorção de água foram elevados até 650°C e a 700°C estes valores caem para zero. Assim, pode-se inferir que, a partir de 700°C, a superfície fica selada e não ocorre, ou ocorre muito pouca absorção de água e a porosidade aberta reduz tanto para os corpos-de-prova com 100% de vidro moído quanto para

aqueles com 3% de K_2O e 5% de Fe_2O_3 . Isso pode explicar o aumento da expansão volumétrica somente a partir desta temperatura. Com a superfície selada e o vidro estando em uma viscosidade adequada, o corpo-de-prova pode conter todo o volume de CO_2 liberado até então, fazendo com que o volume do corpo cerâmico aumente. Este fato pode corroborar o comportamento apresentado anteriormente dos corpos cerâmicos com 3% e 5% em peso de carbonato dolomítico sintético (Figura 6.1 e 6.8, respectivamente), onde se observa que a expansão das espumas vítreas só começou a partir de $700^\circ C$.

Tabela 6.1. Absorção de água (%) e porosidade aparente (%) dos corpos-de-prova com 100% de vidro, vidro + 3% de K_2O e vidro + 5% de Fe_2O_3 .

Temperatura de queima ($^\circ C$)	Absorção de água (%)			Porosidade Aparente (%)		
	100% vidro	Vidro + 3% K_2O	Vidro + 5% Fe_2O_3	100% vidro	Vidro + 3% K_2O	Vidro + 5% Fe_2O_3
450 $^\circ C$	20,51	19,61	20,40	33,63	32,43	33,26
500 $^\circ C$	20,88	21,02	20,48	33,98	34,13	33,28
550 $^\circ C$	21,01	21,10	20,92	34,15	34,21	33,99
600 $^\circ C$	19,22	20,76	19,51	32,00	33,82	32,34
650 $^\circ C$	6,15	7,48	4,14	12,60	15,35	9,09
700 $^\circ C$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
750 $^\circ C$	0,08	0,04	0,05	0,20	0,10	0,12
800 $^\circ C$	0,02	0,00	0,03	0,05	0,00	0,07
850 $^\circ C$	0,01	0,03	0,00	0,02	0,05	0,00
900 $^\circ C$	0,52	0,45	1,05	0,99	0,83	1,88
950 $^\circ C$	0,03	0,15	0,03	0,04	0,23	0,05
1000 $^\circ C$	0,11	0,12	0,07	0,17	0,17	0,10

Pokorny (2006) relata que, com o aumento da temperatura, a menor viscosidade da fase vítrea e alta produção de fase gasosa no corpo cerâmico, contribuem para que a expansão volumétrica diminua após atingir um máximo, já que levam à formação de orifícios nas paredes dos poros por onde a fase gasosa evolui para fora do corpo cerâmico. Perdendo a fase gasosa, a espuma vítrea perde volume. Este mesmo fato é observado por Steiner (2006) que verificou uma superfície relativamente rugosa durante a temperatura máxima de

expansão. Isto é provavelmente causado por bolhas que se rompem na superfície externa da espuma vítrea. Por isso, a espuma vítrea em formação perde gás e volume. A Figura 6.9 apresenta subsídios para reforçar essa suposição. É bastante visível a presença de orifícios na superfície da espuma vítrea K5. Provavelmente, o gás do agente espumante tenha escapado por estes orifícios, fazendo com que a expansão fosse menor que as espumas vítreas K3. Assim, a diminuição da viscosidade por uma maior adição de um óxido fundente como K_2O (K3 para K5), fez com que a diminuição da viscosidade da fase vítrea formada tenha sido excessiva, rompendo sob pressão do CO_2 liberado durante a queima da espuma vítrea.

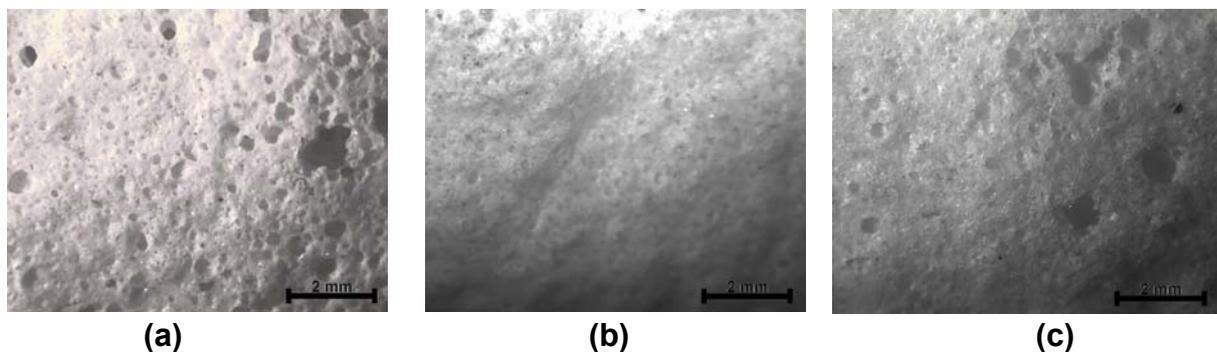


Figura 6.9. Superfície dos corpos cerâmicos com 5% de carbonato dolomítico sintético e óxido de potássio (K5), queimado nas temperaturas de 850°C (a), 900°C (b) e 950°C (c). Imagem obtida com lupa (Aumento: 6,7X).

Ainda, de acordo com a Figura 6.8, as espumas vítreas P5 apresentaram a menor expansão em quase todas as temperaturas de queima. Destaca-se também que após 750°C não houve variação significativa na sua expansão volumétrica. A maior expansão foi obtida pelas espumas vítreas Fe5 a 850°C (em torno de 573%), seguido de Ti5 a 900°C (em torno de 567%).

A menor expansão de P5 se deve provavelmente ao fato de este óxido ser muito fundente, o que fez com que um maior teor de carbonato dolomítico sintético provocasse uma diminuição ainda maior na viscosidade. A viscosidade pode não ter sido suficiente para formar e manter as formas dos poros.

Comparando-se as Figuras 6.1 e 6.8 verifica-se que a temperatura de maior expansão para cada corpo cerâmico não variou com o aumento do agente

espumante. Neste caso, o óxido adicionado é que determina a temperatura a qual irá ocorrer a expansão máxima e não a quantidade de agente espumante adicionado. Alguns corpos cerâmicos apresentaram expansão máxima a 850°C, já outros, a expansão máxima somente ocorreu a 900°C.

Ainda pela Figura 6.8, observa-se que até 850°C todos os corpos cerâmicos obtiveram expansão crescente. Entre 850°C e 900°C, a expansão foi crescendo para Al5, K5 e Ti5 (Figura 6.8), e diminuindo para Fe5 e Na5. A expansão volumétrica das espumas Si5, Mn5, P5 e CD5 praticamente não variou nesse intervalo de temperatura. Provavelmente nos corpos cerâmicos Al5, K5 e Ti5 houve ainda liberação de CO₂, nessas temperaturas, fazendo com que a expansão aumentasse. Já, para as outras formulações que apresentaram diminuição na expansão, a maior parte do CO₂ já teria sido liberado e a viscosidade da massa vítrea nessas temperaturas já estaria menor, favorecendo assim o escape do gás para fora do corpo cerâmico.

A partir de 900°C, a expansão diminui para todos os corpos cerâmicos. Scarinci *et al.* (2005) afirma que a faixa de viscosidade mais conveniente para a maximização do processo de espumação para desenvolvimento de uma máxima porosidade e mínima densidade aparente é 10⁵ a 10³ Pa.s. Para uma composição de um vidro sodocálcico plano padrão, isto corresponde a faixa de temperatura de 800°C - 1000°C, o que concordaria com os resultados obtidos.

A Figura 6.10 apresenta em separado o aumento na expansão volumétrica dos corpos cerâmicos com 5% de agente espumante entre 850°C e 900°C. Pode-se observar que todos os corpos cerâmicos obtiveram um aumento sutil na expansão, sendo que, a amostra Al5 foi a que apresentou um aumento mais significativo, em torno de 20%.

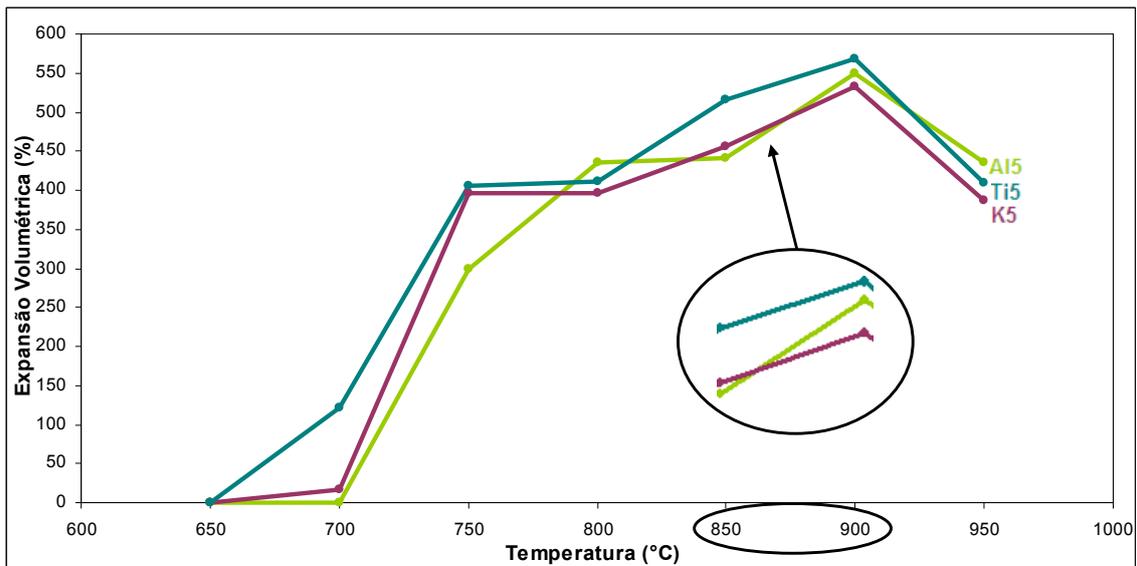


Figura 6.10. Variação da expansão volumétrica das espumas vítreas formuladas com 5% de carbonato sintético que obtiveram um aumento da expansão na faixa de temperatura entre 850°C a 900°C.

6.2 DENSIDADE

Como é de se esperar, a densidade das espumas vítreas é inversamente proporcional à expansão volumétrica, ou seja, quanto maior for a expansão volumétrica de uma amostra, menor será sua densidade. As Figuras 6.11 e 6.12 apresentam as densidades dos corpos cerâmicos com 3 e 5% em peso de carbonato dolomítico sintético, respectivamente, aditivados com diferentes óxidos, separadamente.

Pela Figura 6.11, constata-se que as espumas vítreas apresentaram os maiores valores de densidade em temperaturas mais baixas, entre 700°C e 750°C, cerca de 1,9 g/cm³. Estes valores de densidade foram diminuindo com aumento da temperatura, chegando 0,2 g/cm³ para as espumas vítreas K3, a 900°C.

A Figura 6.12 apresenta o mesmo comportamento da Figura 6.11, uma diminuição significativa na densidade dos corpos cerâmicos até a temperatura de 750°C. No intervalo entre 850°C e 900°C, os corpos cerâmicos apresentaram uma diminuição ainda maior dos valores de densidade, chegando também a valores próximos de 0,2 g/cm³, para a espuma vítrea também formulada com K₂O.

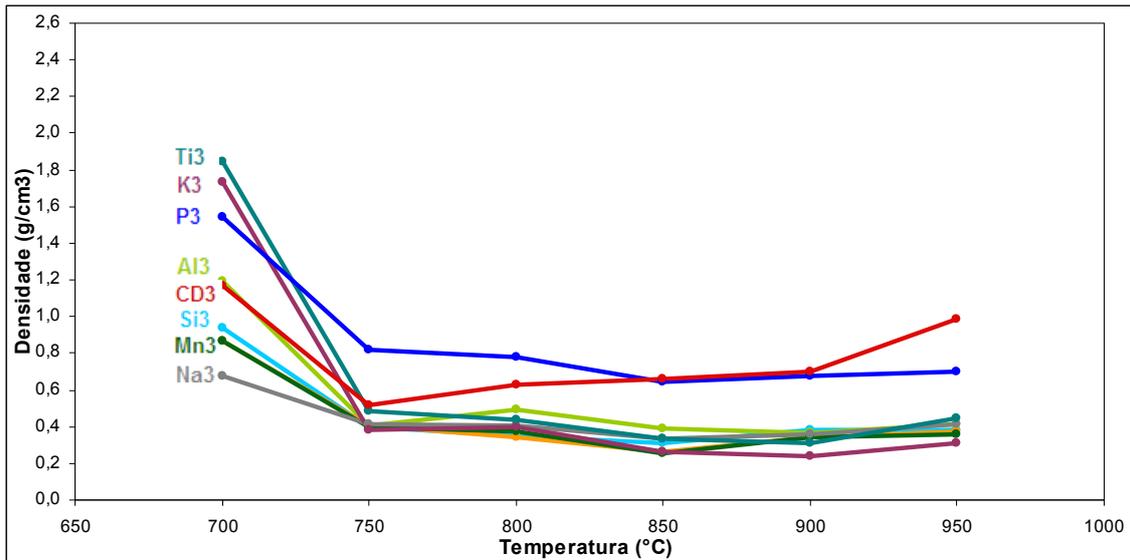


Figura 6.11. Variação da densidade em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético, sem e com aditivação de diferentes óxidos.

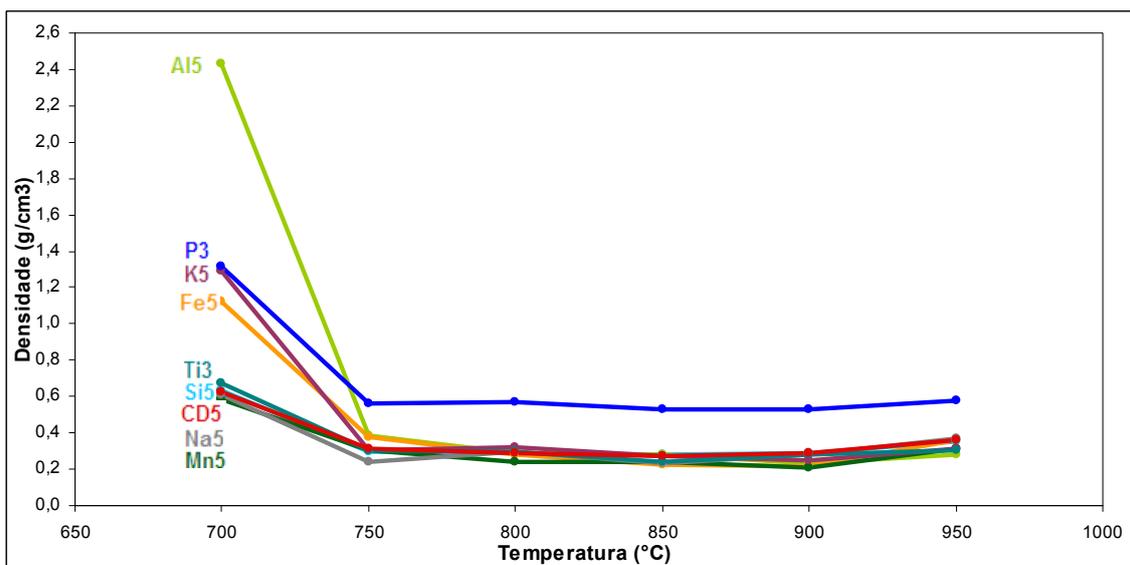


Figura 6.12. Variação da densidade em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com 5% de carbonato dolomítico sintético, sem e com aditivação de diferentes óxidos.

6.3 GERAÇÃO DE CO₂ PELO AGENTE ESPUMANTE

A questão da geração de CO₂ durante a queima do corpo cerâmico na formação da espuma vítrea foi investigada pela análise termogravimétrica dos agentes espumantes utilizados. A Figura 6.13 apresenta os resultados obtidos,

mostrando em separado, as análises termogravimétricas do carbonato de cálcio e de magnésio.

Pela análise da Figura 6.13, pode-se observar que todos agentes espumantes apresentaram uma perda de massa culminando em 250°C, referente, provavelmente, à perda da água adsorvida. Além dessa perda, identifica-se a presença de duas outras perdas significativas. A primeira, entre 400°C e 500°C, típica da liberação do CO₂ pelo carbonato de magnésio e a segunda, entre as temperaturas de 700°C e 800°C, típica da liberação de CO₂ pelo carbonato de cálcio.

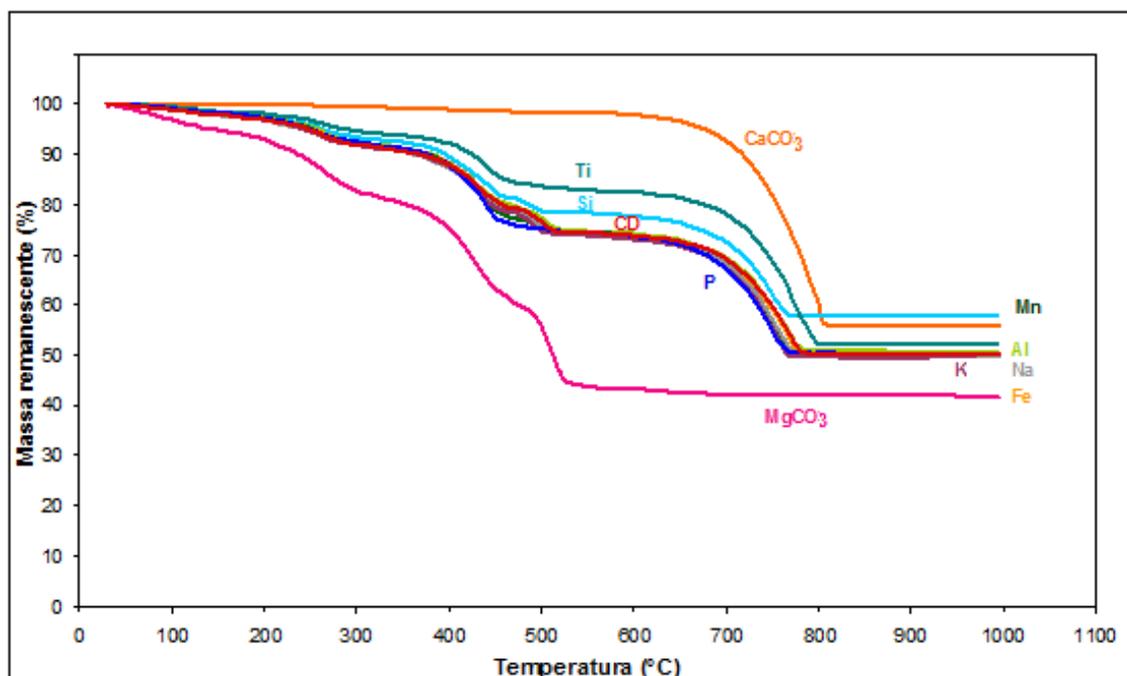


Figura 6.13. Análise termogravimétrica dos agentes espumantes investigados neste trabalho e dos carbonatos de cálcio e de magnésio, em separado.

Pela análise térmica dos agentes espumantes, constata-se que não há mais perda de massa a partir de pouco acima de 800°C, e que a perda de massa total varia de próximos de 40% até 60%. Este valor está próximo do valor encontrado na bibliografia, em torno de 48%, que corresponde, basicamente, à liberação de CO₂. Somente para a formulação Si este valor foi inferior, em torno de 42%. Já, a perda de massa do CaCO₃ foi em torno de 44% e do MgCO₃ em torno de 58%.

Uma associação da análise termogravimétrica dos agentes espumante com os resultados de medições com analisador de gases da liberação de gás CO₂ durante a queima, apresentados pela Figura 6.14, é bastante imediata.

De fato, através da Figura 6.14 pode-se verificar a presença de dois picos intensos de liberação de CO₂. O primeiro ocorre entre 350°C e 400°C e o segundo ocorre na faixa entre 800°C e 850°C. É de se esperar, no entanto, que o CO₂ inicialmente liberado (entre 350°C e 400°C) não seja retido na microestrutura pelo fato de que a mesma não possui fase vítrea suficiente para retê-lo nos poros. Devido a isso, os corpos cerâmicos não expandiram nesta faixa de temperatura, mesmo com a elevada liberação de CO₂. A análise térmica apresentada na Figura 6.13 corrobora com a análise do teor de CO₂ (Figura 6.14), onde se observa que a maior perda de massa ocorreu justamente nos mesmos intervalos de temperatura em que houve a maior liberação de CO₂, que ocorreu em dois momentos, a primeira foi em torno de 400°C e a segunda em torno de 800°C.

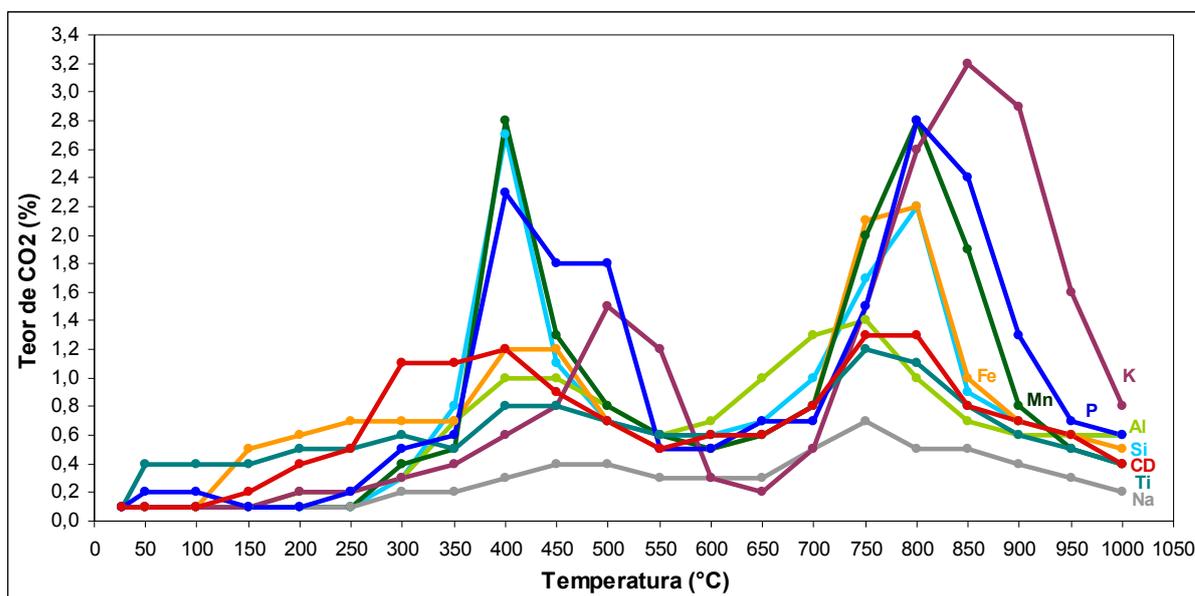


Figura 6.14. Teor de CO₂ liberado pelo carbonato dolomítico sintético (CD) e pelo carbonato dolomítico sintético aditivado com os diferentes óxidos (Si, Al, Fe, Mn, Na, K, Ti e P) em função da temperatura de queima.

A liberação máxima de CO₂ ocorreu na formulação K a 850°C, em torno de 3,2%, seguida das formulações P e Mn, em torno de 2,8%. Neste caso a

temperatura de máxima liberação de CO₂ foi 800°C. Ressalta-se que este mesmo valor de CO₂ foi obtido a 400°C para a formulação Mn.

Analisando-se apenas o carbonato dolomítico sintético (CD), constata-se que a liberação de CO₂ ocorreu em um intervalo maior de temperatura. A primeira banda pronunciada de liberação de CO₂ inicia acima de 250°C e permanece até por volta de 500°C e a segunda inicia-se acima de 650°C e permanece até por volta de 850°C. Nestes intervalos de temperatura ocorrem as reações descritas para a Figura 6.13: a liberação do CO₂ ligado ao carbonato de magnésio e a liberação de CO₂ ligado ao carbonato de cálcio.

Esta formulação, o carbonato dolomítico sintético CD, pode ser utilizada como o padrão de liberação de CO₂ para comparativamente observar-se o que ocorre com a introdução dos óxidos investigados nas demais formulações. Por exemplo, constata-se que no caso da introdução do óxido de potássio na formulação as bandas de liberação de CO₂ são deslocadas para a direita no gráfico, isto é, ocorrem em temperaturas maiores que para o carbonato dolomítico sintético puro. Segundo Scarinci *et al.* (2005), o óxido, produto da decomposição dos carbonatos, é incorporado na massa de vidro fundido e atua como um modificador de vidro, alterando a viscosidade do vidro fundido.

6.3.1 CÁLCULO DO TEOR DE CO₂ GERADO

A quantidade de gás formado durante a queima do corpo cerâmico pode ser calculada pelo teor de carbonato dolomítico sintético na massa cerâmica, supondo que todo gás liberado seja gerado pela presença de carbonatos. Com base na composição do carbonato sintético (51,8036g CaCO₃ + 40,9786g MgCO₃) + a quantidade de cada óxido adicionado (Tabela 4.6, item 4.2.1), e para uma massa média dos corpos-de-prova de 20g, cada 1g (equivalente a 5% de agente espumante em um corpos-de-prova de 20g) de carbonato sintético adicionado geraria em média 0,4680g de CO₂. Este cálculo foi realizado levando-se em consideração que em condições normais de temperatura e pressão cada mol de CaCO₃ e MgCO₃ é gerado 44g de CO₂ que ocupam um volume de 22,4dm³. Assim, 5% em peso de carbonato sintético produziria, em média, um volume de 0,24dm³ e 3% em peso produziria 0,14dm³. Este volume

de CO₂ gerado, em gramas, corresponderia em média 0,47g para 5% de carbonato sintético e 0,28g para 3%.

Deve-se considerar ainda que, de acordo com a Equação de Clapeyron ($P.V = n.R.T$), com pressão P da atmosfera do forno de queima constante, R (constante universal dos gases perfeitos) e número de mols n também constantes, a variação do volume V é proporcional à variação temperatura T durante a queima. Portanto, durante a queima, o volume de CO₂ aumenta significativamente, de forma proporcional ao aumento da temperatura do forno. No entanto, como a produção e liberação de CO₂ não ocorre a um só instante, é difícil a quantificação do volume de CO₂ realmente responsável pela espumação. Apenas a massa gerada e liberada é passível de maior precisão.

Para os corpos cerâmicos sinterizados a 900°C, subtraindo o peso de CO₂ gerado por cada corpo-de-prova do peso inicial medido verifica-se que o peso final de cada um ficou muito próximo do valor obtido subtraindo-se o peso final do peso inicial dos corpos cerâmicos, ou seja, o valor da perda de massa calculada (CO₂) ficou muito próximo da perda de massa real. O peso final real ficou de 1 a 2% menor que o peso final calculado em função do volume de CO₂ gerado. Com isso constata-se que, esta diferença entre a perda de massa calculada pelo volume de CO₂ gerado e a real é devido à perda de gás CO₂, gerado durante a queima, em direção ao exterior do corpo cerâmico.

Também pela análise descrita sobre a geração de CO₂, constata-se que os volumes gerados para 5% de adição de carbonato sintético são cerca de 40% maior do que os estimados para a adição de 3%, ou seja, teoricamente os corpos cerâmicos com 5% em peso de carbonato deveriam expandir 40% a mais que aqueles com 3% em peso. Apesar de ter uma variação grande entre os valores de expansão volumétrica obtidos pelos diversos corpos cerâmicos, na prática, a expansão obtida pelos corpos cerâmicos com 5% em peso de carbonato sintético, na temperatura de sinterização de 900°C, foi em média 32% maior que a expansão obtida pelos corpos cerâmicos com 3% em peso de carbonato sintético. Verifica-se que este aumento na expansão não ficou tão distante do volume de CO₂ calculado.

6.4 POROSIDADE

Três fatores dependentes da temperatura atuam decisivamente para a espumação dos corpos cerâmicos: a liberação (e expansão) de CO_2 pelo agente espumante, a viscosidade de fase vítrea e o transporte de massa (difusão) de gases dissolvidos. A Figura 6.15 apresenta a microestrutura dos corpos cerâmicos formulados com 3% de carbonato sintético com K_2O (K3) e sem nenhum óxido (CD3). K3 foi a formulação que obteve a expansão máxima e CD3 é a formulação que está sendo utilizada, neste estudo, como base para análise da influência da presença dos óxidos.

Na temperatura de 700°C há um número pequeno de poros presentes nos corpos cerâmicos, com exceção de CD3, que nesta temperatura já apresenta um número maior de poros e maiores. Os poros pequenos começam a surgir em maior número na temperatura de 750°C . A queima a 750°C resulta em uma microestrutura com inúmeros poros pequenos e arredondados. A queima a 800°C , leva ao início do processo de coalescência, apresentando poros com formatos mais irregulares e tamanhos variados.

O processo de coalescência se intensifica com o aumento da temperatura de queima. Verifica-se também que há um aumento no tamanho dos poros que não coalesceram com o aumento da temperatura de queima. Méar *et al.* (2005) e Brusatin *et al.* (2004) constataram que altas temperaturas de queima provocam uma distribuição heterogênea do tamanho dos poros.

Verifica-se ainda que os poros de CD3 apesar de já aparecerem em temperaturas mais baixas (700°C), permanecem pequenos e em maior número com o aumento da temperatura. Isso pode explicar a baixa expansão volumétrica obtida pelos corpos cerâmicos. A adição de um óxido favoreceu o crescimento dos poros.

A Figura 6.16 apresenta as microestruturas dos corpos cerâmicos formulados com 5% de carbonato sintético com Fe_2O_3 (Fe5) e sem nenhum óxido (CD5). Fe5 foi a formulação que obteve a expansão máxima e CD5 é a formulação base.

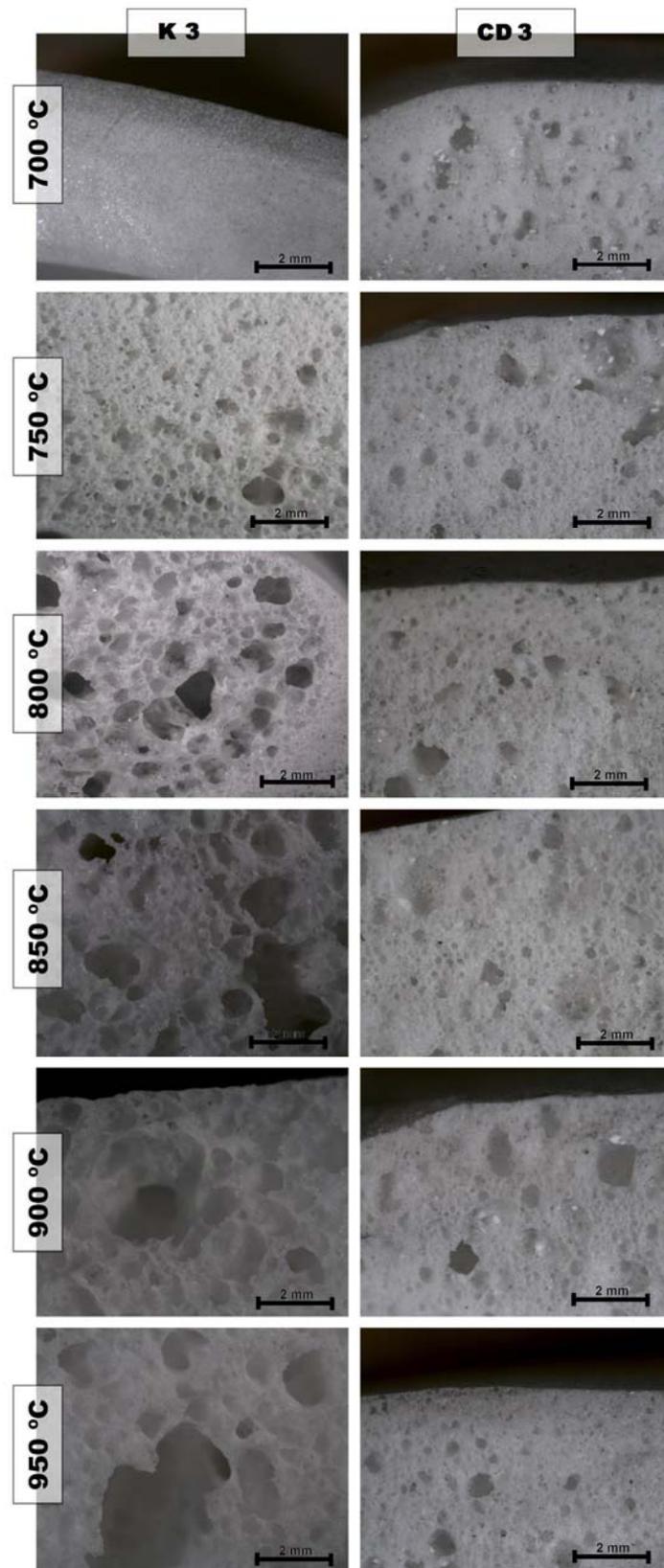


Figura 6.15. Imagem por microscopia óptica das espumas vítreas K3 e CD3, formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético nas diversas temperaturas de queima (Aumento: 6,7X).

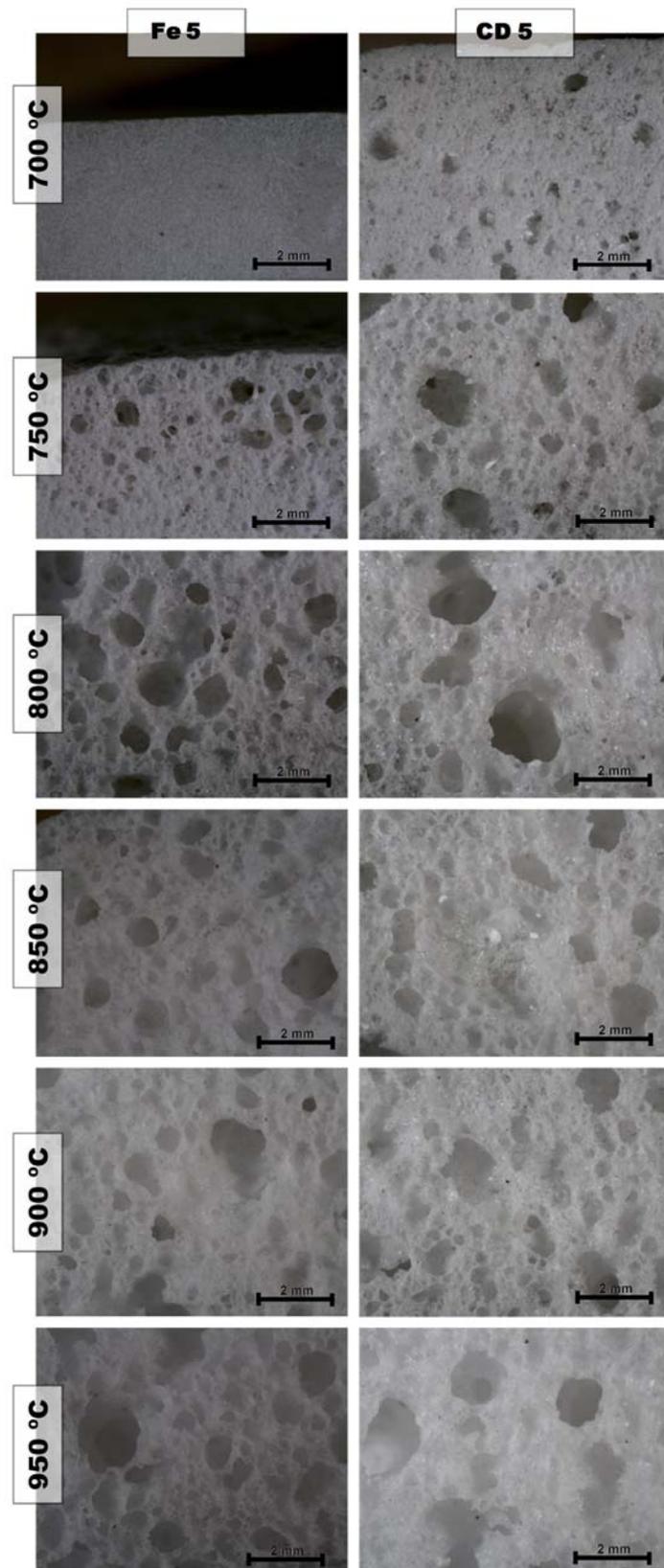


Figura 6.16. Imagem por microscopia óptica das espumas vítreas K5 e CD5, formuladas com 5% de carbonato dolomítico sintético nas diversas temperaturas de queima (Aumento: 6,7X).

Como ocorreu anteriormente com os corpos cerâmicos com 3% de carbonato sintético (Figura 6.15), a 700°C a formação dos poros ainda era incipiente, com exceção de CD5. Estes poros começam a aumentar de tamanho a partir de 750°C. Neste caso, o processo de coalescência começa a ocorrer com mais frequência um pouco mais cedo que os corpos cerâmicos com 3% de carbonato sintético, a partir de 800°C. Para CD5, a 750°C já se pode observar o início do fenômeno de coalescência que segue até temperaturas mais altas. Os poros deste corpo cerâmico são consideravelmente maiores que aqueles com 3% de carbonato sintético.

Analisando-se as micrografias das espumas vítreas obtidas (Figuras 6.15 e 6.16), observa-se que, no geral, os poros dos corpos cerâmicos, tanto com 3%, quanto com 5% de carbonato sintético na formulação, ficaram disformes e heterogêneos, provavelmente pelo efeito mais intenso da coalescência dos poros. Wu *et al.* (2006) afirma que com o aumento da temperatura, a aglomeração ou coalescência dos poros ocorre assim como o tamanho dos poros aumenta, como mostrado nas imagens.

As Figuras 6.17 e 6.18 apresentam imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Aumento: 30 X) dos corpos cerâmicos Fe3, K3, Fe5 e K5 com 3% e 5% em peso de carbonato sintético, respectivamente, sinterizados a 850°C e 900°C. Estas foram as condições e as formulações que proporcionaram maiores expansões volumétricas. Ainda, nas Figuras 6.17 e 6.18, microscopias de CD3 e CD5 foram acrescentadas, respectivamente, como comparação as outras duas formulações, Fe e K.

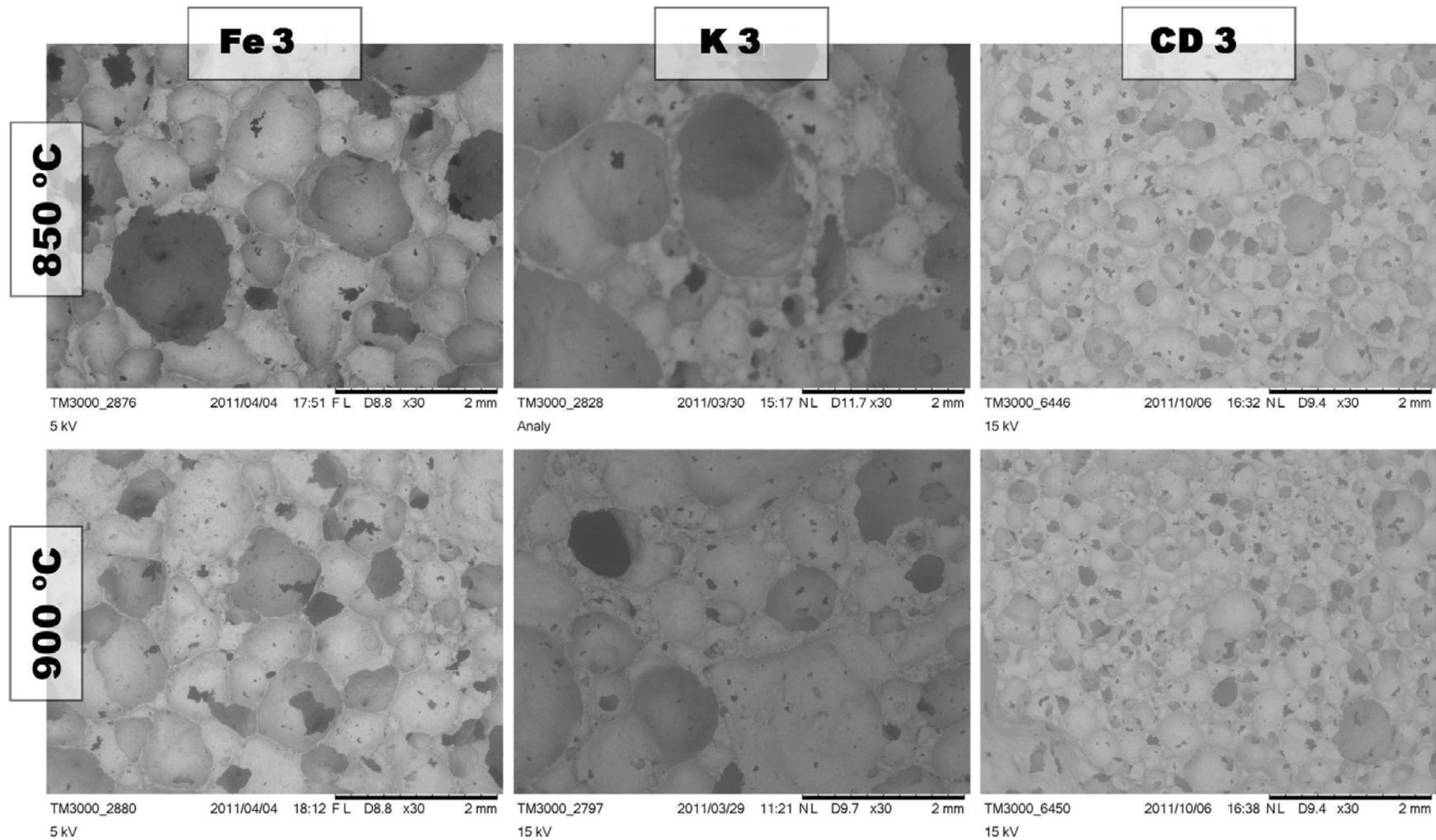


Figura 6.17. Imagem por microscopia eletrônica de varredura das espumas vítreas Fe3, K3 e CD3, formuladas com 3% em peso de carbonato dolomítico sintético, queimadas a 850°C e 900°C (Aumento: 30X).

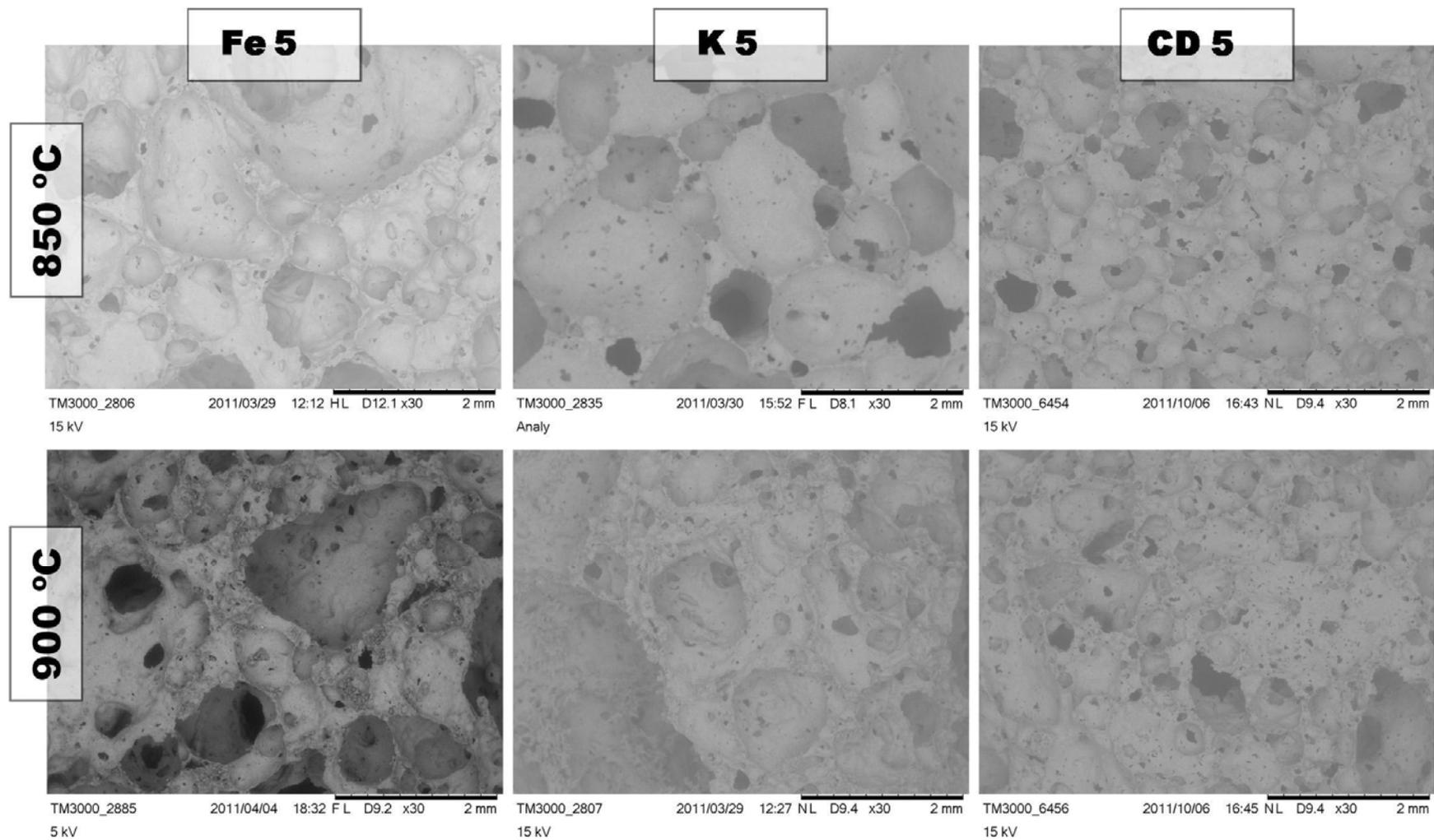


Figura 6.18. Imagens por microscopia eletrônica de varredura das espumas vítreas Fe5, K5 e CD5, formuladas com 5% em peso de carbonato dolomítico sintético, queimadas a 850°C e 900°C (Aumento: 30X).

Analisando-se a Figura 6.17 pode-se observar que o corpo cerâmico Fe₃ apresentou, nas duas temperaturas de sinterização, finas paredes e uma distribuição simples de tamanhos dos poros. Já, K3 apresentou paredes mais espessas e uma distribuição dupla, ou seja, há a presença de poros menores circundando os poros maiores. Segundo Méar *et al.* (2007), esta distribuição dupla pode induzir fenômenos de coalescência ou crescimento dos grãos, quando os poros menores são susceptíveis de serem dissolvidos em poros maiores, o que é favorecido pela diminuição da energia superficial do sistema. Provavelmente é por este fato que observou-se a presença de um número maior de poros coalescidos no corpo cerâmico K3, quando comparado ao Fe₃, como é mostrado na Figura 6.19b e 6.19a, respectivamente. Ainda pela Figura 6.19, para ilustrar, pode-se verificar a microestrutura obtida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de Fe₃ (c) e K3 (d) além da microestrutura de uma amostra com distribuição de poros simples (e) e dupla (f), ilustrada por Méar *et al.* (2007). As Figuras 6.19e e 6.19f são imagens de espumas vítreas obtidas através da mistura de vidros de tubos de raios catódicos (CRT) com SiC (Figura 6.19e) e TiN (Figura 6.19f), ambos utilizados como agentes espumantes.

Pela micrografia de K3 (Figura 6.17) observa-se a presença de poros maiores, comparados aos poros de Fe₃ e, principalmente, CD3. Este fenômeno confirma as micrografias mostradas na Figura 6.15 e os valores de expansão volumétrica obtidos por este corpo cerâmico.

A Figura 6.18 apresenta as imagens dos corpos cerâmicos com 5% em peso de carbonato sintético. Pelas imagens pode-se verificar que, provavelmente, o processo de coalescência foi mais intenso. A parede dos poros já não está tão fina e os poros estão disformes e muito heterogêneos, com exceção de CD5 que ainda apresenta poros pequenos e mais arredondados, principalmente a 850°C. Fazendo uma comparação das imagens nas duas temperaturas de sinterização constata-se que na temperatura mais alta (900°C) os poros estão ainda menos definidos e suas paredes estão mais grossas.

Fernandes *et al.* (2009) e Steiner (2006) relatam que a intensa liberação de gases durante a sua decomposição provoca um crescimento excessivo dos poros, diminuindo assim a espessura da parede entre os poros, podendo ocorrer o

rompimento da mesma. Este rompimento provoca o fenômeno de coalescência, ou seja, as paredes dos poros se rompem e criam um sistema como um labirinto de cavidades no vidro. Este fenômeno resulta em poros de tamanhos heterogêneos e também influencia nas propriedades de isolamento das espumas vítreas.

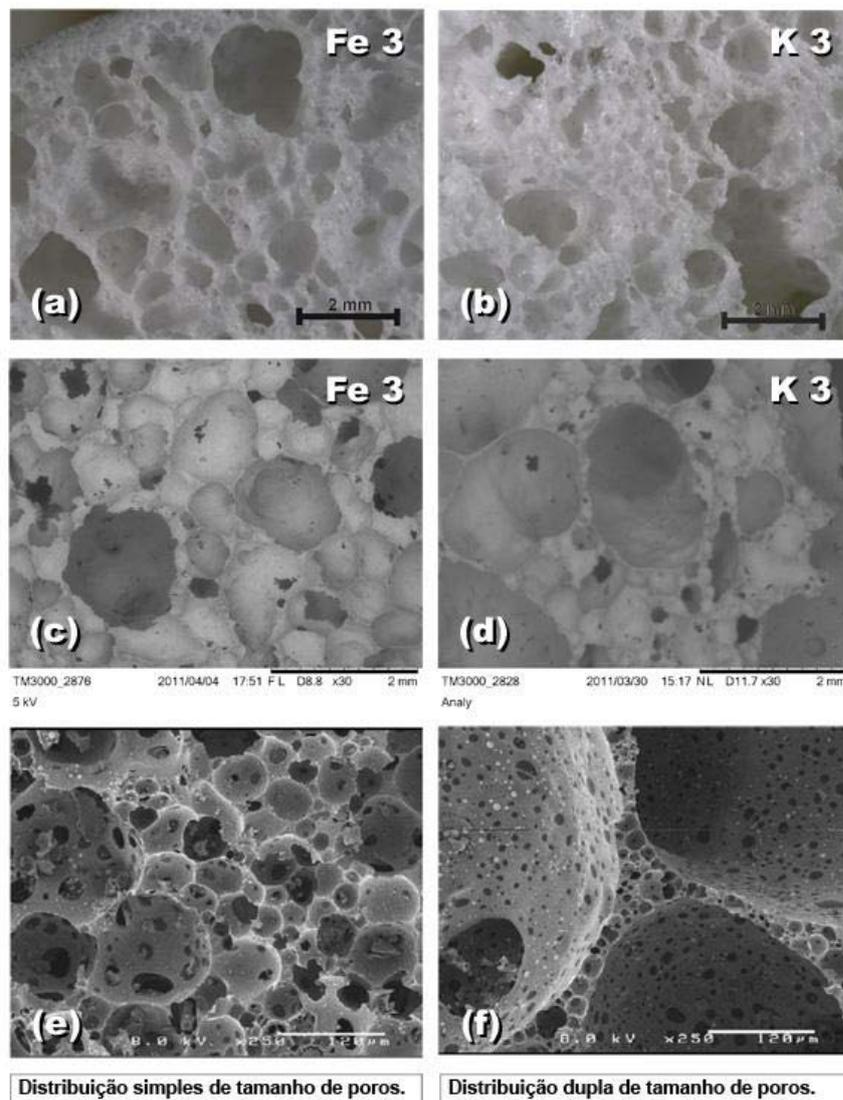


Figura 6.19. (a) e (b) óptica das espumas vítreas Fe₃ e K₃, respectivamente (Aumento: 30X). (c) e (d) Imagens por microscopia eletrônica de varredura das espumas vítreas Fe₃ e K₃, respectivamente (Aumento: 30X). (e) e (f) Imagens de Méar *et al.*(2007).

Através da Figura 6.19 pode-se ver claramente a diferença entre uma distribuição simples de tamanhos de poros e uma distribuição dupla. Em (b), há um número maior de poros coalescidos, comparado a (a). Em (c) e (d) pode-se verificar

claramente a diferença entre as microestruturas. A primeira (c) apresenta paredes finas e ausência de poros entre as paredes. Já, em (d), verifica-se a ocorrência de paredes mais grossas e poros menores circundando os maiores.

6.4.1 DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS

A Figura 6.20 apresenta os valores medidos de diâmetro médio dos poros das espumas vítreas produzidas com 3% de agente espumante, sem e com aditivação de óxidos, pelos quais é possível constatar uma significativa variação do diâmetro médio dos poros em função da temperatura de queima.

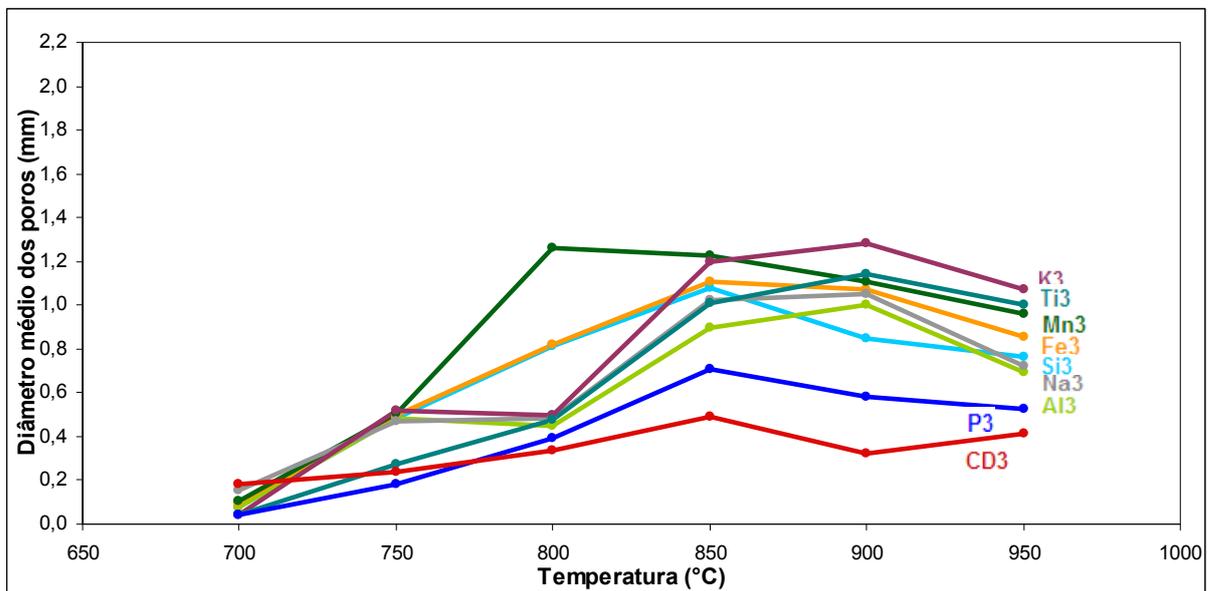


Figura 6.20. Diâmetro médio dos poros das espumas vítreas produzidas com 3% de agente espumante, sem e com aditivação de óxidos, em função da temperatura de queima.

As curvas da Figura 6.20 mostram um comportamento semelhante ao da expansão volumétrica, mostrado na Figura 6.1. Verifica-se que o diâmetro médio não foi crescente até a temperatura de 850°C para todas as formulações. No intervalo entre 750°C e 800°C o diâmetro médio dos poros de Al₃, Na₃ e K₃ permaneceram constantes, ou seja, o aumento da temperatura não alterou o tamanho dos poros. Já, neste mesmo intervalo, o corpo cerâmico Mn₃, apresentou um aumento significativo no diâmetro médio dos poros, o diâmetro aumentou de 0,50 mm para 1,26 mm. Apesar de este corpo cerâmico apresentar poros grandes, a sua expansão

volumétrica não foi tão expressiva. O mesmo ocorreu com P3 que apresentou poros grandes, mas sua expansão foi a menos significativa. Com isso, pode-se inferir que a expansão volumétrica não necessariamente está relacionada ao tamanho dos poros. A Figura 6.21 mostra os poros do corpo cerâmico Mn3 sinterizado a 800°C.

Ainda pela Figura 6.20, utilizando-se como referência a formulação CD3, pode-se observar que a introdução dos óxidos investigados nas demais formulações promove um aumento no diâmetro médio dos poros. A espuma vítrea K3 queimada a 900°C, além de apresentar a maior expansão volumétrica, apresentou os maiores poros, 1,28 mm.

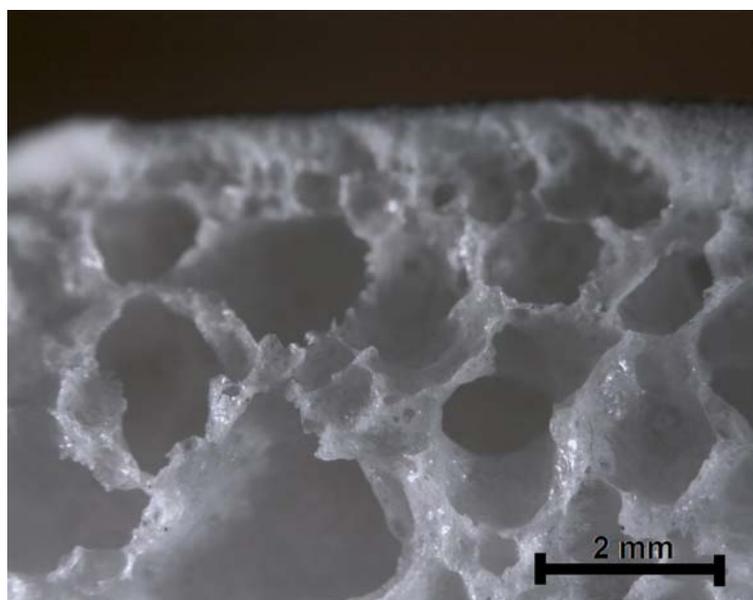


Figura 6.21. Imagem por microscopia óptica da espuma vítrea Mn3 queimada a 800°C (Aumento: 6,7X).

A espuma vítrea Na3 queimada a 750°C apresentou poros relativamente grandes e de tamanhos variados, que vão desde 0,25 mm até quase 1 mm. A medida do diâmetro realizada através do software *Image Tool* fornece uma média dos poros, podendo apresentar uma variação elevada nesta característica, como ocorreu em Na3.

Na medição dos poros, observou-se ainda que, na temperatura de 700°C, apesar da espuma vítrea CD3 não ter apresentado uma expansão volumétrica significativa, seus poros eram grandes e com formatos arredondados. Alguns poros não apresentaram este formato, provavelmente pelo efeito da coalescência, como é

mostrado na Figura 6.22. Já a 750°C, 800°C e 850°C, os poros ficaram menores e mais arredondados.

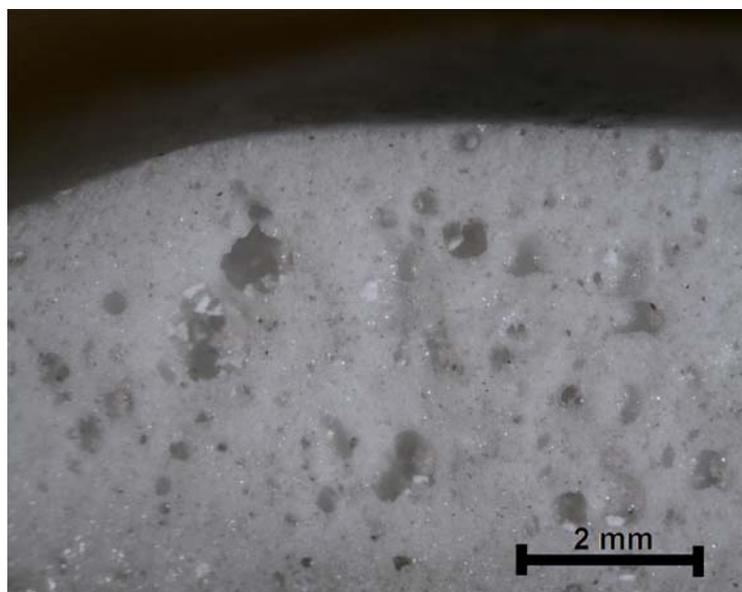


Figura 6.22. Imagem por microscopia óptica da espuma vítrea CD3 queimada a 700°C (Aumento: 6,7X).

Assim como ocorreu na expansão volumétrica dos corpos cerâmicos com 5% de carbonato dolomítico sintético (Figura 6.8), observa-se que os menores diâmetros médios dos poros foram obtidos por P5 e CD5. Apesar de CD5 ter apresentado uma expansão maior que P5, seus poros foram menores e mais arredondados. Além disso, a temperatura que proporcionou o maior tamanho de poro foi a temperatura de 900°C.

Os corpos cerâmicos Fe5 e Ti5 apresentaram os maiores diâmetros médios dos poros, 1,44 mm. Este último apresentou poros bem heterogêneos, sem forma e tamanho definidos, provavelmente pelo efeito de coalescência. O óxido de titânio é um óxido mais fundente, ou seja, pode baixar o ponto de fusão da massa vítrea, tornando a massa mais fluida. Com a massa mais fluida, as paredes dos poros ficam menos espessas, facilitando assim a coalescência de dois ou mais poros, pelo rompimento das paredes presentes entre os poros.

Temperaturas de queima mais elevadas geraram poros maiores. O aumento da temperatura pode promover a aglomeração ou coalescência dos poros, aumentando assim o tamanho dos mesmos e tornando-os heterogêneos. Em temperaturas mais

baixas, os poros são pequenos e em menor quantidade, pois a geração de CO₂ ainda é incipiente.

A Figura 6.23 apresenta a variação do tamanho médio dos poros em função da temperatura de queima para as espumas vítreas formuladas com 5% em peso de agente espumante, sem e com aditivação de óxidos, em função da temperatura de queima.

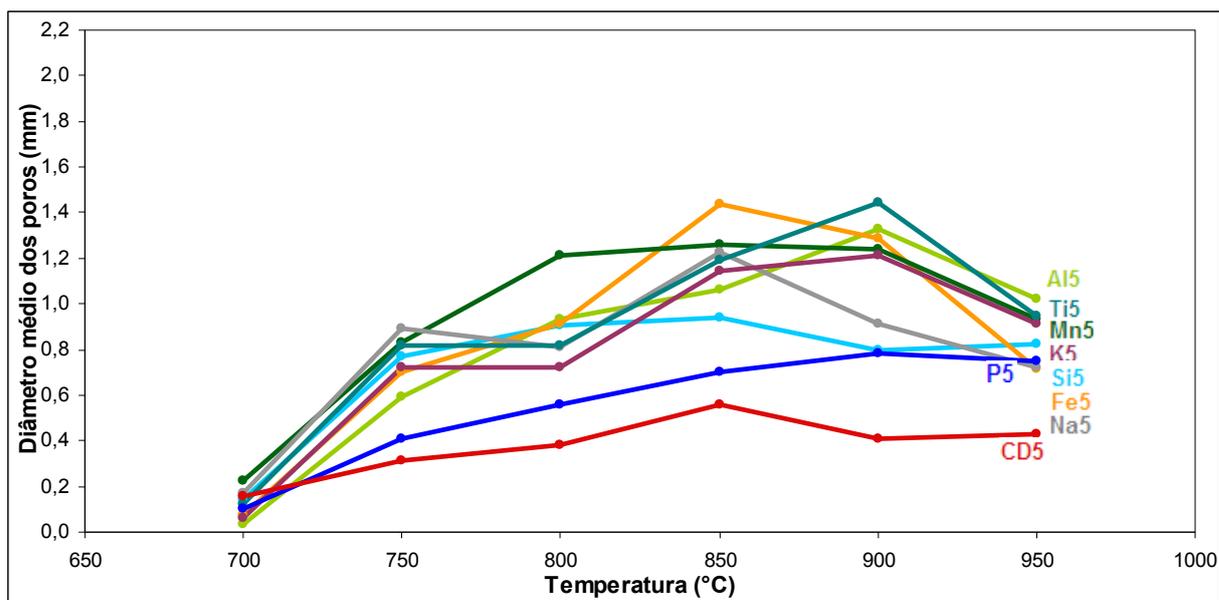


Figura 6.23. Diâmetro médio dos poros das espumas vítreas produzidas com 5% de agente espumante, sem e com aditivação de óxidos, em função da temperatura de queima.

Segundo Méar *et al.* (2006), o aumento no tamanho do poro é análogo ao fenômeno de crescimento de grão, experimentado nos materiais a temperaturas suficientemente elevadas. O crescimento do grão é resultado de movimentos de átomos por evaporação-condensação e difusão no contorno de grão. O transporte de massa na interface entre grãos faz com que os grãos maiores cresçam à custa dos grãos menores, em função da curvatura dessa interface. Grãos menores são consumidos nesse processo, e o tamanho médio dos grãos restantes aumenta. A mesma propensão pode ser encontrada no caso dos poros: os poros volumosos crescem em função dos menores, em um processo denominado de coalescência de poros.

6.4 FASES CRISTALINAS

As espumas vítreas apresentaram, além da fase preponderantemente amorfa, a presença de fases cristalinas identificáveis por difração de raio-x. A Figura 6.24 apresenta difratograma da análise mineralógica da espumas vítrea obtidas com o agente espumante Al5 para uma temperatura de queima de 850°C. Por esse difratograma, constata-se a presença de fases cristalinas como silicatos de sódio e cálcio, wollastonita e cristobalita e quartzo.

Quando comparada à análise mineralógica de uma espuma vítrea obtida com o agente espumante Si5 (Figura 6.25), ou Fe5 (Figura 6.26), queimadas a mesma temperatura de 850°C, é possível identificar a presença das mesmas fases cristalinas. Essas análises mineralógicas, quando se comparadas agora com a análise mineralógica da espuma vítrea obtida com o agente espumante CD5 (Figura 6.27), sugerem que a formação das mesmas fases cristalinas advém muito mais provavelmente da presença do carbonato dolomítico sintético, em reação com o vidro sodocálcico, do que devido à presença dos óxidos aditivos. Isso, pelas quantidades relativas entre o calcário dolomítico sintético e os teores de óxido na aditivação, já poderia de antemão ser esperado.

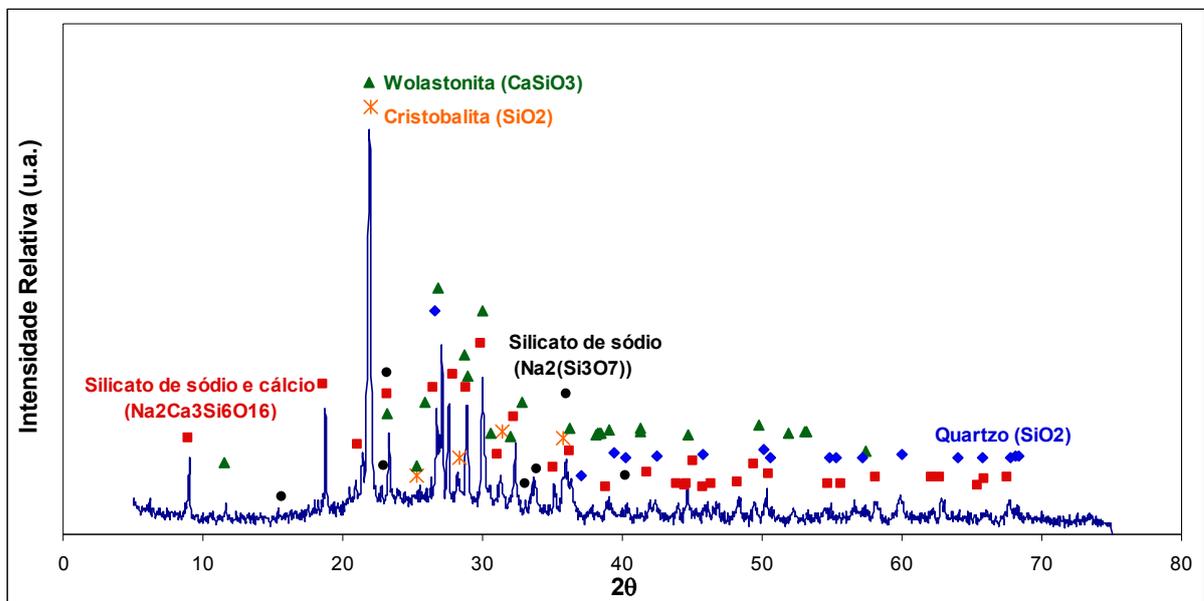


Figura 6.24. Análise mineralógica por difração de raios X da espuma vítrea Al5 após queima a 850°C.

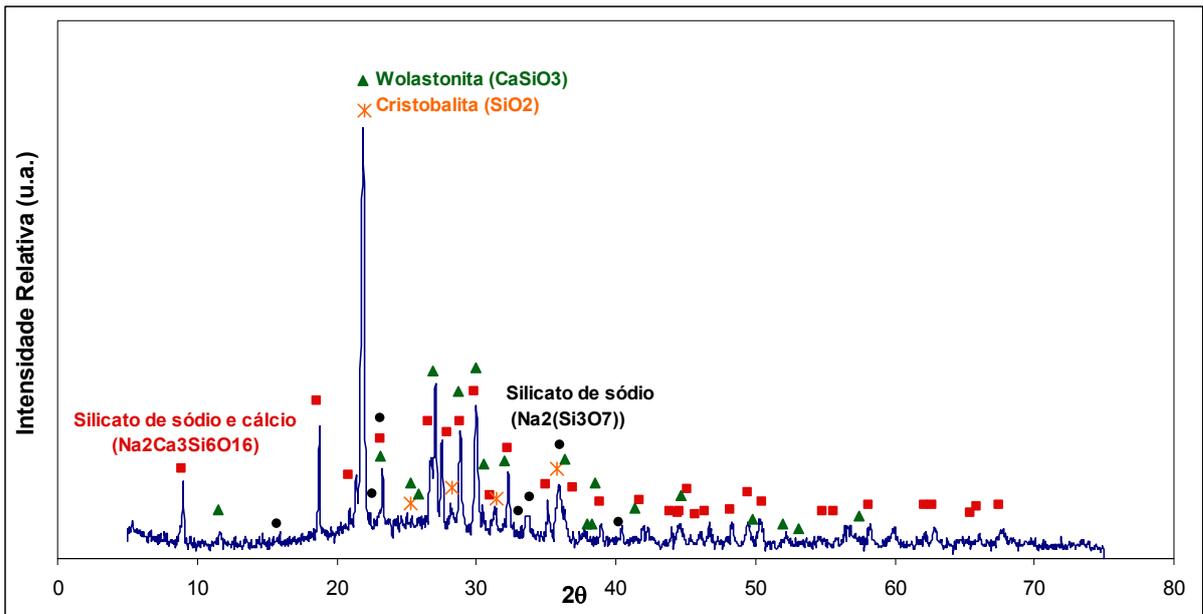


Figura 6.25. Análise mineralógica por difração de raios X da espuma vítrea Si5 após queima a 850°C.

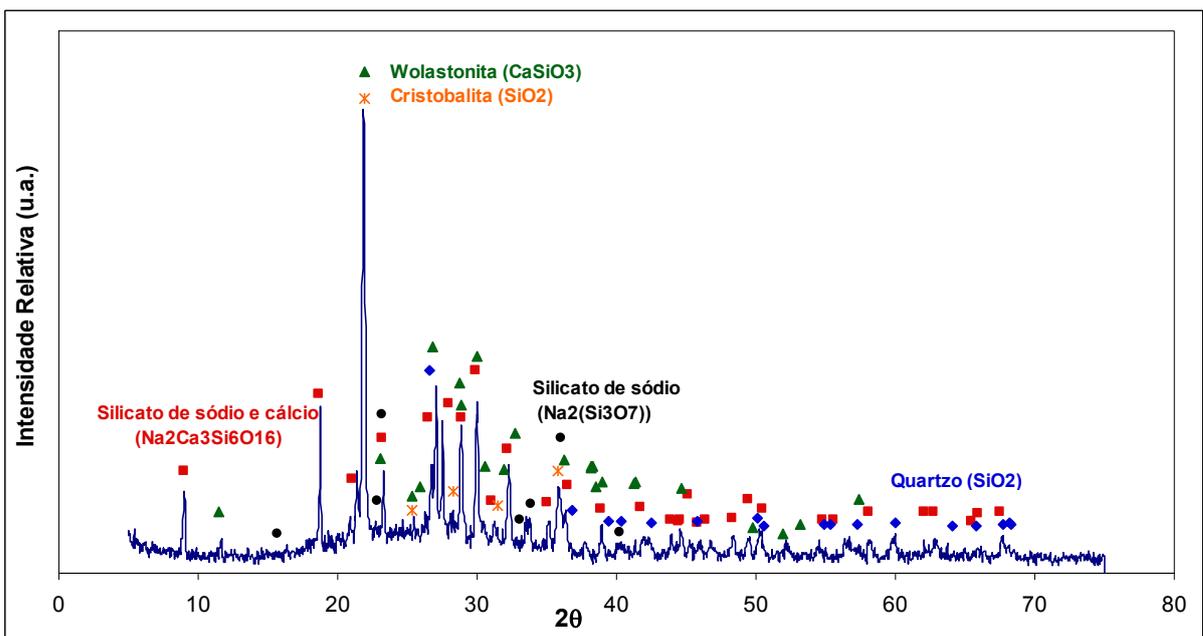


Figura 6.26. Análise mineralógica por difração de raios X da espuma vítrea Fe5 após queima a 850°C.

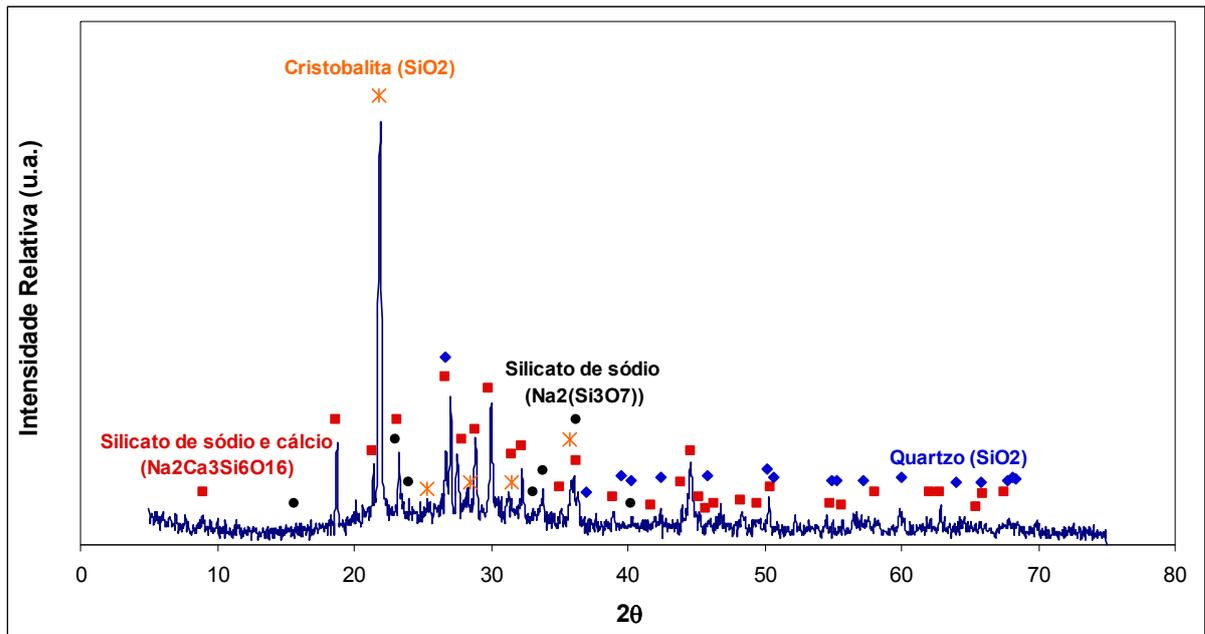


Figura 6.27. Análise mineralógica por difração de raios X da espuma vítrea CD5 após queima a 850°C.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, podem-se inferir as seguintes conclusões:

7.1 QUANTO À OBTENÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS

- Foi possível obter espumas vítreas a partir do carbonato dolomítico sintético obtido com carbonatos de grau P.A. e os demais óxidos que compõem um calcário dolomítico comercial. A expansão variou em função da quantidade de agente espumante, da temperatura de queima e do óxido adicionado em cada formulação;
- Os resultados obtidos mostraram que os corpos cerâmicos só começaram a expandir a partir da temperatura de 700°C. Isso foi confirmado pela análise da porosidade aparente e absorção de água dos corpos cerâmicos que mostrou que a partir de 700°C, a superfície ficou selada e não ocorreu, ou ocorreu muito pouca absorção de água e a porosidade aberta reduziu;
- A expansão foi mais intensa até a temperatura de 900°C. A partir desta temperatura todas as formulações tiveram uma diminuição na expansão volumétrica. Em temperaturas muito altas, a viscosidade do vidro será muito baixa e os poros crescem muito rápido, o que pode causar a ruptura ou colapso dos mesmos. Quando isso ocorre na superfície externa da espuma vítrea, poros grandes podem romper e o gás contido neles pode ser perdido;
- Os corpos cerâmicos que apresentaram a maior expansão volumétrica foram Fe5 a 850°C, em torno de 573%, seguido de Ti5 a 900°C, em torno de 567%. No grupo dos corpos cerâmicos com 3% de carbonato sintético a maior expansão foi obtida por K3 sinterizado a 900°C, em torno de 545%;
- A menor expansão foi obtida por P5 que, provavelmente, pelo fato de este óxido ser muito fundente, fez com que um maior teor de carbonato dolomítico sintético provocasse uma diminuição ainda na viscosidade da massa vítrea;
- O acréscimo dos óxidos fez com que ocorresse expansão volumétrica consideravelmente maior em quase todas as temperaturas;

- Observou-se um aumento na espessura das paredes dos poros devido à presença de alguns óxidos refratários que estão agindo na formulação como um retardador da queima, permitindo assim este aumento das paredes em temperaturas mais elevadas;

- As paredes são mais grossas conforme o número de poros diminui. Isto pode ser atribuído à fase vítrea que, sendo mais viscosa, apresentará maior resistência à ruptura da parede do poro que está expandindo pela evolução da fase gasosa. Assim, os poros expandem mais, sem perder a fase gasosa pela ruptura da parede do poro;

- Em quase todas as espumas vítreas, o maior teor de carbonato sintético (5% em peso) promoveu um aumento na expansão volumétrica;

- Em alguns casos o maior teor de agente espumante não promoveu uma maior expansão. Algumas espumas vítreas apresentaram uma superfície mais rugosa e com orifícios na parede externa dos mesmos, facilitando a saída de CO₂ e gerando uma menor expansão volumétrica;

- As espumas vítreas apresentaram altos valores de densidade em temperaturas mais baixas, entre 700°C e 750°C. Estes valores de densidade foram diminuindo com aumento da temperatura;

- Para cada formulação, os valores mínimos de densidade aparente observados dependem de um equilíbrio entre a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, o que favorece a expansão da massa fundida sob a pressão interna do gás, e a liberação de gás acompanhada pela queda gradual da espuma vítrea.

- A microestrutura vítrea apresentou na análise mineralógica a presença de fases cristalinas, que não variaram significativamente em função da aditivação por óxidos, sendo todas semelhantes entre si, o que deve-se basicamente ao calcário dolomítico sintético, preponderante na composição do agente espumante.

7.2 QUANTO AO TEOR DE CO₂ GERADO

- Na análise do teor de CO₂, verificou-se a presença de dois picos intensos. O primeiro ocorreu entre 350°C e 400°C e o segundo ocorreu na faixa entre 800°C e 850°C. É de se esperar, no entanto, que o CO₂ inicialmente liberado (entre 350°C e 400°C) não seja retido na microestrutura pelo fato de que a mesma não possui fase vítrea suficiente para retê-lo nos poros;
- A liberação máxima de CO₂ ocorreu na formulação K a 850°C, em torno de 3,2%;
- Analisando-se apenas o carbonato sintético (CD), observou-se que a liberação de CO₂ ocorreu em um intervalo maior de temperatura. A primeira banda pronunciada de liberação de CO₂ inicia-se acima de 250°C e permanece até por volta de 500°C e a segunda inicia-se acima de 650°C e permanece até por volta de 850°C;
- Constatou-se que os volumes de CO₂ gerados para 5% em peso de adição de carbonato sintético são cerca de 40% maior do que os estimados para a adição de 3% em peso.

7.3 QUANTO AO TAMANHO E FORMA DOS POROS

- Verificou-se que os poros de CD3 apesar de já aparecerem em temperaturas mais baixas (700°C), permanecem pequenos e em maior número com o aumento da temperatura. A expansão volumétrica não necessariamente está relacionada ao tamanho dos poros;
- Observou-se poros disformes e heterogêneos nos corpos cerâmicos tanto com 3% em peso, quanto com 5% em peso de carbonato dolomítico sintético, provavelmente pelo efeito mais intenso da coalescência dos poros. O aumento da temperatura, a aglomeração ou coalescência dos poros ocorre assim como o tamanho dos poros aumenta;
- Fe₃ apresentou, nas duas temperaturas de sinterização, finas paredes entre os poros, facilitando assim o processo de coalescência;

- Em temperaturas de sinterização mais altas (900°C), verificaram-se poros menos definidos e com paredes mais grossas;
- A introdução dos óxidos investigados promoveu um aumento no diâmetro médio dos poros;
- A espuma vítrea K3 queimada a 900°C, além de apresentar a maior expansão volumétrica, apresentou os maiores poros, 1,28 mm. Já, adicionando-se 5% de agente espumante observou-se que Fe5 e Ti5 apresentaram os maiores diâmetros médios dos poros, 1,44 mm. Este último apresentou poros bem heterogêneos, sem forma e tamanho definidos, provavelmente pelo efeito de coalescência;
- Temperaturas de queima mais elevadas geraram poros maiores. O aumento da temperatura pode promover a aglomeração ou coalescência dos poros, aumentando assim o tamanho dos mesmos e tornando-os heterogêneos. Em temperaturas mais baixas os poros são pequenos e em menor quantidade, pois a geração de CO₂ ainda é incipiente.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

-Investigar novas formulações com diferentes tipos de vidros, como vidros obtidos de tubos de raios catódicos (CRT) e avaliar novos agentes espumantes;

-Investigar parâmetros processuais como tempos de patamar e taxas de aquecimento e avaliar a influência destes na expansão dos corpos cerâmicos;

-Avaliação da resistência mecânica das espumas vítreas estudadas;

-Aprofundamento da influência dos parâmetros estudados assim como fatores microestruturais na resistência mecânica e condutividade térmica das espumas vítreas;

-Avaliar o conforto térmico de placas de espumas vítreas como isolantes térmicos na construção civil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AABØE R.; ØISETH E. Foamed glass: an alternative lightweight and insulating material. In: INTERNATIONAL ORGANIZED BY THE CONCRETE AND MASONRY RESEARCH, 2004, Kingston University, London. **Proceedings...**, Sustainable Waste Management and Recycling: Glass waste, London, Thomas Telford Publishing, p. 167 – 176, 2004.
- AKERMAN, M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro, **Centro Técnico de Elaboração de Vidros**, Saint Gobain Vidros, Brasil, 2000. Disponível em: <<http://www.saint-gobain-cetev.com.br/ovidro/vidro.pdf>>. Acesso em agosto de 2005.
- BAUER, W.C.; BAILEY, J.E. Raw materials/batching, Engineered Materials Handbook, EUA, ASM International, v. 4, **Ceramics and Glasses**, p. 378-379, 1991.
- BERNARDO, E.; ALBERTINI, F. Glass foams from dismantled cathode ray tubes, v. 32, **Ceramics International**, p. 603 - 608, 2006.
- BRUSATIN, G.; BERNARDO, E.; SCARINCI, G. Production of Foam Glass from Glass Waste. In: INTERNATIONAL ORGANIZED BY THE CONCRETE AND MASONRY RESEARCH, 2004, Kingston University, London. **Proceedings...**, Sustainable Waste Management and Recycling: Glass waste, London, Thomas Telford Publishing, p. 67 – 82, 2004.
- CABLE, M. e HAROON, M. A. Action of arsenic as a refining agent, v. 11, n. 2, **Glass Technology**, p. 48 – 53, 1970.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução, LTC, R.J., p. 292-296 e 450-455, 7 Ed., 2007.
- DUCMAN, V. Foaming process of waste glass using CaCO_3 , MnO_2 and water glass as foaming agents. In: INTERNATIONAL ORGANIZED BY THE CONCRETE AND MASONRY RESEARCH, 2004, Kingston University, London. **Proceedings...**, Sustainable Waste Management and Recycling: Glass waste, London, Thomas Telford Publishing, p. 59 - 66, 2004.
- FERNANDES, H.R., TULYAGANOV, D.U. e FERREIRA, J.M.F. Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents, v. 35, **Ceramics International**, p. 229 – 235, 2009.
- KETOV, A.A. **An Experience of Reuse of a Glass Cullet for Production of Foam Structure Material**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM, RECYCLING AND REUSE OF GLASS CULLET, 2001, University of Dundee, Russia. Disponível em <

<http://ced01.pstu.ac.ru/en/dept/tnv/pers/ketov/lit/article2001.doc>>. Acesso em maio de 2005.

KÖSE, S.; BAYER, G. Schaumbildung im system altglas-SiC und die eigenschaften derartiger shaumgläser, v. 55, n. 7, **Glastechn. Ber.**, p. 151–160, 1982.

LOW, N.M.P. Formation of cellular – structure glass with carbonate compounds and natural mica powders, v. 16, **Journal of Materials Science**, p. 800 – 808, 1981.

MAIA, S.B. **O vidro e sua fabricação**, Ed. Interciência, p. 141 – 146, 2003.

MARINO, L. F. e BOSCHI, A. O. A Expansão Térmica dos Revestimentos Cerâmicos Parte IV: Efeitos da Adição de Dolomita, v. 5, n. 1, **Cerâmica Industrial**, 2000.

MÉAR, F., YOT, P., CAMBON, M., CAPLAIN, R., RIBES, M., Characterization of porous glasses prepared from cathode ray tube, v. 162, **Powder Technology**, pg. 59 – 63, 2005.

MÉAR, F., YOT, P., VIENNOIS, R., RIBES, M., Mechanical behavior and thermal and electrical properties of foam glass, v. 33, **Ceramics International**, p. 543 - 555, 2007.

MEIER, M. **Nonmetallic solid foams: a non exhaustive overview**, 2005. Foam Group, Germany. Disponível em <http://www.materialworld.uni-iskolc.hu/tartalom/2005/jan/02_Meier.pdf>. Acesso em janeiro de 2006.

MORELLI, A.C.; BALDO, J.B. Barbotinas cerâmicas contendo rejeito de vidro soda cal para maturação em baixa temperatura, v. 8, n. 3, **Cerâmica Industrial**, p. 42-46, 2003.

NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio**, Colección textos universitarios, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Fundación Centro Nacional Del Vidrio, n. 6, 2 ed., Madrid, 1991.

PENG, H.X.; FAN, Z.; EVANS, J.R.G. Factors affecting the microstructure of a fine ceramic foam, v. 26, **Ceramics International**, p. 887±895, 2000.

PITTSBURGH CORNING FOAMGLASS INSULATION, 2004. [**On-line**]. Disponível em <<http://www.foamglasinsulation.com>>. Acesso em outubro de 2005.

POKORNY, A. Obtenção e caracterização de espumas vítreas a partir de resíduos de vidro sodocálcico e calcário dolomítico como agente espumante, 2006. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

POKORNY, A; BERGMANN, C. P.; VICENZI, J. Influência da adição de alumina na microestrutura da espuma vítrea, v. 54, **Cerâmica**, p. 97-102, 2008.

RIELLA, H.G.; FRANJNDLICH, E.U. de C.; DURAZZO, M. Caracterização e utilização

de fundentes em massas cerâmicas, v. 7, n. 3, **Cerâmica Industrial**, p. 33 – 36, 2002.

RODRIGUES, J.A.; KLYUEV, V.P.; PANDOLFELLI, V.C. Comportamento da viscosidade de um compósito vidro-partícula de alumina, v. 49, n. 310, **Cerâmica**, 2003.

SCARINCI, G., BRUSATIN, G. e BERNARDO, E., **Cellular Ceramics Structure, Manufacturing, Properties and Applications**, p. 158-175, M. Scheffler and P. Colombo editors, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.

SCARINCI, G. *et al.* Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibres, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2485 – 2490, 2000.

SCHOLZE, H. **Glass: nature, structure and properties**, 3 Ed, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

SCHULZ, E. O. **Silikattechnik**, v. 5, n. 8, p. 343, 1954.

SHIELDS, J.E., Porosity, density, and surface area measurements, **Engineered Materials Handbook**, USA, ASM International, v. 4, Ceramics and Glasses, p.580-584, 1991.

SPIRIDONOV, Y.A.; ORLOVA, L.A. Problems of foam glass production, v. 60, n. 9 – 10, **Glass and ceramics**, p. 313-314, 2003.

STEINER, A. Foam glass production from vitrified municipal waste fly ashes, Düsseldorf, 2006.

STEINER, A.; BEERKENS, R.G.C. Foam glass from fly ash melts, 2001. In: ICG ANNUAL MEETING, 2001, Edinburgh, Scotland. **Proceedings...**, p. 1-6. Disponível em

<http://www.tno.nl/industrie_en_techneik/productieoptimalisatie_in/glas_en_keramische techno/tno_glass_publications/Steiner_ICG_2001.pdf>. Acesso em setembro de 2005.

STEINER, A.; VAN DER SCHAAF, J.; BEERKENS, R.G.C. **Numerical Simulation of Bubble Growth in Foam Glass Containing Polyvalent Ions**, 2002. Disponível em

<http://www.tno.nl/industrie_en_techneik/productieoptimalisatie_in/glas_en_keramische techno/tno_glass_publications/Steiner_ESG_2002.pdf>. Acesso em março de 2005.

WEST, A. **Solid-state chemistry and its applications**, John Wiley & Sons, p. 594 – 637, 1984.

WU, J. P. *et al.* Glass ceramic foams from coal ash and waste glass: production and characterization, V. 105, n. 1, **Advances in Applied Ceramics**, p. 32 – 39, 2006.

ANEXOS

ANEXO I – RESULTADO DA EXPANSÃO VOLUMÉTRICA, DENSIDADE GEOMÉTRICA, TAMANHO MÉDIO DOS POROS E CONDUTIVIDADE TÉRMICA, SEUS RESPECTIVOS ERROS DOS CORPOS CERÂMICOS NAS DIVERSAS TEMPERATURAS DE QUEIMA.

Tabela I. Resultados de expansão volumétrica, seus respectivos erros e densidade geométrica dos corpos cerâmicos com 3% de carbonato sintético e os diferentes óxidos. Os erros foram calculados pelo método de t-student com 95% de confiança.

Amostra	700°C			750°C			800°C			850°C			900°C			950°C		
	Exp.* (%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.* (%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.* (%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.* (%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.* (%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.* (%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)
Si3	65	0	0,94	285	0	0,40	343	6	0,35	391	17	0,31	306	0	0,38	298	22	0,38
Al3	28	0	1,20	277	12	0,41	274	0	0,49	298	10	0,39	318	23	0,36	269	12	0,42
Fe3	78	0	0,87	279	13	0,41	352	0	0,34	483	9	0,26	342	17	0,35	319	12	0,37
Mn3	77	25	0,86	285	10	0,40	305	12	0,38	506	15	0,26	355	20	0,34	333	9	0,36
Na3	122	0	0,67	267	12	0,42	275	0	0,41	362	19	0,33	331	0	0,36	272	10	0,41
K3	0	0	1,74	302	23	0,38	286	18	0,40	486	9	0,26	544	6	0,24	404	7	0,31
Ti3	-5	0	1,84	218	0	0,48	258	25	0,43	361	12	0,33	390	7	0,31	248	30	0,44
P3	3	0	1,54	95	25	0,82	141	23	0,78	144	11	0,65	135	19	0,68	128	15	0,70
CD3	31	0	1,17	148	15	0,51	199	15	0,63	129	15	0,66	112	21	0,70	57	23	0,99

* Expansão volumétrica ** Densidade geométrica.

Tabela II. Resultados de expansão volumétrica, seus respectivos erros e densidade geométrica dos corpos cerâmicos com 5% de carbonato sintético e os diferentes óxidos. Os erros foram calculados pelo método de t-student com 95% de confiança.

Amostra	700°C			750°C			800°C			850°C			900°C			950°C		
	Exp.* (%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.* (%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.* (%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.* (%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.* (%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.* (%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)
Si5	135	17	0,63	406	17	0,30	431	0	0,29	433	8	0,28	414	4	0,29	334	9	0,35
Al5	-37	0	2,43	299	12	0,39	435	0	0,29	442	9	0,28	549	6	0,23	435	9	0,28
Fe5	35	0	1,12	304	0	0,38	437	0	0,28	573	11	0,23	508	5	0,22	322	11	0,36
Mn5	162	0	0,59	404	0	0,30	538	7	0,24	539	7	0,24	525	12	0,21	390	19	0,32
Na5	147	15	0,61	312	7	0,24	411	0	0,30	529	4	0,24	434	11	0,28	302	9	0,37
K5	17	21	1,29	396	7	0,31	397	19	0,32	455	0	0,27	532	15	0,25	387	6	0,31
Ti5	121	15	0,67	405	14	0,31	411	0	0,30	516	7	0,24	568	13	0,28	410	7	0,30
P5	16	17	1,32	170	25	0,56	178	0	0,57	189	0	0,53	207	23	0,53	194	17	0,57
CD5	139	0	0,62	387	0	0,31	425	8	0,29	463	8	0,27	453	9	0,29	318	25	0,36

* Expansão volumétrica ** Densidade geométrica

Tabela III. Resultados do diâmetro médio dos poros dos corpos cerâmicos com 3% de carbonato sintético e os diferentes óxidos com os respectivos valores dos erros calculados pelo método de t-student com 95% de confiança.

Amostra	700°C		750°C		800°C		850°C		900°C		950°C	
	DM *(mm)	Erro (%)										
Si3	0,08	13	0,48	10	0,82	9	1,08	8	0,85	8	0,77	11
Al3	0,08	24	0,48	8	0,45	9	0,90	10	1,00	10	0,70	10
Fe3	0,10	21	0,50	11	0,82	9	1,11	9	1,07	12	0,86	7
Mn3	0,11	14	0,51	10	1,26	13	1,23	9	1,11	10	0,96	10
Na3	0,16	14	0,47	8	0,49	7	1,02	5	1,05	13	0,73	14
K3	0,04	0	0,52	8	0,50	18	1,20	14	1,28	11	1,08	11
Ti3	0,04	9	0,27	12	0,48	11	1,01	6	1,14	12	1,00	9
P3	0,04	18	0,19	14	0,39	10	0,71	9	0,58	10	0,53	9
CD3	0,19	25	0,24	12	0,34	15	0,49	15	0,33	18	0,42	12

* Diâmetro médio do poro

Tabela IV. Resultados do diâmetro médio dos poros dos corpos cerâmicos com 5% de carbonato sintético e os diferentes óxidos com os respectivos valores dos erros calculados pelo método de t-student com 95% de confiança.

Amostra	700°C		750°C		800°C		850°C		900°C		950°C	
	DM *(mm)	Erro (%)										
Si3	0,14	8	0,77	10	0,91	7	0,94	12	0,80	8	0,83	16
Al3	0,04	20	0,59	8	0,93	3	1,06	12	1,33	16	1,02	6
Fe3	0,08	19	0,70	5	0,91	16	1,44	9	1,29	10	0,72	11
Mn3	0,23	11	0,83	9	1,22	10	1,26	7	1,24	11	0,93	8
Na3	0,17	11	0,89	10	0,81	11	1,23	9	0,91	5	0,72	6
K3	0,06	24	0,72	8	0,73	10	1,15	16	1,21	14	0,91	11
Ti3	0,13	9	0,82	10	0,82	13	1,19	15	1,44	16	0,95	10
P3	0,10	11	0,41	8	0,56	14	0,70	5	0,78	16	0,75	13
CD3	0,16	9	0,31	9	0,38	11	0,56	12	0,41	7	0,43	18

* Diâmetro médio do poro

Tabela V. Temperatura máxima de expansão e seus respectivos valores obtidos pelos corpos cerâmicos com 3% e 5% de carbonato sintético.

Amostras	Temperatura máxima de expansão (°C)	Expansão (%)
Si3	850°C	391
Si5	850°C	433
Al3	900°C	318
Al5	900°C	549
Fe3	850°C	483
Fe5	850°C	573
Mn3	850°C	506
Mn5	850°C	539
Na3	850°C	362
Na5	850°C	529
K3	900°C	544
K5	900°C	532
Ti3	900°C	390
Ti5	900°C	568
P3	850°C	144
P5	900°C	207
CD3	800°C	199
CD5	850°C	463