

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

**ESPUMAS VÍTREAS OBTIDAS ATRAVÉS DA RECICLAGEM DE
VIDRO E AGENTES ESPUMANTES**

Rafael Schmitzhaus

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2019

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

**ESPUMAS VÍTREAS OBTIDAS ATRAVÉS DA RECICLAGEM DE
VIDRO E AGENTES ESPUMANTES**

Rafael Schmitzhaus

Engenheiro Mecânico

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2019

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves

Co-Orientador: Dr^a. Andrea Pokorny Chiappin

Banca examinadora:

Dr. Claudir Gabriel Kaufmann Junior

Dra. Regina Felisberto

Dra. Waleska Campos Guaglianoni

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Gerson e Ângela, por ser minha base, pelos valores que me ensinaram. Pelo apoio e incentivo perante as dificuldades, sempre me ajudando a seguir em frente.

À minha noiva, Tielle, por ter tido muita paciência comigo nesse período, me dando carinho e apoio para sempre seguir em frente.

À minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Annelise Kopp Alves, que me acolheu desde o início, acreditou ser possível desenvolver este trabalho, por seu incentivo e ajuda em todos os momentos.

À minha co-orientadora Dr^ª. Andrea Pokorny Chiappin, pela ajuda na obtenção de mais referências de estudo.

Aos colegas do LACER, pelo auxílio na confecção dos corpos de prova.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), que possibilitaram a execução deste projeto de mestrado, oferecendo educação e infraestrutura de qualidade.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS.....	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1	Espumas Vítreas	3
3.1.1	Produção de espumas vítreas	3
3.1.2	Aplicações de Espumas Vítreas	4
3.2	Vidros	6
3.2.1	Propriedades e aplicações dos vidros.....	6
3.2.2	Fabricação e Processamento de Vidros.....	7
3.3	Rochas Ornamentais	9
3.3.1	Constituintes Minerais das Rochas Ornamentais.....	10
3.3.2	Propriedades Físicas e Químicas das Rochas Ornamentais.....	11
3.4	Adesivo Plástico Branco.....	11
4	MATERIAIS E MÉTODOS	13
4.1	Preparação dos Corpos-de-prova	14
4.2	Caracterização.....	15
4.2.1	Composição.....	15
4.2.2	Expansão Volumétrica	15
4.2.3	Porosidade.....	16
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5.1	Análise da Expansão dos Corpos de Prova.....	21
6	CONCLUSÕES.....	40
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	41
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema da produção de espuma vítrea em escala industrial. Fonte: adaptado de [4].	4
Figura 3.2: Comportamento de materiais cristalinos e não-cristalinos na curva de volume específico por temperatura [2].	7
Figura 3.3: Viscosidade de vidros de sílica <i>versus</i> temperatura [2].	8
Figura 4.1: Fluxograma da metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho experimental.	13
Figura 5.1: Resultado da análise por difração de raios X do vidro utilizado.	19
Figura 5.2: Difração de raios X do pó de massa plástica.	19
Figura 5.3: Resultado da análise termogravimétrica (ATG) de amostra de (a) pó de massa plástica e (b) lama abrasiva.	20
Figura 5.4: Difração de Raios X do pó de lama abrasiva.	21
Figura 5.5: Seção transversal das amostras contendo apenas vidro tratadas termicamente a 900, 950 e 1000°C.	23
Figura 5.6: Seção transversal das amostras com lama abrasiva como agente espumante.	24
Figura 5.7: Seção transversal das amostras com resíduo de massa plástica como agente espumante.	26
Figura 5.8: distribuição de tamanho de poros das amostras com 3 % de resíduo de massa plástica como agente espumante tratada a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.	28
Figura 5.9: distribuição de tamanho de poros das amostras com 5 % de resíduo de massa plástica como agente espumante tratada a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.	29
Figura 5.10: distribuição de tamanho de poros das amostras com 10 % de resíduo de massa plástica como agente espumante tratada a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.	30
Figura 5.11: distribuição de tamanho de poros das amostras com 20 % de resíduo de massa plástica como agente espumante tratada a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.	31
Figura 5.12: distribuição de tamanho de poros das amostras com 30 % de resíduo de massa plástica como agente espumante tratada a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.	32
Figura 5.13. Seção transversal das amostras com carvão de silício como agente espumante.	35
Figura 5.14: Distribuição de tamanho de poros das amostras com 10 % de SiC como agente espumante tratadas a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.	36

Figura 5.15: Distribuição de tamanho de poros das amostras com 20 % de SiC como agente espumante tratadas a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.	37
Figura 5.16: Distribuição de tamanho de poros das amostras com 30 % de SiC como agente espumante tratadas a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.	38

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição e características de vidros comuns [2].....	6
Tabela 3.2: Composição e informação sobre os ingredientes [8].....	12
Tabela 5.1: Composição química (em óxidos) do vidro utilizado.....	18
Tabela 5.2: Comparativo entre a variação de volume das amostras, as temperaturas de tratamento térmico e suas composições.	22

ÍNDICE DE SIMBOLOS E ABREVIACÕES

Al_2O_3 = Óxido de Potássio

ASTM = *American Society for Testing and Materials*

CaCO_3 = Carbonato de Cálcio

CAPES = Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CP = Corpo de prova

CO_2 = Dióxido de Carbono

DRX = Difração de Raios X

FRX = Fluorescência de Raios X

K_2O = Óxido de Potássio

MgCO_3 = Carbonato de Magnésio

Na_2O = Óxido de Sódio

PVA = Poliacetato de vinila

SiC = Carbetto de Silício

T_m = Temperatura de fusão

T_g = Temperatura de transição vítrea

V_f = Volume final

V_i = Volume inicial

RESUMO

Uma das formas de reciclar vidro é através da sua utilização como matéria prima para confecção de espumas vítreas, materiais bastante utilizados em construção civil devido a suas propriedades, principalmente por ser um bom isolante térmico. Além do vidro, também são utilizados agentes espumantes na mistura para se obter as espumas vítreas, que são responsáveis por liberar gases no interior da massa pirolástica, causando um aumento de volume. Esse trabalho tem o objetivo de testar dois resíduos como agentes espumantes, e compará-los com o carbetto de sílcio (SiC), um conhecido agente espumante. Os resíduos utilizados como agente espumante foram 1) pó de massa plástica, resíduo gerado durante a preparação de superfícies automotivas para pintura, e 2) pó de lama abrasiva, resíduo gerado no processamento de pedras ornamentais. Os resíduos foram misturados ao vidro em pó em diversas quantidades (3, 5, 10, 20 e 30% da mistura), e a queima foi feita nas faixas de 900, 950 e 1000°C. Os corpos de prova constituídos com o resíduo de corte de pedras ornamentais (lama abrasiva) não apresentaram expansão volumétrica, o que pode estar associado à falta de material carbonáceo ou outros compostos que poderiam se decompor gerando gases no interior dos CPs. Os corpos de prova constituídos com o resíduo proveniente do processo de preparo para repintura automotiva (pó de massa plástica) apresentaram uma considerável expansão volumétrica, devido aos resultados elevados obtidos na perda ao fogo (em torno de 44 % até 700°C). O corpo de prova que apresentou a maior expansão volumétrica, entre os resíduos testados como agente espumante foi aquele com 3 % de massa plástica, queimado a 900 °C, com aproximadamente 190 % de expansão, valor esse comparável aos corpos de prova confeccionados com carbetto de sílcio.

ABSTRACT

One of the ways to recycle glass is through its use as raw material for making foam glass, materials widely used in construction due to its properties, mainly because it is a good thermal insulation. In addition to the glass, foaming agents are also used in the blend to provide the foam glass, which are responsible for releasing gases into the pyroplastic mass, causing an increase in volume. This work aims to test two residues as foaming agents, and to compare them with silicon carbide (SiC), a known foaming agent. The residues used as foaming agent were 1) plastic mass powder, waste generated during the preparation of automotive paint surfaces and 2) abrasive mud powder, waste generated in the processing of ornamental stones. The residues were mixed to the glass powder in various amounts (3, 5, 10, 20 and 30% of the mixture), and the burnings were done in the bands of 900, 950 and 1000 ° C. The test specimens constituted with the cutting residue of ornamental stones (abrasive mud) did not show volumetric expansion, and may be associated to the lack of carbonaceous material or other compounds that could decompose, generating gases inside the specimens. The specimens constituted with the residue from the preparation process for automotive refinishing presented a considerable volume expansion, due to the high results obtained in the fire loss (around 44% up to 700 ° C). The specimen with the highest volumetric expansion, among the residues tested as foaming agent, was the one with 3% plastic mass, burned at 900 ° C, with an approximate 190% expansion, comparable to the test specimens prepared with a silicon carbide (SiC).

1 INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, com a produção cada vez mais acelerada de bens de consumo e, especialmente hoje em dia, quando nos deparamos com o tempo entre o consumo e descarte de materiais muito curtos, há interesse na reciclagem de resíduos. Entre os produtos gerados com reciclagem do vidro, as espumas vítreas têm lugar de destaque por suas propriedades únicas tais como baixa densidade, rigidez, propriedades de isolamento térmico, inércia química, não-toxicidade, resistência à água e vapores, sendo, por exemplo, amplamente empregadas na construção civil.

Espumas de vidro são obtidas pela ação de um agente espumante, que tem a função de gerar bolhas, normalmente composto por substâncias carbonáceas, que é misturado ao vidro em pó. Esta mistura é então aquecida a uma temperatura tal que se promova a evolução dos gases do espumante dentro da massa pirolástica de vidro viscoso. O agente espumante deve liberar gás dentro de um intervalo entre o ponto de amolecimento do vidro e a máxima temperatura de queima a fim de que seus gases permaneçam presos na estrutura do vidro.

Uma pesquisa no portal de periódicos CAPES revela que o interesse pelo estudo da obtenção e caracterização de espumas vítreas é crescente. Apenas nos anos de 2017 e 2018, mais de 7200 artigos científicos foram publicados sobre este tema.

Resíduos de corte e polimento de pedras ornamentais são produzidos em volume significativo, sendo que em 2016 foram gerados mais de 2,3 milhões de toneladas de resíduos do processamento de pedras ornamentais, geralmente descartados sem o devido controle ambiental. Desde a extração na mina ao destino final, até 80 % da massa inicial da rocha se transforma em resíduo.

Analisando os processos de chapeação de automóveis, praticamente toda a massa plástica aplicada na preparação da superfície para pintura é removida, se transformando em um pó fino descartado geralmente no lixo comum. Estes resíduos possuem em sua constituição materiais a base de carbono além de minerais que poderiam contribuir para a formação e estabilização de espumas vítreas.

Neste contexto, este trabalho avalia a possibilidade de utilizar os resíduos gerados no corte de pedras ornamentais e na etapa de preparação para repintura de automóveis como agentes espumantes, e propõe a comparação dos resultados obtidos nas caracterizações físicas das espumas assim sintetizadas, com o carбето de silício, que é um agente espumante comercialmente aplicado para a produção de espumas vítreas.

2 OBJETIVOS

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo principal propor uma alternativa de reciclagem de vidro de para-brisas e janelas, oriundos do setor de manutenção de uma empresa de transporte turístico e fretamento empresarial. O vidro de para-brisas e janelas quando trocados, eram colocados no lixo comum para coleta pública de resíduos. Visando dar outro destino a esse resíduo de vidro gerado, ele pode se tornar matéria-prima para a fabricação de espumas vítreas, comumente utilizadas como isolante térmico.

Para a fabricação das espumas vítreas, é necessária a utilização de um agente espumante. Serão testados outros dois resíduos para verificar a aplicabilidade deles nessa função, sendo um deles também gerado na empresa de transportes, no setor de chapeação e pintura, que é o pó gerado pela massa plástica, utilizada para reparar imperfeições e deixar a superfície plana para a repintura. O outro resíduo escolhido é proveniente de uma marmoraria vizinha, que é a lama abrasiva gerada nas etapas de corte e polimento de rochas ornamentais. Para isso foram propostos objetivos específicos, os quais guiaram o processo de desenvolvimento do trabalho de pesquisa. São eles:

- Verificar a aplicabilidade do resíduo de massa plástica como agente espumante;
- Verificar a aplicabilidade da lama abrasiva como agente espumante;
- Avaliar a quantidade ideal desses dois resíduos na mistura para gerar a espuma vítrea (3, 5, 10, 20 e 30% em peso);
- Avaliar a temperatura de queima dos corpos-de-prova produzidos (900, 950 e 1000 °C);
- Comparar a expansão dos corpos de provas produzidos com esses dois resíduos com a expansão obtida utilizando carbeto de silício (SiC), um conhecido agente espumante;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Espumas Vítreas

Espumas vítreas são materiais porosos, não inflamáveis, tendo propriedades como baixa densidade, rigidez, baixa condutividade térmica, inércia química, não-toxicidade, resistência à água e vapores. Normalmente, no processo de fabricação de vidro não é desejada a presença de bolhas na mistura, existindo processos para reduzi-las. Para a obtenção de espumas vítreas busca-se o oposto, a presença de bolhas é necessária. Para tanto, são adicionados gases ou materiais que liberem gases, para geração dessas bolhas em grande escala. O material obtido é amplamente utilizado na construção civil como isolante térmico. [1, 4].

A reciclabilidade é outra importante característica das espumas vítreas. Fatores como tempo e temperatura causam poucos danos ao material, mas quando houver danos significativos, a espuma ainda pode ser utilizada para drenagem do solo por conta de sua estabilidade química, ou ainda, ser utilizada como matéria-prima de um novo produto [3].

3.1.1 Produção de espumas vítreas

As espumas vítreas são obtidas através da mistura de vidro em pó com um agente espumante (elemento capaz de gerar gás na mistura) composto normalmente por substâncias carbonáceas. Essa mistura passa por um processo de queima onde o agente espumante libera gases dentro da massa de vidro no estado viscoso-fluido (massa pirolástica). Essa liberação de gases deve ocorrer entre o ponto de amolecimento do vidro e a máxima temperatura de queima para que os gases fiquem aprisionados no interior da estrutura vítrea [5].

A estrutura básica da produção de espumas vítreas em escala industrial segue o fluxo mostrado na Figura 3.1.

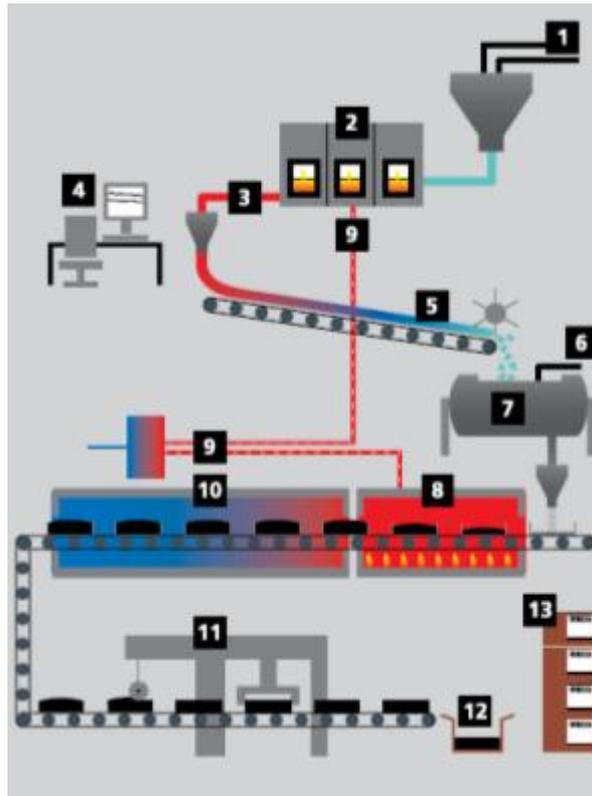


Figura 3.1:Esquema da produção de espuma vítrea em escala industrial. Fonte: adaptado de [4].

Primeiramente (1) o vidro reciclado é misturado e batido junto com carbonato de sódio, sulfato de sódio, nitrato de sódio e óxido ferroso. (2) Essa mistura passa por um forno em uma temperatura constante de 1250°C, onde é derretida. (3) O vidro derretido é retirado do forno e resfriado. (6-7) Após isso é colocado no moinho de bolas, junto com carbono negro (carbono gerado durante a queima incompleta de combustíveis fósseis), onde se tornam um fino pó homogêneo. (8-10) Esse pó é colocado em formas de aço inoxidável, e atravessa um forno a 850°C, onde o agente espumante libera gases, transformando em um bloco de espuma vítrea. [4]

3.1.2 Aplicações de Espumas Vítreas

As espumas vítreas podem ser aplicadas nos mais diferentes segmentos, como na construção civil, para isolamento térmico de paredes e telhados, na área industrial, fazendo o isolamento de serpentinas, tubulações de gás e de sistemas criogênicos, isolamentos contra incêndio. [4, 6]. Essas aplicações serão melhor descritas a seguir.

- (1) Isolamento de telhados e forros de construções – Além da vantagem do isolamento térmico devido a sua baixa condutividade térmica e do valor (em torno de 20% mais barato que outros isolamentos), também cumpre a função de impermeabilizante.
- (2) Isolamento de paredes em construções – A utilização de isolamento de espuma vítrea nas paredes, pode efetivamente reduzir a espessura das paredes, reduzir o peso da estrutura e obter uma maior área no ambiente. A construção deve ser em sanduíche, onde a primeira camada é a parede que irá nivelar a estrutura, a segunda, a câmara de espuma vítrea e a terceira, o acabamento. Por ser um material quimicamente inerte, é possível utilizar cimento, argamassa ou concreto comum na sua superfície, e fixar azulejos ou outro acabamento.
- (3) Isolamento de cinemas, teatros e casas noturnas – Com sua propriedade de resistência a fogo, de não ser combustível e de não produzir fumaça, é um isolamento seguro para ser utilizado em ambientes fechados e com confinamento de pessoas.
- (4) Isolamento de tubulações industriais – Isolamentos para evitar a troca de calor, tanto de tubulações de refrigeração, quanto de aquecimento. Devido sua boa resistência mecânica e por ser facilmente trabalhada (cortada, perfurada, fixada), se torna uma boa opção para envolver tubulações industriais. Podem ser utilizadas em faixas entre -50°C e mais de 600°C (desde sistemas criogênicos até sistemas geradores de vapor).
- (5) Sistemas contra incêndio – Utilizada para revestimento de paredes antichamas e fabricação de portas corta fogo. Uma espessura em torno de 100mm provem uma resistência de penetração do fogo por até 2 horas.

3.2 Vidros

Os vidros pertencem ao grupo de materiais cerâmicos, que possuem como principais características a transparência ótica e a fácil fabricação. Eles são silicatos não cristalinos que possuem outros óxidos, como CaO , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 , que são responsáveis por suas propriedades. Na Tabela 3.1 é mostrada a composição de vidros mais comuns.

Tabela 3.1: Composição e características de vidros comuns [2].

Tipo de Vidro	Composição (%p)						Características e Aplicações
	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3	B_2O_3	Outros	
Sílica fundida	>99,5						Elevada temperatura de fusão, coeficiente de expansão muito pequeno (resistente a choques térmicos)
96% de Sílica (Vycor)	96				4		Resistente a choques térmicos e a ataques químicos – vidrarias de laboratório
Borossilicato (Pyrex)	81	3,5		2,5	13		Resistente a choques térmicos e a ataques químicos – usado em vidros para fornos
Recipientes (cal de soda)	74	16	5	1		4 MgO	Baixa temperatura de fusão, facilmente trabalhável e também durável
Fibra de vidro	55		16	15	10	4 MgO	Facilmente estirada na forma de fibras – compósitos de fibras de vidro e resina
Sílex óptico	54	1				37 PbO, 8 K ₂ O	Alta massa específica e alto índice de refração – lentes ópticas
Vidrocerâmica (Pyroceram)	43,5	14		30	5,5	6,5 TiO ₂ , 0,5 As ₂ O ₃	Facilmente fabricada; resistente; resiste a choques térmicos – vidros para fornos

Vitrocerâmicos são materiais policristalinos com grãos finos, que são obtidos através do processo de cristalização, um tratamento térmico pelo qual vidros inorgânicos passam para modificar suas estruturas, passando de um estado não-cristalino para cristalino. Essas transformações de fases dependem de tempo e temperatura, e envolve estágios de nucleação e crescimento de grão. Usualmente é utilizado dióxido de carbono como agente de nucleação, para promover a cristalização [2].

3.2.1 Propriedades e aplicações dos vidros

Os vidros são aplicados nas mais diferentes áreas e segmentos, estando presente no dia a dia de todas as pessoas, como nas residências, em utensílios de cozinha, janelas, no setor automotivo, em janelas, para-brisas e *sky window*. Muitas aplicações estéticas, como em móveis, portas, divisórias de salas, divisórias da área de banho, e também em muros. Aplicações de reforço mecânico e recuperação com fibras de vidro, que associam boa resistência com pouco peso [1].

Possuem resistência mecânica relativamente elevada, são resistentes a choque térmico, podem ser utilizados em temperaturas elevadas, e possuem boa compatibilidade biológica [2].

3.2.2 Fabricação e Processamento de Vidros

Os vidros não-cristalinos não solidificam da mesma forma que os materiais cristalinos. Ao resfriar, o vidro aumenta sua viscosidade de forma contínua, conforme a temperatura decresce, não havendo uma temperatura específica para a solidificação como nos materiais cristalinos. Uma das diferenças entre materiais cristalinos e não-cristalinos está na dependência do volume específico com a temperatura, conforme mostra a Figura 3.2. [2]

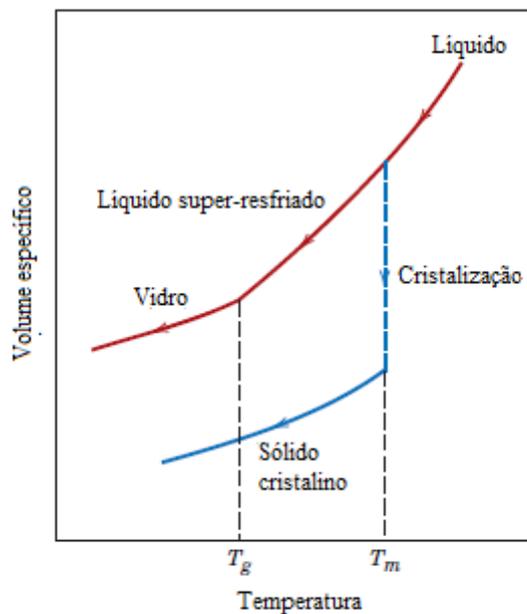


Figura 3.2: Comportamento de materiais cristalinos e não-cristalinos na curva de volume específico por temperatura [2]

É possível notar que para materiais cristalinos, quando atingem a temperatura de fusão (T_m), ocorre uma grande queda do volume específico, diferentemente do que ocorre com o não-cristalino, onde o volume específico decai continuamente, junto com a temperatura, e quando atinge a temperatura de transição vítrea (T_g), o material é considerado um vidro, e abaixo dessa temperatura não ocorre mais arranjos atômicos.

Acima dessa temperatura o material é um líquido super-resfriado, e acima da temperatura de fusão, é apenas um líquido. [2]

As características de viscosidade e temperatura também são muito importantes para as fases de formação dos vidros. A figura 3 mostra o gráfico logarítmico para a curva da viscosidade em relação a temperatura.

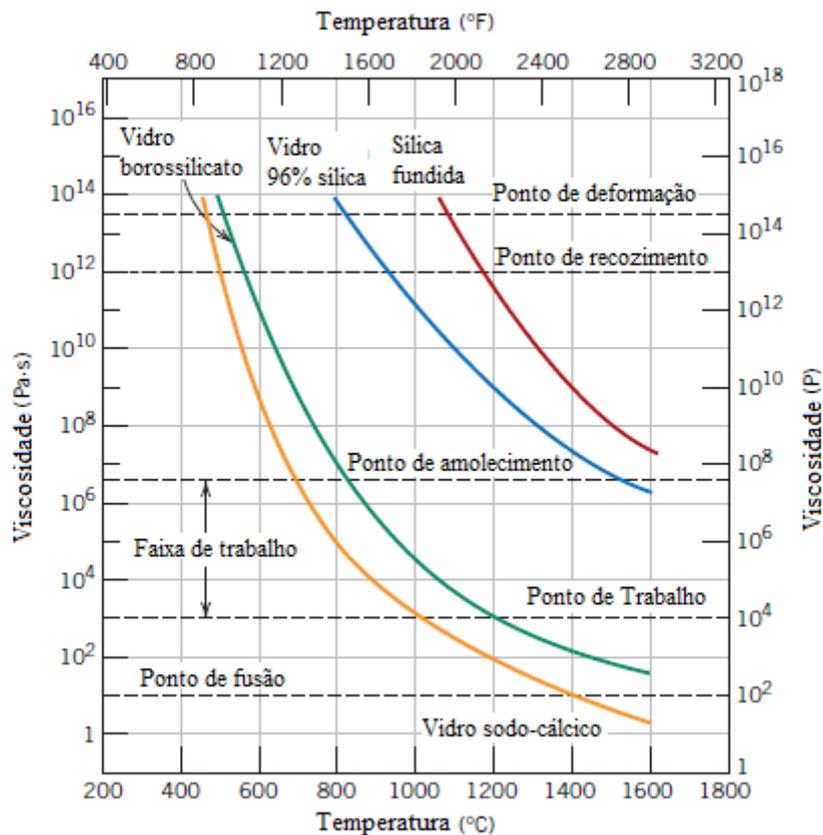


Figura 3.3: Viscosidade de vidros de sílica *versus* temperatura [2].

Na Figura 3.3 estão presentes vários pontos importantes na fabricação e processamento dos vidros. São esses pontos:

- (1) Ponto de fusão – Temperatura onde a viscosidade é de 10 Pa.s, em que o vidro é fluido suficiente para ser considerado líquido;
- (2) Ponto de Trabalho – Temperatura em que a viscosidade do vidro é de 10^3 Pa.s, sendo facilmente deformado;

- (3) Ponto de amolecimento – Temperatura máxima que uma peça de vidro pode ser manuseada sem causar grandes alterações dimensionais. Viscosidade de 4×10^6 Pa.s;
- (4) Ponto de recozimento – A esta temperatura, a difusão atômica é suficientemente rápida, podendo remover tensões residuais em um intervalo de 15 minutos. Neste ponto, a viscosidade é 10^{12} Pa.s;
- (5) Ponto de deformação – Para temperaturas abaixo deste ponto, ocorrerá fratura antes mesmo de iniciar uma deformação plástica. A temperatura de transição vítrea está acima desse ponto. No ponto de deformação, a viscosidade é 3×10^{13} Pa.s.

A maioria das operações dos vidros está entre as faixas de trabalho e de amolecimento. As temperaturas desses pontos variam de acordo com a composição do vidro [2].

3.3 Rochas Ornamentais

Rocha ornamental é definida como sendo um material rochoso natural, que passa por processos de beneficiamento para usos com objetivos estéticos. Fazem parte das chamadas rochas ornamentais os granitos, mármore, ardósias, arenitos, basaltos, gnaisses e quartzitos. [10, 12].

De modo geral, granitos são rochas ígneas, intrusivas e cristalinas, com textura granular e com presença dos minerais feldspato e quartzo. Comercialmente o granito é qualquer rocha não calcária que pode ser serrada e polida para confecção de revestimentos. Mármore são rochas formadas por transformações de rochas calcárias ou dolomíticas, que podem ser serradas e receber polimento. [13].

A produção de rochas ornamentais pode ser dividida em quatro processos distintos, sendo eles a extração, o desdobramento, polimento e as atividades de acabamento para dar a forma ao produto final. [10, 12].

- (1) Extração – Processo realizado ainda nas pedreiras, onde o maciço é cortado em blocos de rocha para transporte.

- (2) Desdobramento – Etapa também conhecida como beneficiamento primário, onde os blocos obtidos na extração são cortados em chapas com diferentes espessuras.
- (3) Polimento – Esta etapa é também chamada de beneficiamento secundário, onde as chapas recebem um polimento com abrasivos de diferentes granulometrias. Após essa etapa, as chapas estão prontas para serem comercializadas com marmorarias.
- (4) Acabamento final – Última etapa do beneficiamento, já realizado nas marmorarias, onde as chapas são transformadas no produto final, como pias, bancadas, pisos e revestimentos. É realizado polimento, lustração, corte e acabamento final.

Desde a extração do maciço até o acabamento final pode ocorrer uma perda de até 80% da rocha original. O Brasil é um dos maiores exportadores de rochas ornamentais do mundo, passando dos 3 milhões de toneladas, enquanto o mercado interno consome cerca de 6,5 milhões de toneladas. [11].

Em toda a cadeia produtiva são produzidos inúmeros resíduos, ainda mais levando em conta que mais da metade da rocha original é perdida durante os processos para obtenção do produto final. Na fase extrativa são gerados restos de rocha que não possuem valor comercial, que, se dispostos de maneira correta, não representam riscos, mas que podem causar desmoronamentos e assoreamento de rios e córregos quando mal alocados. Nos demais processos é gerada a lama abrasiva, que é a mistura do pó de corte da rocha, materiais abrasivos utilizados no polimento e água com granalha e cal. Essa lama abrasiva, na grande maioria, é descartada em aterros [10, 11].

3.3.1 Constituintes Minerais das Rochas Ornamentais

Os mármore são rochas carbonáticas, sedimentares e metamórficas, compostos principalmente de minerais de carbonato de cálcio (CaCO_3), e carbonato de magnésio (MgCO_3), tais como calcita e dolomita, também podendo conter quartzo, pirita, siderita, feldspatos, e impurezas, tais como argilas, os quais definem seu padrão cromático, variando entre um tons esbranquiçados até beges amarelados.

Os granitos são majoritariamente rochas silicatadas, sendo encontrados quartzo, ortoclásio, mica, feldspato e albita, podendo também conter traços de sodalita, granada, entre outros. Na mineralogia dos granitos também podem estar contidos biotita, anfibólios e piroxênios, que dão cores escuras. [13, 14].

3.3.2 Propriedades Físicas e Químicas das Rochas Ornamentais

Os Mármoreos apresentam massa específica entre 2,42 e 2,79 kg/dm³, resistência à tração de 40 a 150 kgf/cm², porosidade total entre 5,0 a 12,0 %, resistência à compressão na ordem de 800 a 1800 kgf/cm², desgaste à abrasão em torno de 1,5 a 5 mm.

Os Granitos possuem massa específica variável de 2,60 a 2,85 kg/dm³, resistência à tração 100 a 220 kgf/cm², porosidade total em torno de 0,4 a 1,2 %, resistência à compressão de 1600 a 3000 kgf/cm² e desgaste por abrasão em torno de 0,35 a 0,82 mm.[13].

3.4 Adesivo Plástico Branco

O adesivo plástico branco, também conhecido como massa plástica, é utilizado principalmente para corrigir imperfeições e nivelar peças metálicas, para preparação de repintura automotiva.

A grande maioria das massas plásticas possui um catalisador líquido, que deve ser misturado em proporção correta. Após a catálise, a massa deve ser aplicada em no máximo 5 minutos, para não entrar em cura e perder sua maleabilidade e aderência. É necessário preparar a região que irá receber a massa plástica, através de lixamento e limpeza, para retirar poeiras, óleos ou graxas. Após a aplicação, é feita uma etapa de lixamento, e posteriormente, é feita a pintura. [7]

A massa plástica é um produto químico que pode emanar vapores tóxicos, sendo necessários alguns cuidados no seu manuseio, respeitando normas de segurança estabelecidas, utilizando equipamentos de proteção individual, e evitando contato com a pele, mucosas e olhos. Durante a aplicação do produto é necessária utilização de óculos

de proteção com protetor lateral, luvas de PVC ou borracha e máscara respiratória com filtro químico para vapores orgânicos [8].

A composição química da massa plástica está apresentada na Tabela 3.2, sendo a fração inorgânica majoritariamente constituída por silicato de magnésio e dióxido de titânio.

Tabela 3.2: Composição e informação sobre os componentes da massa plástica [8].

Material	Faixa de concentração (%)
Silicato de magnésio	50 ± 10
Dióxido de titânio	12 ± 10
Resina poliéster	27 ± 10
Monômero de estireno	18 ± 10

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos propostos, foi adotada uma metodologia científica específica mostrada no fluxograma da Figura 4.1.

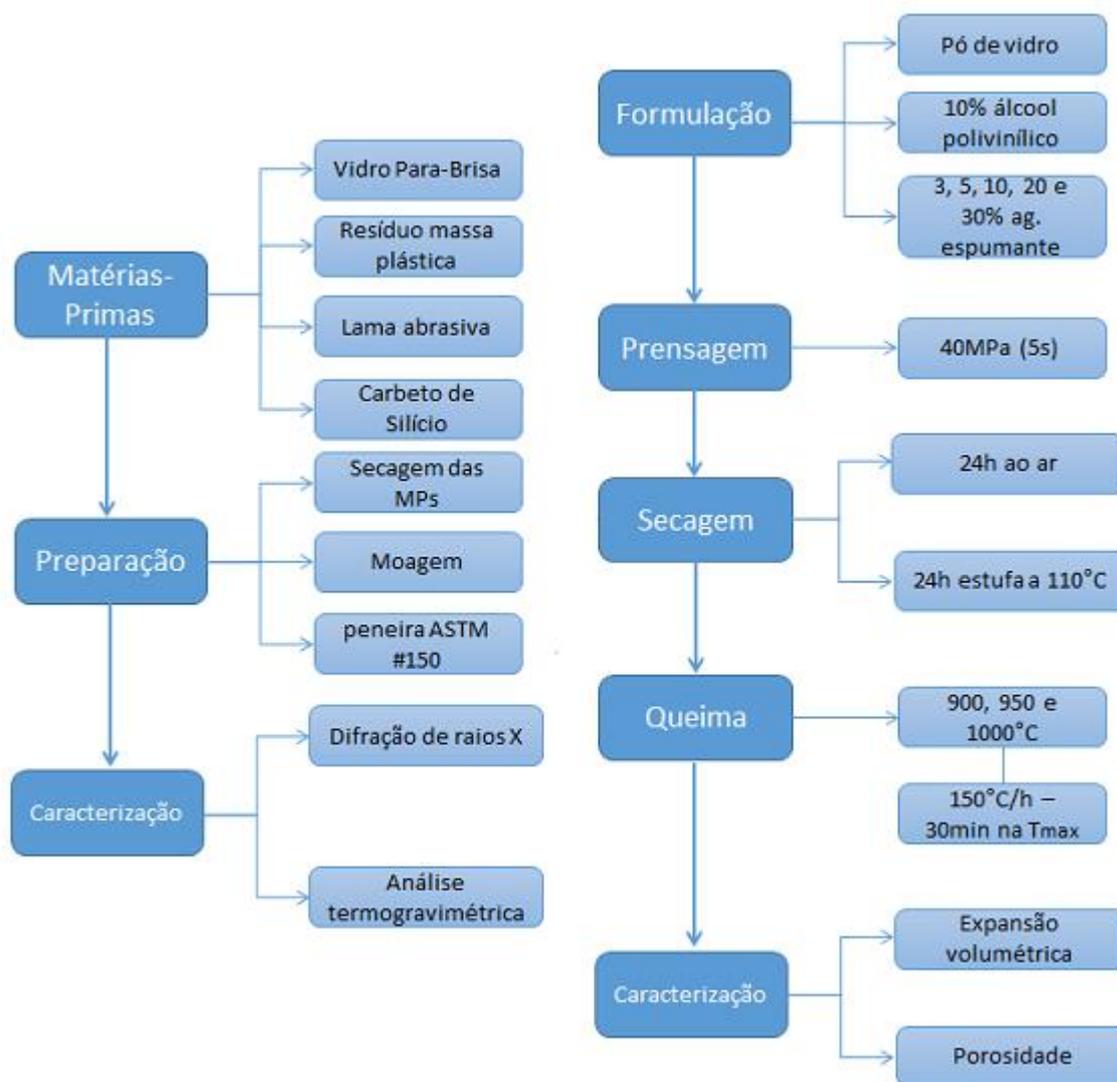


Figura 4.1: Fluxograma da metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho experimental.

O vidro utilizado foi do tipo laminado e temperado, marca Vidroforte Indústria e Comércio de Vidros S.A., obtido pelo processo *float*. Cacos deste tipo vidro foram provenientes de veículos automotivos (ônibus) e possuíam uma película metálica/polimérica G5 (*Insulfilm*). Os cacos de vidro com película foram lavados, secos e, moídos em moinho planetário até granulometria passante em peneira ASTM #150.

Como um referencial inicial, a Tabela 4.1 apresenta a composição típica de vidros utilizados em janelas automotivas [15].

Tabela 4.1. Composição típica de vidros automotivos [15].

Composto	%p em vidros automotivos
SiO ₂	74,0
Al ₂ O ₃	2,0
Fe ₂ O ₃	0,1
CaO	9,0
MgO	2,0
Na ₂ O	12,0
K ₂ O	1,0

4.1 Preparação dos Corpos-de-prova

Todas as matérias-primas utilizadas foram primeiramente secas, moídas em moinho planetário e peneiradas até granulometria passante em peneira ASTM #150 (106 µm).

Para a obtenção dos corpos-de-prova, foi utilizado um grupo com pó de vidro puro e 10% em peso de álcool polivinílico como ligante. Outro grupo de amostras foi obtido utilizando-se pó de vidro, pó de lama abrasiva ou massa plástica nas proporções de 3, 5, 10, 20 e 30 %p e mais 10 %p de álcool polivinílico como ligante. Também foram confeccionados corpos-de-prova utilizando-se o pó de vidro e o carbetto de silício como agente espumante nas proporções de 10, 20 e 30% em peso.

Após a homogeneização dos pós de vidro, agente espumante e o ligante PVA nas proporções indicadas, a mistura umidificada foi granulada em peneira com abertura ASTM #80 (180 µm) a fim de facilitar o preenchimento da matriz no momento da conformação.

As massas obtidas foram conformadas utilizando-se uma prensa uniaxial, com uma matriz de aproximadamente 60 x 20 x 4 mm. A pressão de compactação utilizada foi de 40 MPa, conforme definido em estudos anteriores [9]. A matriz foi preenchida com a mistura granulada, nivelada retirando-se os excessos de material e feito o acionamento da prensa. A pressão de 40 MPa foi mantida durante 5 segundos.

A secagem dos corpos-de-prova conformados foi realizada primeiramente ao ar, durante ao menos 24 horas. Após esse período foi feita secagem em estufa a 110 °C durante 24 horas. Os corpos-de-prova foram então tratados termicamente em forno elétrico nas temperaturas de 900, 950 e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 150 °C/h e patamar de 30 minutos na temperatura máxima.

4.2 Caracterização

4.2.1 Composição

As matérias-primas utilizadas neste trabalho tiveram sua composição química elementar e mineralógica determinadas por fluorescência de raios X (XRF 1800, Shimadzu) e difração de raios X (X'Pert MDP, Phillips), respectivamente.

Para a análise por fluorescência de raios X (FRX) os pós das matérias-primas foram individualmente misturados com ácido bórico P.A. e então prensados em uma prensa uniaxial com pressão de 40 MPa, a fim de formar uma pastilha. A perda ao fogo dos resíduos (até 1000 °C) foi medida para estimar-se a quantidade de material carbonáceo presente.

Para a análise por difração de raios X (DRX) os pós das matérias-primas foram individualmente compactados diretamente no porta-amostras do equipamento. A análise utilizou como parâmetros radiação Cu K α , tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, velocidade de 0,05 °/min, com um passo de 1s em uma faixa de 5 a 75 °.

4.2.2 Expansão Volumétrica

Foram realizadas as medições do comprimento, largura e altura de todos os corpos-de-prova antes do processo de queima, com paquímetro digital, obtendo o volume inicial (V_i).

Para determinação do volume do corpo-de-prova após a expansão foi utilizado o método de Arquimedes. Preencheu-se uma proveta com um volume determinado de alumina atomizada (diâmetro médio partículas < 180 µm). Os corpos-de-prova após a queima foram inseridos na proveta que foi preenchida com o volume de alumina atomizada pré-determinado. A presença da amostra levou a um deslocamento do pó, nas amostras que expandiram indicou um acréscimo em relação ao volume de alumina inicial, sendo então possível determinar o volume final (V_f) do corpo-de-prova. A expansão volumétrica percentual é dada por:

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

onde: V_f é o volume final da peça após a queima (cm^3) e;

V_i é o volume inicial da peça após a conformação (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 volumétrica, expressa pela Equação 5.2.

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

Onde: m é a massa (g) após a queima da peça cerâmica e;

V é o volume (cm^3) após a queima da peça cerâmica.

4.2.3 Porosidade

Os corpos-de-prova após o tratamento térmico foram cortados ao meio utilizando-se uma máquina de corte (Buehler, IsoMet 5000) e um disco diamantado. A seção transversal foi fotografada para avaliação da morfologia do interior das amostras: quantidade e distribuição do tamanho de poros.

Através das imagens fotográficas obtidas foi possível determinar a distribuição de tamanho de poros utilizando o software *ImageJ*. A partir da imagem fotográfica adotou-se como medida de referência a distância equivalente a 1 mm de um paquímetro cuja imagem também foi obtida fotograficamente mesmo aumento das imagens dos

corpos cerâmicos (40 vezes). Foram medidos cinco poros por imagem e a partir do resultado de 24 imagens diferentes, determinou-se a média dos valores.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 5.1 apresenta a análise química realizada por fluorescência de raios X, onde é possível notar a predominância de SiO_2 , seguido por Na_2O e CaO , típica de vidros aplicados em janelas automotivas, como mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 5.1: Composição química (em óxidos) do vidro utilizado.

Composição	% em peso
SiO_2	77,45
Na_2O	9,74
CaO	7,24
MgO	3,67
Al_2O_3	1,62
K_2O	0,15
Fe_2O_3	0,09
TiO_2	0,04
Total	100,00

Na análise química elementar do vidro foi identificado um elemento que não está listado na Tabela 4.1: o dióxido de titânio (TiO_2). Este óxido pode estar presente em vidros para conferir a característica autolimpante. Por ser hidrofílico, superfícies com óxido de titânio quando recebem um jato de água, o distribui uniformemente, ao invés de formar gotículas na superfície, levando a poeira e reduzindo a necessidade de lavagens [16].

Foi realizada análise de difração de raios X (Figura 5.1) para verificar a cristalinidade do vidro utilizado, pois este possuía originalmente uma película metálico/polimérica aderida em sua superfície. O vidro apresentou-se amorfo e não foi possível identificar a presença dos metais presentes na película, possivelmente por sua quantidade ser muito pequena em comparação ao vidro, não sendo então detectado por DRX.

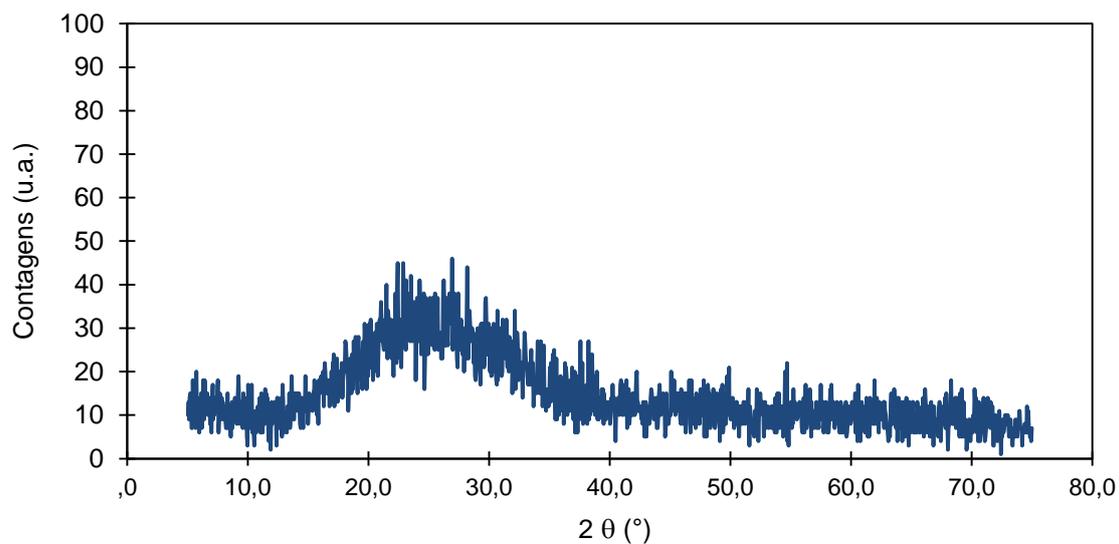


Figura 5.1: Resultado da análise por difração de raios X do vidro utilizado.

O resíduo gerado no processo de chapeação para preparação de repintura foi seco a 110 °C por 24h e peneirado em peneira ASTM#150. Foi realizada difração de raios X e constatado que este resíduo, em relação à sua fração inorgânica, é composto majoritariamente por óxido de titânio, talco, dolomita, óxido de cério e bário e carbonil carbeto de ferro, como mostrado na Figura 5.2.

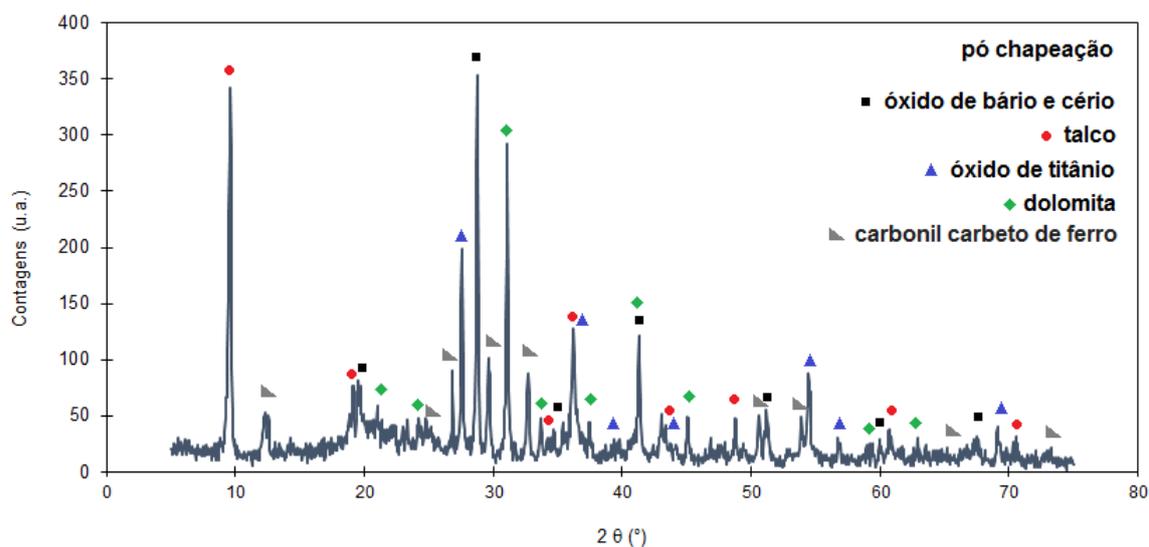


Figura 5.2: Difração de raios X do pó de massa plástica.

O talco, também conhecido como silicato de magnésio hidratado e, o óxido de titânio são constituintes da massa plástica, conforme indicado pelo fabricante (Tabela 3.2). Os óxidos de bário, cério e a dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ são abrasivos. Durante o processo de reparo na lataria de automóveis, muitas vezes é necessário o uso de um esmeril a fim de nivelar a superfície, procedimento que produz temperatura elevada localmente e desbasta a superfície emitindo partículas do metal constituinte da lataria, possivelmente originando o carbonil carbeto de ferro identificado por DRX junto ao resíduo do processo de lixamento.

A perda ao fogo, conforme mostrado na análise termogravimétrica da Figura 5.3a, foi de aproximadamente 44 %. A partir dos 200 °C o monômero de estireno começa a se decompor, seguido da resina de poliéster que também compõe a massa plástica. Entre 450 e 720 °C ocorre provavelmente a liberação de CO_2 através da decomposição da dolomita. Após esta temperatura a massa residual se mantém aproximadamente constante, indicando um resíduo de aproximadamente 56 % da massa inicial, o que está de acordo com o indicado pelo fabricante da massa plástica (Tabela 3.2), principal constituinte do resíduo de lixamento.

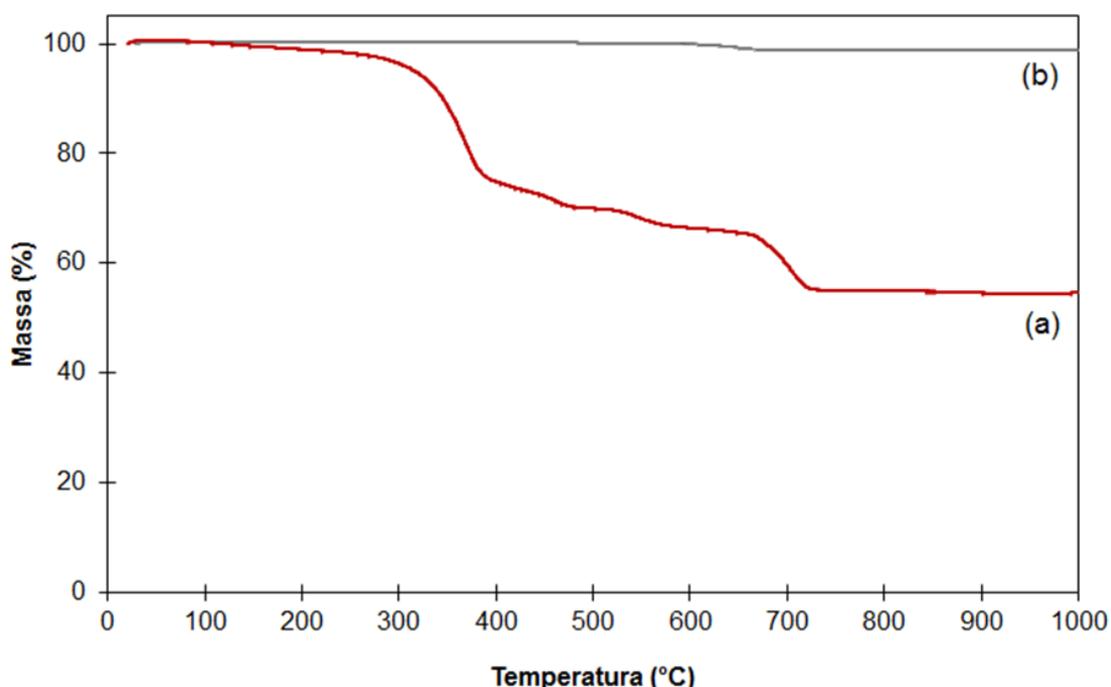


Figura 5.3: Resultado da análise termogravimétrica (ATG) de amostra de (a) pó de massa plástica e (b) lama abrasiva.

Para o resíduo gerado no processo de corte e polimento de rochas ornamentais (lama abrasiva) foi constatada por análise de difração de raios X que é composto majoritariamente por quartzo (SiO_2), ortoclásio (feldspato alcalino, KAlSi_3O_8) e albita (feldspato alcalino, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), como mostrado na Figura 4.5, cuja composição é a típica de granitos e mármores do Brasil [13, 14]. A perda ao fogo deste material (Figura 5.3b) foi de aproximadamente 1%, devido possivelmente a perda de água adsorvida na estrutura.

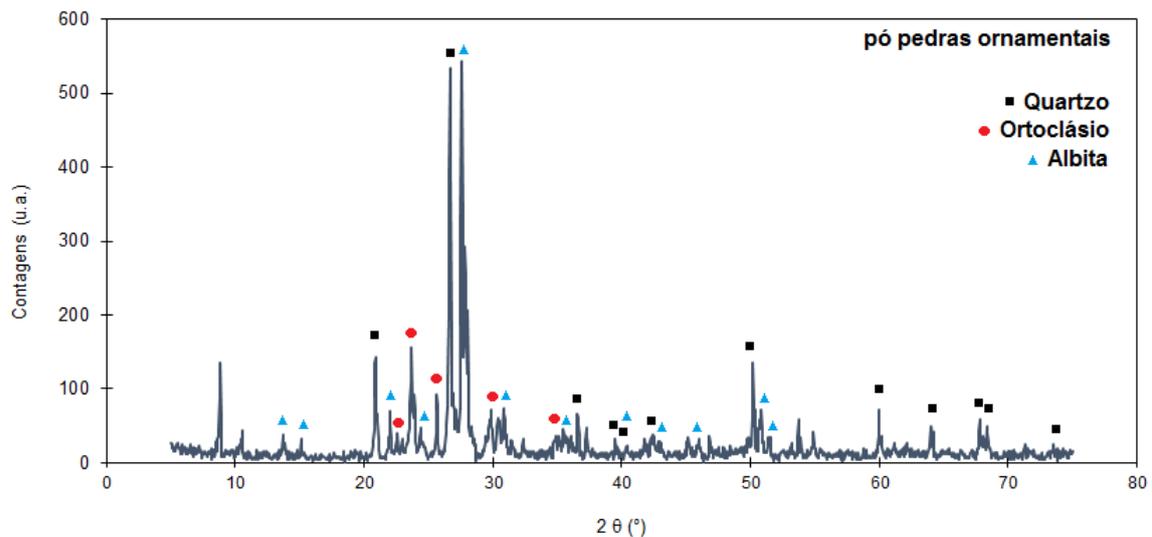


Figura 5.4: Difração de Raios X do pó de lama abrasiva.

Além dos resíduos gerados na preparação para repintura automotiva e no processo de corte e polimento de rochas ornamentais, também foi utilizado como agente espumante carbeto de silício (SiC), também peneirado em peneira ASTM#150. O carbeto de silício, por ser um reconhecido agente espumante [17, 18], foi utilizado para traçar um parâmetro de comparação e verificar se os resíduos testados se aproximam da expansão obtida por um agente espumante já comercialmente utilizado.

5.1 Análise da Expansão dos Corpos de Prova

Os corpos-de-prova feitos apenas com vidro tem suas expansões percentuais exibidas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Comparativo entre a variação de volume das amostras, as temperaturas de tratamento térmico e suas composições.

Composição		Variação de volume (%)		
		900 °C	950 °C	1000 °C
Vidro	100 %p	-16,7	-3,3	-1,7
Lama abrasiva	3 %p	-16,7	-16,7	0,0
	5 %p	-16,7	-8,3	0,0
	10 %p	-33,3	-16,7	-6,7
	20 %p	-33,3	-10,0	-8,3
	30 %p	-33,3	-18,3	-1,7
Resíduo de chapeação	3 %p	192,1	127,2	38,4
	5 %p	172,6	99,9	51,4
	10 %p	122,3	77,8	63,0
	20 %p	29,8	15,4	-6,3
	30 %p	-24,0	-13,4	-1,2
SiC	10 %p	42,7	106,2	470,6
	20 %p	104,1	129,6	334,6
	30% p	139,7	293,8	321,8

Observa-se pelas imagens fotográficas da Figura 5.5 a, b, c que as amostras obtidas apenas com o pó de vidro, sem a adição de agentes espumantes, não apresentaram significativa porosidade ou bolhas aprisionadas em seu interior.

Sem a presença de agentes espumantes, os corpos-de-prova contendo apenas vidro tiveram uma retração volumétrica gradualmente menor com a elevação da temperatura de tratamento térmico: 16,7 %; 3,3 % e 1,7 % para as respectivas temperaturas de 900; 950 e 1000 °C.

Em temperaturas até 900 °C, o pó de vidro compactado mecanicamente inicia o processo de amolecimento, onde ocorre a coesão entre as partículas sólidas através da aproximação de suas superfícies que se encontram em um estado mais fluido. Segundo Dias *et al.* [17] o vidro do tipo sílico-sodo-cálcico sofre uma retração/densificação com o aumento da temperatura que inicia em 720 até 850 °C, podendo retrair cerca de 20 % do seu volume. A seguir, ocorre o amolecimento do vidro, e a partir dos 950 °C inicia-se o fenômeno de fusão, quando o vidro volta a expandir [17]. O estado de compactação

inicial das partículas também influencia a retração: partículas menos compactadas produzem um volume verde maior e, ao se aquecerem aparentemente contraem mais.

Assim, ao serem aquecidas na faixa de temperatura até 900 °C, pode-se assumir que as peças obtidas apresentam uma retração volumétrica associada a eliminação de vazios entre as partículas do vidro e subsequente coalescimento das partículas devido a um processo similar à sinterização por via líquida de materiais cerâmicos tradicionais, produzindo uma menor retração. Comparativamente, observou-se uma menor retração nas peças de vidro tratadas termicamente a 950 e 1000 °C, associada aos fenômenos de fusão e expansão do vidro, cujo corpo-de-prova perde gradualmente seu formato de paralelepípedo, assumindo formas cada vez mais arredondadas.

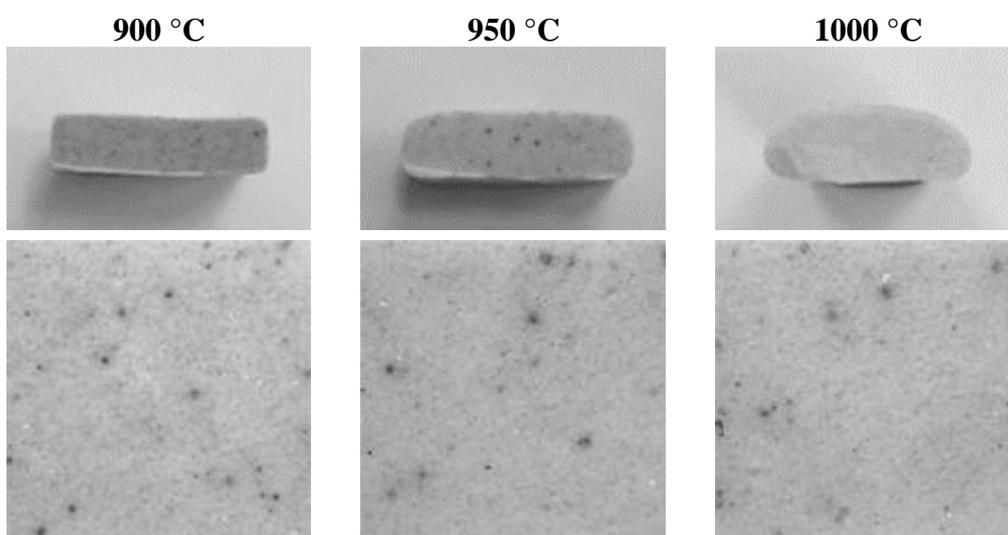


Figura 5.5: Seção transversal das amostras contendo apenas vidro tratadas termicamente a 900, 950 e 1000°C.

Um vidro sodo-cálcico no seu estado totalmente líquido tende a formar um filme com espessura de 6 mm, pelo equilíbrio das forças de tensão superficial do fluido. As amostras confeccionadas possuíam aproximadamente 4 mm de espessura. Assim, é da natureza do vidro no estado fluido que ocorra uma retração na largura e comprimento da peça para que, mantendo-se a constância de volume, atinja-se a espessura de equilíbrio. Isso explica o formato da seção transversal observado em especial na amostra tratada termicamente a 1000 °C (Figura 5.5), onde o formato arredondado é mais evidente e há uma diminuição da largura e um aumento de sua espessura.

É interessante citar que o vidro processado reciclado para a manufatura dos corpos-de-prova apresentava uma película polímero/metálica (Insulfilm) na sua superfície, o que pode ter levado a formação de pontos escuros no interior das amostras após o tratamento térmico.

Os corpos-de-prova constituídos com o resíduo de corte de pedras ornamentais (lama abrasiva) não apresentaram expansão volumétrica (Figura 5.6), mas sim um comportamento semelhante ao vidro puro quando analisado sob o aspecto do efeito da temperatura de tratamento térmico.

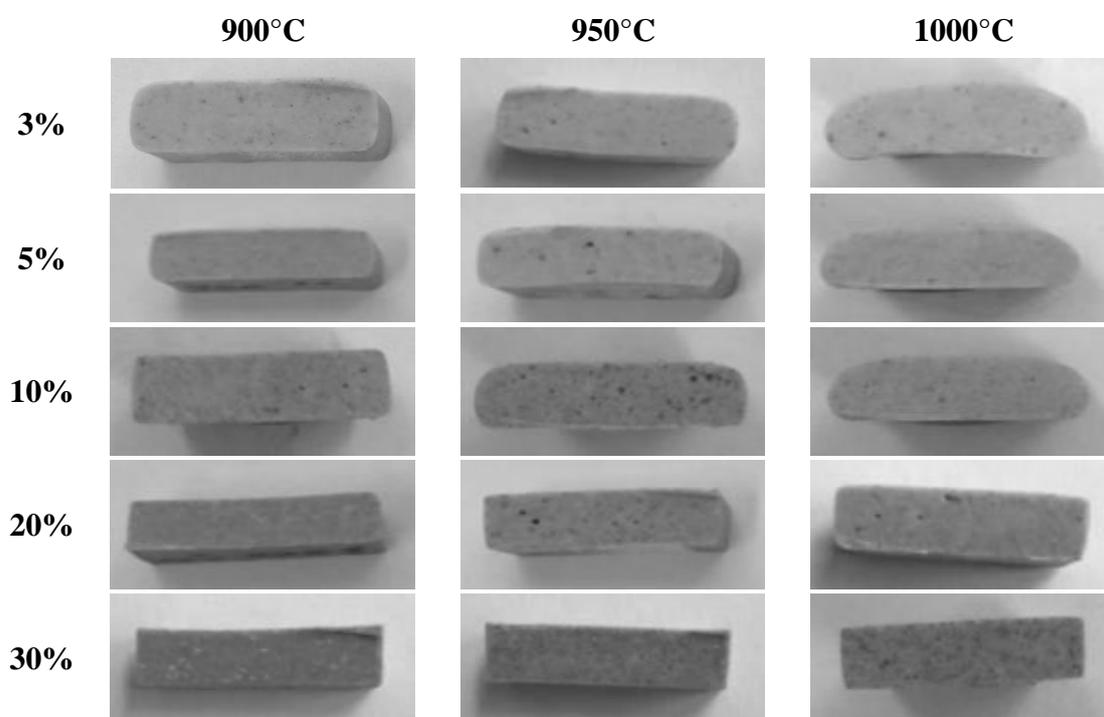


Figura 5.6: Seção transversal das amostras com lama abrasiva como agente espumante.

A ausência de expansão pode estar associada à falta de material carbonáceo ou outros compostos que poderiam se decompor de maneira significativa, gerando gases em quantidade suficiente que seriam passíveis de ficarem aprisionados na massa vítrea, como indicou o resultado da análise termogravimétrica (Figura 5.3 b), para todas as concentrações de resíduo estudadas.

De fato, observou-se uma retração volumétrica nas amostras contendo lama abrasiva, provavelmente ocasionada pela contração do vidro em pó ao passar para o

estado pirolástico e solubilizar as fases cristalinas do resíduo. A composição deste resíduo (quartzo, ortoclásio e albita, estes últimos minerais do grupo dos feldspatos), pode ser utilizada como matérias-primas de aporte direto (no caso do quartzo) e indireto (no caso dos feldspatos) de sílica e, de aporte de sódio, potássio e alumínio na formulação de vidros. A retração medida está de acordo com esta teoria, uma vez que quanto mais sílica no sistema existe mais material para a formação de vidro. Assim, adicionando-se lama abrasiva, está se promovendo a formação de vidro, ao contrário da adição de espumantes.

Assim como ocorre com as amostras de vidro puro, existe a tendência das peças tratadas termicamente a 1000 °C ficarem mais arredondadas, perdendo seu formato prismático retilíneo original, indicando que o vidro passa para o estado fluido. Com o aumento da quantidade de lama abrasiva observa-se que a tendência a perder o formato de paralelepípedo diminui. Isso ocorre, pois, o aumento de silício proveniente do quartzo e dos feldspatos na massa vítrea faz com que o ponto de fusão seja maior, uma vez que a quantidade de fundentes praticamente não foi alterada. Este efeito é mais significativo para as formulações com maiores teores de lama abrasiva (20 e 30%).

Os corpos-de-prova constituídos com o resíduo proveniente do processo de preparo para repintura automotiva (resíduo de chapeação) que apresentou uma perda ao fogo elevada (em torno de 44 % até 700°C, Figura 5.3 a) tiveram uma considerável expansão volumétrica, em especial para a temperatura de tratamento térmico de 900 °C, com até 10 % de resíduo. Nas imagens das amostras utilizando o resíduo de chapeação como possível agente espumante, Figura 5.7, é observada a presença de poros formados pelos gases aprisionadas no interior dos corpos-de-prova.

A expansão medida pode ter sido ocasionada pela presença da fase dolomita neste resíduo, que é um carbonato duplo de cálcio e magnésio, sendo estes considerados os principais agentes formadores de poros em espumas cerâmicas. No aquecimento, estes carbonatos se decompõem liberando CO₂ e esta liberação intensa do gás durante sua decomposição rompem as paredes dos poros individuais, que coalescem e criam vazios no vidro. Segundo alguns autores [9,17] a utilização de calcário dolomítico como agente espumante é bastante difundida por ser um material com elevada perda ao fogo (em torno de 35 %) que gerou expansões entre 200 a 400 % do volume inicial das amostras daqueles trabalhos.

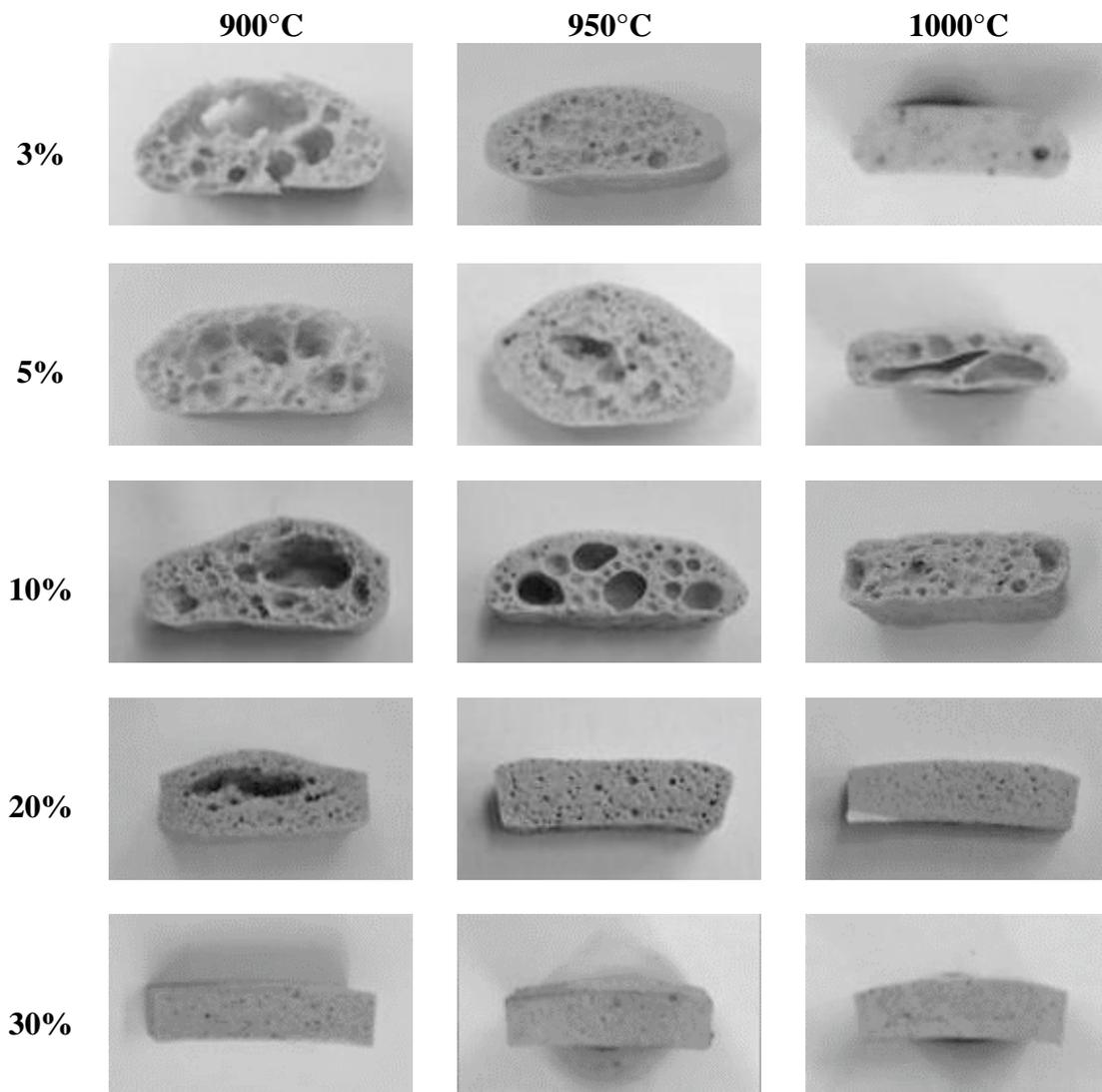


Figura 5.7: Seção transversal das amostras com resíduo de massa plástica como agente espumante.

A distribuição do tamanho de poros dos corpos cerâmicos confeccionados utilizando-se resíduo de chapeação, em diferentes teores e tratados termicamente entre 900 e 1000 °C está apresentada nos histogramas da Figura 5.8 a 5.12.

Nota-se que as maiores expansões ocorreram com até 10 % de resíduo de chapeação na mistura, com tratamento térmico a 900 °C. Comparando com a análise termogravimétrica feita neste resíduo, é possível notar que a redução da massa iniciou

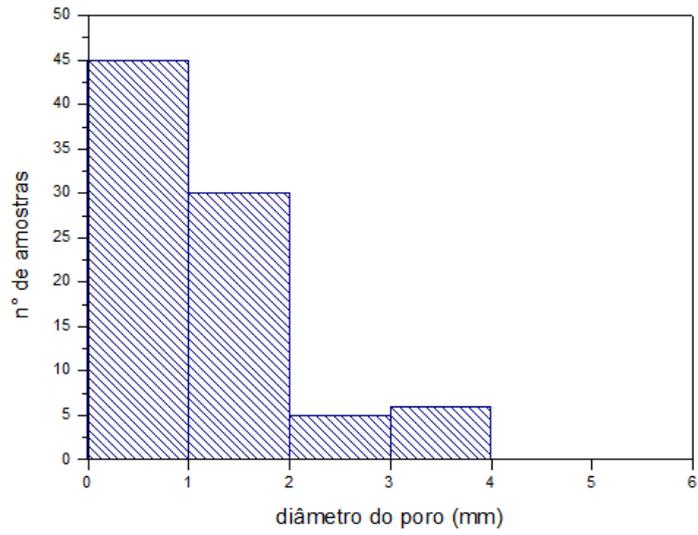
em torno de 300 °C e teve sua redução máxima próximo a 700°C, sem perda de massa significativa para maiores temperaturas. Conforme a temperatura foi aumentando na mistura, já não há mais CO₂ para ser liberado, e até alcançar os 1000 °C, quando o vidro assume sua fase mais fluida, onde reduz mais intensamente sua viscosidade, as paredes da peça se rompem pela ascensão de bolhas, como se a peça estivesse “ferendo”, liberando CO₂ para fora da peça. Caso similar ocorreu em estudos utilizando calcário dolomítico como agente espumante, onde este material começa a liberar CO₂ a partir de 600 °C, atingindo a expansão volumétrica máxima a 900 °C e posterior redução volumétrica a 1000 °C [9].

Analisando as amostras que utilizaram 3% deste resíduo, a temperatura de queima de 900 °C promoveu as maiores expansões volumétricas. É possível notar que algumas bolhas do interior da amostra se uniram, formando grandes vazios. O CO₂ liberado começa a pressionar as paredes do corpo-de-prova e, considerando que nesta temperatura o vidro ainda está bastante viscoso, existe condição para que as bolhas se unam, criando vazios no interior da peça.

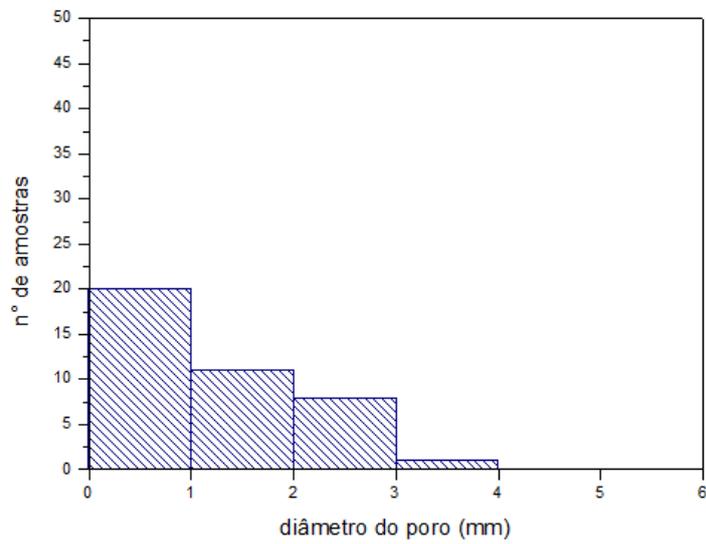
Para esta mesma composição, peças obtidas a 950 °C também apresentaram consideráveis expansões, e as bolhas no interior aparentam ser mais simétricas, não sendo tão evidente a presença de grandes vazios cercados por uma camada mais externa com uma menor porosidade. Isso pode ser um indicativo que a viscosidade do vidro diminuiu suficientemente para permitir que as bolhas se movessem com certa liberdade, sem a severa restrição da superfície rígida da peça.

No caso das amostras contendo 3% de resíduo de chapeação tratadas a 1000 °C, observa-se uma expansão volumétrica bem menos intensa, apenas 38,4% de expansão em relação ao volume inicial da peça, sendo este fenômeno atribuído ao escape dos gases da massa pirolástica menos viscosa.

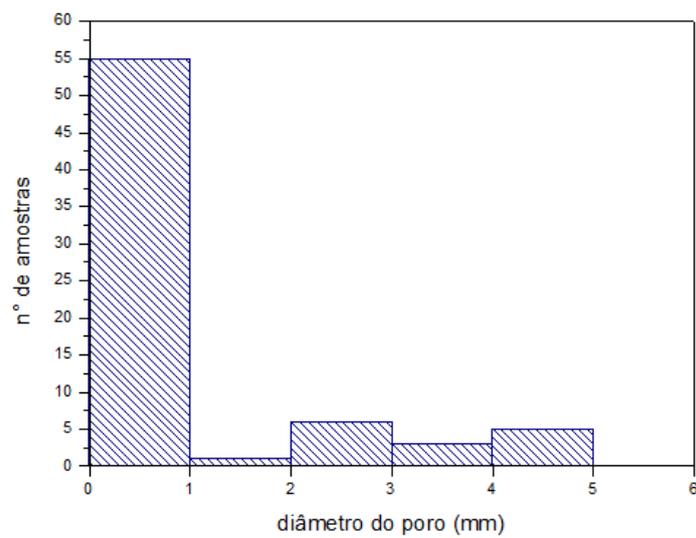
Para as amostras contendo 3 % de resíduo de chapeação, o diâmetro médio dos poros é aproximadamente 1,2 mm, independente da temperatura de tratamento térmico.



(a)

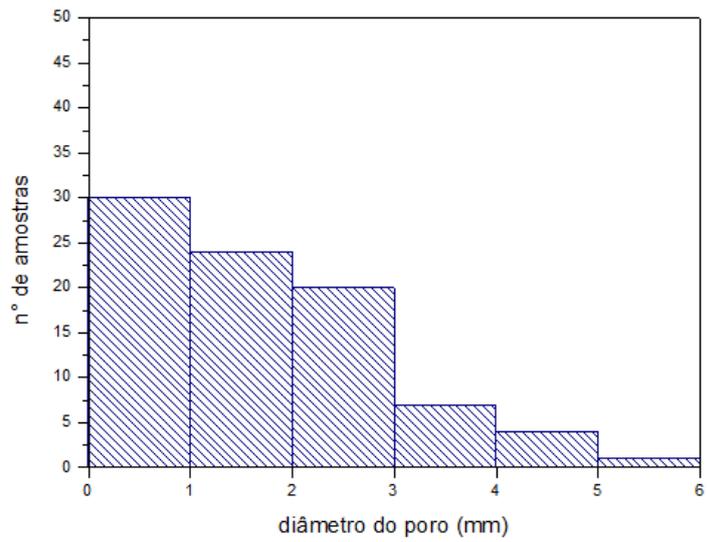


(b)

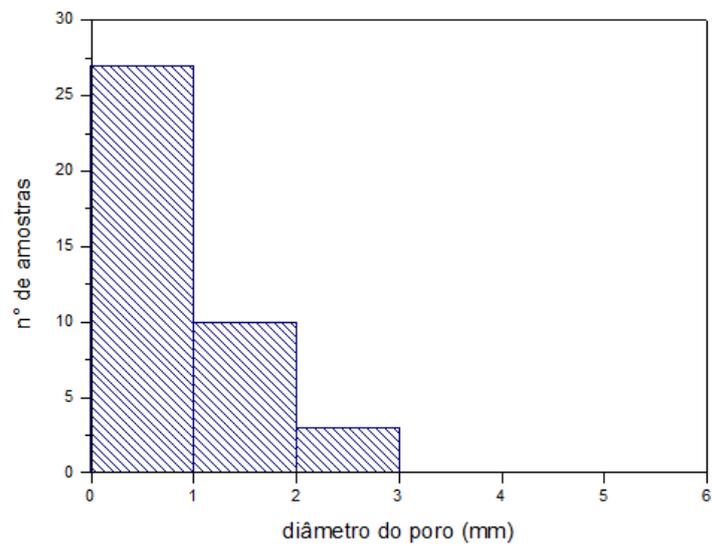


(c)

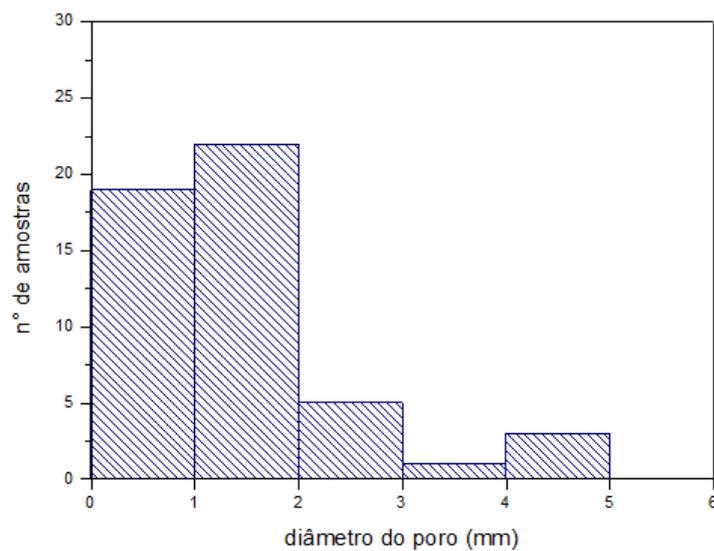
Figura 5.8: distribuição de tamanho de poros das amostras com 3 % de resíduo de massa plástica como agente espumante tratada a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.



(a)

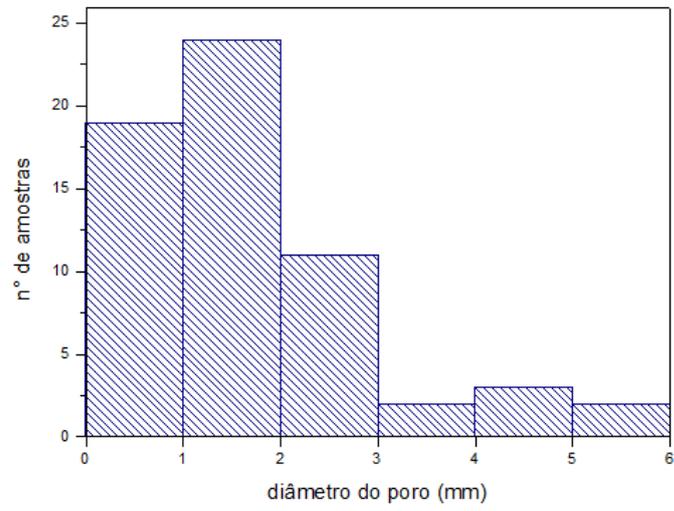


(b)

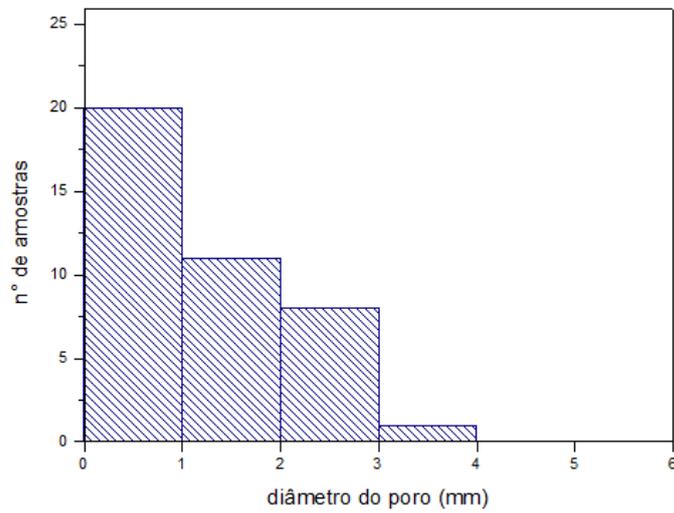


(c)

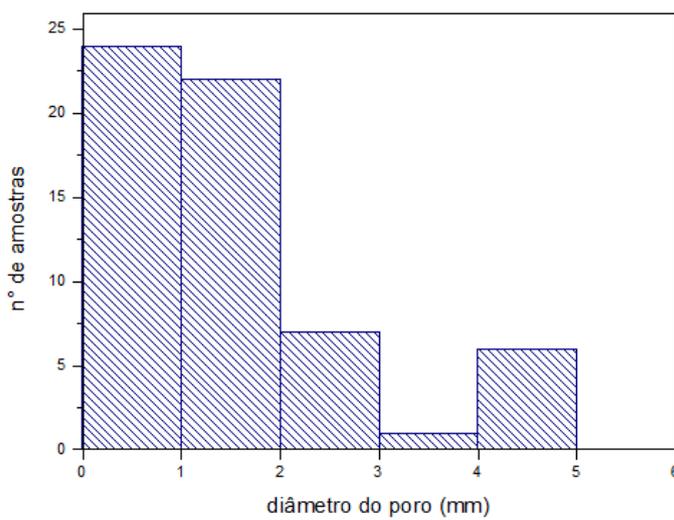
Figura 5.9: distribuição de tamanho de poros das amostras com 5 % de resíduo de massa plástica como agente espumante tratada a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.



(a)

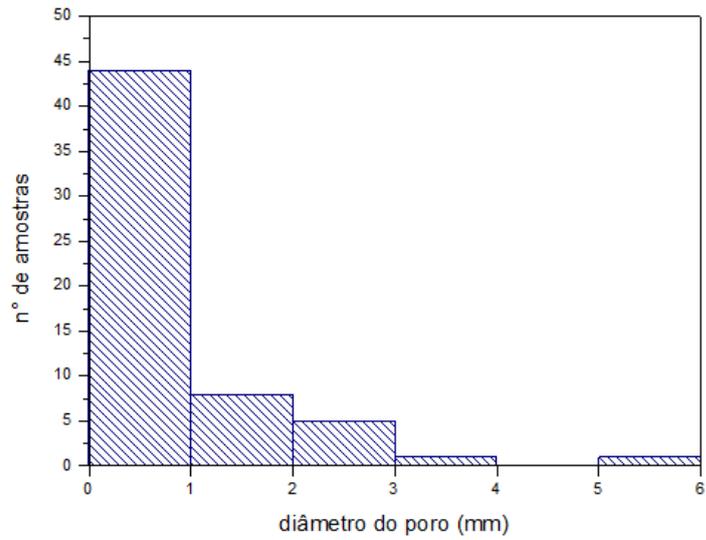


(b)

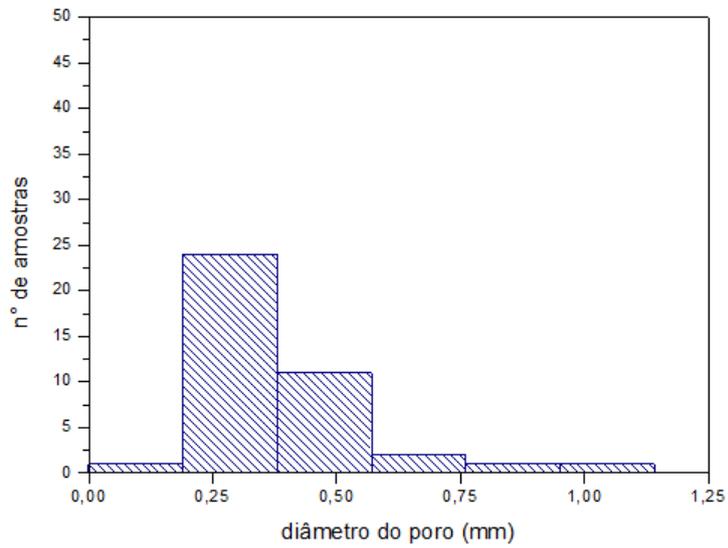


(c)

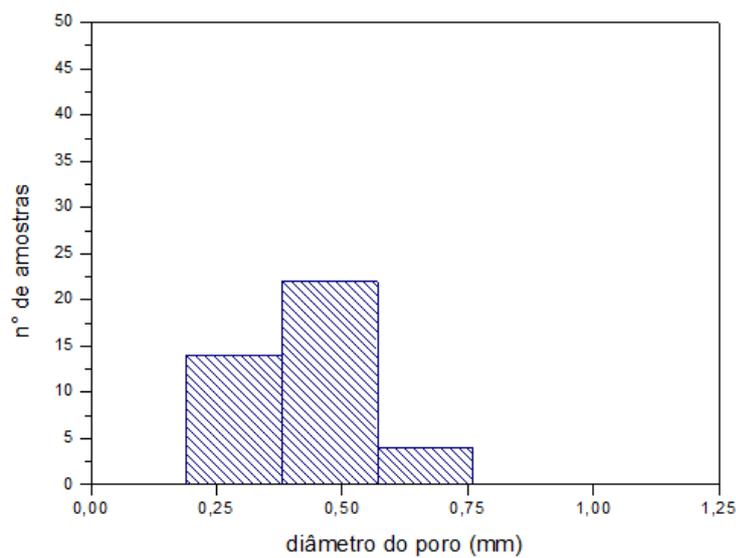
Figura 5.10: distribuição de tamanho de poros das amostras com 10 % de resíduo de massa plástica como agente espumante tratada a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.



(a)

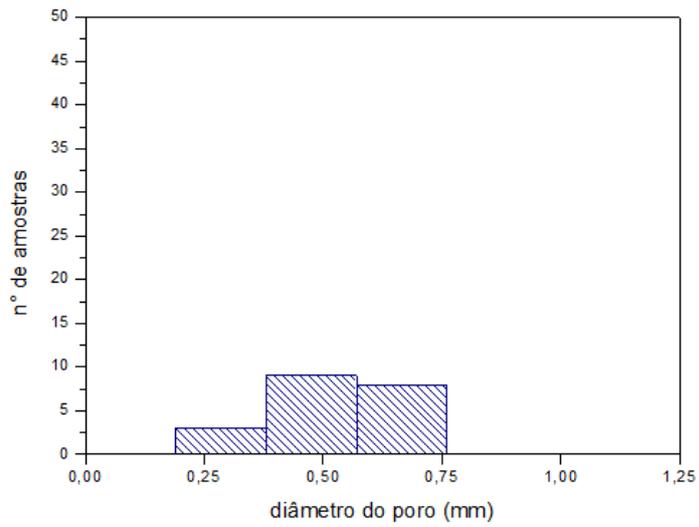


(b)

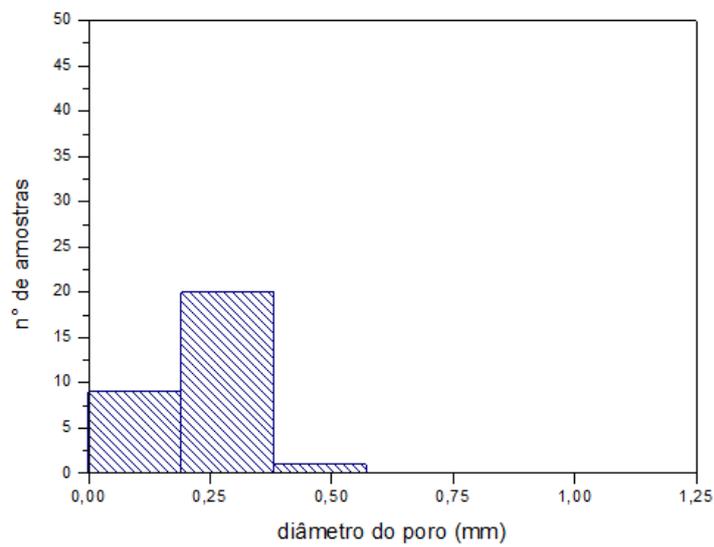


(c)

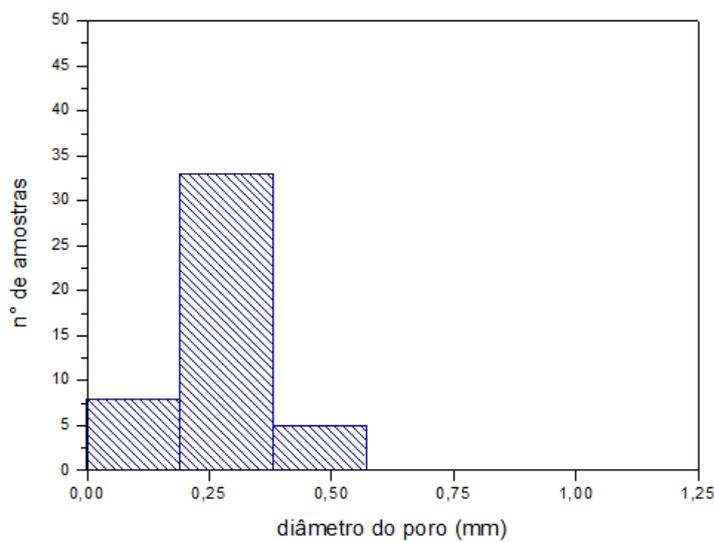
Figura 5.11: distribuição de tamanho de poros das amostras com 20 % de resíduo de massa plástica como agente espumante tratada a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.12: distribuição de tamanho de poros das amostras com 30 % de resíduo de massa plástica como agente espumante tratada a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.

Como uma regra geral, observou-se que o aumento da temperatura proporcionou uma redução na expansão volumétrica das amostras. Isso pode ser devido a três fatores: a falta da formação de fases gasosas acima de 700 °C; os gases conseguem escapar do interior da peça pela superfície externa cada vez menos rígida com o aumento da temperatura e, a própria diminuição da viscosidade do vidro. Esse fato é mais evidente na amostra com 30% de resíduo, cuja média dos diâmetros dos poros passou de 0,5 mm a 900°C para 0,2 mm a 1000 °C.

Pela análise termogravimétrica é possível observar que praticamente todo o volume gasoso foi formado até 700 °C. O vidro sodo-cálcico inicia seu amolecimento em torno de 600 °C, mas ainda é bastante rígido para que uma bolha consiga se movimentar em seu interior. Se todo o gás está disponível no interior do vidro semissólido em 700 °C, é possível compreender que ao atingir 900 °C, quando o vidro começa a fluir com mais facilidade, as bolhas tenham se coalescido e o gás se expandido durante o aquecimento de 700 a 900 °C, criando grandes bolsões de gás e uma porosidade não uniforme no interior das peças. Com o gradual aumento da temperatura observa-se uma tendência de maior homogeneidade de distribuição da porosidade, ainda com ocasionais acúmulos de gás.

Com a redução gradual da viscosidade do vidro, as forças de coesão da superfície também diminuem. Isso pode ocasionar uma maior facilidade para a movimentação dos gases do interior para a superfície e, na maior parte dos casos, promover o escape destes gases para fora da peça, ocasionando peças com elevada rugosidade e eventuais buracos na superfície.

Da mesma forma, essa diminuição da viscosidade faz com que o líquido faça pressão sobre os gases sob ação da gravidade, por exemplo, tentando se deslocar para locais mais baixos dentro da peça, empurrando assim os gases para a superfície da peça e, estes gases com alta pressão possuem força suficiente para romper as paredes da amostra e escaparem para a atmosfera.

Em relação ao efeito do teor de resíduo de chapeação ao vidro, observa-se que há uma redução na expansão volumétrica com o aumento da quantidade de resíduo. A 900 °C a porosidade média da amostra com 5 % de resíduo é 2 mm, enquanto que nesta mesma temperatura de tratamento térmico a amostra com 30% de resíduo possui poros com média de tamanho de apenas 0,5 mm.

Neste caso, em baixas concentrações, a presença de dolomita favorece a formação das bolhas de gás através de sua decomposição. Porém o resíduo é composto por talco (silicato de magnésio hidratado), óxido de titânio, cério e bário, além do carbonil carbeto de ferro. Ora, silicatos são formadores de rede de vidro, isto é, são matéria-primas de aporte indireto de silício para o vidro sodo-cálcico. Os íons magnésio, titânio, cério e bário são agentes que costumam fortalecer a rede do vidro, isto é promovem também a formação do vidro. E o íon ferro é um importante fundente para sílica. Observando-se os resultados de difração de raios X da Figura 5.2, observa-se que a dolomita não é uma fase majoritária, mas sim, o talco e os outros óxidos formadores de vidro. Assim, ao aumentar-se a quantidade de resíduo, o efeito das fases majoritárias pode ser mais intenso do que o efeito causado pela decomposição da dolomita.

Na Figura 5.13 são apresentadas fotografias da seção transversal de cada amostra utilizando carbeto de silício como agente espumante, bem como imagens obtidas por observação com lupa (40 X) destas seções das amostras.

As Figuras 5.14 a 5.16 apresentam a distribuição dos tamanhos dos poros para as amostras contendo SiC em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

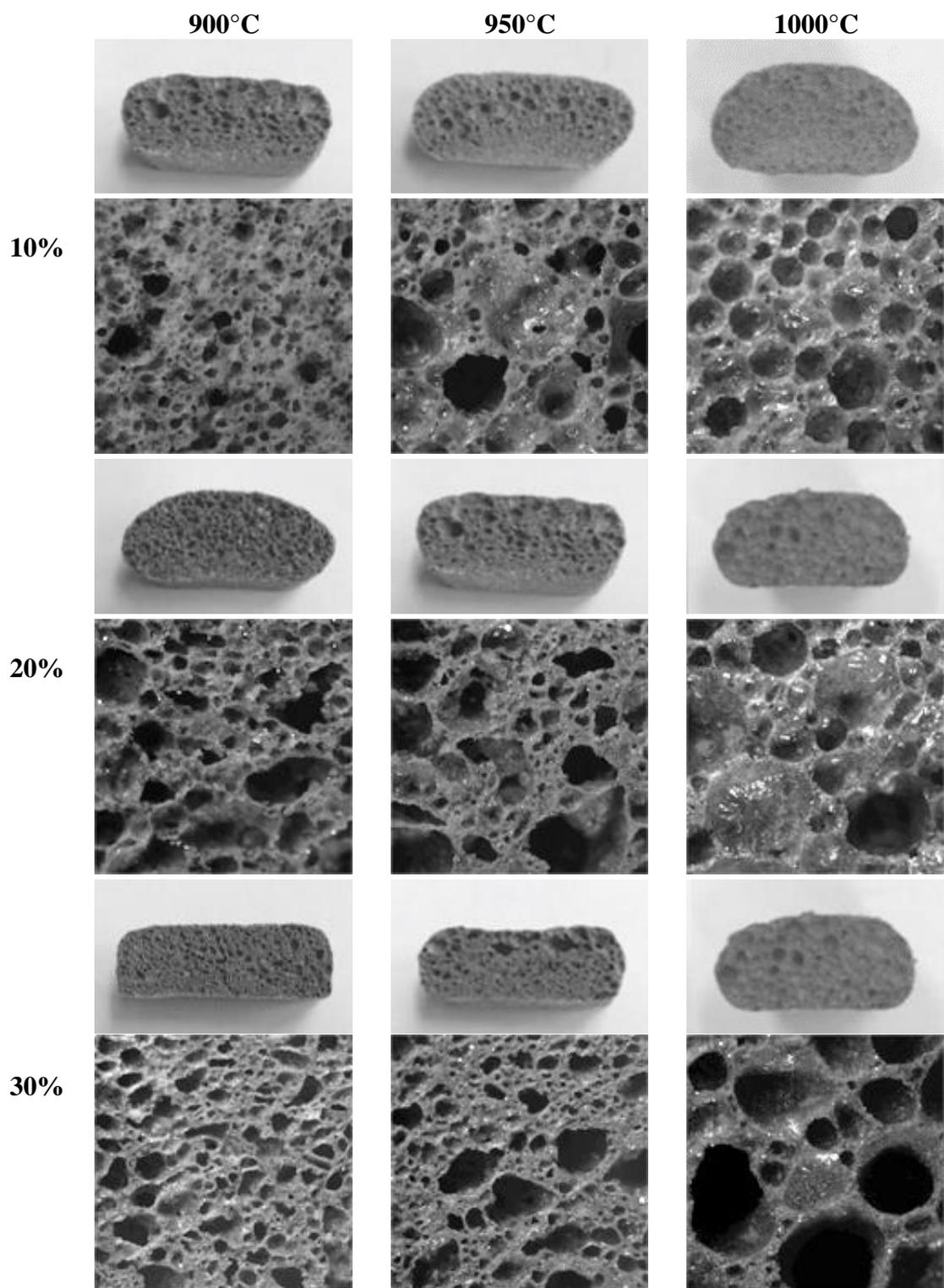
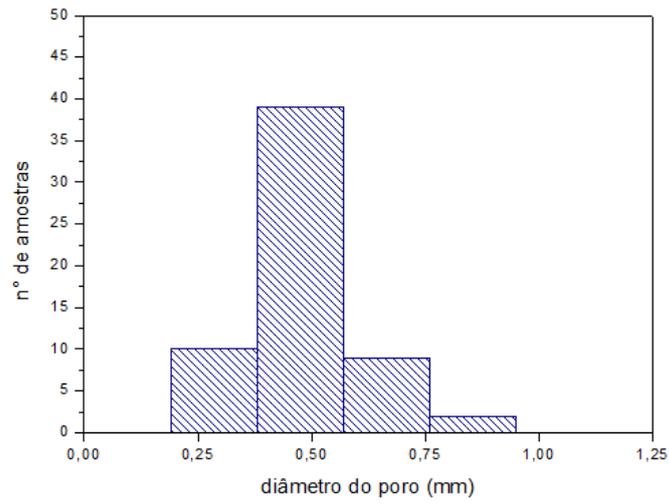
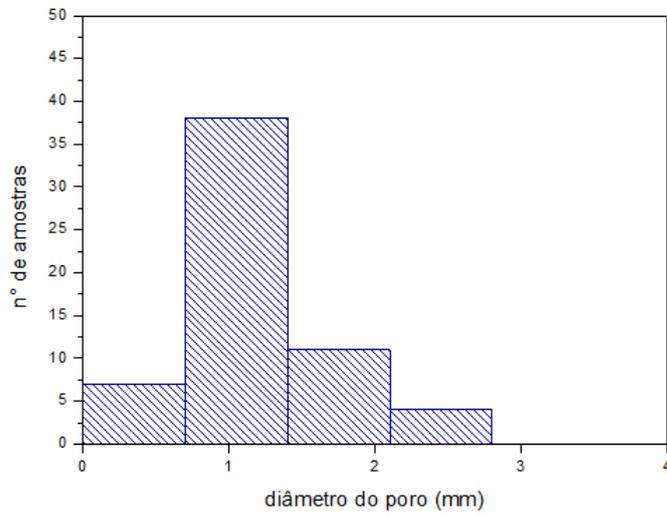


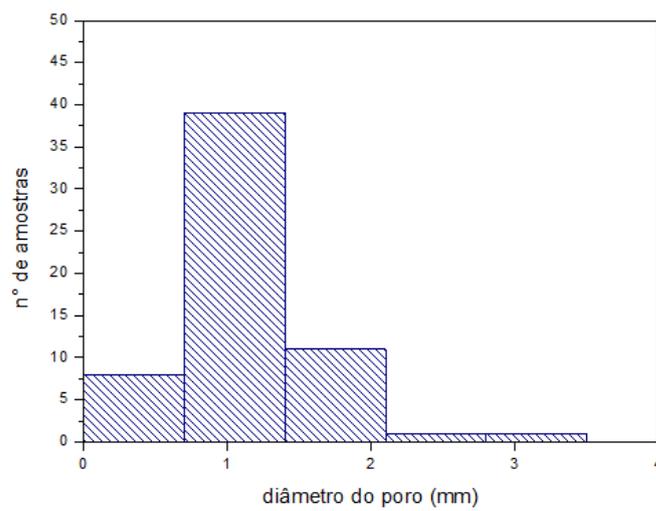
Figura 5.13. Seção transversal das amostras com carbeto de silício como agente espumante.



(a)

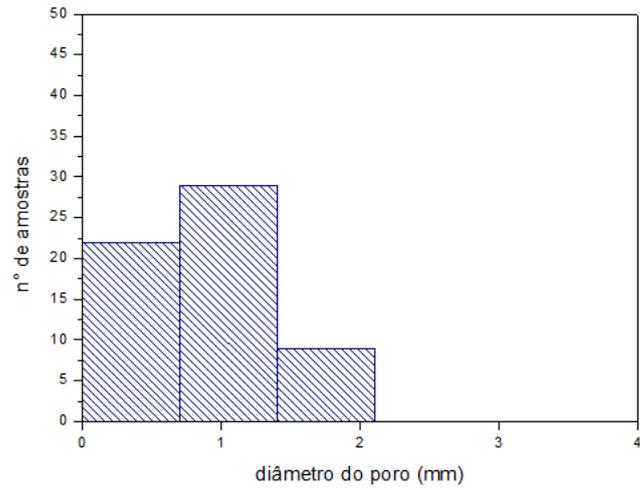


(b)

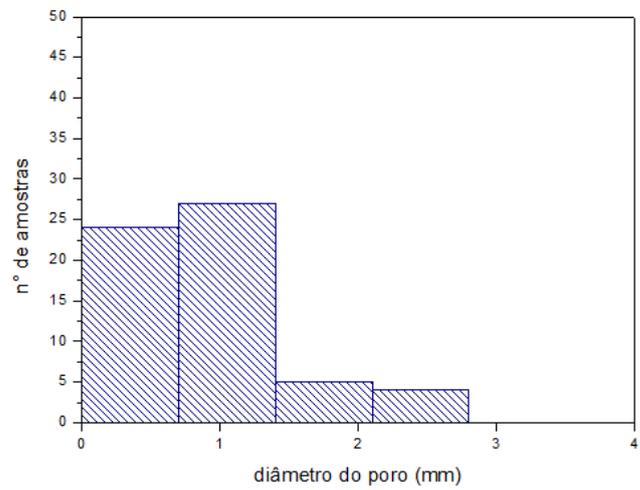


(c)

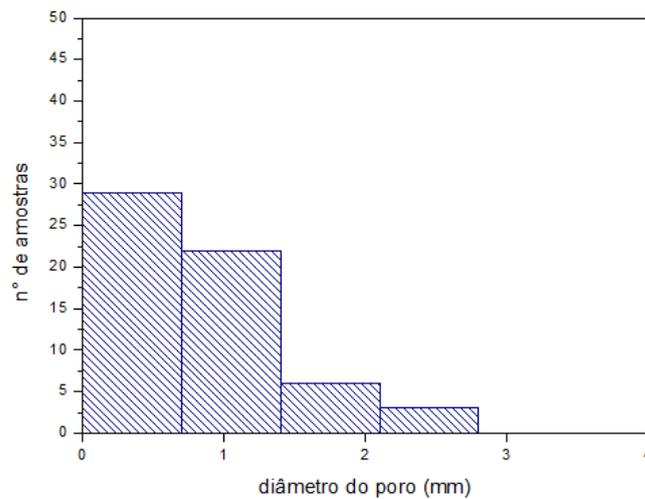
Figura 5.14: Distribuição de tamanho de poros das amostras com 10 % de SiC como agente espumante tratadas a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.



(a)

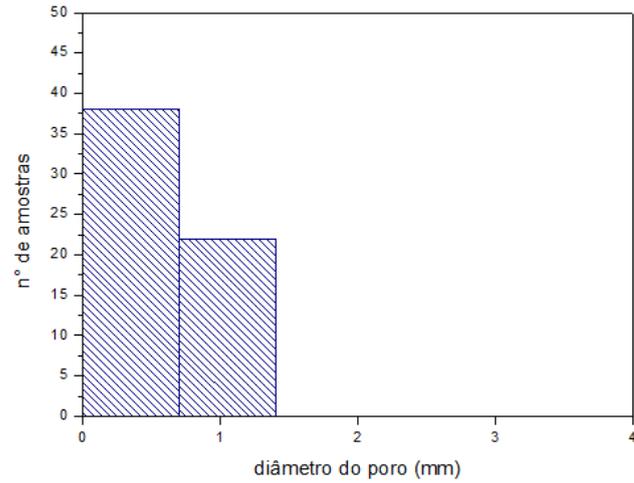


(b)

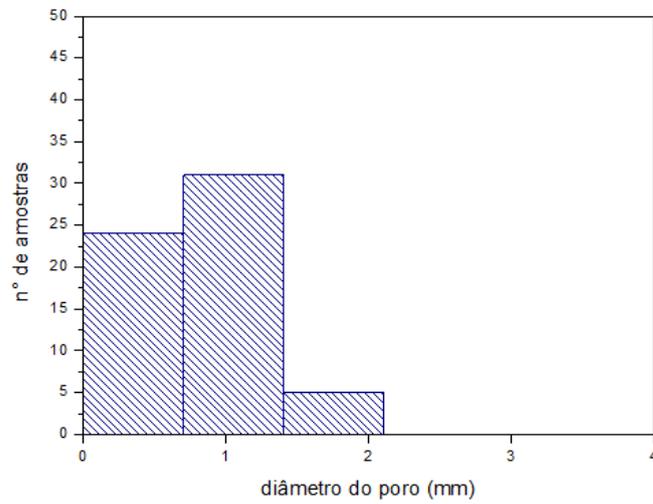


(c)

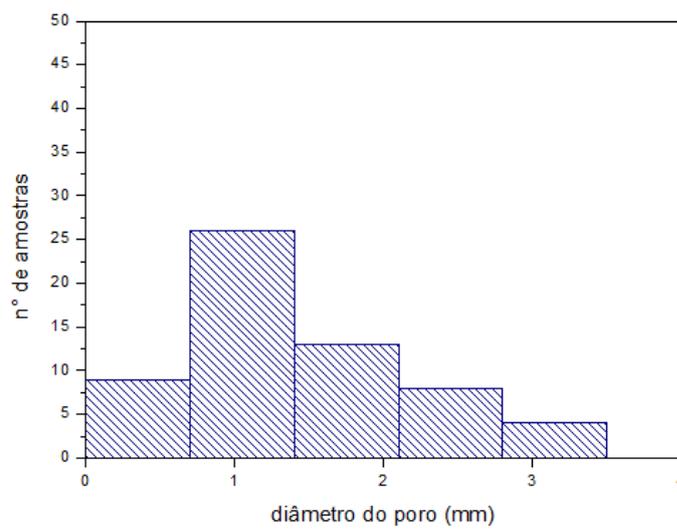
Figura 5.15: Distribuição de tamanho de poros das amostras com 20 % de SiC como agente espumante tratadas a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.16: Distribuição de tamanho de poros das amostras com 30 % de SiC como agente espumante tratadas a (a) 900°C, (b) 950 °C e (c) 1000 °C.

No caso comparativo com o carbetto de silício, em todas as composições e faixas de temperatura utilizadas foram obtidas grandes expansões volumétricas, algo que era esperado por se tratar de um conhecido agente espumante [17, 18].

Para o carbetto de silício a redução máxima massa ocorre a uma temperatura próxima a 1800 °C, por esse motivo ele continua libertando CO₂ durante o aquecimento e conseqüentemente expandindo as amostras, mesmo na temperatura de 1000 °C.

Também é possível notar que com o aumento da temperatura, o diâmetro dos poros também aumenta [19]. Por exemplo, para a amostra com 30% de SiC, o tamanho médio de poro é 0,5 mm a 900 °C, enquanto que a 1000 °C o tamanho de poro é 1,4 mm. Isso ocorre pela geração contínua de gases durante o aquecimento e o coalescimento das bolhas.

6 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho permitem afirmar que é possível fabricar espumas vítreas a partir de pó de vidro, utilizando como agente espumante pó de massa plástica, proveniente do processo de chapeação de veículos, para preparação das superfícies para repintura.

O resíduo do corte de pedras ornamentais, a lama abrasiva, se mostrou incapaz de atuar como agente espumante, não liberando CO₂ durante a queima, e sem a presença de expansão nos corpos-de-prova com perda ao fogo muito reduzida. A sua constituição mineralógica é composta apenas de fases minerais que são fontes de aporte direto e/ou indireto dos componentes do vidro, atuando assim como um formador de fase vítrea.

O corpo-de-prova que apresentou a maior expansão volumétrica, entre os resíduos testados como agente espumante foi aquele com 3 % de massa plástica, queimado a 900 °C, com aproximadamente 190 % de expansão. Foram obtidas expansões de 172 %, com a amostra composta por 5 % resíduo de massa plástica queimada também a 900 °C e 127 %, para amostra com 3 % de resíduo e temperatura de queima 950 °C.

Estes maiores valores de expansão obtidos com o resíduo de massa plástica como agente espumante são comparáveis com os valores das amostras contendo 20 e 30 % de SiC, queimados a 950 e 900 °C, 129 e 139 %, respectivamente. Porém o SiC possui expansão significativamente maior (até 470 %) na temperatura de 1000 °C, onde as amostras com resíduo começam a perder porosidade mais significativamente.

7 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 e agentes espumantes;

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

- Realizar ensaios de avaliação da resistência mecânica e condutividade térmica nas espumas vítreas desenvolvidas.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic materials: science and engineering**. 2nd. ed. New York, US: Springer, 2013.
- [2] CALLISTER, William D. Jr; RETHWISH, David G. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. 9th ed. New York, US: John Wiley & Sons, 2014.
- [3] 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
- [4] FOAMGLAS Insulation Systems for Industrial Applications. Disponível em: <http://www.industry.foamglas.com/__/frontend/handler/document.php?id=546&type=42>. Acesso em 08 de ago. 2017.
- [5] A. Pokorny, J. Vicenzi, C. P. Bergmann, *Cerâmica* 54 (2008) 97.
- [6] Shanghai Tiandouxin Industrial Development Co., Ltd, Application of foam glass. Disponível em <http://www.tdxsy.com/english/news_info.asp?nid=5>. Acesso em 08 de ago de 2017.
- [7] AUTOMOTIVOS 2001. Preparação e Aplicação de Adesivo Superior 2001. 2003, Campina Grande do Sul, PR.
- [8] AUTOMOTIVOS 2001. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico: Adesivo Plástico Branco. 2012, Campina Grande do Sul, PR.
- [9] POKORNY, Andrea. **Obtenção e caracterização de espumas vítreas a partir de resíduos de vidro sodo-cálcico e calcário dolomítico como agente espumante**, 2006. Dissertação (Mestrado), Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [10] SILVA, A. A. Gestão de resíduos na indústria de rochas ornamentais, com enfoque para a lama abrasiva. In: CONGRESSO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, 7., 2011, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro, 2011.
- [11] SUGIMOTO, L. O que fazer com os resíduos das rochas ornamentais? [Editorial]. *Jornal da UNICAMP: Exatas*, Abr. 2017. Disponível em: <<https://www.unicamp.br/unicamp/ju/noticias/2017/04/24/o-que-fazer-com-os-residuos-das-rochas-ornamentais>>. Acesso em 05 de ago. 2017.
- [12] LAREX USP. Tratamento de resíduos de rochas ornamentais. São Paulo, USP, 2010.
- [13] NERY, M. A. C. Rochas ornamentais 1988 - 2000. In: BALANÇO MINERAL BRASILEIRO. 2001, Salvador. *Anais...* Salvador, 2001.
- [14] MENEZES, Ricardo Gallart. **Rochas ornamentais e de revestimento: conceitos, tipos e caracterização tecnológica**, 2005. Trabalho de conclusão de curso (Especialização), Curso de Especialização em Mármore e Granitos, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [15] VIDROFORTE. *Manual de Qualidade Vidroforte*. Caxias do Sul, RS.
- [16] VIDRO AUTOLIMPANTE. ABRAVIDRO - Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidro Planos. Disponível em <<http://abravidro.org.br/vidros/vidro-autolimpante-2/>>. Acesso em 29 de set. de 2017.
- [17] DIAS, G. M. V. Produção e caracterização de espumas de vidro para isolamento térmico. In: CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21, 2014, Cuiabá, 2014.
- [18] TAGLIARI, F. Produção e caracterização de espumas vítreas obtidas a partir de resíduos de vidro de tubos de raios catódicos (CRTs). 2013. Disponível em:

- <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/92930/Poster_32024.pdf?sequence=2> Acesso em 12 out. 2017.
- [19] Disponível em: < <http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/116-005.pdf> > Acesso em 12 out. 2017..
- [20] Tarôco HA, Andrade ST de P, Brant MC, Domingues RZ, Matencio T. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). *Química Nova*; 2009;32:1297–305.
- [21] Little AD. *Opportunities for Micropower and Fuel Cell Gas Turbine Hybrid Systems in Industrial Applications*; 2000.
- [22] Wendt H, Götz M, Linardi M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*; 2000;23:538–46.
- [23] SILVA, J. B. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. In: *CERÂMICA*, 51, 2005, São Paulo. *Anais...* São Paulo, 2005.