

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M

OBTENÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS A PARTIR DE VIDRO E ERVA-
MATE DO TIPO *ILEX PARAGUARINENSIS* E SUA CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS PARA
APLICAÇÃO COMO ISOLANTE TÉRMICO

Leila Cristina Nunes Ribeiro

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, RS

2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M

OBTENÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS A PARTIR DE VIDRO E ERVA-
MATE DO TIPO *ILEX PARAGUARINENSIS* E SUA CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS PARA
APLICAÇÃO COMO ISOLANTE TÉRMICO

Leila Cristina Nunes Ribeiro

Engenheira Civil

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, RS

2018

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Dra. Sabrina Arcaro

Dra. Tânia Maria Baségio

Dr. Ricardo Thomé da Cruz

Coordenador do PPGE3M:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Porto Alegre, RS

2018

“Dentre todas as ‘Marias’, Deus me deu a mais guerreira. Obrigada por ter sido minha mãe. Além de Deus, agradeço a você, por ter abdicado da sua vida pra me deixar voar”.

(in memoriam)

“Sorte é o nome que o vagabundo dá ao esforço que ele não faz”

Leandro Karnal

“Ninguém pode fazer você se sentir inferior sem o seu consentimento”

Eleanor Roosevelt

AGRADECIMENTOS

Primeiro ao único mestre e dono da minha vida, Deus.

Agradeço ao meu orientador, professor Carlos Pérez Bergmann, por ser um profissional que cumpre de forma exemplar seu trabalho, mas também pela tranquilidade passada a cada explicação.

Agradeço aos meus companheiros do Lacer, em especial aos meus queridos Pedro Machado, Lucas Lemos, Paulo Foschiera, Giulia Soldatelli, as queridas “Tânias”, e um agradecimento mais que especial a Sabrina Arcaro, não somente por ser a melhor profissional que conheci nesse laboratório, mas pelo ser humano ímpar que colaborou como ninguém para a melhora deste local, atuando como uma verdadeira profissional e amiga.

Agradeço imensamente a minha psicóloga, Gabriela Pugliese, por seu profissionalismo e carinho.

Aos colegas do IFAP, por terem compreendido minha ausência, em especial a Elaine Brito e a Brenda Costa, minhas colegas e amigas de trabalho, e ao meu doce Marcos Feitosa que sempre torceu pelo meu sucesso.

A minha querida Elizabeth Piancó, que me deu apoio quando precisei e a irmã que a vida me presenteou quando mudei para o Amapá, Natália Nascimento.

Ao único homem que tem meu coração por inteiro, meu pai, senhor José Hamilton, que me ensinou que catar arroz é sacrificante, mas humilhante é não querer vencer. Ao meu querido irmão José, pelo lindo ser humano de caráter e a quem amo muito.

Aos meus amigos Luany, André, Patrícia, David e Ronaldo, o tempo passa e nossa amizade só fica mais forte, o que me dá forças para acreditar que laços podem ser eternos em qualquer circunstância, e a distância geográfica entre nós... mero detalhe.

A minha amiga Cátia Colares, por ter me ensinado humanidade e ter sempre acreditado em meu potencial.

Aos amigos Dion Cunha, Wallace Maia, Renan Ribeiro, pela amizade e apoio incondicional, pensei em desistir em alguns momentos na minha vida, mas vocês estavam lá e não permitiram que isso acontecesse.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	5
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1 ERVA-MATE.....	6
4.2 VIDROS.....	8
4.2.1 VISCOSIDADE	13
4.2.2 ESTADO VÍTREO.....	15
4.3 ESPUMAS VÍTREAS	17
4.3.1 TAMANHO DE PARTÍCULA E AGENTE ESPUMANTE	18
4.3.2 TAXA DE AQUECIMENTO	21
4.3.3 TEMPERATURA E FORMAÇÃO DA ESPUMA	21
4.3.4 AGENTE ESPUMANTE	22
4.3.5 PRODUÇÃO E APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE ESPUMAS VÍTREAS ..	23
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
5.1 MATERIAIS: OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO.....	31
5.2 PRODUÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS	33
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	33
5.3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	33
5.3.2 TEOR DE UMIDADE, MATERIAIS VOLÁTEIS, CINZAS E CARBONO FIXO	33
5.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL.....	35
5.3.4 DILATOMETRIA ÓPTICA	35
5.3.5 GRANULOMETRIA	35
5.3.6 DENSIDADE E POROSIDADE	36
5.3.7 MICROESTRUTURA	36
5.3.8 RESISTÊNCIA MECÂNICA	36

5.3.9	CONDUTIVIDADE TÉRMICA.....	37
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	38
6.1.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	38
6.1.2	ANÁLISES TÉRMICAS E DILATOMETRIA ÓPTICA.....	39
6.2	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS	41
6.2.1	POROSIDADE.....	42
6.2.2	RESISTÊNCIA MECÂNICA A COMPRESSÃO.....	46
6.2.3	CONDUTIVIDADE TÉRMICA.....	47
7	CONCLUSÕES	50
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	51
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Número de artigos científicos publicados na base de dados da Science Direct, utilizando os termos “Glass Foams”, “Wastes” e “Yerba Mate”. (Página: http://www.sciencedirect.com/).....	2
Figura 4.1 – Espécie de erva-mate do tipo <i>Ilex paraguariensis</i> . (FONTE: http://flores.culturamix.com/informacoes/ilex-paraguariensis , acesso em 24/10/2017).....	7
Figura 4.2 – Área de distribuição da erva-mate. (FONTE: Giulian, 2005).....	7
Figura 4.3 – Estrutura do tetraedro de SiO_4^{4-} (Fonte: Callister, 2002).....	10
Figura 4.4 – Representação plana esquemática da estrutura de SiO_2 ; a) Rede com ordenação periódica, correspondente a uma fase cristalina; b) retículo aleatório da sílica vítrea. O quarto átomo de oxigênio de cada tetraedro [SiO_4] se encontra situado no plano inferior e superior da figura. (Fonte: Navarro, modificado pela autora).....	11
Figura 4.5 – Funções relativas dos óxidos no vidro. (Fonte:Akerman, 2000).	12
Figura 4.6 – Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para o vidro sodocálcico e outros vidro. (Fonte: Callister, 2002).	15
Figura 4.7 – Variação do volume específico de um vidro em função da temperatura. (Fonte: Fernandes, adaptado pela autora).	16
Figura 4.8 – Influência do tamanho de partícula de vidro em pó na microestrutura com 5% de SiC (45 μm) como agente espumante.(Fonte: Scheffler; Colombo, 2005).	18
Figura 4.9 – Diâmetro de poro da espuma produzida com SiC em função do tamanho da partícula do pó de vidro. (Fonte: Scheffler, Colombo, 2005).....	19
Figura 4.10 – Imagens SEM das microestruturas de espumas de vidro obtido usando o teor de carbono de a) cinzas volantes (não pré vulgarmente calcinado), b) negro de carbono e c) Resinas de pirólise PMMA como agentes espumantes e com densidades aparentes comparáveis de 0,28, 0,284 e 0,29 g cm^{-3} , respectivamente. (Fonte: Scheffler Colombo, 2005).....	20
Figura 4.11 – Imagens por MEV para 9% de casca de ostra vitrocristalina para temperatura de: (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C e (d) 950°C.(FONTE: Teixeira, 2017).	25
Figura 4.12 – Micrografias (MEV) espumas sinterizadas a 800°C para taxa de 30min. (a)30% , (b)40% e (c)50% de folhas de banana.	25
Figura 4.13 – Micrografias (MEV) de espumas vítreas queimadas a 900°C com casca de arroz, queimadas a 900°C por: a) 30min, b) 60min, c) 90min e d) 120min.(Fonte: Teixeira, 2017).....	26

Figura 4.14 – Micrografias (MEV) de espumas vítreas queimadas a 900°C com casca de ostra, queimadas a 900°C por: a) 30min, b) 60min, c) 90min e d) 120min.(Fonte: Teixeira, 2017)	26
Figura 4.15 – Comparação entre a porosidade dos corpos cerâmicos formulados com 5% de calcário dolomítico, sem (VC5) e com (VC5A4) alumina, queimados a 900°C (Aumento: 6,7X).(Fonte: Pokorny, 2006).....	27
Figura 4.16 – Imagens por microscopia óptica de amostras (90% vidro, 10% grafite) queimadas em diferentes temperaturas: (a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C e (d) 950°C por 30 min, respectivamente. (Fonte: Dias, 2014).....	28
Figura 4.17 – Micrografia das espumas vítreas a) EV100E5, b) EV100E7, c) EV200E5 e d) EV200E7, obtidas a 700°C.(Fonte: Rangel, 2017).....	29
Figura 5.1 – Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.....	30
Figura 5.2 – Garrafa de coloração verde utilizada como matéria prima.	31
Figura 5.3 – Vidro sodocálcico moído – aspecto.	32
Figura 5.4 – Resíduo da erva-mate utilizada – aspecto.	32
Figura 6.1 – Curva de contração linear do vidro (linha preta) e perda de massa da erva-mate (linha azul) em função da temperatura.	40
Figura 6.2 – Perda da massa das cinzas da erva-mate em função da temperatura.	41
Figura 6.3 – Porosidade das espumas de vidro produzidas em função do teor de erva mate (10,15,20 e 30%)e da temperatura de queima 850°C e 900°C.....	42
Figura 6.4 –Imagens por microscopia óptica das espumas de vidro produzidas com diferentes teores de erva-mate [10 (a), 15 (b), 20 (c) e 30% (d)] queimadas a 850°C.....	43
Figura 6.5 – Imagens por microscopia óptica das espumas de vidro produzidas com diferentes teores de erva-mate [10 (a), 15 (b), 20 (c) e 30% (d)] queimadas a 900°C.....	44
Figura 6.6 – Diâmetro dos Poros das espumas vítreas produzidas com diferentes porcentagens de erva mate (10,15,20,30%) sinterizadas a 850°C (a) e 900°C (b).....	45
Figura 6.7 – Resistência à compressão de espumas vítreas em função do teor de erva-mate (10, 15, 20 e 30%) e da temperatura de queima (850°C e 900°C).....	47
Figura 6.8 – Condutividade térmica de espumas vítreas produzidas em função do teor de erva-mate (10, 15, 20 e 30%) e da temperatura de queima (850°C e 900°C).....	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 – Classificação de vidros comerciais comuns de acordo com as suas aplicações. (Fonte: Fernandes, 1999).....	9
Tabela 4.2 – Limites de composição de vidros comerciais. (FONTE: Fernandes, 1999).	10
Tabela 4.3 – Valores típicos de viscosidade para alguns fluídos. (Fonte: Akerman, 2000).....	14
Tabela 4.4 – Propriedades típicas das espumas vítreas comerciais. (Fonte:Sheffler e Colombo, 2005).....	24
Tabela 5.1 – Descrição das formulações e parâmetros processuais para a obtenção das espumas vítreas.....	33
Tabela 6.1 – Composição química imediata da erva-mate (EM).	38
Tabela 6.2 – Análise química (fluorescência de raios X) dos resíduos de vidro, erva-mate e das cinzas da erva-mate.	39
Tabela 6.3 – Valores de espumas vítreas produzidas por outros autores, comparadas as espumas comerciais.	49

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ATD – Análise Termodiferencial

ATG – Análise Termogravimétrica

B – constantes para um dado vidro

C – constantes para um dado vidro

D - Diâmetro médio do poro

DRX – Difração de Raios X

EM – Erva-mate

FRX – Fluorescência de raio X

GV – Garrafas de vidro

m_i = massa da amostra antes da secagem em estufa

m_s = massa da amostra após secagem em estufa

m_c = massa da amostra após calcinação

η – viscosidade do vidro

MEV – Microscópio eletrônico de Varredura

PMMA - Polimetilmetacrilato

SV = teor de sólidos voláteis em %

T = Temperatura de transição do vidro

t = comprimento do poro

TC = teor de cinzas em %

TCF = teor de carbono fixo em %.

TG – Análise termogravimétrica

U = teor de umidade em %

VSC – Vidro sodo cálcico

ρ_t – densidade real

ρ_a – densidade aparente

ε – porosidades das espumas de vidro em %

RESUMO

Neste trabalho, foram preparadas composições contendo pó de garrafas de vidro sodo-cálcico verde e diferentes quantidades (10-30% em massa) de erva-mate desidratada e triturada (*Ilex paraguayensis*) a fim de obter espumas vítreas para aplicações em isolamento térmico. Estas composições foram compactadas uniaxialmente (40 MPa), e os corpos de prova foram queimados a 800°C, 850°C e 900°C com taxa de 10°C/min durante 60 min para investigar os efeitos da adição da erva-mate e da temperatura de queima na formação de porosidade, resistência mecânica e condutibilidade térmica. As amostras foram caracterizadas quanto à sua microestrutura por microscopia óptica, porosidade, condutividade térmica e resistência à compressão. Os resultados mostraram que foi possível obter espumas vítreas e que as mesmas apresentaram resultados similares as espumas vítreas comerciais com porosidade variando de 65,3 a 88,3%, resistência à compressão variando de 15 a 1,5 MPa e condutividades térmicas variando de 0,04 a 0,60 W.m⁻¹.K⁻¹. A melhor formulação obtida foi na temperatura de 900°C com 30% de erva-mate. Pelo conjunto de suas propriedades, as espumas vítreas obtidas possuem características similares as comerciais e que as tornam candidatas para aplicações industriais como materiais para isolamento térmico.

Palavras-chave: Espumas vítreas, erva-mate, isolante térmico.

ABSTRACT

In this study, compositions containing green glass bottles and desiccated and crushed yerba mate (*Ilex paraguayensis*) of different mass fractions (10–30%) were prepared to obtain glass foams for thermal insulation purposes. These compositions were uniaxially pressed (at 40 MPa), and the compact powders were fired at 850°C and 900°C for 60 min in order to investigate the effect of yerba mate and temperature on the formation of pores. The samples were characterized in terms of their microstructure using optical microscopy, porosity, thermal conductivity and compressive strength. The results indicated that the glass foams displayed porosity ranging from 65.3 to 88.3%, compressive strength ranging from 1.5 to 15 MPa, and thermal conductivity ranging from 0.04 to 0.60 W.m⁻¹.K⁻¹. The best formulation obtained was at 900°C with 30% yerba mate. Due to the set of their properties, the glassy foams obtained have characteristics similar to commercial ones, which make them candidates for industrial applications as materials for thermal insulation.

Keywords: glass foams; mate yerba; thermal insulators

1 INTRODUÇÃO

O interesse crescente por cerâmicas porosas é associado principalmente às suas propriedades específicas, como alta área de superfície, alta permeabilidade, baixa densidade e baixa condutividade térmica. Essas propriedades estão todas relacionadas às características dos materiais cerâmicos, como alta resistência mecânica e resistência a ataques químicos[1]. Vários materiais diferentes podem ser utilizados para a obtenção de cerâmicas porosas, como alumina, mulita, carbetto de silício, zircônia e hidroxiapatita. No entanto, nos últimos anos, estudos recentes mostraram inúmeras vantagens e possíveis usos para o vidro descartado na síntese de espumas vítreas[2,3] e também em novos produtos como prancha de surfe, partes da carroceria de um automóvel, capacetes e até aviões.

O vidro utilizado na fabricação de espumas vítreas pode ser o vidro que foi descartado como lixo. A reciclagem e uso de resíduos de vidro pode gerar uma grande economia de energia porque a produção de 1 kg de vidro novo requer 4500 kJ de energia, enquanto a produção de 1 kg de vidro reciclado requer apenas 500 kJ[4]. A fim de reduzir os custos de produção e obter matérias-primas mais baratas, várias modificações foram aplicadas às técnicas de processamento e seleção de matérias primas[5].

As preocupações ambientais e sociais aumentaram a necessidade de novos métodos de conversão de resíduos em produtos úteis, minimizando o consumo de energia e o uso de matérias-primas para reduzir impactos ambientais[6,7]. O vidro sodo-cálcico é abundante e de fácil obtenção. Quando utilizado juntamente com a incorporação de um material que serve de agente porogênico, atinge características ideais para a fabricação de espumas vítreas[8,9].

As espumas vítreas têm uma combinação única de propriedades: são leves, rígidas, resistentes à compressão, isolantes térmicos, tolerante a congelamento, não inflamável, quimicamente inerte e não tóxico; resistente a roedores e insetos, resistente a bactérias e resistente a água e a vapor. Também são de fácil aplicação e têm baixo custo de transporte, são fáceis de manusear, cortar e perfurar, facilmente combinados com concretos. Esta combinação de propriedades torna as espumas vítreas interessantes tanto na construção (por exemplo, para o isolamento de telhados, paredes, pisos e tetos sob calor ou condições de frio) como em muitos outros campos[2]. As espumas poliméricas são tipicamente empregadas em aplicações industriais apesar de todos os riscos devido a inflamabilidade e toxicidade[10,11,12].

As espumas vítreas vêm sendo bastante estudadas no decorrer dos anos, com um crescimento de forma exponencial, conforme dados obtidos do *Science Direct* e observado na Figura 1.1. Além disso, o tema resíduos também segue em crescimento exponencial. Trabalhos com erva-mate são existentes, todavia em menor quantidade. Além disso, nenhum trabalho relacionado a espumas vítreas a partir da utilização de erva-mate como agente porogênico foi encontrado.

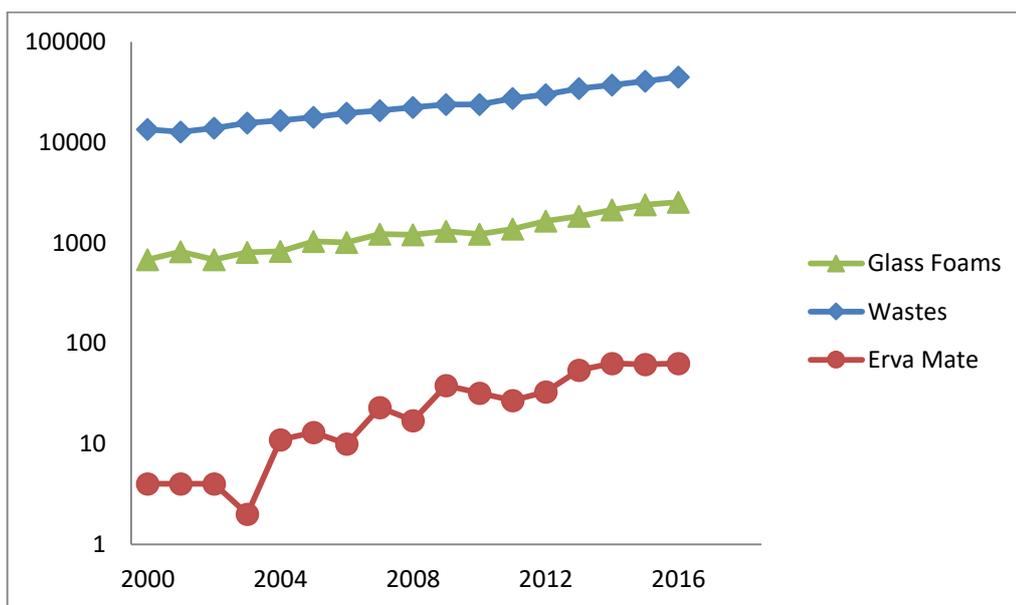


Figura 1.1 – Número de artigos científicos publicados na base de dados da Science Direct, utilizando os termos “Glass Foams”, “Wastes” e “Yerba Mate”. (Página: <http://www.sciencedirect.com/>).

Várias técnicas para a produção de cerâmicas porosas são usadas atualmente, e as etapas de processamento geralmente consistem em preparar uma suspensão de pó cerâmico, que é então formada e tratada termicamente. Os métodos de obtenção mais conhecidos incluem o método de replica, o *gelcasting*, o modelo ou método sacrificial, a espumação direta e incorporação de agentes porogênicos (formadores de poros) [8,13]. Devido à sua simplicidade, uma das técnicas amplamente utilizadas para a produção de espumas de vidro é a adição de um agente espumante ao vidro em pó, seguida de sua remoção durante o tratamento térmico para formar uma estrutura celular [5,14]. Os agentes espumantes podem ser sintéticos (polímeros) ou naturais (resíduos minerais ou vegetais) [2,14].

Os resíduos naturais são compostos por diferentes elementos, como celulose, hemicelulose e lignina, que abrem muitas oportunidades de valor agregado e podem ser uma alternativa de baixo custo para uso como agentes espumantes [15]. Existe uma tendência mundial para a reciclagem de resíduos com potencial calorífico na indústria cerâmica. Alguns estudos de pesquisa se concentraram em várias tecnologias, como o uso de resíduos de

celulose e papel, plantas de tratamento de resíduos urbanos e resíduos agroindustriais (incluindo folhas de banana, cascas de arroz e bagaço de cana). Isto é devido ao grande volume desses resíduos e aos grandes impactos ambientais que eles têm sobre os recursos hídricos e, portanto, a sociedade como um todo. Estes resíduos têm um grande potencial para serem utilizados como agentes porogênicos na produção de espumas vítreas. Além disso, as espumas de vidro proporcionam uma aplicabilidade interessante para os resíduos de vidro e vegetais do ponto de vista econômico e ambiental.

Alguns pesquisadores[16] visando a um reaproveitamento de resíduos orgânicos e subprodutos vegetais, analisaram a produção de vitrocerâmicas porosas do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) por meio de adição de bagaço da cana de açúcar e de pó de madeira ao pó vítreo, como agentes formadores de poros. As análises de espectroscopia no infravermelho indicaram a presença de CO_2 , CO, grupos álcoois e fenólicos, como principais produtos de decomposição térmica. Além disso, espumas vítreas para isolamento térmico foram obtidas a partir de resíduos de vidros sodo cálcicos e resíduos agroindústrias como casca de arroz e folhas de bananeira. Esses trabalhos demonstram o potencial de resíduos agroindústrias para este tipo de aplicação[2,3].

Um dos resíduos vegetais/agroindustriais significativos nas regiões temperadas e subtropicais do Brasil, Paraguai e Argentina provêm do cultivo de erva-mate (*Ilex paraguariensis*)[2,17-20]. O Brasil produz 860 mil toneladas de mate verde[21], a Argentina produz 690 mil toneladas[22], e o Paraguai produz 85 mil toneladas[23].

Dentro deste contexto, visando às potenciais economias associadas à reutilização de resíduos de vidro e erva-mate, esta dissertação de mestrado avalia a obtenção de espumas vítreas a partir de vidros sodo cálcicos de garrafas descartadas como fonte de vidro e erva-mate como agentes porogênico. Para uma melhor realização desse estudo, tomou-se como base trabalhos que foram desenvolvidos por Pokorny[24] e Teixeira[25]. A pesquisa contou com análises das características pertencentes a erva-mate por meio de análises químicas, elementar e térmicas. Diferentes amostras foram preparadas para obter materiais com porosidade controlada para aplicações onde o isolamento térmico e a não inflamabilidade são os principais requisitos. Os resultados deste trabalho servem de base para futuros estudos destinados a aplicação desses métodos utilizando resíduos de erva-mate, ou adaptando para outros resíduos agroindustriais para produzir produtos industriais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a possibilidade de reutilização de resíduo de vidro e erva-mate como agente porogênico alternativo para produção de espumas vítreas, analisando sua caracterização microestrutural e propriedades tecnológicas para aplicações em isolamento térmico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os vidros e agentes porogênicos, física, térmica e quimicamente, para definição das melhores condições de processamento para a produção de espumas vítreas;
- Preparar o vidro e o agente porogênico com tamanhos de partículas adequados para a preparação e obtenção de espumas vítreas;
- Avaliar o processo de queima das espumas vítreas em diferentes temperaturas, a fim de associar as características das amostras com a porosidade obtidas;
- Caracterizar as espumas vítreas obtidas quanto à porosidade, estrutura, microestrutura, condutividade térmica e resistência mecânica.

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A fim de se obter uma avaliação precisa dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, é necessário considerar as seguintes limitações no trabalho experimental efetuado:

I) Durante o processo de obtenção e caracterização das amostras, podem haver alterações em consequência de fatores externos como temperatura, pressão e umidade atmosférica;

II) As temperaturas utilizadas nos processos de queima para a obtenção das espumas vítreas foram as registradas por termopar situado em forno elétrico aquecido por resistências elétricas. Assim, a utilização de outro tipo medição de temperatura e de aquecimento (incluindo taxa de aquecimento/resfriamento) que não os aqui utilizados pode levar a outras condições de queima (outros gradientes térmicos, por exemplo) e características diferentes (espumação, por exemplo) nos corpos vítreos investigados.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 ERVA-MATE

A erva mate já era usada pelos aborígenes da América do Sul como bebida tônica e estimulante. Em túmulos pré-colombianos escavados e abertos no Peru, foram encontradas folhas dessa planta ao lado de alimentos e objetos, o que prova o seu uso pelos incas[26].

Antes do descobrimento do Brasil, seus habitantes já conheciam e consumiam a erva-mate. As regiões onde ela era encontrada em maior abundância eram aquelas banhadas pelos rios Uruguai, Paraná e Paraguai, daí se espalhando de forma natural para a região missioneira do Rio Grande do Sul e Argentina. Conta-se que a descoberta dessa planta pela civilização ocorreu em 1509, no Paraná, quando uma excursão espanhola entrou em contato com índios guaranis. Eles possuíam o hábito de beber uma infusão de folhas de erva-mate picotadas dentro de uma cuia, através de um canudo de taquara, em cuja base havia um traçado de fibras o qual impedia que as folhas fossem ingeridas[27].

Nos dias de hoje, o uso da erva-mate está intimamente relacionado a aspectos históricos e culturais, devido ao fato de o hábito de tomar chimarrão (bebida típica à base dessa erva), fazer parte dos costumes da maioria do povo gaúcho. Nos estados do Sul do Brasil, principalmente Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, o chimarrão é consumido diariamente, no ambiente familiar, em roda de amigos e em ambientes de trabalho. Enfim, é um hábito considerado saudável entre a população, não sendo restrito à idade ou classes sociais[28].

Essa planta pode chegar a ter doze metros de altura, o caule possui um tom cinza e as suas folhas se apresentam numa forma oval. O fruto pequeno é verde ou ainda vermelho-arroxeadado. Uma curiosidade interessante é que a reprodução dessa planta somente era possível através dos pássaros da região que comiam o fruto pequeno e então acabavam defecando a sua semente que já estava escarificada. Como a planta tem uma grande sensibilidade ao sol é necessário que haja uma técnica de sombreamento até que a mesma chegue à maturidade[29]. A Figura 4.1 mostra a planta.

No Brasil, a superfície de abrangência geográfica com a presença da *Ilex paraguariensis* estende-se desde a latitude 21° até 30°S, e longitudes de 48°30' até 56°10' W, o que corresponde a uma superfície aproximada de 540.000 km² [19]. Abaixo a Figura 4.2 com a distribuição da erva-mate.



Figura 4.1 – Espécie de erva-mate do tipo *Ilex paraguariensis*. (FONTE: <http://flores.culturamix.com/informacoes/ilex-paraguariensis>, acesso em 24/10/2017).

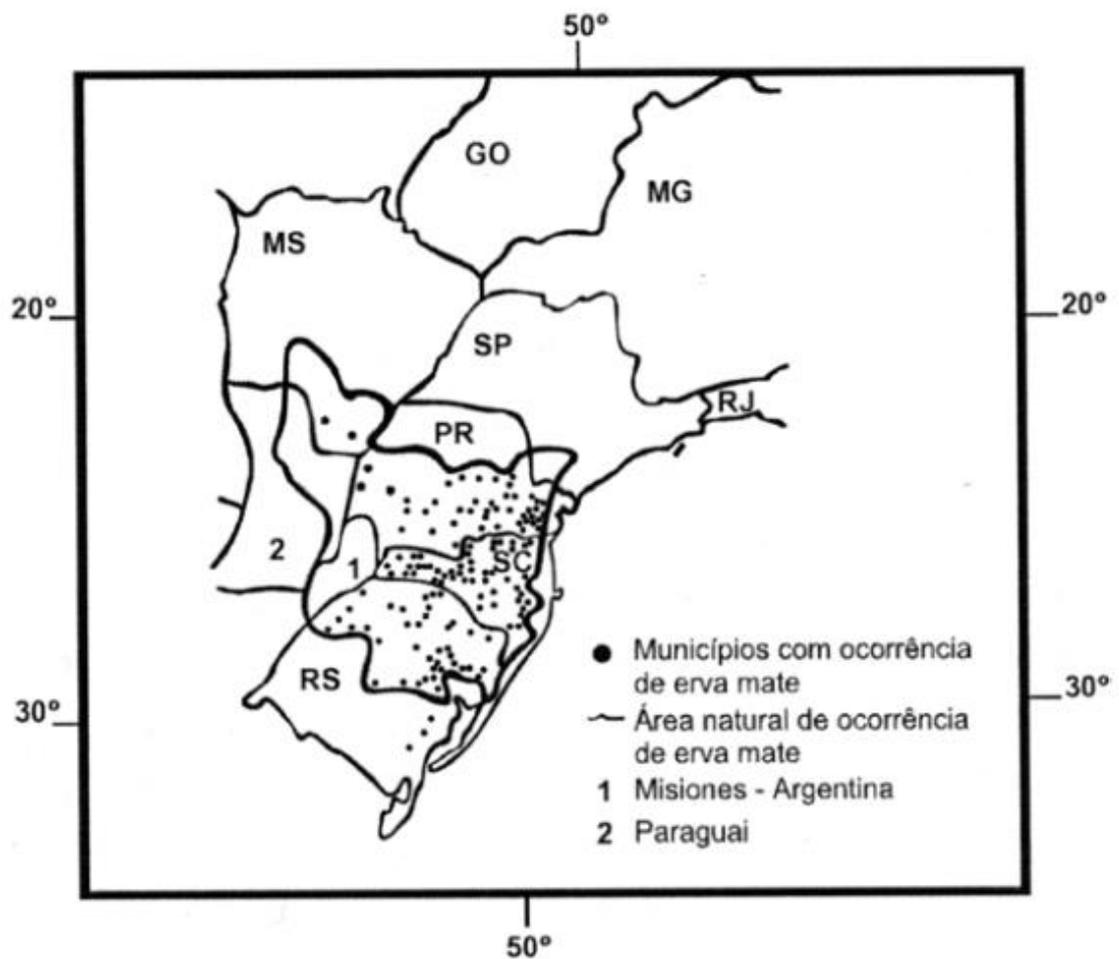


Figura 4.2 – Área de distribuição da erva-mate. (FONTE: Giulian, 2005).

A erva-mate é um importante produto natural no contexto econômico e cultural do Sul do Brasil, com propriedades anti-inflamatórias, terapêuticas, antirreumáticas, estimulantes e diuréticas[30]. Propriedades antioxidantes da erva-mate vêm sendo investigadas por vários autores[31-34], assim como outras propriedades terapêuticas[35-39].

Por ter vitaminas do complexo B, o mate participa do aproveitamento do açúcar nos músculos, nervos e atividade cerebral do homem, devido às vitaminas C e E, age como defesa orgânica e como benefício sobre os tecidos do organismo, e, contendo sais minerais, juntamente com a cafeína, ajuda o trabalho cardíaco e a circulação do sangue, diminuindo a tensão arterial, pois a cafeína atua como vaso dilatador. Essa erva não é indicada para pessoas que apresentam insônia ou nervosismo uma vez que é um estimulante natural. É interessante destacar que essa planta contribui para a melhora da libido uma vez que tem saponina que é um dos componentes da testosterona. O mate, ainda, favorece a diurese, sendo de grande utilidade nas moléstias de bexiga, com poder diurético [27-29].

Estudos a respeito da constituição elementar de folhas e hastes de erva-mate, no estado do Paraná, apresentaram que, na constituição dessa planta, há um bom suprimento de N, K, Ca, Mg, Fe, Cu e Zn, enriquecimentos em Mn, Al, B e baixos teores de P [27].

No preparo do chimarrão, efetua-se o contato de água quente com a erva-mate, realizando uma extração sólido-líquida [27]. A água quente é colocada em uma espécie de “cuia” onde a erva já está inserida. O esgotamento da bebida se dá de acordo com as sucessivas vezes que a água quente é colocada na cuia para extrair o sabor da erva. O resíduo então é descartado.

4.2 VIDROS

A origem do vidro é incerta, a sua história perde-se nos tempos e está envolta em mistérios. Não existem dados históricos precisos sobre a sua origem, mas sabe-se que foram encontrados objetos de vidro nas necrópoles egípcias, pelo que se supõe que o vidro já seria conhecido cerca de 4000 anos antes de Cristo[40].

Fernandes[41] diz que o vidro parece ter sido acidentalmente descoberto nas costas do Mediterrâneo. De passagem pelo litoral, um grupo de nômades teria acendido uma fogueira sobre areia, reparando na manhã seguinte que, sob as cinzas, havia pedaços brilhantes de um material que desconheciam. Este material teria sido obtido por combinação do sal do mar (NaCl) com restos de ossos (CaO) e areia (SiO₂), que reagiram por ação do fogo. Esta

descoberta parece ter ocorrido em mais de um lugar, nomeadamente em zonas da Ásia Menor, da Mesopotâmia e do antigo Egito.

Um dos processos mais comuns e artesanais de fabricação do vidro é através do que se chama de vidro soprado, que consiste em que se obter uma bola de vidro na ponta de um tubo de aço (cana) e, com a boca, soprar nessa bola até que surja o formato desejado. Para tanto, a fabricação é feita no interior de um forno. Quando o material está quase fundido, com temperatura em torno de 1500°C e é preciso imergir um canudo de ferro e retirá-lo rapidamente, após dar-lhe umas voltas trazendo na sua extremidade uma bola de matéria incandescente[71].

Na indústria, se faz uso do mesmo método artesanal ou um processo semelhante, que conta com três etapas. Na fusão, se aquece a matéria prima até uma temperatura entre 1.600 °C e 1.800°C, para que se tornem fluidos e possam ser moldados. A segunda etapa é a moldagem, quando o vidro esfria gradualmente e endurece, indo do estado líquido a uma consistência semelhante à do mel, quando a temperatura cai de 1.600°C a 800°C[71].

Na etapa final, o resfriamento, o vidro esfria de modo controlado, de 600°C a 100°C. Já os métodos de moldagem variam conforme o formato que se quer para o vidro, no caso do vidro plano, é usado um molde que tem um tamanho padrão. Assim, o material já sai com o tamanho pronto para ser comercializado. Além do vidro comum, outro tipo de vidro muito utilizado é o vidro temperado, que durante o processo de fabricação recebe um brusco resfriamento, isso faz com que ele se torne mais resistente. A Tabela 4.1 apresenta alguns tipos de vidros comerciais[71].

Tabela 4.1 – Classificação de vidros comerciais comuns de acordo com as suas aplicações. (Fonte: Fernandes, 1999).

Tipo de Vidro
Vidro cristal ou cristalaria
Vidro de garrafaria branca
Vidro de garrafaria verde
Vidro plano ou de vidraça
Vidro óptico
Vidro farmacêutico e de laboratório

O principal componente dos vidros é a sílica, SiO₂, proveniente das areias. A temperatura de fusão do vidro é em torno de 1700°C, a fim de baixar a temperatura de fusão,

adicionam-se óxidos de sais de sódio e de potássio. Os vidros mais comuns são: sodo cálcico, plúmbicos ou de chumbo e borosilicatos. São exemplos de vidros sodo-cálcicos os produzidos para garrafas brancas, garrafaria verde e plana, são plúmbicos os vidros cristal e são borosilicatos os vidros para material de laboratório. A Tabela 4.2 abaixo apresenta a composição de alguns vidros comerciais.

Tabela 4.2 – Limites de composição de vidros comerciais. (FONTE: Fernandes, 1999).

Componentes	Sodo-cálcicos	Plúmbicos	Borosilicatados
SiO₂	70 – 75	53 – 68	73 – 82
Na₂O	12 – 18	5 – 10	3 – 10
K₂O	0 – 1	1 – 10	0,4 – 1
CaO	5 – 14	0 – 6	0 – 1
MgO	0 – 4	-	-
Al₂O₃	0,5 – 2,5	0 – 2	2 – 3
PbO	-	15 – 40	0 – 10
B₂O₃	-	-	5 – 20

Os silicatos são materiais compostos principalmente por silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre. Em vez de caracterizar as estruturas cristalinas desses materiais em termos de células unitárias, é mais conveniente usar vários do tetraedro SiO₄⁴⁻ (Figura 4.3). Cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio, os quais estão localizados nos vértices do tetraedro; o átomo de silício está posicionado no centro do tetraedro. Uma vez que essa é a unidade básica dos silicatos, ela é frequente tratada como uma entidade carregada negativamente [42].

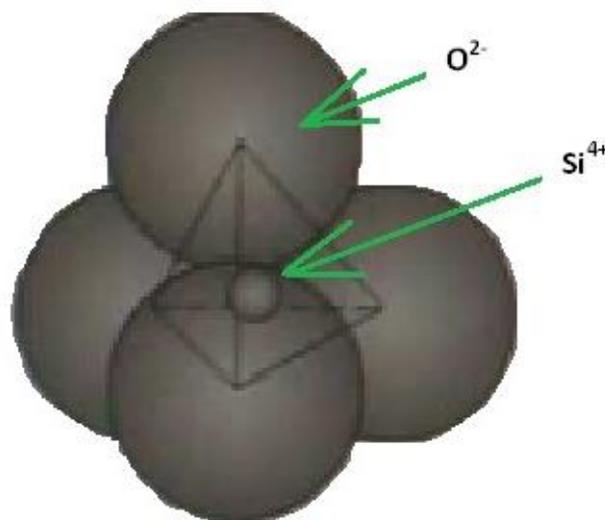


Figura 4.3 – Estrutura do tetraedro de SiO₄⁴⁻ (Fonte: Callister, 2002)

Ao falar de vidros à base de sílica, diz-se que também pode existir como um sólido ou vidro não-cristalino, que possui um alto grau de aleatoriedade atômica, característico de um líquido; tal material é chamado de sílica fundida, ou sílica vítrea. Como ocorre com a sílica cristalina, o tetraedro de SiO_4^{4-} é a unidade básica [43].

Os vidros inorgânicos comuns, que são usados como recipientes, janelas, e assim por diante, são vidros à base de sílica aos quais foram adicionados outros óxidos, tais como CaO e o Na_2O . Esses óxidos não formam redes poliédricas. Ao invés disso, os seus cátions são incorporados e modificam a rede de SiO_4^{4-} ; por essa razão, esses óxidos aditivos são denominados modificadores de rede [43].

A maior parte dos modelos estruturais é baseado nos vidros de silicato, segundo Navarro[43] há um modelo chamado de “modelo do retículo aleatório” proposto por Zachariasen em 1932 que parte da base de que a rigidez mecânica do vidro resulta dentro de um intervalo de temperatura, muito semelhante a presença de um sólido cristalino de mesma composição. o tetraedro de SiO_4^{4-} , uma consequência dessa característica é a isotropia dos vidros.

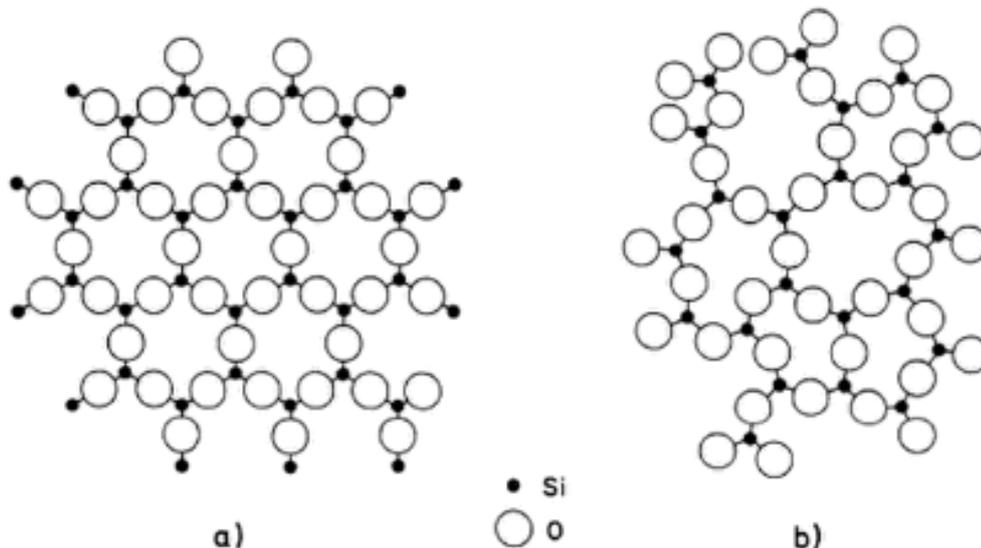


Figura 4.4 – Representação plana esquemática da estrutura de SiO_2 ; a) Rede com ordenação periódica, correspondente a uma fase cristalina; b) retículo aleatório da sílica vítrea. O quarto átomo de oxigênio de cada tetraedro $[\text{SiO}_4]$ se encontra situado no plano inferior e superior da figura. (Fonte: Navarro, modificado pela autora).

As propriedades dos vidros, assim como de todos os outros materiais, dependem de suas características estruturais. A estrutura por sua vez, está condicionada principalmente pela composição química, e em menor escala também pela história térmica. A variação das

propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração dos componentes, mediante expressões lineares nas quais intervêm fatores de proporcionalidade obtidos experimentalmente para cada óxido e para cada propriedade. Entretanto, deve-se advertir que as faixas de aplicação destas fórmulas aditivas são mais ou menos restritas, já que perdem sua validade quando as mudanças de composição provocam mudanças estruturais no vidro, ou dão lugar à interação entre seus componentes, conforme Akerman [44].

Ainda segundo Akerman [44], a variação das propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração dos componentes, mediante expressões matemáticas obtidas experimentalmente para cada óxido e para cada propriedade. Entretanto, as faixas de aplicação destas fórmulas perdem sua validade quando as mudanças de composição provocam mudanças estruturais no vidro ou ocorre interação entre seus componentes. Com relação à história térmica, a velocidade com a qual é efetuado o resfriamento do vidro dentro do intervalo de transformação ou seja, o tempo que o vidro teve para dissipação do calor, determina o seu grau de relaxação estrutural que inicia suas características finais. O esquema da Figura 4.5 mostra, de maneira qualitativa, como variam as propriedades dos vidros em relação ao aumento de um de seus óxidos constituintes.

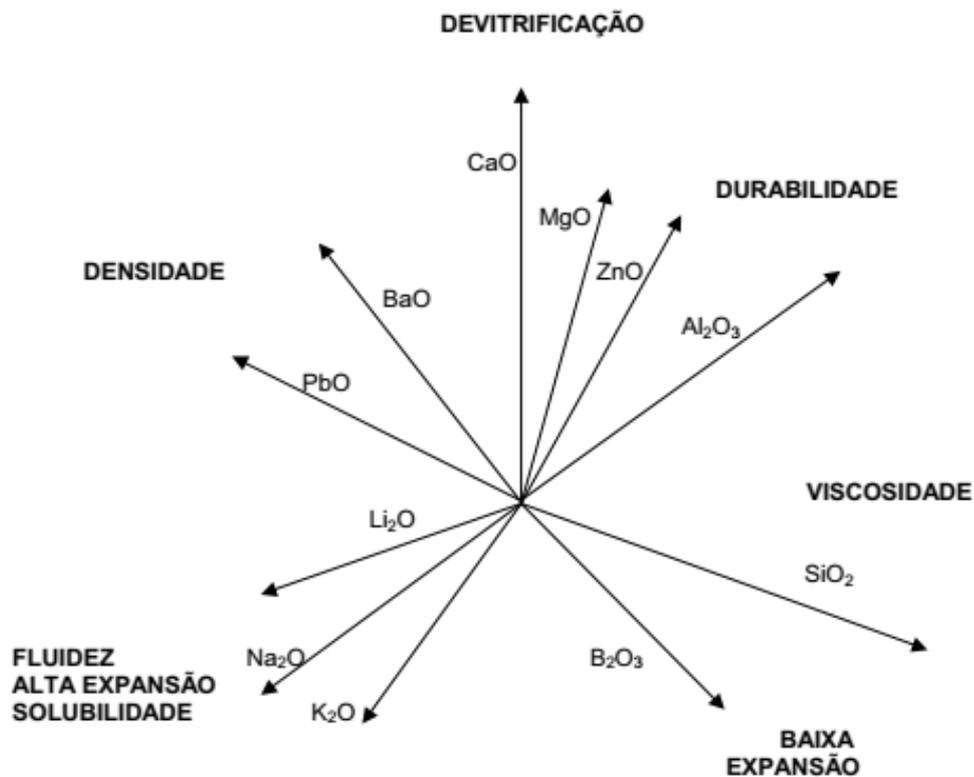


Figura 4.5 – Funções relativas dos óxidos no vidro. (Fonte: Akerman, 2000).

4.2.1 VISCOSIDADE

A viscosidade é uma das propriedades mais importantes sob o ponto de vista da tecnologia empregada na fabricação do vidro. Ela varia enormemente com a composição e com a temperatura. Essa propriedade determina as condições de fusão, temperatura de trabalho e recozimento, comportamento na afinagem (remoção de bolhas do banho), temperatura máxima de utilização e taxa de devitrificação. Algumas características dos vidros são importantes para sua fabricação industrial:

- Ponto de fusão é a temperatura na qual a viscosidade é 10 Pa.s (100 P). O vidro é fluido o suficiente para ser considerado um líquido.
- Ponto de trabalho corresponde a uma temperatura na qual a viscosidade é 10^3 Pa.s (10^4 P), conveniente para o início das operações de conformação.
- Ponto de amolecimento é a temperatura na qual a viscosidade é $4 \cdot 10^6$ Pa.s ($4 \cdot 10^7$ P). É a máxima temperatura na qual uma peça de vidro pode ser manuseada sem causar alterações dimensionais significativas. Abaixo desta temperatura o vidro encontra-se rígido (sólido elástico) não podendo mais ser conformado plasticamente.
- Ponto de recozimento corresponde a uma temperatura na qual a viscosidade é 10^{12} Pa.s (10^{13} P). Neste ponto, a difusão atômica é suficientemente rápida para que qualquer tensão residual possa ser removida dentro de 15min.
- Ponto de deformação ou ponto inferior de recozimento é a temperatura na qual a viscosidade é $3 \cdot 10^{13}$ Pa.s ($3 \cdot 10^{14}$ P): em temperaturas abaixo deste ponto, a fratura ocorrerá antes do começo da deformação plástica. A temperatura de transição vítrea está acima deste ponto. As tensões residuais são removidas com manutenção acima de 4h[42].

A Tabela 4.3 apresenta valores típicos de viscosidade para diversos fluidos.

Tabela 4.3 – Valores típicos de viscosidade para alguns fluídos. (Fonte: Akerman, 2000).

MATERIAL	η (Pa.s)	$\log \eta$
Água	0,005	-2,3
Álcool etílico	0,01	-2
Óleo leve	0,5	-0,3
Óleo pesado	10	1
Glicerol	100	2
Vidro em fusão	100	2
Vidro na gota	1000 – 10000	3 – 4
Vidro no molde	-	4 – 4,5
Vidro no ponto de amolecimento	-	7,6
Vidro a 600°C	-	8
Vidro no recozimento	-	13,4
Vidro a temperatura ambiente	-	30

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[24], existe uma viscosidade ideal para obter espumas vítreas. A Figura 4.6 apresenta um gráfico do logaritmo da viscosidade em função da temperatura para o vidro sodocálcico e outros vidros.

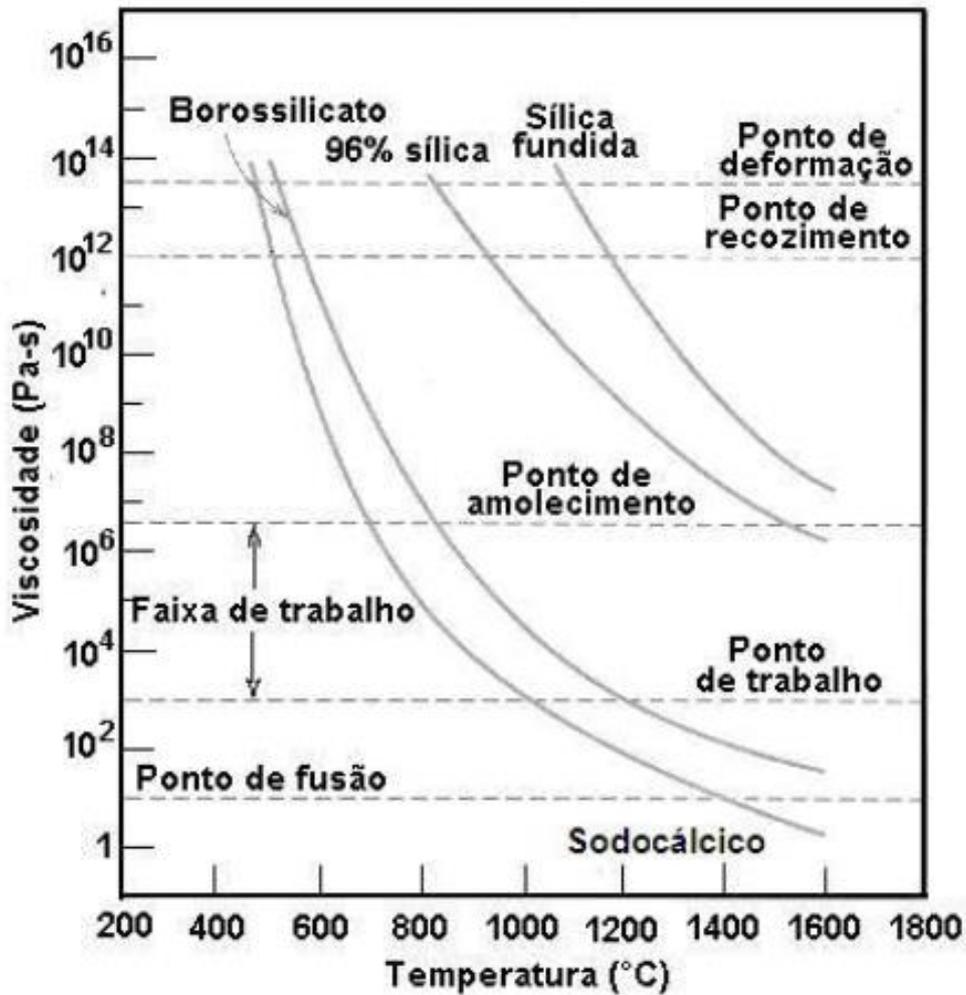


Figura 4.6 – Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para o vidro sodocálcico e outros vidro.
(Fonte: Callister, 2002).

4.2.2 ESTADO VÍTREO

Segundo Fernandes[41], os corpos vítreos têm a aparência de sólidos à temperatura ambiente. Estruturalmente, apresentam-se muito mais desordenados, isto é, amorfos, assemelhando-se mais a líquidos, embora possuam viscosidade muito mais elevada que os líquidos típicos. A Figura 4.7 apresenta esquematicamente a variação do volume específico de um vidro em função da temperatura. A dificuldade de enquadrar inequivocamente os vidros num dos três estados de agregação da matéria conduziu à criação de um novo conceito – o conceito de estado vítreo.

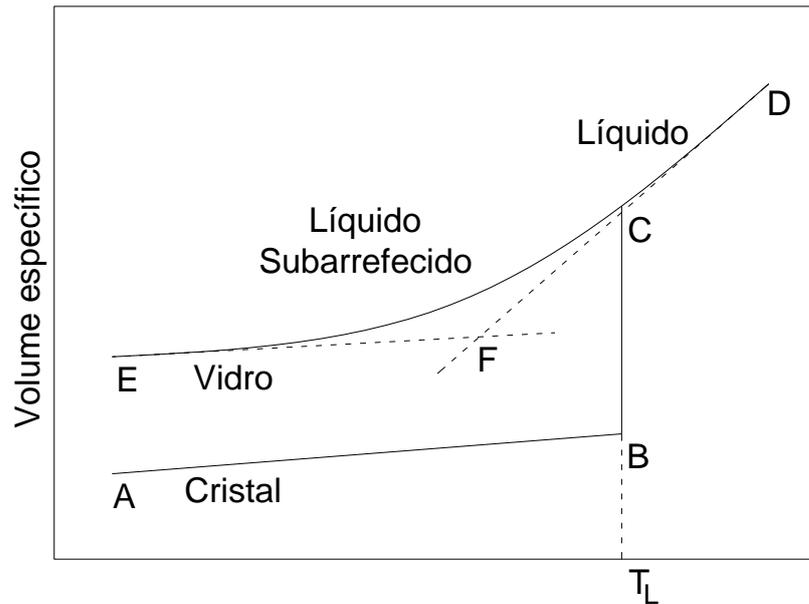


Figura 4.7 – Variação do volume específico de um vidro em função da temperatura. (Fonte: Fernandes, adaptado pela autora).

Segundo van Vlack[45], o primeiro estabelecimento da temperatura de transição do vidro T deu-se para vidros silicosos. A viscosidade η de um vidro é função da temperatura (Equação 4.1):

$$\log_{10}\eta = C + \frac{B}{T} \quad \text{Equação (4.1)}$$

onde,

C e B = são constantes para um dado vidro.

Quando se aquece um sólido cristalino típico atinge-se uma temperatura na qual a vibração das unidades estruturais da rede é tal que não recuperam os lugares inicialmente ocupados na estrutura global, verificando-se o colapso do cristal e a perda da sua forma original. O trecho BC representa uma marcada descontinuidade no volume específico. Diz-se que o cristal passa ao estado líquido ou funde e a temperatura a que tal se verifica chama-se temperatura de fusão ou temperatura líquidus, T_L . Se ocorrer o inverso, no sentido CB , isto é, se arrefecer o líquido, o resultado da energia interna do sistema depende do resultado final da taxa de arrefecimento. Nesse trecho CB também é possível verificar à contração nesta temperatura. Prosseguindo o arrefecimento a fase cristalina continua a contrair-se, embora a uma taxa inferior à que se verificava no fundido, visto que o coeficiente de dilatação, relacionado com o declive da reta BA , é menor[41].

A transição de líquido fundido para líquido subarrefecido decorre sem que apareça descontinuidade na curva volume específico-temperatura. Como a estabilidade de um líquido subarrefecido é menor que a da respectiva fase cristalina, bastando pra isso uma pequena perturbação para que ocorra a sua cristalização espontânea. A verificar-se esta cristalização, o calor liberado elevaria de novo a sua temperatura até alcançar o valor correspondente a T_L . e o seu arrefecimento prosseguiria de acordo com a curva termodinamicamente “normal” *DCBA*[41].

Se enquanto se processa o subarrefecimento não se formarem cristais, verificar-se-á o aparecimento de um ponto de encontro na curva volume-temperatura, *F*, coincidente com uma variação no declive, e que corresponde a um notável aumento de viscosidade. A zona mais ou menos alargada em que se verifica a mudança de declive chama-se região, zona ou intervalo de transformação. Ultrapassada esta gama de temperaturas o corpo continua a contrair-se por arrefecimento e o declive da linha *FE* é praticamente igual ao da linha *BA*, correspondente ao cristal. O material resultante não possui, no entanto a estrutura que lhe corresponderia com base nos seus parâmetros termodinâmicos, mas encontra-se “congelado” em condições estruturais correspondentes a uma temperatura superior, pertencente ao intervalo de transformação, onde alcançou a sua rigidez. Ao longo da linha *FE* o corpo encontra-se no estado vítreo[41].

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[24].

4.3 ESPUMAS VÍTREAS

A espuma de vidro tem uma combinação única de propriedades: é leve, rígida, com relativamente alta resistência a compressão, isolante térmico, tolerante a congelamento, não inflamável, quimicamente inerte e não-tóxica, resistente a roedores e insetos, resistente a bactérias, a água e resistente ao vapor. Além disso, as espumas vítreas facilitam a construção rápida e tem baixos custos de transporte, é fácil de manusear, cortar e perfurar, e é facilmente combinada com concretos. Este conjunto de propriedades torna a espuma de vidro praticamente insubstituível tanto na construção como para o isolamento de telhados, paredes, pisos, e tetos sob condições quentes ou frias, e em muitos outros campos[8].

Os relatórios de Kern[47] e Kitaigorodski[48] podem ser considerados os primeiros exemplos de espuma de vidro a partir de um processo de sinterização. Kern misturou pó de

silício finamente moído com 20% em peso de material combustível, como carvão, lenhite ou madeira, e “agentes plastificantes” (ácido clorídrico, solução de cloreto ou solução de NaOH). O aquecimento das misturas a 1500°C resultou em artigos de vidro de sílica altamente porosos. Kitaigorodski iniciou a produção industrial de espuma de vidro em 1932, com base nas tecnologias desenvolvidas no Mendeleev Institute of Moscow. A mistura de partida de vidro finamente em pó e CaCO₃ como agente espumante foi aquecida em moldes de aço até cerca de 850°C; depois de arrefecer para 600°C a 700°C, o vidro espumado foi desmoldado sob a forma de blocos e recozido em fornos de túnel. Mais tarde, antracito e negro de fumo também foram empregados como agentes espumantes, como alternativas ao CaCO₃. A densidade final era de cerca de 0,3 g.cm⁻³, e o tamanho dos poros em torno de 5 mm; a condutividade térmica chegava a valores 0,06 a 0,08 W m⁻¹ K⁻¹.

4.3.1 TAMANHO DE PARTÍCULA E AGENTE ESPUMANTE

Para produzir espumas vítreas, o vidro inicialmente deve ser moído e peneirado para um tamanho de partícula inferior a 0,4 mm, caso contrário, o processo de formação de espuma é quase completamente interrompido[49]. Existe uma relação entre a finura das partículas iniciais e a porosidade da espuma de vidro obtida. Do mesmo modo, o tamanho de partícula do agente espumante afeta o tamanho da célula[50] e o comportamento de espuma. A Figura 4.8 sugere bem essa relação.

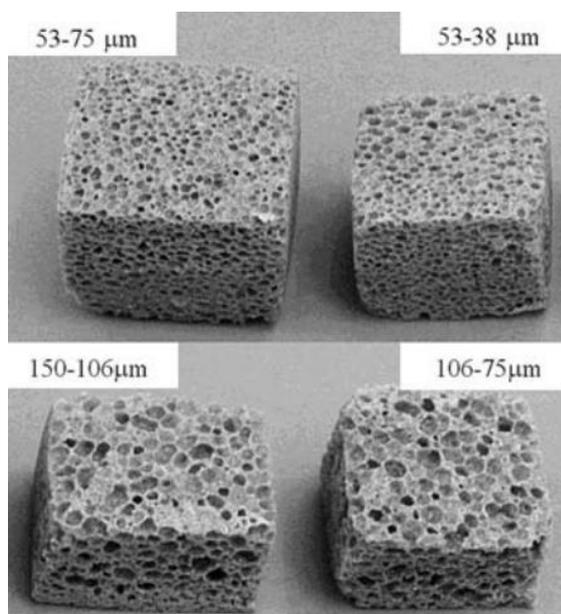


Figura 4.8 – Influência do tamanho de partícula de vidro em pó na microestrutura com 5% de SiC (45µm) como agente espumante.(Fonte: Scheffler; Colombo, 2005).

Conforme observado na Figura 4.8, o tipo de partícula do agente espumante afeta o tamanho da célula e o comportamento da espuma. Já a Figura 4.9 mostra o diâmetro do poro para espumas obtidas em função do tamanho de partícula pó de vidro[51].

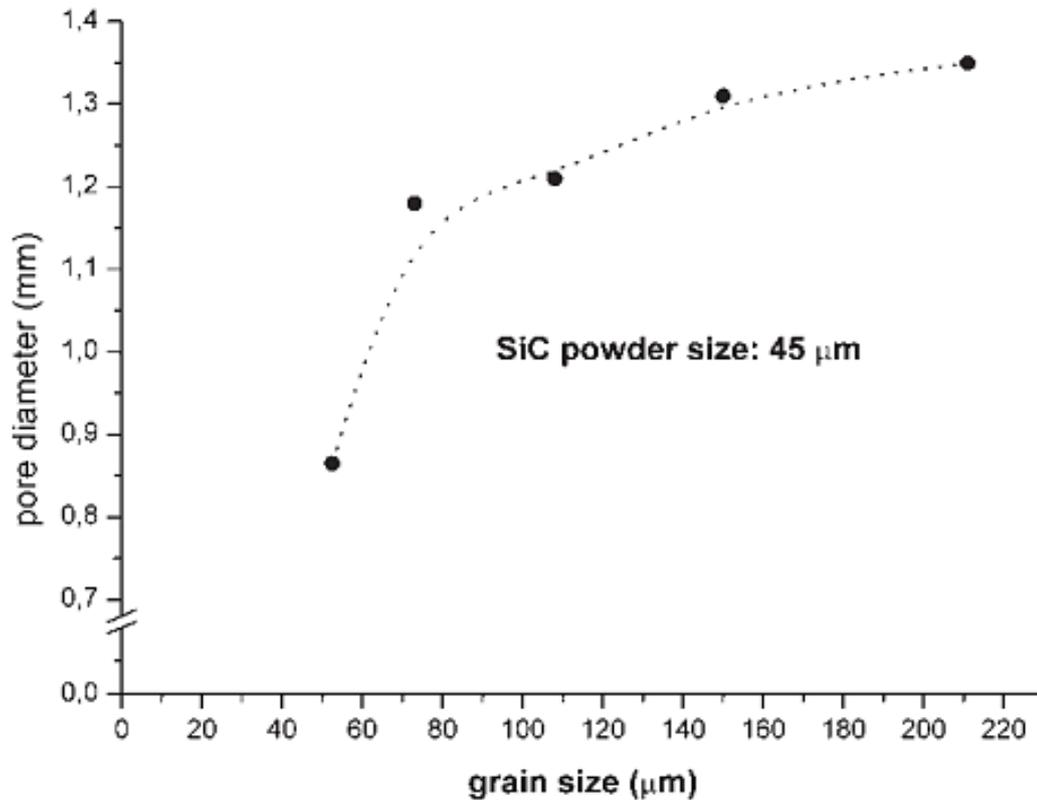


Figura 4.9 – Diâmetro de poro da espuma produzida com SiC em função do tamanho da partícula do pó de vidro. (Fonte: Scheffler, Colombo, 2005).

Uma amostra calcinada em temperatura de 950°C contendo SiC de partícula entre 74 μm a 78 μm , dificilmente forma espuma, enquanto que outra contendo SiC de partícula entre 4 μm a 7 μm exibe um aumento no volume a temperaturas mais baixas[52]. Além disso, a pré-compactação da mistura inicial também é muito importante para a estrutura da espuma resultante: as amostras pré-compactadas tem sempre uma estrutura muito mais uniforme do que as misturas de pó solto, provavelmente devido ao início precoce da porosidade fechada[53].

As dimensões iniciais do agente espumante e do pó de vidro são notavelmente diferentes, e a não-homogeneidade da distribuição do tamanho celular é provavelmente devido aos efeitos aglomerantes da cinza volante, enquanto que no segundo caso eles têm aproximadamente o mesmo tamanho.

A homogeneidade microestrutural das espumas é limitada se os pós de vidro e agente espumante tiverem dimensões muito diferentes[51], como pode ser visto comparando a

morfologia de espumas de vidro obtidas com o teor de carbono contendo cinzas volantes, não previamente calcinadas, e negro de carbono como agente espumante.

Outra estratégia para obter uma distribuição homogênea dos poros é usar um agente espumante homogêneamente disperso na forma de uma solução, como no tratamento de vidro sodocálcico finamente moído por introdução de polimetilmetacrilato (PMMA) dissolvido em CH_2Cl_2 (diclorometano) que após a secagem produz uma camada polimérica sobre os grânulos de vidro. O agente espumante real é formado por pirólise do polímero a 850°C numa atmosfera de N_2 durante 5 minutos, seguida por oxidação dos resíduos de pirólise à mesma temperatura no ar durante 5 min. A camada de PMMA nos grânulos de vidro é transformada em uma camada de produtos carbonosos sobre a pirólise do polímero e, assim, conduz a uma distribuição muito homogênea dos poros, como ilustrado na Figura 4.10 [53].

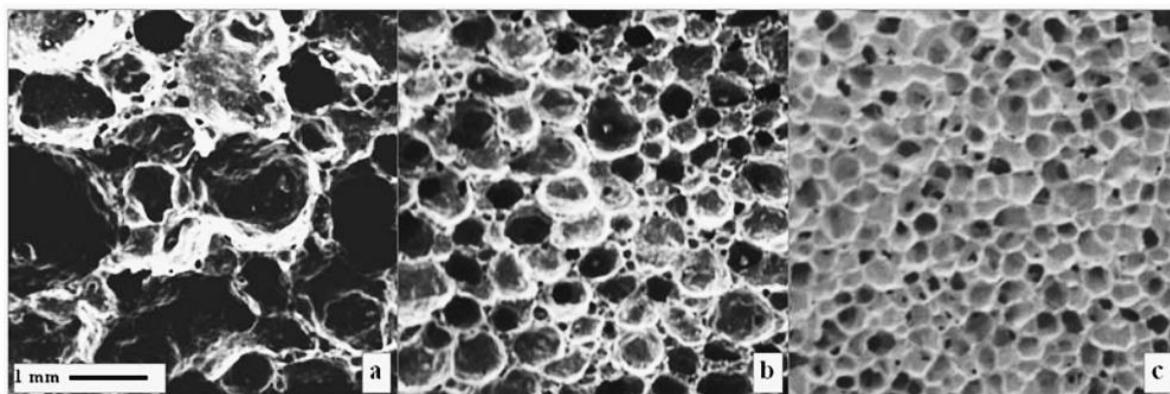


Figura 4.10 – Imagens SEM das microestruturas de espumas de vidro obtido usando o teor de carbono de a) cinzas volantes (não pré vulgarmente calcinado), b) negro de carbono e c) Resinas de pirólise PMMA como agentes espumantes e com densidades aparentes comparáveis de $0,28$, $0,284$ e $0,29 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente. (Fonte: Scheffler Colombo, 2005).

Um processo de formação de espuma leva a uma densidade precisa, correspondente a um certo volume global de poros. Este volume, no entanto, pode ser distribuído em um número limitado de poros grandes ou em um grande número de poros pequenos. Tais distribuições diferentes podem ter uma grande influência no desempenho e nas propriedades da espuma de vidro. Por outro lado, quanto menor o tamanho da célula, maior a resistência à compressão do produto. A resistência a compressão é uma função da raiz quadrada inversa do tamanho da célula[54]. Ketov[55] observou uma forte influência do tamanho das partículas de vidro iniciais na densidade do produto. Diminuir o tamanho das partículas a menos de 25-30mm leva a uma espuma de vidro final com uma densidade de 160kg.m^{-3} , uma condutividade térmica de $0,035 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e uma resistência à compressão de $1,3 \text{ MPa}$.

4.3.2 TAXA DE AQUECIMENTO

A taxa de aquecimento deve ser controlada com precisão, porque é um fator muito importante para aperfeiçoar o produto de espuma de vidro[56]. Devido à finura dos pós de partida e o conseqüente alto grau de dispersão, a mistura de espuma contém uma grande quantidade de ar arrastado nos interstícios entre as partículas do vidro e o gaseificador. Como resultado, a mistura de espuma tem baixa condutividade térmica, portanto a taxa de aquecimento para a temperatura de formação de espuma não deve ser muito alta. Quanto maior a amostra, menor será a taxa de aquecimento para manter uma distribuição de temperatura uniforme no material mal condutor. Quando o aumento de temperatura é rápido, por exemplo, $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, grandes rachaduras se desenvolvem em toda a massa de vidro [8].

As taxas de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ geralmente não são problemáticas. Por outro lado, também uma menor taxa de aquecimento é indesejável, uma vez que o aquecimento isotérmico prolongado a temperatura elevada pode levar à geração prematura de gases, isto é, antes da sinterização de pó de vidro. Também o gradiente de temperatura no forno deve ser mantido menor que a $\pm 5^{\circ}\text{C}$; de outra forma, são obtidas espumas não homogêneas [8].

4.3.3 TEMPERATURA E FORMAÇÃO DA ESPUMA

A seleção adequada da temperatura máxima para o processo de formação de espuma é de importância básica. A viscosidade do vidro, fortemente dependente da temperatura, e a temperatura de formação de espuma estão estritamente relacionadas. A temperatura de espuma ideal deve ser selecionada considerando, por um lado, a estabilidade máxima da espuma, que é controlada pela viscosidade e, por outro lado, a estrutura celular interna, caracterizada por forma e tamanho homogêneos e regulares dos poros e pela espessura mínima de suas paredes de separação[52].

Se a temperatura de espuma selecionada for muito alta, a viscosidade no ponto de fusão é muito baixa, ou seja, $< 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$, e o controle da estrutura torna-se difícil, porque as bolhas se elevam para a parte superior do molde (como no corte de vidro) e conseqüentemente a distribuição de bolhas está longe de ser uniforme. Pelo contrário, se a temperatura for muito baixa, a viscosidade do vidro é muito alta, e a expansão do gás é difícil e gera pouco aumento no volume. Neste caso, a formação das paredes de separação não termina, e a porosidade de abertura residual resulta, de modo que a absorção de água da espuma de vidro aumenta.

A uma temperatura selecionada ideal, o aumento de volume pode ser notável. Koese[57] relatou as mudanças de volume em um vidro sodocálcico com 8% de esferas de sílica, com aquecimento e resfriamento ao ar. Na faixa de temperatura de 600°C a 750°C, foi encontrada uma ligeira contração, devido ao encolhimento de sinterização do pó de vidro compactado. Acima de 750°C – 800°C, o agente espumante tornou-se ativo e causou um forte aumento de volume, cerca de 700% por uma reação geradora de gás. A porosidade aumentou a altas temperaturas de queima e a resistência à compressão foi reduzida.

4.3.4 AGENTE ESPUMANTE

Em geral, qualquer vidro, de preferência em forma de pó, pode ser transformado em uma espuma por adição de substâncias adequadas chamadas de agentes espumantes, que geram produtos gasosos por decomposição ou reação com temperaturas acima da sua temperatura de amolecimento, correspondente a uma viscosidade de 106,6 Pa.s. Se a geração de gás ocorre a temperaturas abaixo do ponto de amolecimento, o pó de vidro ainda não foi sinterizado para porosidade fechada e os produtos gasosos não podem ser retidos pela massa. Se a geração de gás ocorre quando a viscosidade do vidro é muito baixa, os produtos gasosos são liberados da massa fundida, como na finalização de fusão do vidro[8].

Segue que a gama de viscosidade mais conveniente para otimizar o processo de formação de espuma para o desenvolvimento de máxima porosidade e densidade aparente mínima é de 10^5 a 10^3 Pa.s. Esta viscosidade é semelhante à utilizada nas operações de moldagem a quente. Para uma composição padrão de vidro sodocálcico, esta viscosidade corresponde à faixa de temperatura de 800°C a 1000°C[8].

A interdependência da viscosidade e da temperatura de formação de espuma é muito sensível a qualquer alteração na composição química das matérias-primas, especialmente o tipo e a quantidade de agente espumante. O mesmo tipo de agente espumante pode influenciar de forma diferente a estrutura e propriedades de diferentes vidros, e o mesmo vidro pode ser influenciado diferentemente pela adição de diferentes agentes espumantes. Além disso, a decomposição de muitos agentes espumantes deixa uma cinza finamente distribuída que pode influenciar algumas propriedades do vidro, como a viscosidade e a tendência à cristalização. Normalmente, a finura e a quantidade de agente espumante influenciam fortemente o tamanho dos poros finais; portanto, o tipo, o tamanho e a concentração ideal do agente espumante devem ser escolhidos com precisão[8].

A eliminação dos agentes porogênicos em temperaturas entre 800°C e 900°C é uma condição de processamento que favorece a retenção dos gases na estrutura vítrea, levando à expansão da espuma, com conseqüente geração de porosidade. Por meio desta técnica de processamento, é possível a obtenção de porosidades entre 20 e 90%, sendo que os principais agentes porogênicos utilizados são compostos de carbono, como o carvão de silício e carbonatos de cálcio e sódio[8].

4.3.5 PRODUÇÃO E APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE ESPUMAS VÍTREAS

Embora tenha sido conhecido há muito tempo e tem muitas aplicações potenciais e propriedades excelentes, apenas quantidades relativamente pequenas de espuma de vidro são produzidas industrialmente e o número de fabricantes de espuma de vidro é muito limitado. As principais razões para a falta de crescimento da indústria de vidro espumado no passado foram provavelmente o custo e a demanda. No entanto, enquanto no passado a espuma de vidro era fabricada a partir de um vidro produzido propositadamente (com matérias-primas correspondentes, planta e energia), agora a crescente disponibilidade de resíduos de vidro e um melhor conhecimento dos parâmetros de processamento possibilitam a produção de espumas de vidro a um custo reduzido. Além disso, a inflamabilidade do isolamento orgânico e a toxicidade de seus produtos de combustão criaram a necessidade de novos materiais inorgânicos. Por conseguinte, espera-se que o vidro espumado dos resíduos se torne cada vez mais importante no futuro próximo[8].

Atualmente, existem três tipos principais de espuma de vidro e, conseqüentemente, diferentes tipos de processos de espuma de vidro[58]:

- Agregado de Espuma de Vidro Solto: Para substituir totalmente o agregado natural em concreto e para aplicações como isolamento de solo, pilhas de fundação, isolamento de piso e telhado, isolamento de preenchimento, obtido por produção contínua de folhas de espuma de vidro. Devido à confidencialidade comercial, há poucas informações detalhadas sobre o processo[59,60].
- Blocos e Formas de Espuma de Vidro: na ordem de 1200x600x160mm³, geralmente são fabricados por um processo contínuo, embora um processo em lote também possa ser empregado. As possíveis aplicações de blocos de espuma de vidro são em painéis de concreto pré-moldado, tijolos de concreto, isolamento de tubulação, isolamento de parede de vasos de armazenamento, pavimentação de blocos, mas principalmente isolamento de piso e telhado.

- Grânulos Esféricos: São produzidos em um processo de granulação. O vidro finamente moído e o agente espumante são formados em esferas e depois são alimentados em um forno rotativo onde os grânulos se amolecem e o agente espumante exerce sua ação. As esferas de espuma de vidro são então recozidas e arrefecidas e podem ser utilizadas no fabrico de blocos, painéis ou lajes, pois podem ser posteriormente sinterizadas.

A Tabela 4.4 lista as propriedades de espumas vítreas comerciais[58].

Tabela 4.4 – Propriedades típicas das espumas vítreas comerciais. (Fonte:Sheffler e Colombo, 2005).

Densidade	0,1 – 0,3 g.cm ³
Porosidade	85 – 95%
Resistência a compressão	0,4 – 6 MPa
Resistência a flexão	0,3 – 1 MPa
Módulo de elasticidade à flexão	0,6 – 1,5 GPa
Coefficiente de expansão térmica	8,9x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Condutividade térmica	0,04 – 0,08 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Difusividade Térmica a °0C	3,5 – 4,9 x 10 ⁻⁷ m ² .s ⁻¹
Perda de transmissão de som a frequência normal	28dB/100mm

Teixeira[3] analisou a influência da adição de resíduos de cascas de ostra com garrafas de vidro (GV) descartadas de diferentes cores e conchas de ostras (CO) (1-15% em peso) como formador de agente porogênico utilizado para produzir espumas vitrocrystalinas. Os pós homogeneizados das composições formuladas foram pressionado uniaxialmente (20 MPa) e os compactos obtidos foram disparados a diferentes temperaturas (800-950°C) e diferentes taxas (30-120 min), a fim de investigar o efeito das adições de cascas de ostra na microestrutura e propriedades das espumas vitrocrystalinas processadas. A melhor relação entre os resíduos usados resultou em uma boa porosidade que foi obtida para uma composição contendo 91% em peso de GV e 9% em peso de CO queimados a 900°C com patamares de queima de 30 a 120 minutos. Neste caso, a porosidade variou de 81% a 91%, enquanto a condutividade e a resistência à compressão variaram respectivamente entre 0,057 e 0,077 W.m⁻¹.K⁻¹ e de 1,00 a 2,33 MPa. Imagens por MEV das espumas vítreas obtidas são apresentadas na Figura 4.11.

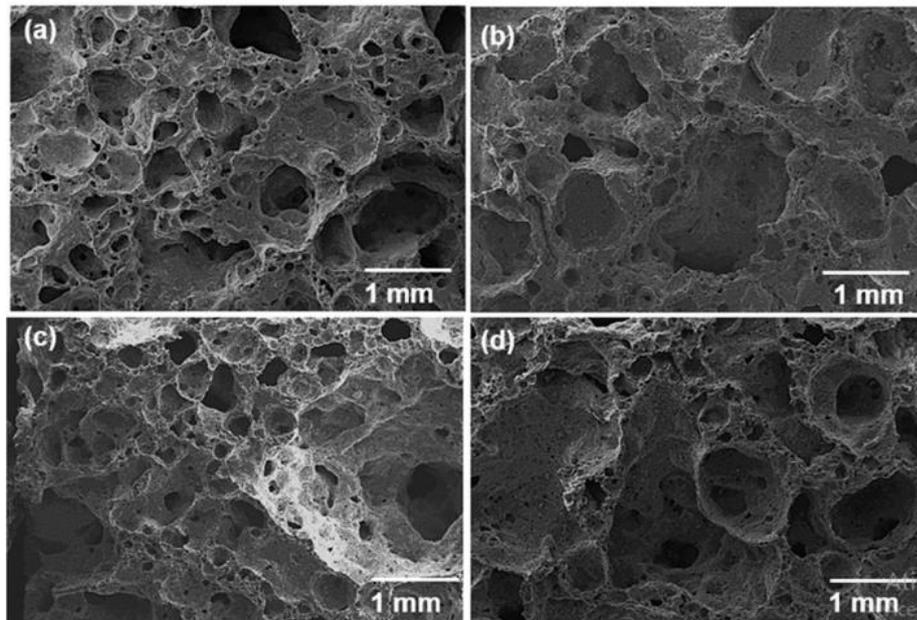


Figura 4.11 – Imagens por MEV para 9% de casca de ostra vitrocristalina para temperatura de: (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C e (d) 950°C. (FONTE: Teixeira, 2017).

Arcaro[2] produziu composições contendo garrafas de vidro transparentes e folhas de banana (dessecadas e trituradas), com diferentes frações de massa (30-50%), preparadas para a obtenção de materiais celulares para efeitos de isolamento térmico. As composições formuladas e preparadas foram pressionadas uniaxialmente (10 MPa) e os pós compactos foram queimados entre 700°C e 850°C por 30 min para investigar o efeito das folhas de banana sobre a formação de poros, sobre as propriedades térmicas e mecânicas das espumas de vidro processadas. Os resultados indicaram que as espumas de vidro obtidas com porosidades entre 58,5 e 87,5%, resistência à compressão variando entre 1,17 e 3,50 MPa e condutividade térmica variando entre 0,06 e 0,15 W.m⁻¹.K⁻¹. Os materiais obtidos foram considerados candidatos potenciais para emprego como isoladores térmicos. A Figura 4.12 apresenta imagens por MEV dessas espumas vítreas.

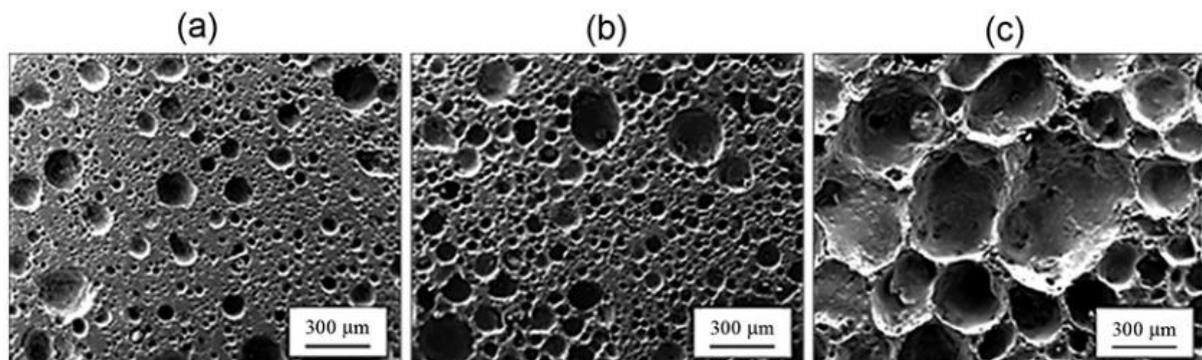


Figura 4.12 – Micrografias (MEV) espumas sinterizadas a 800°C para taxa de 30min. (a)30%, (b)40% e (c)50% de folhas de banana.

Teixeira[25] desenvolveu espumas vítreas (ver Figuras 4.13 e 4.14) que foram obtidas a partir do reaproveitamento de vidros de garrafa, de diferentes colorações, e com a adição de casca de arroz (3 – 25% em massa) e conchas de ostras (1 – 15% em massa) como agentes formadores de poros. As matérias-primas foram moídas a seco, em duas etapas, e os pós obtidos (passantes em peneira de 45 μm) foram homogeneizados a úmido e então compactados (20 MPa). Os compactos obtidos foram queimados (700 – 950 $^{\circ}\text{C}$ por 30 a 120 min) e, subsequentemente, caracterizados do ponto de vista de suas propriedades químicas, físicas, estruturais e morfológicas. A decomposição dos agentes porogênicos em intervalos de temperatura específicos promoveu o aprisionamento dos gases gerados, resultando na expansão das espumas.

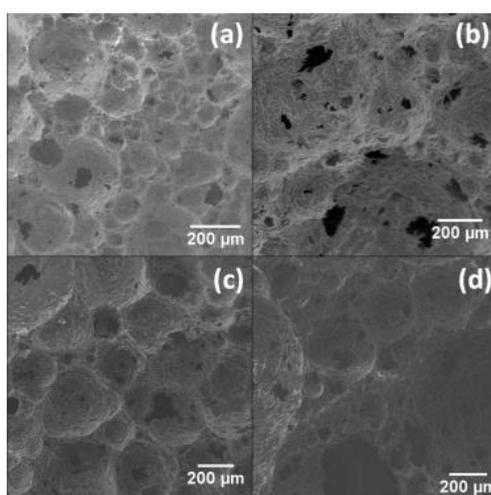


Figura 4.13 – Micrografias (MEV) de espumas vítreas queimadas a 900 $^{\circ}\text{C}$ com casca de arroz, queimadas a 900 $^{\circ}\text{C}$ por: a) 30min, b) 60min, c) 90min e d) 120min.(Fonte: Teixeira, 2017)

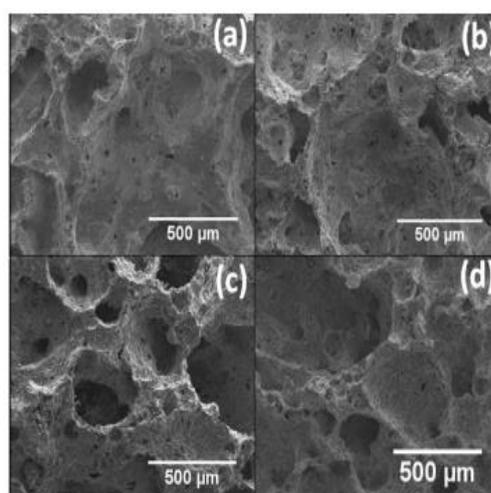


Figura 4.14 – Micrografias (MEV) de espumas vítreas queimadas a 900 $^{\circ}\text{C}$ com casca de ostra, queimadas a 900 $^{\circ}\text{C}$ por: a) 30min, b) 60min, c) 90min e d) 120min.(Fonte: Teixeira, 2017)

As análises térmicas indicaram que as formulações contendo 15% de casca de arroz e as formulações contendo 9% de conchas de ostras apresentaram a melhor relação entre as

quantidades de matérias-primas e o processamento utilizados e a expansão máxima resultante. As espumas vítreas obtidas, em sua maioria, apresentaram propriedades com valores dentro dos limites usuais das espumas vítreas comerciais, indicando a possibilidade de obtenção de materiais com porosidade controlada a partir de matérias-primas alternativas, com aplicações onde o isolamento térmico e acústico e a não inflamabilidade são os principais requisitos técnicos. As espumas vítreas obtidas com casca de arroz apresentaram porosidade entre 20% e 85% com condutividade térmica entre 0,068 e 0,154 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e resistência à compressão entre 1,1 e 1,8 MPa. As espumas vítreas contendo conchas de ostras como agente porogênico apresentaram porosidade entre 81% e 91% com condutividade térmica entre 0,057 e 0,077 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e resistência mecânica entre 0,7 e 2,3 MPa. O aumento da porosidade promoveu a diminuição tanto na resistência mecânica quanto na condutividade térmica.

Pokorny[24] desenvolveu em sua pesquisa espumas vítreas com vidro sodocálcico e para agente espumantes utilizou calcário dolomítico. Os corpos cerâmicos foram formulados com teores entre 3% e 5% em peso de calcário dolomítico, conformados por prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica e queimados entre 600°C e 1000°C. Foram variados parâmetros processuais como granulometria das matérias-primas, pressão de compactação e taxa de aquecimento na queima, bem como introduzido alumina para aumentar a refratariedade do produto final. A caracterização tecnológica dos corpos cerâmicos envolveu a determinação da expansão volumétrica, resistência mecânica à compressão, e condutividade térmica. A microestrutura foi avaliada utilizando-se uma lupa, microscopia eletrônica de varredura, mapeamento de elementos por microsonda EDS e análise mineralógica por difração de raios X (Figura 4.15).

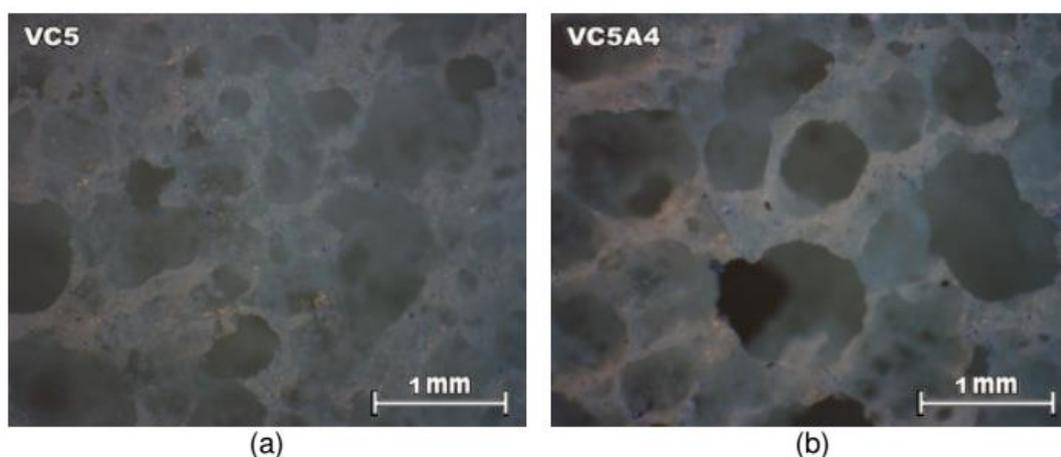


Figura 4.15 – Comparação entre a porosidade dos corpos cerâmicos formulados com 5% de calcário dolomítico, sem (VC5) e com (VC5A4) alumina, queimados a 900°C (Aumento: 6,7X). (Fonte: Pokorny, 2006)

Os resultados mostraram que é possível obter espumas vítreas a partir de pó de vidro, utilizando calcário dolomítico como agente espumante. As espumas vítreas obtidas apresentaram valores de condutividade térmica entre 0,11 a 0,7 W.m⁻¹.K⁻¹, que não estão dentro dos padrões comerciais, e valores variados de resistência mecânica sendo que, o valor máximo obtido foi 2 MPa, ambos compatíveis com a de produtos comerciais existentes no mercado de isolantes térmicos industriais. A espumação variou em função da quantidade de agente espumante e da temperatura de queima. Quanto maior o teor de calcário dolomítico, mais intenso foi o processo de espumação, para uma mesma temperatura de queima. Neste caso, dois fenômenos dependentes da temperatura atuam decisivamente para a espumação dos corpos cerâmicos: a liberação (e expansão) de CO₂ pelo calcário dolomítico e a viscosidade de fase vítrea. Temperaturas muito baixas não são suficientes para liberar CO₂ e/ou vitrificar a microestrutura, assim como temperaturas excessivas levam à fuga de CO₂ do corpo cerâmico pela baixa viscosidade da fase vítrea formada. A adição de Al₂O₃ à formulação tornou a fase vítrea menos viscosa, interferindo no processo de espumação do corpo cerâmico.

DIAS[61] elaborou composições contendo vidros de garrafas com diferentes colorações e grafite (2-12%) de fornos de arco elétrico, como agente formador de poros, foram preparadas para a produção de materiais porosos para aplicações onde o isolamento térmico, acústico e a inflamabilidade são os principais requisitos. As composições formuladas foram compactadas uniaxialmente (40 MPa) e queimadas em diferentes temperaturas (800–950°C) e ciclos por 15 a 120min (Figura 4.16).

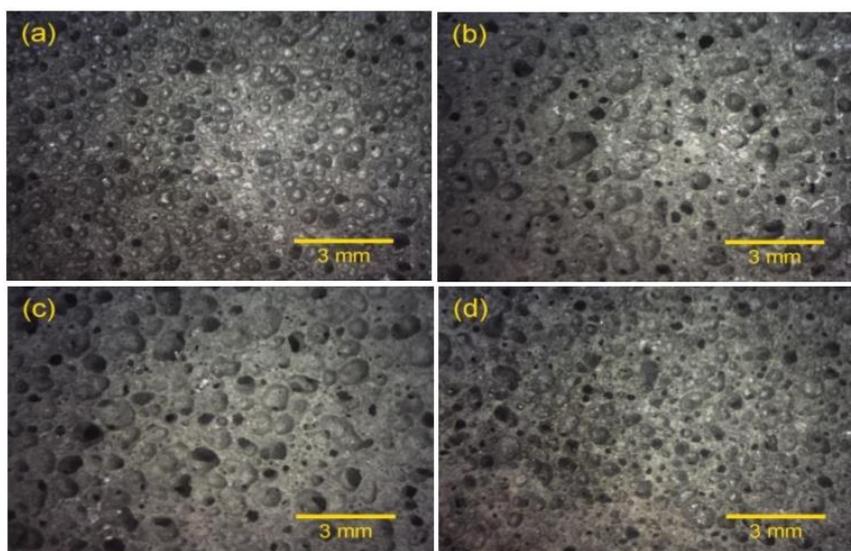


Figura 4.16 – Imagens por microscopia óptica de amostras (90% vidro, 10% grafite) queimadas em diferentes temperaturas: (a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C e (d) 950°C por 30 min, respectivamente. (Fonte: Dias, 2014)

Os resultados mostraram que é possível produzir espumas de vidro para isolamento térmico a partir de composições contendo 90% de vidro e 10% de grafite, queimadas entre 800 e 950°C/30 min, as quais apresentaram porosidades entre 53 e 76%, com condutividades térmicas entre 0,16 e 0,08 W.m⁻¹.K⁻¹ e com resistência à compressão entre 20 e 4,6 MPa. As espumas vítreas obtidas são fortes candidatas para aplicações que requerem isolamento térmico com adequada combinação de condutividade térmica, porosidade e resistência mecânica.

RANGEL[62] investigou a produção de espumas vítreas de baixo impacto ambiental utilizando como matéria-prima resíduos de vidro de lâmpadas fluorescentes e casca de ovo branco como agente espumante. Foi avaliada a influência da temperatura de queima, percentual de agente espumante e granulometria dos materiais precursores na expansão, na densidade e na porosidade dos corpos cerâmicos obtidos (Figura 4.17). Os agentes precursores tiveram as suas composições químicas, estruturas cristalinas e granulometrias elucidadas por meio das técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X e análise de dispersão a laser, respectivamente. A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a perda de massa da casca de ovo branco durante o aquecimento. As espumas vítreas foram formuladas com 5 e 7% em massa de agentes espumantes, conformadas por prensagem uniaxial e queimados entre 650°C e 900°C, com taxa de aquecimento de 2,5°C min⁻¹ e 30 min de patamar. Como resultado, foram obtidos corpos cerâmicos altamente porosos, com alta expansão de até 500% e com baixa densidade (0,24 g.cm⁻³), sendo que os melhores resultados foram alcançados com 5% de agente espumante a 700°C.

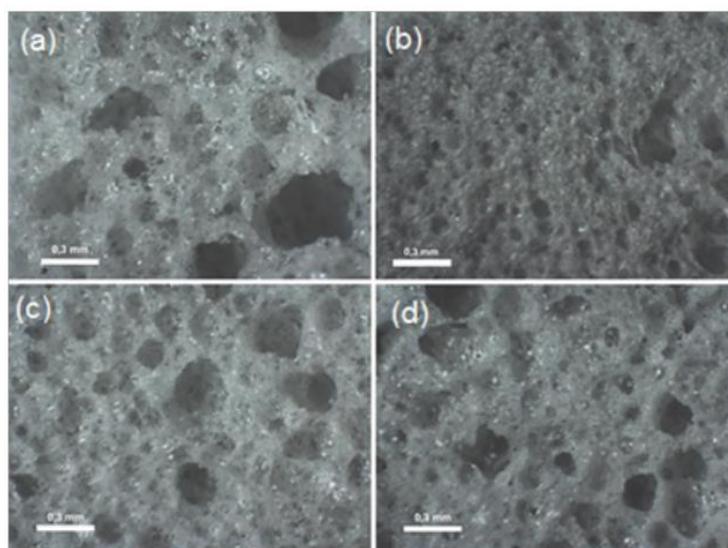


Figura 4.17 – Micrografia das espumas vítreas a) EV100E5, b) EV100E7, c) EV200E5 e d) EV200E7, obtidas a 700°C.(Fonte: Rangel, 2017).

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta os procedimentos utilizados para a obtenção das matérias primas e das espumas vítreas.

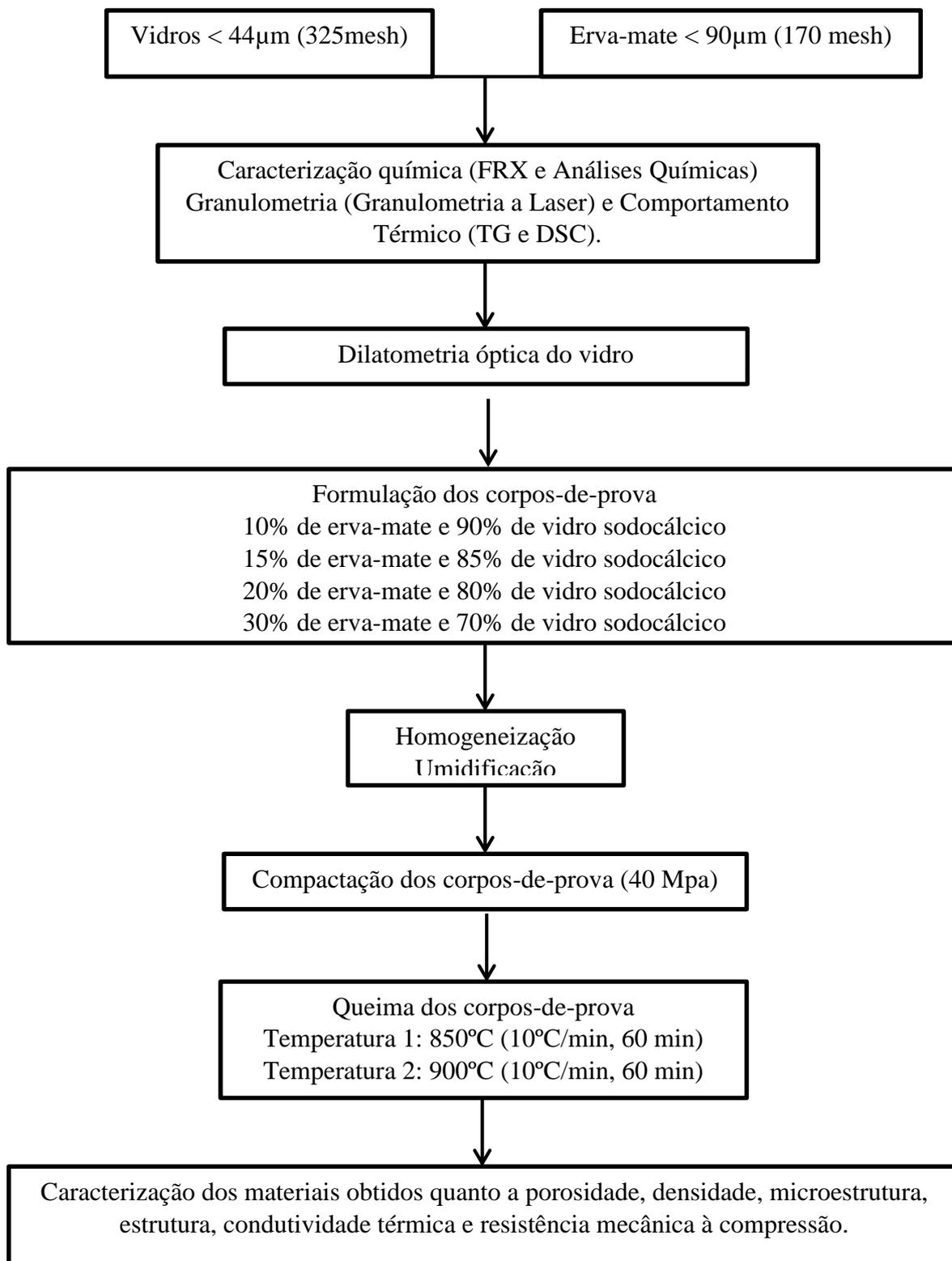


Figura 5.1 – Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.

5.1 MATERIAIS: OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO

O vidro utilizado para a obtenção dos corpos-de-prova foi o vidro sodocálcico. As garrafas foram coletadas em estabelecimentos comerciais, na cidade de Porto Alegre.



Figura 5.2 – Garrafa de coloração verde utilizada como matéria prima.

As garrafas foram lavadas e inseridas em estufa laboratorial durante 360min. Após a retirada da estufa, as garrafas foram quebradas com uma marreta, e inseridas em um moinho de bolas para trituração. Após, o material foi cominuído em um moinho rápido (Servitech, CT-242), contendo bolas de alumina, para redução do tamanho de partícula $< 44\mu\text{m}$ (325 mesh).

A distribuição média de tamanho de partícula ($d_{50} = 2,45 \mu\text{m}$) do material resultante foi determinada usando um analisador de tamanho de partícula a laser (Líquido CILAS 1180).



Figura 5.3 – Vidro sodocálcico moído – aspecto.

O resíduo de erva-mate utilizada foi a da espécie *Ilex paraguariensis*, da marca “Barão de Cotegipe”. Esta espécie é abundante na região sul do país.

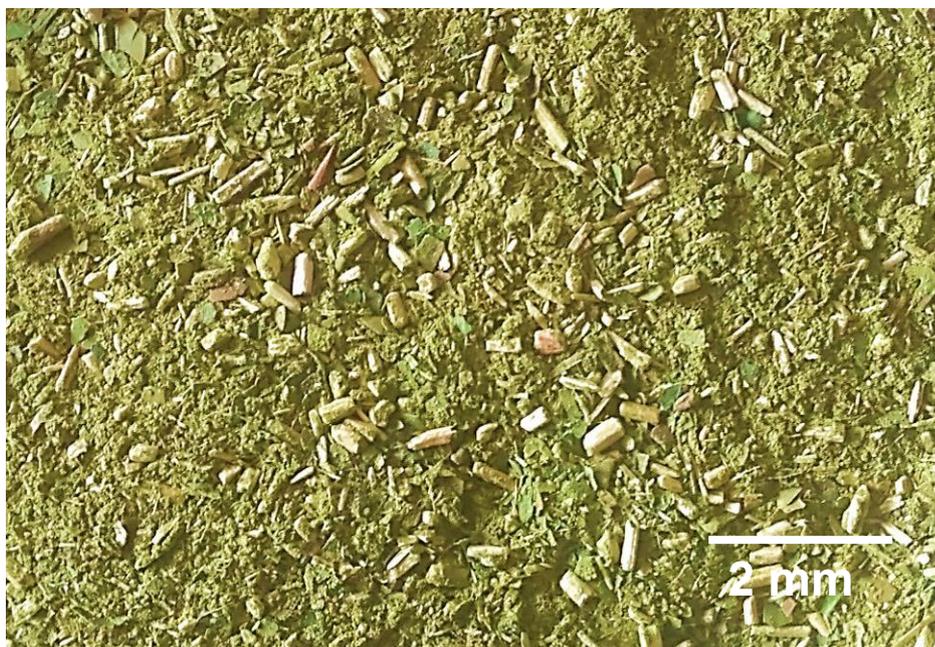


Figura 5.4 – Resíduo da erva-mate utilizada – aspecto.

A amostra do resíduo de erva-mate seca foi peneirada de modo a obter um pó com um tamanho de partícula inferior a $90\mu\text{m}$ (170 mesh). As amostras de pó obtidas foram caracterizadas de acordo com os procedimentos descritos na ASTM E1871-82 (2006) para a umidade, ASTM E872-82 (2006) para materiais voláteis, ASTM E1755-01 (2015) para cinzas e ASTM E1756- 08 (2015) para sólidos totais e carbono fixo.

5.2 PRODUÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS

As amostras de ambos os resíduos foram secas a 110°C durante 2 h e misturadas (mistura seca em um moinho de bolas planetário durante 5 min). As misturas foram idealizadas em quatro adições diferentes de erva-mate (EM): 10%, 15%, 20% e 30%, sendo o restante vidro sodo cálcico (VSC), conforme formulação descrita na Tabela 5.1.

As composições foram umidificadas com 10% de água. Após a homogeneização, as formulações (EM + VSC) foram compactadas uniaxialmente (40 MPa) em matriz de aço por meio de uma prensa hidráulica para a obtenção dos corpos de prova de pós medindo 30mm de diâmetro com média de 5mm de espessura, que após a prensagem, eram colocados imediatamente no forno.

Cada formulação gerou uma quantidade de 5 amostras, que foram queimadas em forno elétrico tipo mufla (BTT 2374, Sanchis C), em duas temperaturas diferentes: 850°C e 900°C. O patamar utilizado foi de 60min com taxa de 10°C/min. Esses parâmetros condizem com os encontrados na literatura [8][28]. Os corpos de prova foram mantidos no forno até o resfriamento natural das amostras.

Tabela 5.1 – Descrição das formulações e parâmetros processuais para a obtenção das espumas vítreas.

Granulometria do VSC passante (mesh)	Granulometria da EM passante (mesh)	Temperaturas de queima (°C)	Adição de EM (%)	Adição em Vidro (%)
325	90	850	10	90
			15	85
		900	20	80
			30	70

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As amostras de EM e de VSC, após passarem pelo processo de cominuição, foram analisadas por fluorescência de raios-X (XRF 1800, Shimadzu) para determinação da sua composição química.

5.3.2 TEOR DE UMIDADE, MATERIAIS VOLÁTEIS, CINZAS E CARBONO FIXO

Garcia [64] fez análises químicas aproximada, baseados nos procedimentos descritos nas normas ASTM, E871-82 (2006), E872-82 (2006), E1755- 01 (2007) e E1756-08 (2008).

As referidas normas também foram utilizadas para cálculos de teores de: umidade (U), materiais voláteis (SV), cinzas (TC) e carbono fixo, conforme as equações 5.1 a 5.4:

$$U = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação (5.1)}$$

$$SV = \left(\frac{m_s - m_c}{m_i} \times 100 \right) - U \quad \text{Equação (5.2)}$$

$$TC = \frac{m_c}{m_s} \times 100 \quad \text{Equação (5.3)}$$

$$TCF = 100 - (SV + TC) \quad \text{Equação (5.4)}$$

onde,

m_i = massa da amostra antes da secagem em estufa;

m_s = massa da amostra após secagem em estufa;

m_c = massa da amostra após calcinação;

U = teor de umidade em %;

SV = teor de sólidos voláteis em %;

TC = teor de cinzas em %;

TCF = teor de carbono fixo em %.

5.3.2.1 TEOR DE UMIDADE (U)

A EM foi colocada em um cadinho que foi inserido em uma estufa laboratorial por 360 min. Verificando-se a diferença da massa da amostra antes (m_i) e após secagem (m_s), foi possível determinar o teor de umidade (U).

5.3.2.2 TEOR DE SÓLIDOS VOLÁTEIS (SV)

Conhecido o valor de U , descobriu-se o teor de sólidos voláteis (SV), que corresponde à fração de partículas que primeiramente entram em combustão ao iniciar a queima.

5.3.2.3 TEOR DE CINZAS (TC)

Para o cálculo do teor de cinzas (*TC*), foi necessário saber a massa que resultou após o tratamento térmico do material que estava no cadinho (m_c). A massa resultante da calcinação da amostra foi calculada após a inserção do cadinho com EM ser inserido em um forno tipo mufla (BTT 2374, Sanchis C) com temperatura de 575°C por 180min, utilizando a mesma taxa de aquecimento dos compactos de 10°C.min⁻¹.

5.3.2.4 TEOR DE CARBONO FIXO (TCF)

Por fim, o cálculo de teor de carbono fixo (*TCF*), que corresponde à quantidade de massa resultante da liberação dos compostos voláteis, foi obtido a partir dos valores de *SV* e *TC*.

5.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL

As matérias-primas (10mg de amostras moídas) foram analisadas por meio de análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD) (SDTQ-600 TA Instruments) a 10°C.min⁻¹ (com ar sintético), com utilização de cadinhos de patina e com cadinho de platina vazio como referência. As análises termogravimétricas TGA-50 (Shimadzu), foram obtidas nas amostras das formulações, com fluxo de ar sintético de 50 cm³.min⁻¹.

5.3.4 DILATOMETRIA ÓPTICA

O vidro sodocálcico foi submetido a ensaio de dilatometria em um dilatômetro óptico (ODHT, Expert System Solution, Misura, Itália) onde foi obtida a curva de retração térmica. A amostra foi aquecida até a fusão, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera oxidante (ar).

5.3.5 GRANULOMETRIA

A distribuição média de tamanho de partícula de EM e de VSC foi determinada usando um analisador de tamanho de partícula de dispersão úmida (Líquido CILAS 1180).

5.3.6 DENSIDADE E POROSIDADE

A densidade real (ρ_t) das amostras foi determinada usando um picnômetro de hélio (AccuPyc 1340, Micromeritics, EUA). Já a densidade aparente (ρ_a) das amostras queimadas, a partir de suas medidas geométricas, utilizando um paquímetro (Mitotoyo, precisão $\pm 0,01$ mm) e sua massa obtida na balança (Shimadzu AX200 a 0,001 g). A partir de medidas de densidades geométricas e verdadeiras, a porosidade (ε) das espumas de vidro queimadas foi calculada de acordo com a Equação 5.5.

$$\varepsilon(\%) = \left[1 - \left(\frac{\rho_a}{\rho_t} \right) \right] \times 100 \quad \text{Equação (5.5)}$$

5.3.7 MICROESTRUTURA

Após a produção das espumas vítreas, a microestrutura dos poros foi analisada através de imagens capturadas em microscópio óptico (Olympus, 3Z61). Para a dimensão dos poros, foi utilizado o método de interceptação linear[65], conforme Equação 5.6:

$$D = 1.623 \times t \quad \text{Equação (5.6)}$$

onde,

D = Diâmetro médio do poro;

t = comprimento do poro.

Os corpos de prova foram cortados, todos considerados, em média, a uma mesma distância a partir de sua origem. A medição da superfície interna de cada espuma foi feita com auxílio do *software* (ImageJ[®]), após a captura de 300 pontos para cada amostra.

5.3.8 RESISTÊNCIA MECÂNICA

A resistência mecânica das espumas de vidro foi determinada através da resistência mecânica à compressão, de acordo com a norma[65]. Os compactos foram seccionados a uma dimensão aproximada de 10 x 10 x 10 mm³ e ensaiados em uma máquina de ensaio universal (Autograph AG-X, Shimadzu) com uma velocidade de 1mm.min⁻¹ e uma célula de carga de

2KN com pré-carga de 30 N. Para que os compactos recebessem uma carga distribuída e não pontual, foram utilizadas folhas de etileno acetato de vinila (EVA). Neste tipo de ensaio, o corpo de prova é submetido a uma tensão até sua ruptura.

5.3.9 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica dos materiais obtidos foi determinada por uma TCi Thermal Conductivity C-THERM TECHNOLOGIES em amostras na forma de disco de 30mm de diâmetro.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

6.1.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A Tabela 6.1 apresenta os resultados da análise química aproximada das amostras de erva-mate. O conteúdo de sólidos voláteis ficou próximo de 80,5%, o que indica a presença de matéria orgânica, que representa as frações lignocelulósicas e de carbono presentes nas amostras. Isso também expressa o peso dos componentes da biomassa, que são primeiro degradados termicamente e depois são oxidados em alta temperatura[21, 22]. Após a combustão, o material restante corresponde às cinzas, perfazendo aproximadamente 8,5% para a erva-mate analisada.

As cinzas de erva-mate são ricas em CaO, K₂O, SiO₂, MnO, P₂O₅ e MgO, como pode ser visto na Tabela 6.1, similar ao obtido em estudos anteriores[66].

Tabela 6.1 – Composição química imediata da erva-mate (EM).

TEORES	EM (%)
Umidade	4,37±0,5
Sólidos Voláteis	80,60±0,4
Cinzas	8,44±0,2
Carbono Fixo	6,96±0,4

Estudos indicam concentrações baixas de cinzas para biomassas em geral na faixa de 0,3-1%, mas em resíduos agrícolas, incluindo cascas de arroz, a cinza pode representar 23%, enquanto em outros, é inferior a 3% como no bagaço de cana-de-açúcar [15, 67].

O teor de carbono fixo da erva-mate foi de aproximadamente 7% e está relacionado à massa do material remanescente após a remoção dos componentes voláteis durante a queima, excluindo cinzas e umidade. A umidade é de aproximadamente 5%. O teor de sólidos voláteis e o carbono fixo podem ser responsáveis pela formação de espuma vítrea.

A Tabela 6.2 mostra a composição química do vidro e da erva-mate utilizadas neste estudo. Pode verificar-se que as amostras de vidro são abundantes em SiO₂, Na₂O e CaO em quantidades normalmente encontradas em vidros sodocálcico. O óxido de ferro (Fe₂O₃) presente na amostra promove a coloração verde das garrafas de vidro utilizadas. Uma vez que as aplicações previstas neste trabalho se referem principalmente a painéis de isolamento térmico, não são necessários requisitos estéticos em termos de cor específica.

Tabela 6.2 – Análise química (fluorescência de raios X) dos resíduos de vidro, erva-mate e das cinzas da erva-mate.

Óxidos Constituintes	Vidro (%)	Erva-mate (%)
SiO₂	68.3	0.7
Al₂O₃	2.07	0.3
Fe₂O₃	0.41	0.5
CaO	8.94	1.2
K₂O	0.44	1.7
MgO	1.80	0.3
Na₂O	17.95	
P₂O₅	0.01	0.3
TiO₂	0.06	
MnO	-	0.2
P₂O₅	-	0.3
SO₃	-	0.4
CO₂	-	94.3

6.1.2 ANÁLISES TÉRMICAS E DILATOMETRIA ÓPTICA.

A Figura 6.1 mostra curvas de retração linear para as amostras de vidro reciclado, além da perda de massa da erva-mate e das cinzas de erva-mate (em detalhe) em função da temperatura. Estes dados foram obtidos por dilatometria óptica e análise termogravimétrica.

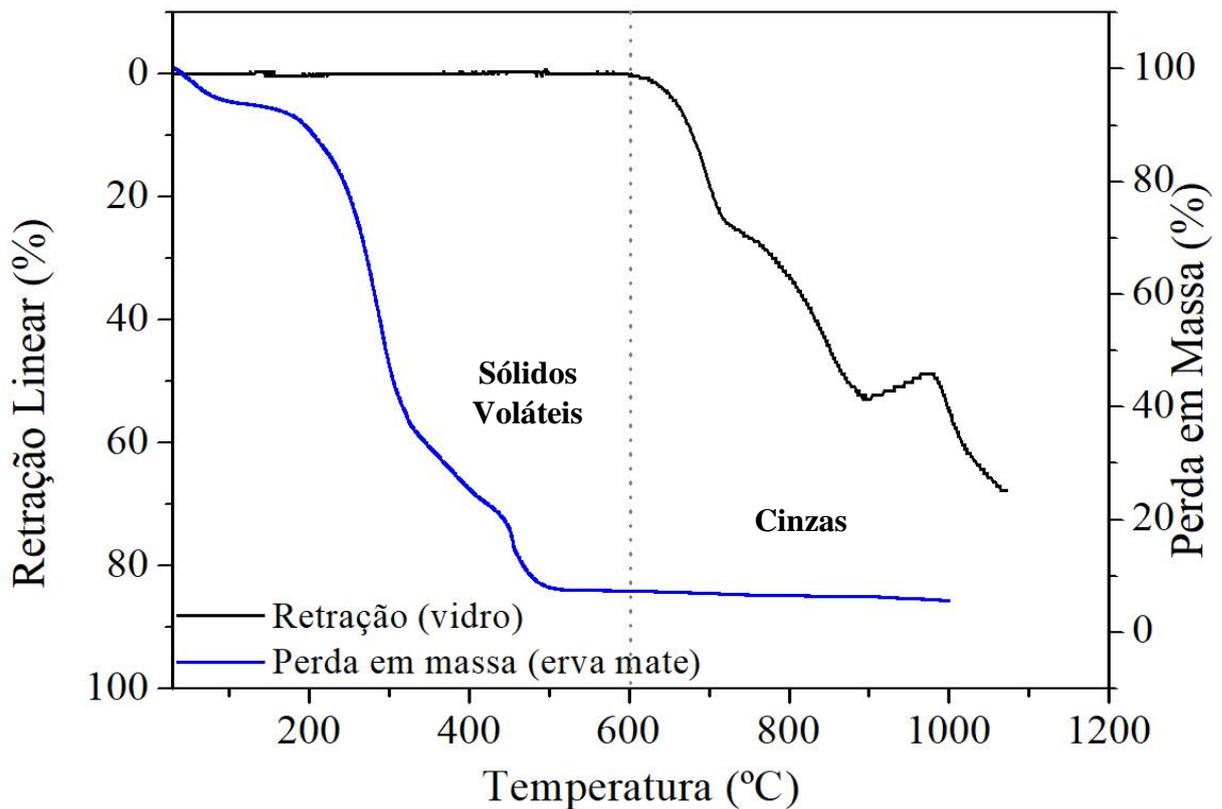


Figura 6.1 – Curva de contração linear do vidro (linha preta) e perda de massa da erva-mate (linha azul) em função da temperatura.

A densificação do vidro (linha preta) começa a aproximadamente 600°C e seu amolecimento começa a 700°C (ponto em que o vidro amolece sem nenhum esforço aplicado - *Littleton softening point*). A partir de aproximadamente 800°C (quando o vidro atinge a sua maior retração e densificação), a expansão é facilitada e ocorre a temperaturas até 1000°C como resultado da formação de fase líquida viscosa. Em temperaturas superiores a 1000°C, a viscosidade do vidro diminui gradualmente. Por outro lado, erva-mate (linha azul) mostrou três estágios de degradação térmica. O primeiro (da temperatura ambiente a cerca de 150°C) está relacionado à perda de umidade da amostra, correspondendo a uma perda de peso de 6%. Esses valores são semelhantes dos encontrados pela análise aproximada, apresentada anteriormente. Na segunda etapa, entre 150-580°C, é registrada a maior perda de peso atribuída aos materiais voláteis e a degradação da hemicelulose (a porção de celulose e lignina, que são componentes da biomassa). A perda de massa para amostras de erva-mate é de 93%. Nesta fase, também é possível identificar a temperatura de ignição do processo de combustão da biomassa.

A degradação térmica de produtos de biomassa consiste em teores de umidade, voláteis e cinzas. Os voláteis são subdivididos em gases, como hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono, dióxido de carbono e alcatrão. Os rendimentos dependem da temperatura e da taxa

de aquecimento[67]. Uma terceira fase de perda de massa pode ser observada acima de 580°C, onde há uma grande quantidade de carbono que causa a formação de gases a temperaturas entre 600-1000°C, o que pode ser visto em detalhe na Figura 6.1 e também na Figura 6.2.

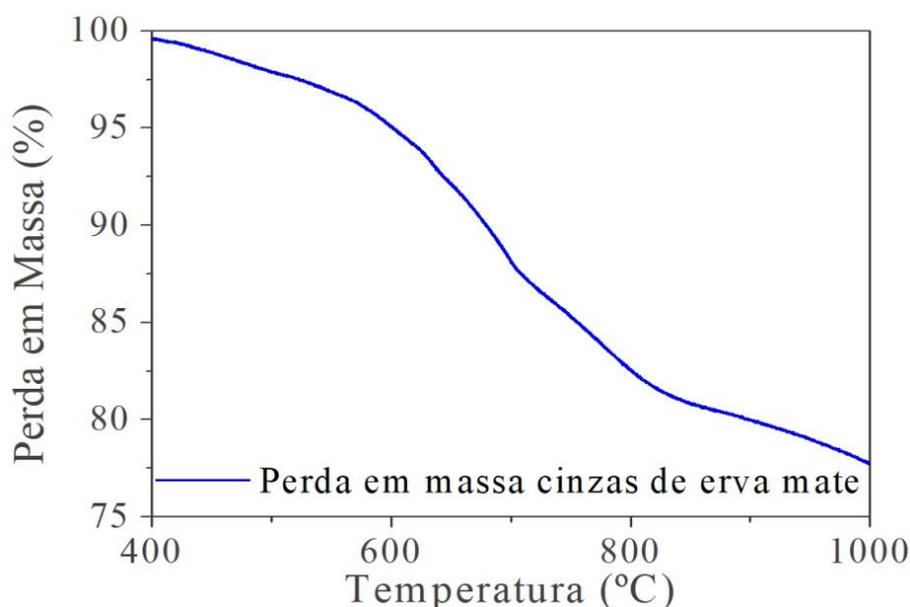


Figura 6.2 – Perda da massa das cinzas da erva-mate em função da temperatura.

6.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS

A temperatura de queima para a produção de espumas vítreas está diretamente relacionada à viscosidade do vidro, e sua expansão é causada pela liberação do gás da decomposição do agente espumante [68, 69]. Neste caso, dois processos de formação de poros estão agindo. Inicialmente, os poros são formados na matriz vítrea devido à pirólise da erva-mate, que atua como material sacrificial ou modelo. Estes poros se formam, mas não causam expansão da matriz. Eles ocupam apenas o lugar anteriormente ocupado pela erva-mate. Posteriormente, a temperaturas acima de 600°C, o carbono resultante da pirólise da erva-mate é responsável pelo segundo processo de formação de poros. Ou seja, há uma expansão da matriz vítrea devido à liberação de gás (Figura 6.2 - cinzas de erva-mate) à temperatura em que existe uma viscosidade adequada no vidro. A faixa de viscosidade mais conveniente para a expansão da produção de espuma de vidro com porosidade máxima corresponde a temperaturas entre 800 – 1000 ° C para vidros sodocálcicos [68, 69].

6.2.1 POROSIDADE

A Figura 6.3 mostra a porosidade de espumas de vidro produzidas com quantidades diferentes de erva-mate em função da temperatura de queima (850°C e 900°C). Como pode ser visto, a porosidade das espumas de vidro produzidas varia de 63,3 a 88,3%. Em geral, com quantidades crescentes de erva-mate, há aumento na porosidade. À medida que a temperatura aumenta de 850°C a 900°C, a porosidade sofre alterações para todas as composições estudadas, sendo observado um pequeno aumento na sua porosidade. Isso sugere que o principal fator que influencia a porosidade nesta faixa de temperatura (850°C a 900°C) é a quantidade de erva-mate, e acima de tudo, indica que a viscosidade ideal é obtida a 900°C.

Estudos mostram que com temperaturas de queima mais altas, há uma diminuição da viscosidade do vidro, que não é suficiente para manter a estrutura celular, pois 900°C, por exemplo, é muito próximo da sua temperatura de fusão. As espumas de vidro comerciais têm valores de porosidade entre 85 e 95% [8]. Portanto, algumas das espumas de vidro contendo 30% de erva mate mostram valores de porosidade dentro dos valores esperados para espumas vítreas, e em alguns superiores aos encontrados em produtos comerciais processados em condições semelhantes, o que também foi relatado em estudos anteriores [2,4, 68, 70].

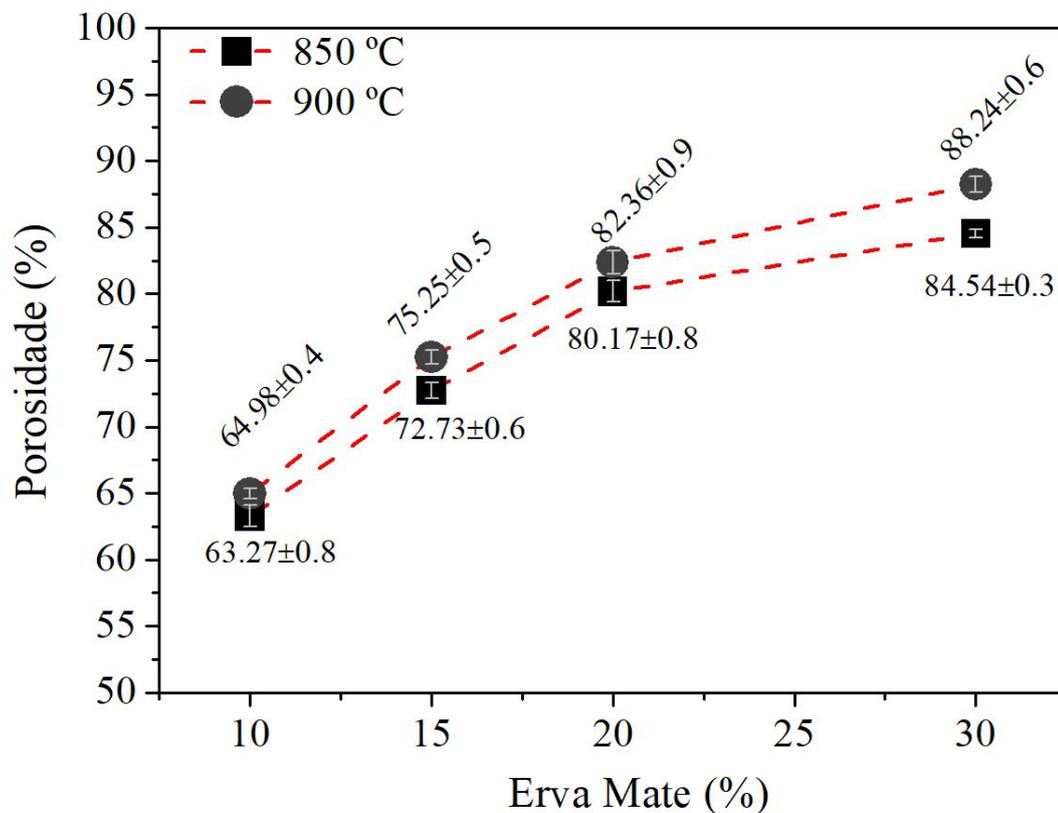


Figura 6.3 – Porosidade das espumas de vidro produzidas em função do teor de erva mate (10,15,20 e 30%) e da temperatura de queima 850°C e 900°C.

As Figuras 6.4 e 6.5 mostram imagens por micrografia óptica de espumas de vidro produzidas com diferentes teores de erva-mate [10 (a), 15 (b), 20 (c) e 30% (d)] por 60 min a 850°C (Figura 6.4) e 900°C (Figura 6.5), respectivamente.

A partir da observação das imagens, pode-se inferir que as amostras são livres de fissuras (pelo menos dentro do campo de observação) com poros uniformemente distribuídos com porosidade fechada e são observadas morfologias muito semelhantes para todas as espumas de vidro obtidas. Estes resultados estão de acordo com os dados mostrados na Figura 6.3. A porosidade também aumenta com maiores quantidades de erva-mate.

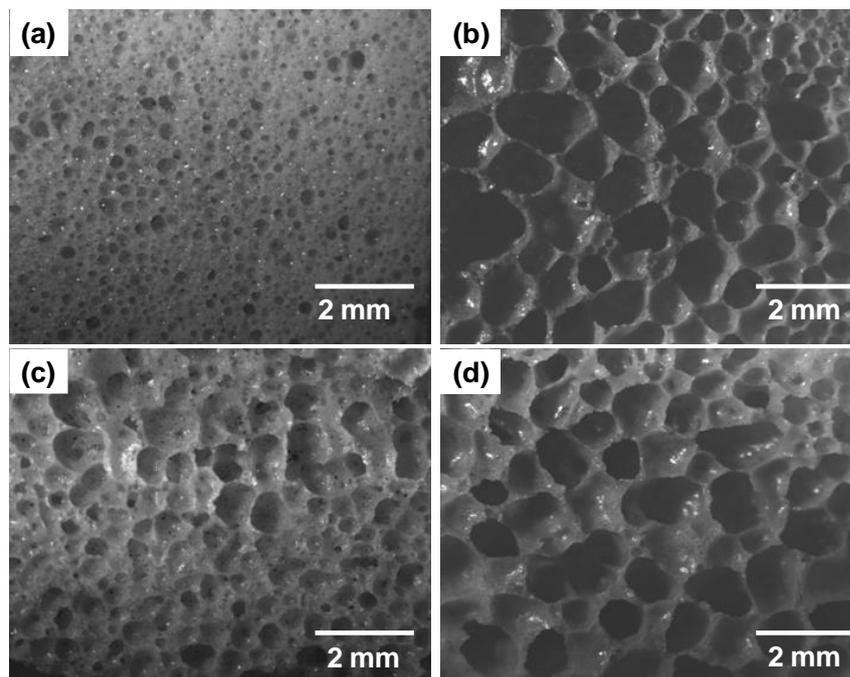


Figura 6.4 –Imagens por microscopia óptica das espumas de vidro produzidas com diferentes teores de erva-mate [10 (a), 15 (b), 20 (c) e 30% (d)] queimadas a 850°C.

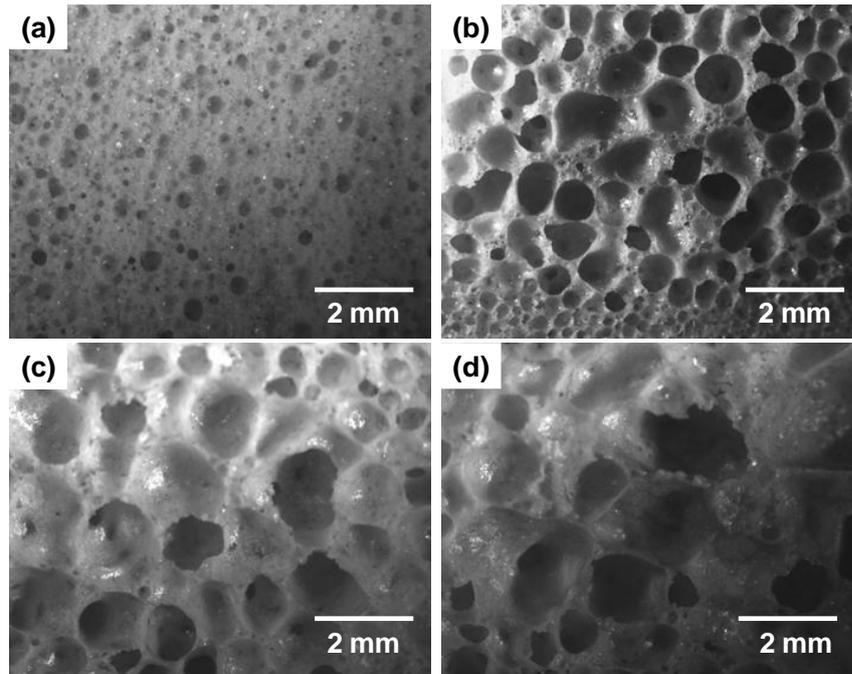
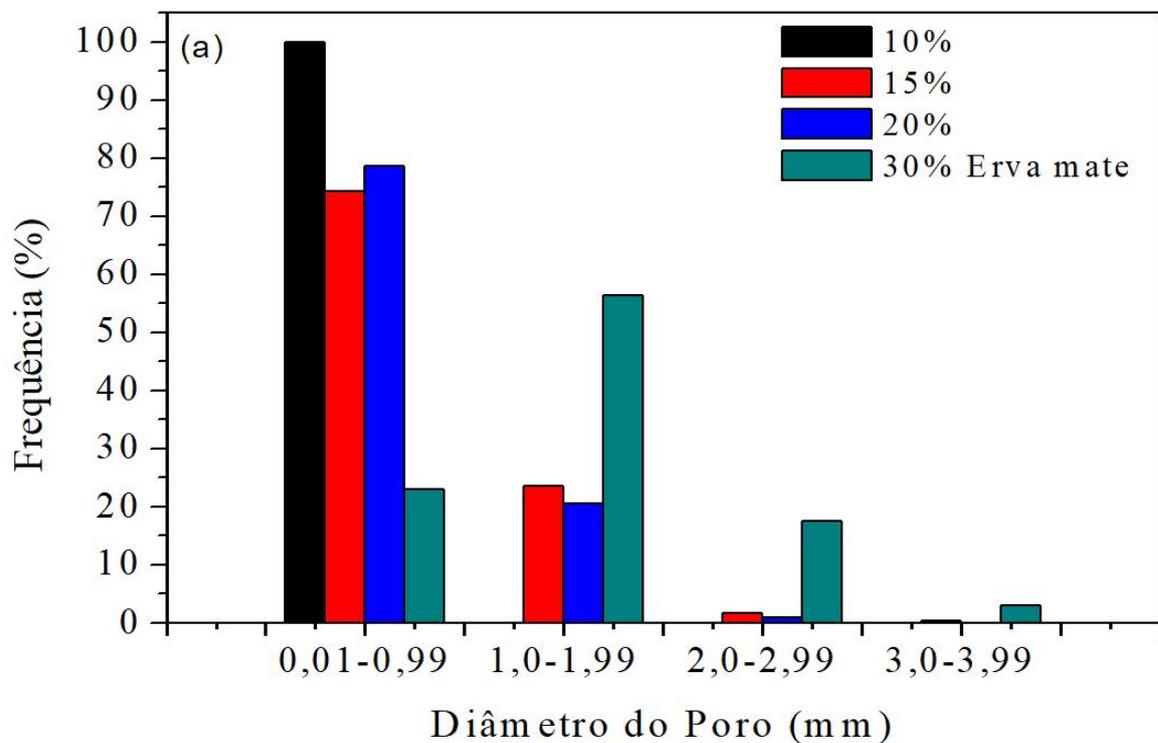


Figura 6.5 – Imagens por microscopia óptica das espumas de vidro produzidas com diferentes teores de erva-mate [10 (a), 15 (b), 20 (c) e 30% (d)] queimadas a 900°C.

A Figura 6.6 mostra os histogramas das distribuições de tamanho de poro para as espumas de vidro produzidas em função do teor de erva-mate (10, 15, 20 e 30%) e da temperatura de queima 850°C (a) e 900°C (b).



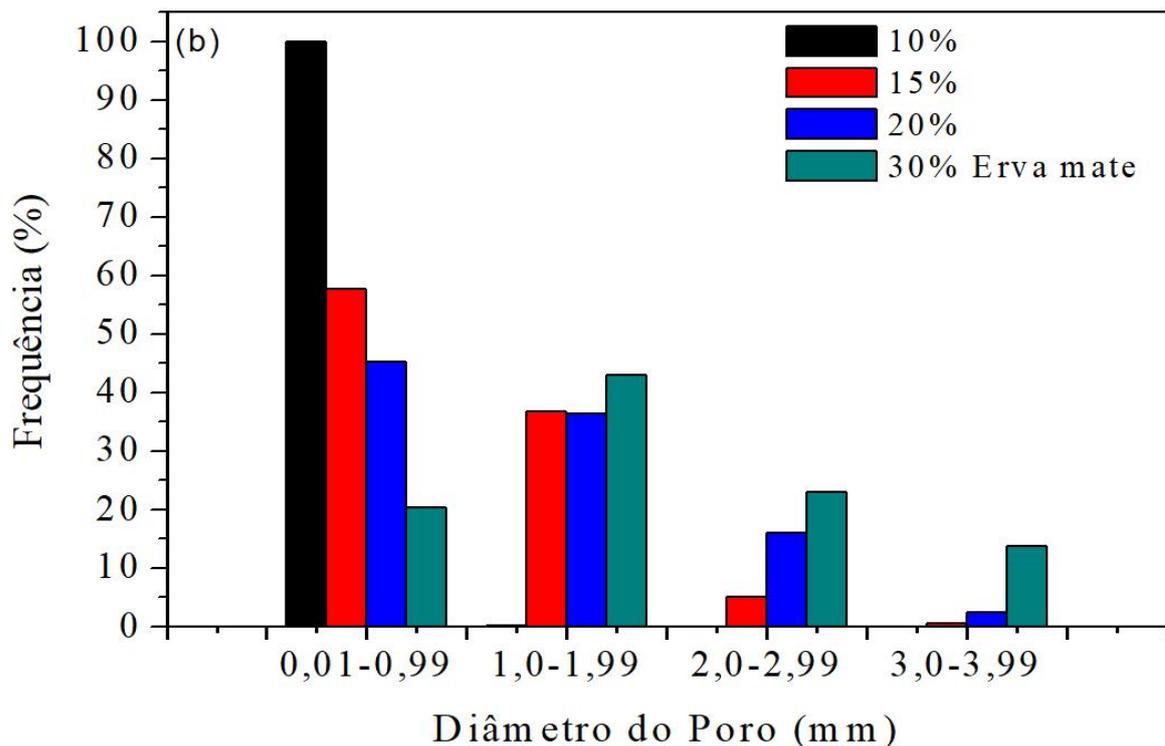


Figura 6.6 – Diâmetro dos Poros das espumas vítreas produzidas com diferentes porcentagens de erva mate (10,15,20,30%) sinterizadas a 850°C (a) e 900°C (b).

De acordo com as medidas nos histogramas, pode-se observar que a amostra contendo 10% de erva-mate tem o diâmetro para todos os poros abaixo de 1 mm para todas as temperaturas de queima. Os pequenos poros observados são principalmente devido à baixa quantidade de agentes porogênicos. A amostra contendo 15% de erva-mate tem uma distribuição de tamanho de poro para a qual aproximadamente 75% dos poros são menores que 1 mm e 25% dos poros são 1-2 mm quando a temperatura de queima é de 850°C. Os diâmetros dos poros aumentam significativamente quando a temperatura de queima aumenta.

O diâmetro dos poros aumenta com o aumento da temperatura para a amostra de 15% porque existe uma maior quantidade de resíduo de carbono resultante do processo de pirólise da erva-mate. Posteriormente, há uma expansão da matriz vítrea como resultado da maior liberação de gás. Isto pode ser observado em amostras contendo 20-30% de erva-mate. Para a amostra contendo 30% de erva-mate, também são observados poros que variam de 3-4 mm de diâmetro. A partir da análise das Figuras 6.4 e 6.5, há uma tendência para o diâmetro dos poros aumentarem com o aumento da porosidade. Isso porque o aumento da quantidade de ar dentro da espuma resulta em maior porosidade. Essa inserção é obtida aumentando o número

de poros ou seus diâmetros. Em comparação com a literatura, a faixa de porosidade está similar a encontrada na literatura.

6.2.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA A COMPRESSÃO

A Figura 6.7 apresenta os resultados de resistência à compressão para as espumas de vidro com 10, 15, 20 e 30% de erva-mate e queimadas a 850°C e 900°C por 60 min. A resistência mecânica é fortemente influenciada pela porosidade. Especificamente, a amostra com maior porosidade (30% de erva-mate) tem a menor resistência à compressão (aproximadamente 1,5 MPa) e a amostra com um dos valores de porosidade mais baixos (10% de erva-mate) possui a maior resistência à compressão (aproximadamente 15 MPa). Este resultado está de acordo com os resultados de porosidade observados, ou seja, a resistência mecânica à compressão aumenta à medida que a porosidade diminui. Não houve alterações significativas na resistência à compressão com aumento de temperatura. Isso pode ser explicado pela variação na porosidade após o aumento de temperatura.

Espumas vítreas comerciais tipicamente têm valores de resistência à compressão entre 0.4-6 MPa[8]. Neste caso, como mostrado na Figura 6.7, as espumas de vidro obtidas com teores de erva-mate entre 15-30% alcançam a faixa de resistência à compressão estabelecida. Assim, as espumas de vidro obtidas neste estudo satisfazem os requisitos mínimos em termos de resistência à compressão.

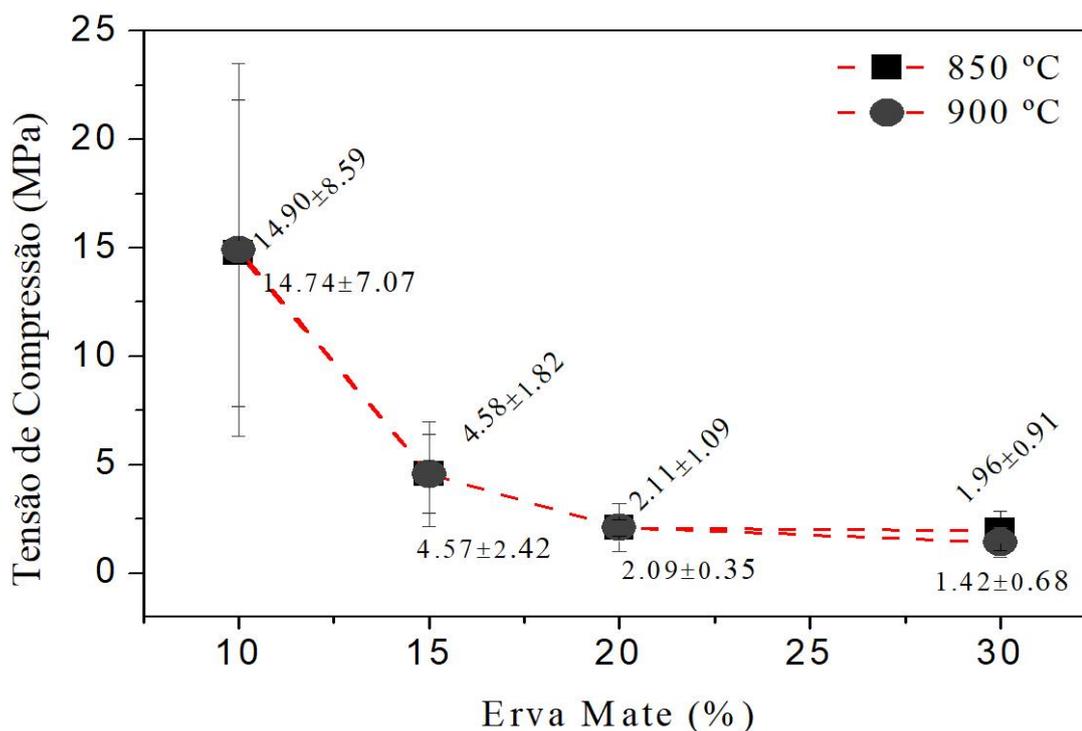


Figura 6.7 – Resistência à compressão de espumas vítreas em função do teor de erva-mate (10, 15, 20 e 30%) e da temperatura de queima (850°C e 900°C).

6.2.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A Figura 6.8 mostra os resultados de condutividade térmica para as espumas de vidro produzidas após a adição de 10, 15, 20 e 30% de erva-mate queimadas com temperaturas de 850°C e 900°C. Em geral, a condutividade térmica diminui à medida que a porosidade aumenta (devido ao teor de erva-mate). Este é o resultado da contribuição de uma maior porosidade, que reduz a condutividade térmica, especialmente nos casos em que os poros estão fechados e não estão interligados. Em contraste, com o aumento da temperatura de 850°C para 900°C, a condutividade térmica diminui. Neste caso, embora as porosidades sejam muito similares, há uma maior contribuição dos tamanhos de poros maiores nas espumas de vidro obtidas a 900°C.

Vale ressaltar que as espumas de vidro que contêm 15, 20 e 30% de erva-mate a 900°C têm valores de condutividade térmica na faixa de valores correspondentes às espumas vítreas comerciais (Figura 6.8, área azul), que variam de 0,04-0,08 W.m⁻¹.K⁻¹[8].

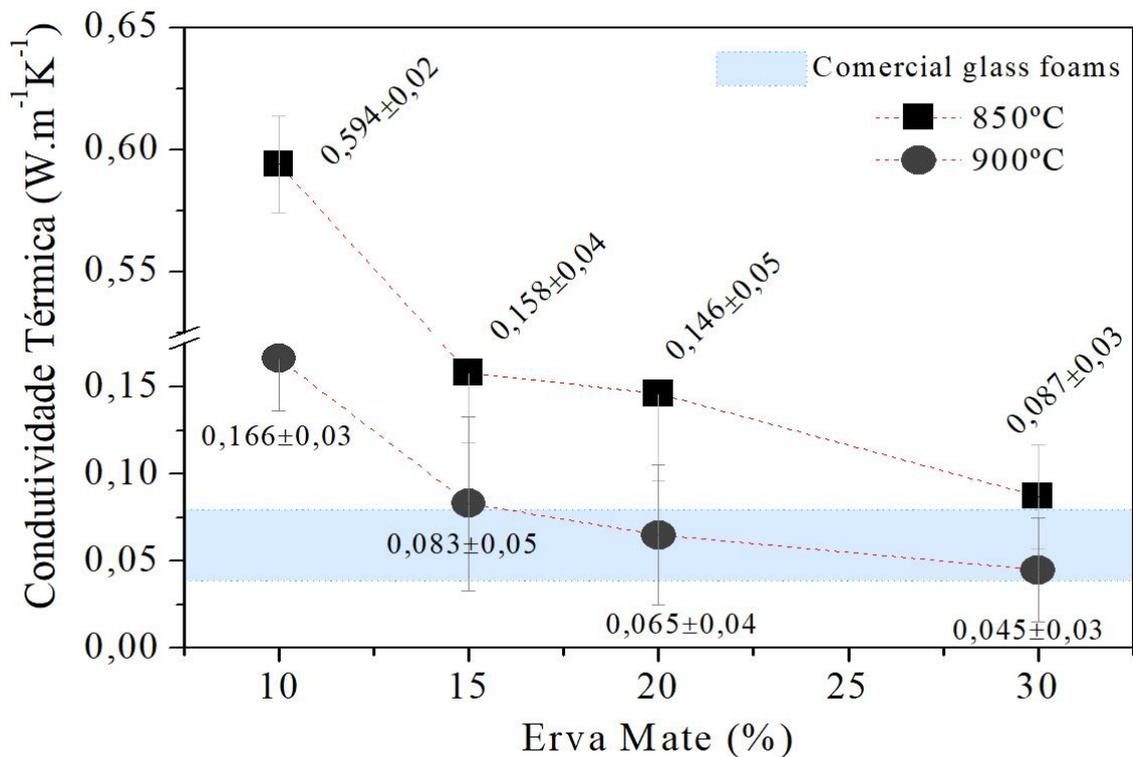


Figura 6.8 – Condutividade térmica de espumas vítreas produzidas em função do teor de erva-mate (10, 15, 20 e 30%) e da temperatura de queima (850°C e 900°C)

Vale ressaltar que as espumas de vidro que contêm 15, 20 e 30% de erva-mate a 900°C têm valores de condutividade térmica na faixa de valores correspondentes às espumas vítreas comerciais (Figura 6.8, área azul), que variam de 0,04-0,08 W.m⁻¹.K⁻¹[8]. Na Tabela 6.3 abaixo, há outros valores de autores que também trabalharam com espumas vítreas, é possível confirmar que as espumas vítreas obtidas com erva mate, estão na mesma faixa de valores obtidas em outras pesquisas e com as espumas vítreas comerciais.

Tabela 6.3 – Valores de espumas vítreas produzidas por outros autores, comparadas as espumas comerciais.

AUTOR	AGENTE POROGENICO	TEMPERATURA (°C)	TAXA DE AQUECIMENTO (°C/min)	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)	CONDUTIVIDADE TÉRMICA W.m ⁻¹ .K ⁻¹	POROSIDADE ε (%)
TEIXEIRA (2017)	Casca de ostra	800 - 950	30 a 120	1,00 a 2,33	0,057 a 0,077	81 a 91
ARCARO (2016)	Folhas de bananeira	700 - 850	30	1,17 a 3,50	0,06 a 0,15	58,5 e 87,5
TEIXEIRA (*2017)	Casca de arroz	700 - 950	30 a 120	1,1 a 1,8	0,068 e 0,154	20 a 85
TEIXEIRA (*2017)	conchas de ostras	700 - 950	30 a 120	0,7 a 2,3	0,057 e 0,077	81 a 91
POKORNY (2014)	Calcário dolomítico	600 a 1000	50K/h a 150K/h = 18 a 118	2 (valor máximo)	0,11 a 0,7	-
DIAS (2014)	grafite	800 - 950	15 a 120	4,6 a 20	0,16 e 0,08	53 e 76
RANGEL (2017)	Casca de ovo	650 - 900	2,5 a 30	-	-	-
SHEFFLER E COLOMBO (2005)	-	-	-	0,4 a 6	0,04 a 0,08	85 a 95

Espumas Vítreas Comerciais

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, foi possível inferir as seguintes conclusões:

As garrafas de vidro descartadas podem ser convertidas com sucesso em espumas vítreas usando erva-mate *Ilex paraguariensis* (15-30% em massa) como agentes espumantes, contribuindo assim para o ciclo de vida sustentável desses materiais, que geralmente são depositados em aterros sanitários, reciclando os resíduos de vidro e erva-mate.

As espumas de vidro produzidas após a queima a 850°C e 900°C durante 60 min têm porosidades entre 66,3-88,3% e resistências à compressão variando entre 15-1,5 MPa. Sua condutividade térmica varia de 0,6-0,04 W.m⁻¹.K⁻¹.

A porosidade obtida na amostra com 30% de erva mate na temperatura de 900°C foi de 88,3%, o que mostra compatível com as espumas vítreas comerciais, onde a porosidade varia entre 85% e 95%.

Os resultados de resistência mecânica a compressão também apresentaram resultados compatíveis com as espumas vítreas comerciais que variam de 0,4 a 6 MPa. Todos os corpos de prova confeccionados apresentam resistência mecânica dentro dessa faixa de resistência.

Este processo de obtenção de espumas vítreas é simples e não requer o uso de aditivos tóxicos. As propriedades obtidas para os produtos finais mostram que este método é adequado quando o objetivo é obter materiais com microestruturas homogêneas, porosidade e boa resistência mecânica.

As propriedades avaliadas indicam que as espumas vítreas geradas podem ser usadas como painéis de isolamento térmico, que requerem uma combinação adequada de condutividade térmica, porosidade e resistência mecânica.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Investigar novas formulações com vidro e a erva-mate, adicionando agentes expansivos em diferentes teores;
- Avaliar outras taxas de aquecimento na faixa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, conforme recomendado na literatura para também obter espumas homogêneas;
- Avaliar as espumas vítreas quanto a sua utilização na construção civil para isolamento térmico;
- Estudar os parâmetros que podem influenciar na obtenção das espumas vítreas como a porosidade, resistência mecânica e condutividade térmica;
- Investigar outras pressões de compactação para verificar a obtenção um melhor encapsulamento dos gases no compacto de modo a intensificar a expansão.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]Ortega, F., Paiva, A., Rodrigues, J., and Pandolfelli, V., Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting”. *Cerâmica*, 2003. 49(309): p. 1-5.
- [2]Arcaro, S., Maia, B.G.d.O., Souza, M.T., Cesconeto, F.R., Granados, L., and Oliveira, A.P.N.d., Thermal Insulating Foams Produced From Glass Waste and Banana Leaves. *Materials Research*, 2016. 19: p. 1064-1069.
- [3]Teixeira, L., Fernandes, V., Maia, B., Arcaro, S., and de Oliveira, A.N., Vitrocrystalline foams produced from glass and oyster shell wastes. *Ceramics International*, 2017. 43(9): p. 6730-6737.
- [4]Scarinci, G., Brusatin, G., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I., Colombo, P., Hreglich, S., and Dall'igna, R., Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibres. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000. 20(14): p. 2485-2490.
- [5]Bernardo, E., Cedro, R., Florean, M., and Hreglich, S., Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams. *Ceramics International*, 2007. 33(6): p. 963-968.
- [6]Gong, Y., Dongol, R., Yatongchai, C., Wren, A.W., Sundaram, S.K., and Mellott, N.P., Recycling of waste amber glass and porcine bone into fast sintered and high strength glass foams. *Journal of Cleaner Production*, 2016. 112: p. 4534-4539.
- [7]Eriksson, O., Reich, M.C., Frostell, B., Björklund, A., Assefa, G., Sundqvist, J.-O., Granath, J., Baky, A., and Thyselius, L., Municipal solid waste management from a systems perspective. *Journal of Cleaner Production*, 2005. 13(3): p. 241-252.
- [8]SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [9]ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C.W.; EVERETT, D.H.; HAYNES, J.H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J.D.F.; SING, K.S.W.; UNGER, K.K. Recommendation for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.
- [10]MENEZES, R., R.; NEVES, G., de A.; FERREIRA, H., C.; O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.6, n.2, p.303-313, 2002.
- [11]LORENZI, Harri. Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa, SP: Editora Plantarum, 1992. 368 p.
- [12]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 outubro de 2017.
- [13]Studart, A.R., Gonzenbach, U.T., Tervoort, E., and Gauckler, L.J., Processing routes to macroporous ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006. 89(6): p. 1771-1789.
- [14]Gibson, L.J. and Ashby, M.F., Cellular solids: structure and properties. 1999: Cambridge university press.

- [15] Sellin, N., de Oliveiraa, B.G., Marangonia, C., Souzaa, O., de Oliveirab, A.P.N., and de Oliveiraa, T.M.N., Use of banana culture waste to produce briquettes. *Chemical Engineering*, 2013. 32.
- [16] SOUZA, E. de. et al. Vitrocerâmicas porosas do sistema LZSA utilizando resíduos orgânicos como agentes formadores de poros. *Exacta*, São Paulo, v. 4, n. 2, p. 289-296, jul./dez. 2006.
- [17] Junior, E.L.C. and Morand, C., Interest of mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.) as a new natural functional food to preserve human cardiovascular health—A review. *Journal of Functional Foods*, 2016. 21: p. 440-454.
- [18] Caron, B.O., Santos, D.R.d., Schmidt, D., Basso, C.J., Behling, A., Eloy, E., and Bamberg, R., Biomass and accumulation of nutrients in *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. *Ciência Florestal*, 2014. 24(2): p. 267-276.
- [19] de Oliveira, Y.M.M. and Rotta, E. Área de distribuição natural de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). in *Embrapa Florestas-Artigo em anais de congresso. 1983: In: seminário sobre atualidades e perspectivas florestais, 10., 1983, Curitiba. Silvicultura da erva-mate (Ilex paraguariensis): anais...* Curitiba: EMBRAPA-CNPQ, 1985. p. 17-36.
- [20] Wendling, I., Propagação vegetativa de erva-mate (*Ilex paraguariensis* Saint Hilaire): estado da arte e tendências futuras. 2004.
- [21] IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2013 03/08/2017; Available from: www.ibge.gov.br.
- [22] INYM. Instituto Nacional do Mate. 2013 [cited 2017 03/08/2017]; Available from: www.inym.org.ar.
- [23] MAG. Ministerio de Agricultura y Ganadería. 2013; Available from: www.mag.gov.py.
- [24] POKORNY, A. Obtenção e caracterização de espumas vítreas a partir de resíduos de vidro sodo-cálcico e calcário dolomítico como agente espumante. Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre, RS. 2014. 116 p.
- [25] TEIXEIRA, B. L., Desenvolvimento de espumas vítreas obtidas a partir de resíduos. Dissertação de Mestrado. UFSC. Florianópolis, SC. 2017. 91p.
- [26] MAZUCHOWSKI, J.Z. Manual da erva mate (*Ilex paraguariensis* St.Hill). Curitiba: EMATER, 1989.
- [27] GIULIAN, R., Estudo da Composição Elementar da Erva-Mate (*Ilex paraguariensis*). Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre, RS. 2005. 109p.
- [28] VALDUGA, A.T., FINZER, J.R.D., MOSELE, S.H. Processamento de Erva-Mate. Erechim: Edifapes, 2003.
- [29] <http://flores.culturamix.com/informacoes/ilex-paraguariensis>. Acessado em 24/10/2017.
- [30] ESMELINDRO, A. A., GIRARDI, J.S., MOSSI, A. et al. Influence of agronomic variable on the composition of mate tea leaves (*Ilex paraguariensis*) extracts obtained from CO₂ extraction at 30°C and 175 bar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Columbus, v.52, n. 7, p. 1990-1995, Apr.2004.

- [31]GUGLIUCCI, A., Antioxidant effects of *Ilex paraguariensis*: induction of decreased oxidability of human LDL in vivo. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 224, n. 2, p. 338-344, July, 1996.
- [32]FILIP, R., LOTITO, S. B., FERRARO, G. et al. Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. *Nutrition Research*, New York, v. 20, n. 10, p. 1437-1446, Oct. 2000.
- [33]SCHINELLA, G. R., TROIANI, G., DÁVILIA, V. et al. Atioxidant effects of na aqueous extract os *Ilex paraguariensis*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 269, n. 2, p. 357-360, Mar. 2000.
- [34]CHANDRA, S., MEJIA, E. G., Polyphenolic compounds, antioxidante capacity, and quinone reductase activity of na aqueous extract of *Ardisia compressa* in comparison to mate (*Ilex paraguariensis*) and green (*Camelia sinensis*) teas. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Columbus, v. 52, n. 11, p. 3583-3589, June 2004.
- [35]GORZALCZANY, S., FILIP, R., ALONSO, M. R. et al. Choleric effect and intestinal propulsio of mate (*Ilex paraguariensis*) and its substitutes or adulterants. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 75, n. 3, p. 291-294, Aug. 2001.
- [36]BAISCH, A. L. M., JOHNSTON, K. B., STEIN, F. L. P. Endothelium dependent vasorelaxing activity of aqueous extract of *Ilex paraguariensis* on mesenteric arterial bed of rats. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 60, n. 2, p. 133-139, Mar. 1998.
- [37]ANDRADE, F. D. P., PIACENTE, S., PIZZA, C. et al. Studies on the constituents of a brazilian folk infusion. Isolation and structure elucidation of new triterpene saponins from *Ilex amara* leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Columbus, v. 50, n. 2, p. 255-261, Jan.2002.
- [38]MAZZAFERA, P. Maté drinking: caffeine and phenolic acid intake. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 1, p. 67-71, Sep. 1997.
- [39]SALDAÑA, M. D. A., ZETZL, C., MOHAMED, R. S. et al. Extraction of methylxanthines from guaraná seeds, mate leaves, and cocoa beans using supercritical carbono dioxide and etanol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, n. 17, p. 4820-4826, Aug. 2002.
- [40]<http://origemdascoisas.com/a-origem-do-vidro/>. Acessado em 18/10/2017.
- [41]FERNANDES, M. H. F. V., Introdução à ciência e tecnologia do vidro. Universidade Aberta. 1999. 143 p.
- [42]CALLISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução, LTC, R.J., p. 292-296 e 450-455, 5 Ed., 2002. (REORGANIZAR A PARTIR DAQUI).
- [43]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. (REORGANIZAR A PARTIR DAQUI).
- [44]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 outubro de 2017.

- [45]VAN VLACK, L.H. Princípios de ciência e tecnologia dos materiais, Ed. Campus Ltda., p. 331-332, 1984.
- [47]Kern, L., US Patent 1,898,839, 1933.
- [48]Demidovich, B.K., Production and Application of Glass foam (in russian), Ed. Nauka i Tekhnika, Minsk, 1972, p. 301.
- [49]Ducman, W., Kovacevic', M., Key Eng. Mater. 1997, 132–136, 2264–2267.
- [50]Solomon, D., Rossetti, M., US Patent 5,516,351, 1996.
- [51]Brusatin, G., Scarinci, G., Proceed. IVth Int. Congress “Valorisation and Recycling of Industrial Wastes (VARIREI)”, L’Aquila, Italy, 2003.
- [52]Bayer, G., Koese, S., Riv. Staz. Sperim. Vetro 1979, 9, 310–320.
- [53]Souza, M.T., Maia, B.G.O., Teixeira, L.B., de Oliveira, K.G., Teixeira, A.H.B., and Novaes de Oliveira, A.P., Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. Process Safety and Environmental Protection, 2017. 111: p. 60-64.
- [54]Morgan, J., Wood, J., Bradt, R., Mater. Sci. Eng. 1981, 47, 37–42.
- [55]Ketov, A.A., Proc. Int. Symp. Recycling and Reuse of Glass Cullet, Dundee, Scotland, 2001, p. 1–7.
- [56]Hojaji, H., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1988, 136, 185–206.
- [57]Koese, V.S., Bayer, G., Glastechn. Ber. 1982, 55, 151–160.
- [58]Hurley, J., Glass Research and Development Final Report: a U.K. Market Survey for Glass Foam, published by: WRAP (The Waste and Resources Action Programme), The Old Academy, 21 Horsefair, Banbury, Oxon OX16 0AH, www.wrap.org.uk.
- [59]Kraemer, S., Seidle, A., Mayer, R., Streibl, L., US Patent 3,473,904, 1969.
- [60]Malesak, J., US Patent 3,607,170, 1971.
- [61]Dias, G.M.V.; Cesconeto, F.R.; Arcaro, S.; Raupp-Pereira, F.; Oliveira, A.P.N. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS DE VIDRO PARA ISOLAMENTO TÉRMICO. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2014. PÁGINAS 1553 – 1560.
- [62]RANGEL, E. M.; MELO, C.C.N. de; CARVALHO, C. de O.; RODRIGUES, D. L. C.; OSORIO, A. G.; MACHADO, F. M. PRODUÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS DE BAIXO IMPACTO AMBIENTAL. Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade (RBES). v.3, n.1, p.1-6, abr.2017.
- [63]NOGUEIRA G. Combustão e gasificação de biomassa sólida. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.
- [64]GARCIA, R.; PIZZARO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource Technology, v. 103, p. 249-258, 2012.
- [65]ASTM, Standard Test Method for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories, in C 133–97. 1997: Annual Book of ASTM Standards. p. 6.

- [66]Gonzalez de Mejia, E., Song, Y.S., Ramirez-Mares, M.V., and Kobayashi, H., Effect of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) tea on topoisomerase inhibition and oral carcinoma cell proliferation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2005. 53(6): p. 1966-1973.
- [67]Demirbas, A., Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in energy and combustion science*, 2004. 30(2): p. 219-230.
- [68]Souza, M.T., Maia, B.G.O., Teixeira, L.B., de Oliveira, K.G., Teixeira, A.H.B., and Novaes de Oliveira, A.P., Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017. 111: p. 60-64.
- [69]Petersen, R.R., König, J., and Yue, Y., The viscosity window of the silicate glass foam production. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017. 456: p. 49-54.
- [70]Zilli, M., Arcaro, S., Cesconeto, F.R., Maia, B.G., Pereira, F.R., and Oliveira, A.P., Production and Characterisation of Ceramic Foams from Industrial Solid Waste. *Chemical engineering*, 2015. 43.
- [71] <https://industria hoje.com.br/como-e-fabricado-o-vidro>. Acessado em 18/06/2018.
- [72] ASTM E1871 – 06 Standard Guide for Serving Protocol for Sensory Evaluation of Foods and Beverages.
- [73] ASTM E872 – 82 (2006) Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels.
- [74] ASTM E1755 – 01 (2015) Standard Test Method for Ash in Biomass.
- [75] ASTM E1756 – 08 (2015) Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass.