

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS A PARTIR DE
RESÍDUOS DE VIDRO SODO-CÁLCICO E CALCÁRIO DOLOMÍTICO COMO
AGENTE ESPUMANTE

Andrea Pokorny

Porto Alegre
2006

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 - PPGEM

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS A PARTIR DE
RESÍDUOS DE VIDRO SODO-CÁLCICO E CALCÁRIO DOLOMÍTICO COMO
AGENTE ESPUMANTE

Andrea Pokorny
Engenheira de Materiais

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2006

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Co-Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto dos Santos

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi

Prof. Dr. Dachamir Hotza

Prof. Dr. Marcus Vinícius Veleza Ramires

Porto Alegre

2006

AGRADECIMENTOS

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

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

A todos os bolsistas que me ajudaram, de alguma forma, no auxílio da execução dos experimentos. Em especial aos bolsistas de Iniciação Científica Felipe Alves Koops e Cynthia Thompson, pela dedicação no período relevante desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Luis Alberto dos Santos, pela co-orientação.

Aos meus amigos Rafael Trommer, Maria Ercília Arruda, Álvaro Niedersberg Correia Lima, Felipe Nobre de Souza, André Zimmer, Antonio Takimi, Hugo Leonardo Rocha Alves, Annelise Kopp Alves e todos que conviveram comigo e me auxiliaram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

À minha grande amiga Aline Ozelame de Lima por toda a amizade compartilhada.

Às doutoras e amigas Daniela Lupinacci Villanova, Tania Basegio e Margarete Regina Freitas Gonçalves pelo apoio e pelas horas de conversas.

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

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

Ao Carlos, pelo carinho, compreensão, apoio e amor, compartilhados em todos os momentos de nossas vidas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA.....	4
2. OBJETIVOS	7
2.1 OBJETIVO GERAL.....	7
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	7
3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA	8
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
4.1 ESPUMAS SÓLIDAS.....	9
4.1.1 <i>Espuma cerâmica</i>	9
4.1.2 <i>Espuma polimérica</i>	10
4.1.3 <i>Espuma vítrea</i>	11
4.1.4 <i>Aplicações das espumas vítreas</i>	14
4.1.5 <i>Condutividade térmica das espumas vítreas</i>	15
4.1.6 <i>espuma vítrea como isolante térmico</i>	18
4.2 VIDROS.....	20
4.2.1 <i>Processamento de vidros</i>	23
4.3 PRODUÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS.....	30
4.3.1 <i>Agente espumante</i>	35
4.3.1.1 <i>Calcário</i>	36
4.3.2 <i>Conformação de espumas vítreas</i>	38
4.3.2.1 <i>Formulação</i>	38
4.3.2.2 <i>Prensagem</i>	39
4.3.3 <i>Secagem</i>	40
4.3.4 <i>Queima</i>	41
4.3.4.1 <i>Efeito da queima em estruturas porosas</i>	42

5. METODOLOGIA	45
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	45
5.1.1 Vidro sodo-cálcico.....	46
5.1.2 Calcário dolomítico.....	49
5.1.3 Alumina.....	52
5.2 PRODUÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS.....	53
5.2.1 Formulações.....	54
5.2.2 Conformação dos corpos-de-prova.....	55
5.2.3 Secagem.....	56
5.2.4 Queima.....	56
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS.....	56
5.3.1 Expansão volumétrica e densidade.....	56
5.3.2 Resistência mecânica.....	57
5.3.3 Condutividade térmica.....	58
5.3.4 Análise microestrutural.....	60
5.3.5 Análise de imagens.....	60
5.4 ERRO DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS.....	60
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
6.1 ANÁLISE DA EXPANSÃO NOS CORPOS CERÂMICOS.....	62
6.2 GRANULOMETRIA DA MATÉRIA-PRIMA.....	70
6.3 TAXA DE AQUECIMENTO.....	75
6.4 ADIÇÃO DE ALUMINA.....	83
6.5 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS.....	96
6.5.1 Resistência mecânica.....	96
6.5.2 Condutividade térmica.....	99
7. CONCLUSÕES	101
7.1 QUANTO À OBTENÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS.....	101
7.2 QUANTO À CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS.....	102
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1. Tipos de espumas vítreas (à esquerda, blocos painéis e chapas e a direita, agregados soltos) (MEIER, 2005).	12
Figura 4.2. Curva típica de tensão x deformação de uma espuma vítrea sob compressão (PENG <i>et al.</i> , 2000).	14
Figura 4.3. Variação da condutividade térmica de materiais cerâmicos em função da temperatura (CALLISTER, 2002).	17
Figura 4.4. Unidade básica da rede de sílica (AKERMAN, 2000).	21
Figura 4.5. Sílica vítrea (AKERMAN, 2000).....	21
Figura 4.6. Variação do volume específico em função da temperatura para materiais cristalinos e não cristalinos (NAVARRO, 1991).	24
Figura 4.7. Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para o vidro sodo-cálcico e outros vidros (CALLISTER, 2002).	27
Figura 4.8. Funções relativas dos óxidos no vidro (adaptado de AKERMAN, 2000).	27
Figura 4.9. Rede de um vidro sodo-cálcico (AKERMAN, 2000).	29
Figura 4.10. Crescimento das bolhas entre 600 e 900°C em função da taxa de aquecimento (STEINER, 2002).....	34
Figura 4.11. Representação esquemática do modelo de espumação (STEINER, 2002).	35
Figura 4.12. Classificação composicional de rochas que contenham pelo menos 50% de carbonato em sua composição (UNESP, 2005).	37
Figura 5.1. Fluxograma da metodologia desenvolvida neste trabalho.	45
Figura 5.2. Análise granulométrica por difração a <i>laser</i> do vidro sodo-cálcico após moagem e peneiramento nas peneiras 80 (a), 150 (b) e 325 (c) ABNT (respectivamente 180, 106 e 45 µm).	47
Figura 5.3. Análise termogravimétrica e térmica diferencial do vidro sodo-cálcico empregado na formulação das espumas vítreas.	48
Figura 5.4. Análise mineralógica por difração de raios X da formulação com 95% de vidro e 5% de calcário após a queima da mesma a 900°C.	49
Figura 5.5. Análise mineralógica por difração de raios X do calcário (dolomita = $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; calcita = CaCO_3 ; antigorita = $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).	50
Figura 5.6. Análise mineralógica por difração de raios X do calcário calcinado a 1000°C (óxido de cálcio = CaO ; Magnesita = MgCO_3 ; Forsterita = $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$; Silicato de cálcio = CaSiO_3 ; Periclásio = MgO).	51
Figura 5.7. Análise granulométrica por difração a <i>laser</i> do calcário após peneiramento.	51
Figura 5.8. Análise termogravimétrica e térmica diferencial do calcário dolomítico empregado na formulação das espumas vítreas.	52
Figura 5.9. Distribuição granulométrica por difração a <i>laser</i> da alumina APC 2011. O tamanho médio de partícula é de 2,92 µm.	53

Figura 5.10. Fluxograma relativo à avaliação da mistura de calcário e vidro na formulação de massa cerâmica porosa.....	54
Figura 5.11. Esquematização do aparato experimental adotado para medição da condutividade térmica das espumas vítreas.	59
Figura 6.1. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com vidro sodo-cálcico, com 3% (VC3) e 5% (VC5) em peso de calcário dolomítico. Tamanho médio de partícula do vidro: 80µm. Taxa de aquecimento: 100K/h.	62
Figura 6.2. Superfície do corpo cerâmico com 5% de calcário dolomítico (VC5), queimados a temperatura de 900°C. Imagem obtida com lupa (Aumento: 6,7X).	64
Figura 6.3. Microscopia óptica da microestrutura das espumas vítreas formuladas com 3% (VC3) e 5% (VC5) em peso de calcário dolomítico, obtidas com lupa em um aumento de 40X. O tamanho médio de partícula do vidro foi de 80µm e taxa de aquecimento de 100K/h.	68
Figura 6.4. Micrografias da parede de poros obtidas por microscopia eletrônica de varredura. (a) corpo cerâmico formulado com 5% de calcário dolomítico (VC5), queimado a 900°C (Aumento: 100X) e (b) corpo cerâmico formulados com resíduos de tubos de raios catódicos, queimado na temperatura de 950°C segundo Méar <i>et al.</i> , 2006 (Aumento: 100X).....	69
Figura 6.5. Difractogramas dos corpos cerâmicos, formulados utilizando vidro com tamanho médio de 80µm, com 3% (VC3) e 5% (VC5) de calcário dolomítico, queimados a 900°C.....	70
Figura 6.6. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com vidro sodo-cálcico nas granulometrias 12µm, 80µm e 120µm, com 3 e 5% em peso de calcário dolomítico. Taxa de aquecimento: 100K/h.	71
Figura 6.7. Microscopia óptica da microestrutura das espumas vítreas formuladas com 3% (VC3) em peso de calcário dolomítico, obtidas com lupa em um aumento de 40X. O tamanho médio de partícula do vidro foi de 12µm, 80µm e 120µm e taxa de aquecimento de 100K/h.....	73
Figura 6.8. Microscopia óptica da microestrutura das espumas vítreas formuladas com 5% (VC5) em peso de calcário dolomítico, obtidas com lupa em um aumento de 40X. O tamanho médio de partícula do vidro foi de 12µm, 80µm e 120µm e taxa de aquecimento de 100K/h.....	74
Figura 6.9. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com vidro sodo-cálcico e 3% e 5% de calcário dolomítico, queimados com taxa de aquecimento de 50K/h, 100K/h e 150K/h. Tamanho médio de partícula do vidro: 80µm.....	76
Figura 6.10. Microscopia óptica (lupa com aumento de 40X) das espumas vítreas formuladas com vidro com tamanho médio de 80µm, 3% de calcário dolomítico (VC3), queimadas nas diferentes temperaturas com uma taxa de 50K/h, 100K/h e 150K/h.....	77
Figura 6.11. Microscopia óptica (lupa com aumento de 40X) das espumas vítreas formuladas com vidro com tamanho médio de 80µm, 5% de calcário dolomítico	

(VC5), queimadas nas diferentes temperaturas com uma taxa de 50K/h, 100K/h e 150K/h.....	78
Figura 6.12. Mapeamento por EDS dos corpos cerâmicos VC3 na granulometria de 12µm e vidro puro queimados na temperatura de 800 e 900°C, na taxa de 50 e 150 K/h (Aumento 100X).....	80
Figura 6.13. Mapeamento por EDS dos corpos cerâmicos VC5 na granulometria de 12µm e vidro puro queimados na temperatura de 800 e 900°C, na taxa de 50 e 150 K/h (Aumento 100X).....	81
Figura 6.14. Expansão das amostras queimadas a 800 e 900°C em função das diferentes taxas de aquecimento.	82
Figura 6.15. Tamanho médio dos poros dos corpos cerâmicos queimadas a 800 e 900°C em função das diferentes taxas de aquecimento.	83
Figura 6.16. Variação da expansão volumétrica dos corpos cerâmicos formulados à base de vidro sodo-cálcico, em função da temperatura de queima, do teor de calcário dolomítico (3 e 5% em peso), sem e com a adição de 4% de alumina. Taxa de aquecimento: 100K/h. Tamanho médio de partícula do vidro sodo-cálcico: 80µm.	84
Figura 6.17. Comparação entre a porosidade dos corpos cerâmicos formulados com 5% de calcário dolomítico, sem (VC5) e com (VC5A) alumina, queimados a 900°C (Aumento: 6,7X).	85
Figura 6.18. Superfície dos corpos cerâmicos com 5% de calcário dolomítico, sem (VC5) e com alumina (VC5A4), queimados a temperatura de 900°C. Imagem obtida com lupa (Aumento: 6,7X).	86
Figura 6.19. Imagem por lupa da parede dos poros dos corpos cerâmicos formulados com 5% de calcário dolomítico, sem (VC5) e com (VC5A) alumina, queimados a 900°C (Aumento: 6,7X).	86
Figura 6.20. Microscopia eletrônica de varredura do corpo cerâmico formulado com 5% de calcário dolomítico e 4% de alumina (VC5A4), na granulometria média de 12µm, queimado a 800°C (Aumento: 50X).....	87
Figura 6.21. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com vidro sodo-cálcico, sem e com a adição de 4% de alumina e 3% e 5% de calcário dolomítico, queimados com uma taxa de aquecimento de 50K/h.....	88
Figura 6.22. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com vidro sodo-cálcico, sem e com a adição de 4% de alumina e 3% e 5% de calcário dolomítico, queimados com uma taxa de aquecimento de 100K/h.....	88
Figura 6.23. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com vidro sodo-cálcico, sem e com a adição de 4% de alumina e 3% e 5% de calcário dolomítico, queimados com uma taxa de aquecimento de 150K/h.....	89
Figura 6.24. Micrografia dos corpos cerâmicos obtidas com uma lupa com um aumento de 6,7X: a) espumas vítreas formuladas com vidro com tamanho médio de partícula de 120µm, queimadas na temperatura de 900°C, com uma taxa de 50 e 150 K/h; (b) espumas vítreas formuladas com vidro com tamanho	

médio de partículas de 12 μ m, queimadas na temperatura de 900°C com uma taxa de 50 e 150K/h.	90
Figura 6.25. Tamanho médio dos poros dos corpos cerâmicos queimadas a 800°C em função das diferentes taxas de aquecimento.	91
Figura 6.26. Tamanho médio dos poros dos corpos cerâmicos queimadas a 900°C em função das diferentes taxas de aquecimento.	92
Figura 6.27. Mapeamento por EDS dos corpos cerâmicos VC3A4 na granulometria de 12 μ m e vidro puro queimados na temperatura de 800 e 900°C, na taxa de 50 e 150 K/h (Aumento 100X).....	93
Figura 6.28. Mapeamento por EDS dos corpos cerâmicos VC5A4 na granulometria de 12 μ m e vidro puro queimados na temperatura de 800 e 900°C, na taxa de 50 e 150 K/h (Aumento: 100X).....	94
Figura 6.29. Difratogramas dos corpos cerâmicos, formulados utilizando vidro com tamanho médio de 80 μ m, com 3% (VC3) e 5% (VC5) de calcário dolomítico, e com adição de 4% de alumina (VC3A4 e VC5A4), queimados a 900°C. Taxa de aquecimento de 100K/h.	95
Figura 6.30. Resistência mecânica à compressão dos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima, teor de calcário dolomítico e de alumina na formulação e do tamanho médio de partícula de vidro sodo-cálcico utilizado. (Taxa de aquecimento: 100K/h).	97
Figura 6.31. Resistência mecânica à compressão dos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima, teor de calcário dolomítico e de alumina na formulação e do tamanho médio de partícula de vidro sodo-cálcico utilizado. (Taxa de aquecimento: 150K/h).	97
Figura 6.32. Imagem por lupa do corpo cerâmico formulado com 5% de calcário dolomítico e 4% de alumina, com tamanho médio de partícula do vidro de 12 μ m e queimado a uma temperatura de 900°C, a uma taxa de 150K/h (aumento de 40X).....	98
Figura 6.33. Corpos cerâmicos: (a) antes da queima; (b) depois da queima (relaxamento da expansão); (c) depois da queima (expansão máxima).	99
Figura 6.34. Condutividade térmica dos corpos cerâmicos em função da temperatura de ensaio, da sua formulação e do tamanho médio de partícula do vidro sodo-cálcico. Temperatura de queima: 900°C, com uma taxa de aquecimento 150 K/h.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Propriedades e área de aplicação da espuma vítrea (KETOV, 2001). ...	15
Tabela 4.2. Composição típica do vidro sodo-cálcico (SAINT-GOBAIN, 2005).....	22
Tabela 5.1. Composição química por fluorescência de raios X do vidro sodo-cálcico (em óxidos).	46
Tabela 5.2. Valores representativos da análise granulométrica por difração a <i>laser</i> do vidro sodo-cálcico utilizado.	47
Tabela 5.3. Composição química por fluorescência de raios X do calcário dolomítico (em óxidos).	49
Tabela 5.4. Análise granulométrica por difração a <i>laser</i> do calcário.	51
Tabela 5.5. Análise granulométrica por difração a <i>laser</i> da alumina APC 2011.....	53
Tabela 5.6. Formulações de vidro e calcário (% em peso).	55
Tabela 6.1. Volume estimado de CO ₂ , gerado durante a queima dos corpos cerâmicos, em função da quantidade de calcário dolomítico adicionado à formulação e da temperatura de queima, incluindo percentual de aumento do corpo cerâmico que conteria este volume, em relação ao seu volume inicial. ...	65

RESUMO

Neste trabalho, foram investigados corpos cerâmicos à base de vidro sodocálcico moído, oriundo de embalagens de vidro transparente, e um calcário dolomítico. O objetivo foi avaliar as propriedades do material obtido, como expansão volumétrica, resistência mecânica e condutividade térmica em função de alguns parâmetros processuais, tais como, granulometria do pó de vidro, quantidade de agente espumante e temperatura de queima.

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 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.

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/mK e valores variados de resistência mecânica sendo que, o valor máximo obtido foi 2MPa, ambos compatíveis 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. 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.

ABSTRACT

In this work, ceramic bodies made of grounded soda-lime glass from transparent glass bottles and a dolomitic lime were investigated. The objective was to evaluate the properties of the obtained material, as volumetric expansion, mechanical strength and thermal conductivity as function of some procedural parameters such as: glass powder particle mean size, amount of foaming agent, heating rate and sintering temperature.

The ceramic bodies were formulated with 3 and 5 weight percent of dolomite lime, uniaxially pressed in a hydraulic press and fired within the temperature range from 600 to 1000°C. The following procedural parameters were varied: particle size distribution of raw materials, compacting pressure and heating rate. Tests were also performed with the addition of alumina to the mixture, in the amount of 4 weight percent, in order to increase the refractoriness of the final product. The technological characterization of the ceramic bodies involved the determination of the volumetric expansion, compressive strength, and thermal conductivity. The microstructure was investigated by optical microscopy, scanning electron microscopy, mapping of elements in an electron beam microprobe analyzer and X-ray diffraction analysis.

The results have shown that it is possible to obtain foam glass from glass powder, using dolomitic lime as foaming agent. The foam glasses presented values of thermal conductivity between 0,11W/mK and 0,7W/mK and varied values of mechanical strength, the best samples achieving a maximum of 2MPa. For both properties, the values obtained were comparable to those of commercial thermal insulating products. The foaming has varied as function of the amount of foaming agent and sintering temperature. When temperature was kept constant, higher dolomitic lime content lead to a more intense foaming process. Two temperature-dependent phenomena can act decisively on the foaming process: the release (and expansion) of CO₂ by the dolomitic lime, and the viscosity of the glass phase. Low temperatures may not provide conditions for the release of CO₂ and vitrification of the microstructure, and excessively high temperatures may cause the CO₂ to escape from the ceramic body due to the low viscosity of the glass phase. Addition of Al₂O₃ to the formulation has increased the viscosity of the glass phase, therefore interfering with the foaming process of the ceramic body.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, surgiu uma preocupante questão ambiental devido à produção de grandes quantidades de resíduos, gerados pela intensa atividade industrial a nível mundial. Isto tem tornado cada vez mais premente a necessidade da utilização de tecnologias alternativas nos processos produtivos que visem à diminuição ou até mesmo a total eliminação dos resíduos gerados. Numa abordagem mais ampla, há uma necessidade crescente da adoção de novas tecnologias, não se atendo apenas aos próprios processos produtivos e aos produtos em si, mas também, no descarte destes, após o término de sua vida útil.

Tecnologias que envolvam a reciclagem de materiais vêm se tornando imprescindíveis para um futuro auto-sustentável, diminuindo a necessidade de novas matérias-primas e a menor disposição dos resíduos em aterros sanitários. Estas questões também dizem respeito aos materiais isolantes térmicos empregados em Engenharia.

Os materiais mais comumente utilizados como isolantes térmicos são materiais poliméricos, como poliestireno, poliuretano expandido e manta asfáltica, e fibras cerâmicas, como lã de vidro e lã de rocha, que, para manterem sua forma e facilitarem sua aplicação, são envolvidas por resinas poliméricas. Esses materiais, ou são polímeros termorrígidos, ou são compósitos e, por isso, sua reciclagem torna-se impraticável, técnica e economicamente. Além disso, acabam ocupando, após sua vida útil, generosos volumes em aterros sanitários. Esses aspectos tornam imprescindível a procura por novas tecnologias que substituam estes materiais em suas aplicações, sem a sobrecarga ao meio ambiente após uso.

Nos últimos anos, as espumas vítreas vêm sendo cada vez mais empregadas como isolantes térmicos em construções industriais e estruturas comerciais. As vantagens do uso deste tipo de material para aplicações como isolantes térmicos são características como baixa condutividade térmica, baixa densidade aparente, estabilidade dimensional, resistência estrutural superior e temperaturas de operação mais altas que os materiais isolantes convencionais, como espumas poliméricas orgânicas, fibras de vidro ou fibras de lã mineral (LOW, 1981).

A espuma vítrea é produzida industrialmente em quantidades limitadas devido aos altos custos de processamento. Entretanto, com base na combinação única de

suas propriedades, pode-se prever um crescimento consistente na aplicação como substituto de espumas orgânicas (DEMIDOVICH, 1972; KERN, 1933; LONG, 1934 *apud* BRUSATIN *et. al.*, 2004).

Na prática, além da resistência à água, a espuma vítrea tem uma resistência mecânica relativamente elevada, não entra em combustão, e satisfaz as rigorosas exigências higiênico-sanitárias, já que é biologicamente resistente, isto é, não se degrada nem mofa. A resistência mecânica relativamente elevada do material facilita a instalação, e sua resistência biológica e química assegura seus valores de condutividade térmica ao longo da vida útil (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003). Esse conjunto de propriedades tecnológicas conduz a um aumento no seu uso em substituição às espumas orgânicas (COLOMBO *et al.*, 2003).

O uso de espumas vítreas é muito vantajoso para países com condições naturais de clima extremadas, quente, frio e/ou úmido. O material isolante é a solução mais direta para manter o calor dentro de ambientes, quando a temperatura no exterior a esses está muito baixa, e, não menos importante, manter o frescor, quando a temperatura externa estiver demasiadamente elevada. As propriedades da espuma vítrea impedem que ocorram variações bruscas da temperatura ambiental, e permitem que o vapor permeie o material criando condições mais confortáveis. Por ser muito estável, não reagindo com a umidade, evita a necessidade de reparos por degradação, como ocorre muitas vezes com materiais isolantes térmicos à base de fibras poliméricas.

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

Assim, espumas vítreas representam uma aplicação interessante para resíduos de vidros de um ponto de vista econômico e ambiental. O desenvolvimento da espuma vítrea é particularmente atrativo, pois grandes quantidades de resíduos

de vidro podem ser utilizadas como matéria-prima para possível reuso como produtos comerciais.

O vidro é um dos resíduos mais estáveis de todos aqueles que são gerados e é praticamente não degradável em condições naturais. Esta característica comprometedora para sua compatibilidade ambiental, é vantajosa para sua reciclabilidade como matéria-prima para outros processos produtivos, já que pode incorporar homogeneamente em sua estrutura qualquer elemento da tabela periódica (os resíduos normalmente possuem uma composição química complexa). Além disso, o processo de vitrificação geralmente permite uma grande redução do volume dos resíduos, com benefícios evidentes em termos de armazenamento em longo prazo (SCARINCI *et al.*, 2000).

A reciclagem da sucata de vidro envolve um grande leque de possibilidades. Além da sua reutilização no próprio processo produtivo, acarretando em uma vantajosa diminuição da energia necessária para sua fundição, os resíduos de vidro podem ser reciclados como agregado para cimento Portland e concreto asfáltico, com a economia de agregados naturais comumente utilizados para este fim. Ainda, a sucata de vidro é empregada como agregados para leitos de estradas, como materiais abrasivos, blocos de pavimentação, tanques sépticos de sistemas de tratamento de esgoto, filtros, janelas, clarabóias e telhas. Todas estas aplicações utilizam a sucata de vidro moída e/ou em cacos (o tamanho do caco varia conforme a aplicação) adicionada em porcentagens adequadas aos elementos já constituintes (RECICLAR PARA CONSTRUIR, 2006).

Segundo Bernardo e Albertini (2006), os vidros são capazes de dissolver em sua estrutura muitos constituintes inorgânicos e quase imobilizá-los definitivamente, devido à notável estabilidade química que a estrutura de silicatos possui. O novo processo de vitrificação, i.e., a formação de um novo vidro a partir de resíduos de vidro, pode ser economicamente vantajoso. Porém, nesse caso nem todos os processos admitem utilizar matéria-prima reciclada, pelos riscos de contaminação e perda de qualidade.

Pelo tipo de aplicação, a espuma vítrea é uma alternativa para reutilizar qualquer sucata de vidros, incluindo os contaminados e tóxicos tais como, lâmpadas de mercúrio, escória industrial e cinzas leves, tubos de televisores e de monitores de

computadores, e vidros laminados para baterias. O processo é baseado no conceito de transformação de pó de vidro de diferentes vidros misturados com um ativador (agente espumante) como carbeto de silício, carbonato de cálcio, óxido de manganês, para a formação da espuma de vidro.

A produção da espuma vítrea é conhecida desde os anos trinta. Os produtos mais recentes criados foram blocos ou artigos pré-moldados, os quais foram formulados com vidros borossilicatos partindo do vidro fundido ou da mistura de vidro com agentes espumantes e, então, queimados. Hoje em dia, os principais produtores de espuma vítrea na Europa e na América do Norte utilizam grandes quantidades de resíduos de vidros em seus produtos. Originalmente, estes produtos eram feitos utilizando apenas vidro virgem. Atualmente, há muitas plantas industriais que produzem espuma vítrea utilizando mais de 98% de resíduos de vidros em seus produtos (MEIER, 2005).

1.1 JUSTIFICATIVA

O resíduo de vidro, como um dos principais resíduos domésticos, afeta negativamente o meio ambiente devido à grande quantidade gerada. Segundo Ketov (2001), cerca de dez milhões de toneladas de resíduos de vidro se acumulam no meio ambiente por ano. Os EUA reciclam cerca de 37% da produção, sendo que em 1997, a cidade de Nova Iorque coletou 110.000 toneladas de sucata de vidro. O consumo médio anual de vidro na Europa é em torno de 30 – 40 kg por habitante. Só o Reino Unido recicla aproximadamente 27,5% da produção. É importante ressaltar que cerca de 10% do lixo doméstico destes países é composto por vidro. A média europeia de reciclagem de vidro, por sua vez, é superior a 50% da produção (RECICLAR PARA CONSTRUIR, 2006).

Segundo o CEMPRE¹, o Brasil produz em média 890.000 toneladas de embalagens de vidro anualmente, usando cerca de 45% de matéria-prima reciclada na forma de cacos. Parte deles foi gerado como refugo nas fábricas e parte retornou por meio da coleta. Aproximadamente 46% das embalagens de vidro são recicladas no Brasil, somando 390 mil ton/ano. Desse total, 40% é oriundo da indústria de envase, 40% do mercado difuso, 10% do "canal frio" (bares, restaurantes e hotéis) e

¹ CEMPRE – Compromisso Empresarial com a reciclagem.

10 % do refugo da indústria. Todos os produtos feitos com vidros correspondem em média a 3% dos resíduos urbanos. E somente as embalagens de vidro correspondem a 1%. Em São Paulo o peso do vidro corresponde a 1,5 % do total do lixo urbano.

Os Estados Unidos produziram 10,3 milhões de toneladas em 2000 sendo o segundo material em massa mais reciclado, perdendo apenas para os jornais. O índice de reciclagem neste país gira em torno de 40%, correspondendo a 2,5 milhões de toneladas. Na Alemanha, o índice de reciclagem em 2001 foi de 87%, correspondendo a 2,6 milhões de toneladas. Índices de reciclagem em outros países: Suíça (92%), Noruega (88%), Finlândia (91%), Bélgica (88%) (CEMPRE, 1998).

O principal mercado para recipientes de vidros usados é formado pelas vidrarias, que compram o material de sucateiros na forma de cacos ou recebem diretamente de suas campanhas de reciclagem. Além de voltar à produção de embalagens, a sucata pode ser aplicada na composição de asfalto e pavimentação de estradas, construção de sistemas de drenagem contra enchentes, produção de espuma e fibra de vidro, bijuterias e tintas reflexivas (CEMPRE, 1998).

Embora a tendência da utilização de resíduos de vidros como matérias-primas para a obtenção de outros produtos tenha sido estabelecida nas décadas de 1940 e 1950 (BRUSATIN *et al.*, 2004), um intenso trabalho de pesquisa, entretanto, tem sido realizado para aumentar o uso dos resíduos e ajustar o processamento deste produto, utilizando-se resíduos específicos e controlando-se a granulometria, a composição química, o tipo de agente espumante, a taxa de aquecimento, entre outros (BRUSATIN *et al.*, 2004).

O uso de resíduos de vidro como matéria-prima para a produção de espumas vítreas requer muitas vezes correções composicionais. Um eventual problema quando se usa vidros derivados dos resíduos é a tendência dos vidros cristalizarem. Se a cristalização ocorrer durante a espumação, poderão surgir problemas de homogeneidade e de reprodutibilidade (COLOMBO *et al.*, 2003).

A produção de espumas vítreas a partir de sucata de vidros poderia levar à obtenção de produtos de menor custo por um lado, devido à grande quantidade deste tipo de resíduo que hoje são coletados e, por outro, devido à pouca

quantidade de material para obter o mesmo volume que o sólido não expandido. Porém, deve-se observar as dificuldades de processamento relacionadas às mudanças de composição das matérias-primas iniciais, podendo gerar problemas de homogeneidade e reprodutibilidade (BRUSATIN *et al.*, 2004).

As tentativas iniciais de produzir espumas vítreas a partir de vidro reciclado são conhecidas desde os anos 40. Um dos primeiros estudos sistemáticos da relação entre parâmetros de processos e microestrutura da espuma vítrea relata o uso do pó de vidro sodo-cálcico e diferentes agentes espumantes, e mostra os efeitos do tamanho de grão, tempo e temperatura de espumação, taxa de aquecimento e resfriamento, adição de água ou outro composto (alumina, quartzo, caulim) na microestrutura final (COLOMBO *et al.*, 2003).

No entanto, para que se possa obter a microestrutura desejada, que favoreça o surgimento das propriedades de interesse, se faz necessário dominar a tecnologia de produção da espuma vítrea, a partir de resíduos de vidros e calcário dolomítico, que é uma matéria-prima de baixo custo, como agente espumante. Para tanto, é necessário investigar a relação entre os parâmetros processuais, a microestrutura resultante e as propriedades a esta associadas, ou seja, poder controlar as variáveis processuais que definem a microestrutura e, por conseguinte, o conjunto de propriedades de interesse na aplicação de espumas vítreas como isolante térmico. É neste contexto que se insere este trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo investigar a obtenção de espumas vítreas a partir de resíduos de vidros e calcário dolomítico como agente espumante, avaliando a relação entre os parâmetros processuais, a microestrutura resultante e as propriedades a esta associadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para o alcance do objetivo proposto, será necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- i) Desenvolvimento de formulações, para a obtenção de espumas vítreas;
- ii) Conformação dos corpos-de-prova;
- iii) Processamento térmico dos corpos cerâmicos: análise da influência da temperatura e taxa de aquecimento na expansão do produto final;
- iv) Avaliação das propriedades tecnológicas do produto final, como condutividade térmica e resistência mecânica.
- v) Análise microestrutural, procurando associar a estrutura porosa com os parâmetros processuais e as propriedades tecnológicas medidas.

3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA

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

- i) O resíduo de vidro utilizado é referente a uma amostragem pontual, aleatória, de embalagens de vidro para bebidas, podendo haver diferenças com outras embalagens, de outros fabricantes.
- ii) A extrapolação para produção industrial dos resultados obtidos deve levar em conta principalmente o processo de compactação e o tipo de queima praticada: i) na conformação dos corpos-de-prova em laboratório, foi empregada a prensagem de simples efeito. A compactação de pós, obtida por esse processo é típica, não podendo ser transposta diretamente e inteiramente para outros processos de compactação; ii) a queima praticada em laboratório em fornos elétricos tipo mufla difere da queima praticada industrialmente para este tipo de produto.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 ESPUMAS SÓLIDAS

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

As espumas sólidas têm excelentes propriedades isolantes, térmicas e acústicas. Algumas têm a capacidade de absorver uma grande quantidade de energia o que faz com que se tornem úteis em certas aplicações, como em embalagens e materiais amortecedores. Quanto à natureza do material do qual são formadas, as espumas sólidas podem ser classificadas em três tipos: i) espuma cerâmica; ii) espuma polimérica e iii) espuma vítrea.

4.1.1 ESPUMA CERÂMICA

A maior parte das espumas cerâmicas são feitas de compostos de silício como SiC ou Si₃N₄. A espuma de carbono vítreo é também utilizada para aplicações especiais.

A espuma cerâmica é feita utilizando-se uma pasta semi-fluida de partículas cerâmicas finamente moídas (<10µm), um agente espumante e um polímero para gerar a pega. Esta pasta é derramada em um molde e, à temperatura ambiente, a espuma converte-se em um corpo sólido que é então queimado. A partir da sinterização das partículas cerâmicas, forma-se um corpo cerâmico poroso.

As espumas cerâmicas de poros abertos (espumas reticuladas) são utilizadas nas áreas de filtração (também para filtrações a altas temperaturas), catalisadores e trocadores de calor (MEIER, 2005).

4.1.2 ESPUMA POLIMÉRICA

A espuma polimérica pode ser feita de quase todos os polímeros. A seleção do polímero para ser utilizado nas espumas depende principalmente de suas propriedades, do processo de produção da espuma e da economia do processo. As espumas de poliuretano (PU), poliestireno expandido (PS) e policloreto de vinila (PVC) combinam excelentes propriedades físicas e químicas com processos de produção relativamente simples e baratos. Aproximadamente 70-80% de toda a produção de espumas poliméricas é feita com PU, PS e PVC (MEIER, 2005).

É possível distinguir três diferentes classes de espumas poliméricas, considerando sua densidade. Espumas de alta densidade têm densidades entre 0,5 e 1 g/cm³. As principais aplicações de espumas de alta densidade são os cabos coaxiais, devido à sua constante dielétrica relativamente baixa, na substituição da madeira e em aplicações automotivas. Espumas de densidade média têm densidades entre 0,1 e 0,5 g/cm³. Estas espumas são principalmente usadas em embalagens e isolamentos térmico/acústico na construção civil. Espumas de baixa densidade são espumas com densidade abaixo de 0,1 g/cm³. Estas espumas apresentam a razão volume de gás/volume maior que 10. Devido à sua baixa condutividade térmica e acústica estas espumas são principalmente usadas para isolamentos na construção civil (MEIER, 2005).

A formação das espumas poliméricas ocorre nos estágios da mistura, nucleação, crescimento e formação das bolhas na forma esférica e poliédrica e, no final, no estágio de cura. Há basicamente dois processos que são usados para misturar as matérias-primas poliméricas. O método de mistura a baixa pressão emprega agitadores mecânicos ou elementos de mistura estacionário. A mistura a altas pressões funciona de acordo com o princípio da injeção por cavitação ou o princípio da injeção por corrente paralela onde os componentes reativos altamente pressurizados (>120 bar) são injetados em um misturador.

O processo de espumação é influenciado pelos estabilizadores. Durante a formação da espuma e o progresso da reação, temperatura e viscosidade da mistura se elevam até que a espuma tenha sido curada. A coordenação entre o progresso da reação, desenvolvimento das bolhas e sua ampla estabilização definem a

estrutura final dos poros da espuma, isto é, se for uma espumas de poros fechados (espumas flexíveis) ou de poros abertos (espumas isolantes).

4.1.3 ESPUMA VÍTREA

De acordo com a *Pittsburgh Corning Foamglass Insulation* (2004), espuma vítrea é um material isolante, leve e rígido, composto de vários poros impermeáveis. Este material possui uma longa vida útil, com pouca ou nenhuma manutenção. A estrutura porosa proporciona uma incomparável combinação de propriedades físicas, ideais para ser utilizado na área da construção civil (isolamentos), em tubulações e equipamentos, tanto acima do solo, como abaixo, e em ambientes externos ou internos, em temperaturas de serviço entre - 268°C a 482°C. Segundo Spiridonov e Orlova (2003), Aabøe *et al.* (2004) e Ketov (2001), algumas de suas características são:

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

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

Há três tipos principais de espuma vítrea:

- Agregados soltos – produção contínua de chapas de espuma vítrea que são separadas em agregados e classificadas (Figura 4.1);
- Painéis, blocos e tubos – produção geralmente contínua de blocos e de outras formas, conforme o molde utilizado (Figura 4.1);
- *Pelets* – produção contínua de espuma vítrea na forma esférica que são utilizados na produção de blocos leves, painéis e chapas.



Figura 4.1. Tipos de espumas vítreas (à esquerda, blocos painéis e chapas e a direita, agregados soltos) (MEIER, 2005).

Em seu aspecto físico, a espuma vítrea é um sistema heterofásico que consiste em uma fase gasosa e outra sólida. A fase sólida é o vidro que forma finas paredes entre os poros. Os poros são preenchidos com a fase gasosa, onde a pressão do gás a temperatura ambiente é aproximadamente 30,3 – 40,5 kPa (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

O tamanho dos poros das espumas varia do milímetro ao centímetro. A cor do material geralmente varia do creme ao preto (normalmente, verde acinzentado), mas dependendo da composição de vidro e dos aditivos, é possível adquirir qualquer cor. A espuma vítrea, como qualquer vidro, é insolúvel em água e resistente à corrosão na maioria dos solventes ácidos e orgânicos, até mesmo em altas temperaturas. A propriedade principal da espuma vítrea em comparação com materiais isolantes tradicionais de construção é baixa condutividade térmica combinada com elevada

resistência e facilidade no processamento, ecologicamente segura e durabilidade (KETOV, 2001).

Uma espuma vítrea, em regra geral, é caracterizada primeiramente pela densidade. A espuma vítrea contemporânea é dez vezes mais leve que a água, sua densidade é em torno de 100kg/m^3 . Além disso, os parâmetros mais importantes dos materiais são: resistência mecânica, absorção da água e condutividade térmica. Todos esses parâmetros dependem da estrutura da espuma vítrea (tamanho e configuração dos poros, espessura das paredes de vidro entre os poros) e certa correlação com a densidade (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

Quanto menor é o tamanho dos poros mais elevada é a resistência à compressão da espuma vítrea, pois é uma função da raiz quadrada inversa do tamanho dos poros. Quanto mais baixa é a densidade do produto, mais baixa é a condutividade térmica deste (mais isolante será o produto).

Os valores de condutividade térmica de produtos comerciais ficam em torno de $0,05 - 0,07 \text{ W/mK}$. Para obter um material com boas características de isolamento térmico, o vidro não deve ter baixa viscosidade e tensão superficial no intervalo da temperatura de espumação, não deve cristalizar e deve ter um alto potencial de oxidação, além do mais, o vidro deve ser finamente moído. O pó de vidro, atualmente utilizado como matéria-prima para a produção da espuma vítrea deve ter uma área superficial específica de, ao menos, $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

A resistência à compressão das espumas vítrea aumenta com a diminuição do grau de expansão e com o aumento da fração de sólidos. As espumas com menores graus de expansão possuem tamanho de poros menores e com paredes entre os poros mais espessas (PENG *et al.*, 2000).

A Figura 4.2 mostra uma típica curva de espumas vítreas sob compressão. No estágio inicial, a carga aumenta linearmente. Quando a carga aplicada excede a certo valor, a amostra começa a ser comprimida e a carga se mantém constante. A tensão nominal deduzida da carga pode ser definida como a resistência à compressão. A curva exibe um patamar durante o qual a espuma vítrea vai fraturando, por rompimento contínuo e simultâneo das paredes dos poros (PENG *et al.*, 2000).

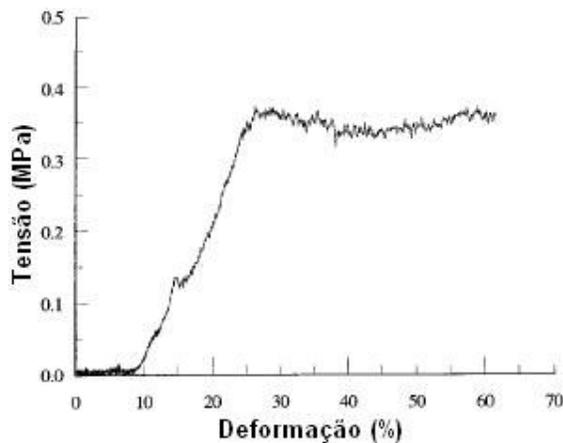


Figura 4.2. Curva típica de tensão x deformação de uma espuma vítrea sob compressão (PENG *et al.*, 2000).

4.1.4 APLICAÇÕES DAS ESPUMAS VÍTREAS

As espumas vítreas são utilizadas, principalmente, como materiais rígidos isolantes. Devido às excelentes propriedades estruturais e longa vida útil, são apropriados para serem utilizados como isolantes em telhados, paredes e em áreas de tráfego.

Dependendo da utilização (isolamento térmico ou acústico), a espuma vítrea pode ter poros isolados ou interconectados, respectivamente. A espuma vítrea é utilizada em maior escala como isolante térmico do que como isolante acústico (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

Pode ser utilizada para qualquer tipo de construção em qualquer forma ou combinada com outros materiais. Na forma de bloco, pode ser utilizada nos espaços entre as paredes, para isolar o calor e o som. Segundo Ketov (2001), comparada a outros isolantes térmicos empregados em países de clima frio, o uso da espuma vítrea na construção civil e industrial pode reduzir os custos em isolamento térmico em até 25%. A Tabela 4.1 apresenta uma relação de possíveis aplicações de espumas vítreas, considerando suas propriedades tecnológicas de interesse.

Devido à resistência térmica e química, a espuma vítrea pode ser usada para isolamento em equipamentos tecnológicos e de produtos químicos agressivos. O material usualmente utilizado para essa aplicação é a lã de rocha. Entretanto, é um

tanto frágil e tem que ser substituído a cada 3 anos ou menos. A espuma vítrea permite que a substituição seja menos freqüente e é passível de ser reutilizada muitas vezes (KETOV, 2001).

Tabela 4.1. Propriedades e área de aplicação da espuma vítrea (KETOV, 2001).

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

4.1.5 CONDUTIVIDADE TÉRMICA DAS ESPUMAS VÍTREAS

A condução térmica é o fenômeno segundo o qual o calor é transportado das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura em uma substância. A propriedade que caracteriza essa habilidade de um material em transferir calor é a condutividade térmica, definida em termos da Equação 4.1:

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad \text{Equação (4.1)}$$

onde q representa o fluxo de calor por unidade de tempo por unidade de área (a área sendo tomada como aquela perpendicular à direção do fluxo), k é a condutividade térmica e dT/dx é o gradiente de temperatura através do meio de condução (CALLISTER, 2002).

A Equação 4.1 é válida somente para fluxo de calor em condições de regime estacionário, isto é, para as situações que o fluxo de calor não se altera ao longo do tempo. Ainda, o sinal de menos na expressão indica que a direção do fluxo de calor é aquela da região mais quente para a região mais fria (CALLISTER, 2002).

O calor é transportado em materiais sólidos tanto através das ondas de vibração da rede cristalina (fônons), como através dos elétrons livres. A condutividade térmica é a soma dessas duas contribuições (Equação 4.2):

$$k = k_r + k_e \quad \text{Equação (4.2)}$$

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

Os materiais não-metálicos não dispõem de um grande número de elétrons livres. Dessa forma, os fônons são os principais responsáveis pela condutividade térmica: o valor de k_e é muito menor que o valor de k_r . Os fônons não são tão efetivos quanto os elétrons livres no transporte de energia calorífica, já que há um espalhamento dos fônons pelas imperfeições da rede cristalina. O vidro e outras cerâmicas amorfas apresentam menor condutividade térmica do que as cerâmicas cristalinas uma vez que o espalhamento dos fônons é muito mais efetivo na estrutura cristalina desordenada (amorfa).

O espalhamento das vibrações na rede cristalina se torna mais pronunciado com o aumento da temperatura. Assim, a condutividade térmica da maioria dos materiais cerâmicos diminui, normalmente, em função de um aumento na temperatura, pelo menos a temperaturas relativamente baixas. A Figura 4.3 apresenta a variação da condutividade térmica de alguns materiais cerâmicos em função da temperatura.

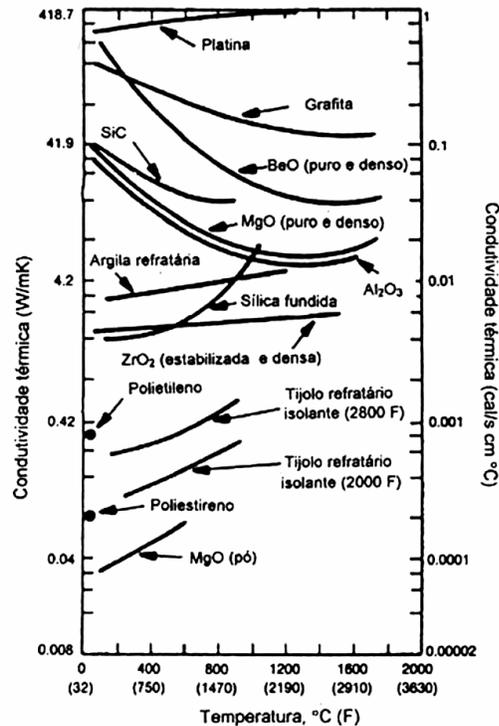


Figura 4.3. Variação da condutividade térmica de materiais cerâmicos em função da temperatura (CALLISTER, 2002).

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

Assim, a porosidade nos materiais cerâmicos tem influência significativa na condutividade térmica. Para baixas temperaturas, um aumento do volume dos poros resulta em uma redução da condutividade térmica. A transferência de calor é lenta e ineficiente: os poros contêm ar estagnado, que possui condutividade térmica extremamente baixa, de aproximadamente 0,02 W/mK. A temperaturas acima de 800°C, o papel do volume dos poros se inverte, representando então meio propício para o transporte de calor por radiação.

Também o tipo de porosidade interfere na condutividade térmica do material. Para temperaturas onde o regime de transporte de calor por condução e/ou convecção prevalece, se os poros forem fechados, a condutividade térmica diminui;

se os poros forem interconectados, a condutividade térmica aumenta. É preferível uma amostra com estrutura de poros fechados em que inúmeros poros são divididos por finas paredes de vidro do que aquela com uma estrutura com poros grandes interconectados, mesmo que esta apresente uma densidade mais baixa. Não é possível afirmar que quanto mais baixa a densidade mais baixa será a condutividade térmica (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

4.1.6 ESPUMA VÍTREA COMO ISOLANTE TÉRMICO

Isolante térmico é considerado todo material que apresenta baixa condutividade térmica. A necessidade da isolação térmica de equipamentos e linhas de transporte de gases e líquidos teve sua origem com a revolução industrial, quando materiais isolantes, tais como pêlos de animais, amianto e asfalto foram utilizados em sistemas de água quente e de vapor de baixa pressão e em sistemas de água fria e refrigeração.

A isolação térmica é fundamental nos processos industriais, pois evita perda ou ganho de calor, mantém as temperaturas dos processos, evita condensação, controla as temperaturas de superfície de peças possibilitando manuseio e proteção de pessoal, além de gerar ganhos econômicos pelo não desperdício de energia. As propriedades térmicas, tais como condutividade térmica, variação dimensional com a temperatura, temperatura limite de utilização, calor específico médio, difusividade térmica, emissividade, são fundamentais para caracterização do isolante térmico.

O calor específico médio e a difusividade térmica são essenciais para a definição do fluxo de calor atravessando o material. A emissividade, propriedade radiante de superfície externa caracteriza a proporção com que o calor é transferido entre o sistema e o ambiente, isto é, quanto maior a refletividade, menor a emissividade.

No início da era industrial, foi desenvolvido um produto sintético chamado Magnésia 85%. Este material era apropriado para serviços em temperaturas até 250°C. Mais tarde, quando os processos químicos e sistemas de vapor de alta pressão foram desenvolvidos para serviços com temperaturas de 500°C ou mais, passou-se a utilizar como isolante térmico um material composto de terra

diatomácea reforçada com fibras de amianto, moldado na forma de placas, tubos e tijolos (LOBO, 1981).

Na década de 40, foram desenvolvidos isolantes à base de silicato de cálcio, sob a forma de placas e segmentos curvos para serem utilizados em tubulações e vasos de pressão, com limite de temperatura de operação de 650°C. Isto reduziu bruscamente a produção de Magnésia 85%. Neste mesmo período, surgiu um outro material com aplicação em temperaturas mais altas, que teve larga aceitação: a fibra de vidro.

Os materiais isolantes, segundo Lobo (1981), podem ser classificados segundo sua temperatura de utilização e forma de apresentação. Quanto à temperatura de utilização, os isolantes são normalmente divididos em grupos de alta e baixa temperatura porque a temperatura é, na maioria das vezes, o primeiro elemento a ser considerado em um projeto de isolamento térmico. Quanto à forma de apresentação, os isolantes térmicos são classificados em granulados, flexíveis, semi-rígidos e rígidos.

Os isolantes para alta temperatura incluem todos os tipos utilizados em temperaturas acima de 15°C. Estes isolantes têm como principal finalidade a conservação de calor e proteção pessoal. Cita-se, como exemplo, a magnésia, lã de vidro, fibra de vidro, fibras cerâmicas, perlita expandida, sílica diatomácea, silicato de cálcio e vermiculita expandida.

Já os indicados para baixas temperaturas operam na faixa que vai de 15°C até temperaturas criogênicas. O isolante para baixas temperaturas deve ter uma boa resistência à umidade. Como exemplos, têm-se a cortiça aglomerada, perlita expandida, espuma vítrea, poliuretano expandido e poliestireno expandido.

Os isolantes rígidos representam a maioria dos isolantes. O silicato de cálcio, sílica diatomácea, poliestireno, poliuretano, perlita (aglomerada com cimento), vermiculita (aglomerada com cimento), cortiça, espuma vítrea e magnésia são exemplos deste tipo de isolante.

4.2 VIDROS

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

Dentre os conceitos conhecidos para definir um vidro, dois se destacam. Um se concentra no método de preparação. Este envolve resfriamento do estado líquido, sem ocorrência de cristalização, até o material se tornar um sólido rígido através do aumento da sua viscosidade. A outra definição está focada na estrutura de um vidro, isto é, um vidro é um sólido amorfo, sem ordem ou periodicidade a longo alcance no arranjo dos átomos. Nenhuma definição parece ser completamente satisfatória (WEST, 1984). A definição estrutural, por exemplo, é muito geral, pois nem todos os sólidos não cristalinos são vidros, como é o caso do gel, que pode, eventualmente, ser transformado em um vidro através de tratamento térmico apropriado.

Como a composição da maioria dos vidros é inorgânica, a ASTM define vidro como sendo: “um produto inorgânico de fusão que foi resfriado até atingir condição de rigidez, sem sofrer cristalização”. Esta definição compreende, portanto, aquelas substâncias com rigidez mecânica à temperatura ambiente, mas isenta de uma estrutura cristalina ordenada, característica de um sólido cristalino.

Sob a ampla definição genérica de vidro, estão compreendidas várias substâncias com aparência de corpos sólidos, proporcionada pela sua rigidez, mas que não podem ser consideradas como tal, pois não têm a estrutura cristalina característica deste estado. A desordem estrutural assemelha o vidro a um líquido, mas sua elevada viscosidade não permite defini-lo como tal (NAVARRO, 1991).

Em um vidro, os átomos estão relativamente livres para se mover quando solicitados por tensões de cisalhamento, dependendo da viscosidade, que é função da temperatura. Quando um vidro comercial, na sua temperatura de líquido, é super-resfriado, há contração térmica causada por rearranjos atômicos que produzem um empacotamento mais eficiente dos átomos. Essa contração é típica de todas as fases líquidas; contudo, com um resfriamento mais amplo, dá-se uma modificação bem abrupta no coeficiente de expansão dos vidros.

Os vidros de sílica são compostos por redes tridimensionais, cuja unidade básica é o tetraedro silício-oxigênio (Figura 4.4). Nesta unidade, um átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio dispostos espacialmente formando um tetraedro. A estrutura do vidro é construída pela divisão dos cantos destes tetraedros, os quais se unem para formar uma rede infinita tridimensional com falta de simetria ou ordem a longo alcance (Figura 4.5). Para manter a neutralidade, cada canto do oxigênio é dividido por apenas dois tetraedros; conseqüentemente, a estrutura é bastante aberta (WEST, 1984). A distância média entre os átomos de silício é cerca de 3,6 Å e não há ordem entre estes átomos a distâncias superiores a 10 Å (AKERMAN, 2000).

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

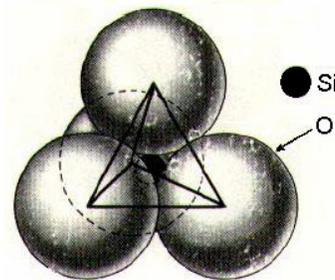


Figura 4.4. Unidade básica da rede de sílica (AKERMAN, 2000).

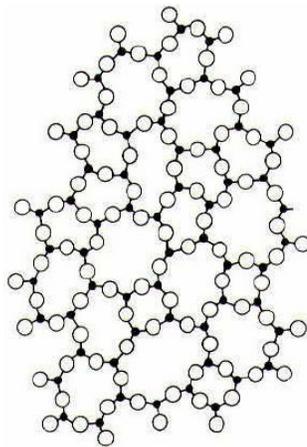


Figura 4.5. Sílica vítrea (AKERMAN, 2000).

Os vidros de silicatos têm sua viscosidade bastante reduzida em relação aos vidros de sílica. Sua estrutura e propriedades dependem da natureza do segundo óxido adicionado. Segundo West (1984), os óxidos modificadores de rede, tais como alcalinos e alcalinos-terrosos, quebram gradualmente a rede de sílica, tanto mais quanto mais são adicionados. O aporte destes óxidos é geralmente feito na forma de carbonatos. A adição de alcalinos diminui a resistência química do vidro e, em altas concentrações, este poderá ser solúvel em água (AKERMAN, 2000).

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

O vidro mais largamente produzido para fins comerciais é o sodo-cálcico, cuja aplicação abrange a produção de garrafas, potes e frascos e também no processamento dos vidros planos empregado na indústria automobilística, construção civil e eletrodoméstica. A composição típica deste vidro é mostrada na Tabela 4.2. No caso de um vidro incolor, os óxidos corantes apresentados na Tabela 4.2 devem ser reduzidos ao mínimo.

Tabela 4.2. Composição típica do vidro sodo-cálcico (SAINT-GOBAIN, 2005).

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

Para a maioria das aplicações, torna-se essencial que o vidro seja homogêneo e esteja isento de poros. A homogeneidade é atingida através da fusão

e da mistura completa dos ingredientes brutos. A porosidade resulta de pequenas bolhas de gás que são produzidas; essas devem ser absorvidas pelo material fundido ou de outra maneira eliminadas, o que exige um ajuste apropriado da viscosidade do material fundido.

O vidro pode ser convertido em um sólido estável e homogêneo através de um tratamento térmico de fusão em função de elementos de sua composição química. Este tratamento é chamado vitrificação. A formação da estrutura vítrea, através da vitrificação, apresenta algumas características importantes de interesse tecnológico. Algumas dessas características justificam o interesse crescente nos processos de reciclagem de resíduos industriais:

- vidros inorgânicos podem incorporar grandes quantidades de metais pesados, ligando-os quimicamente dentro de sua rede inorgânica amorfa;
- os vidros obtidos são inertes para a maioria dos agentes biológicos e químicos;
- o processo de vitrificação pode aceitar resíduos de diferentes composições e formas, como líquidos, lodos, sólidos ou suas misturas. Portanto, a vitrificação pode tratar resíduos de vários tipos, sem ou com pré-tratamento;
- vitrificação é uma tecnologia madura, e sistemas formadores de vidro têm sido extensamente investigados;
- a vitrificação resulta em uma grande redução no volume dos resíduos (COLOMBO *et al.*, 2003).

4.2.1 PROCESSAMENTO DE VIDROS

Os materiais vítreos não se solidificam do mesmo modo que os materiais cristalinos. Mediante o resfriamento, com a diminuição da temperatura, um vidro se torna continuamente mais e mais viscoso; não existe uma temperatura definida na qual o líquido se transforma em um sólido, como ocorre com os materiais cristalinos (temperatura *liquidus*). De fato, uma das distinções entre materiais cristalinos e não cristalinos está na dependência do volume específico (ou volume por unidade de peso – o inverso da densidade) com a temperatura, como ilustrado na Figura 4.6 (NAVARRO, 1991).

Em materiais cristalinos, existe uma diminuição descontínua no volume na temperatura de fusão T_m . Entretanto, em materiais vítreos, o volume diminui continuamente com a redução da temperatura e se observa uma ligeira diminuição na inclinação da curva, no ponto denominado *temperatura de transição vítrea*, T_g (SCHOLZE, 1991). Abaixo desta temperatura, o material é considerado como sendo um vidro e não há mais possibilidade de rearranjos atômicos. Apenas a contração resultante de pequenas vibrações térmicas subsiste. Acima dessa temperatura, o material é primeiro um líquido super-resfriado, e finalmente um líquido (CALLISTER, 2002).

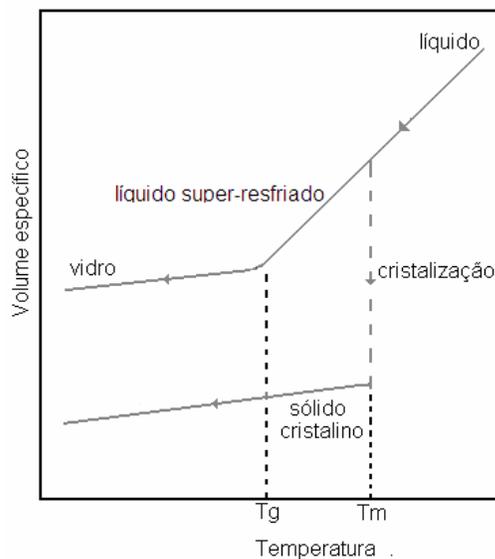


Figura 4.6. Variação do volume específico em função da temperatura para materiais cristalinos e não cristalinos (NAVARRO, 1991).

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

Nesse contexto, as características de viscosidade em função da temperatura são essenciais na tecnologia do vidro. A Figura 4.7 apresenta o gráfico do logaritmo da viscosidade em função da temperatura para os vidros de sílica fundida, alta sílica, borossilicato e sodo-cálcico. Na escala da viscosidade, muitos parâmetros são importantes:

- i) Ponto de fusão: corresponde a temperatura na qual a viscosidade é 100Pa.s; o vidro é fluido o suficiente para ser considerado um líquido;
- ii) Ponto de trabalho: representa a temperatura na qual a viscosidade é 10⁴Pa.s; o vidro é facilmente deformado nesta viscosidade;
- iii) Ponto de amolecimento: é a temperatura na qual a viscosidade é 4X10⁷Pa.s, é a máxima temperatura na qual uma peça de vidro pode ser manuseada sem causar alterações dimensionais significativas;
- iv) Ponto de recuperação (recozimento): é a temperatura na qual a viscosidade é 10¹³Pa.s; nesta temperatura, a difusão atômica é suficientemente rápida, permitindo a remoção de qualquer tensão residual no intervalo 15min;
- v) Ponto de deformação: corresponde a temperatura na qual a viscosidade torna-se 3X10¹⁴Pa.s; em temperaturas abaixo deste ponto, a fratura ocorrerá antes do começo da deformação plástica. A temperatura de transição vítrea está acima deste ponto (CALLISTER, 2002).

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

Segundo Van Vlack (1984), o primeiro estabelecimento da T_g do vidro deu-se para vidros silicosos. A viscosidade η de um vidro é função da temperatura (Equação 4.3):

$$\text{Log}_{10} \eta = C + B/T \quad \text{Equação (4.3)}$$

onde C e B são constantes para um dado vidro.

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

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

O processo de formação do vidro geralmente começa com vidros que têm viscosidades na escala de 100Pa.s a 1000Pa.s. Em vidros sodo-cálcicos, isso geralmente ocorre entre 1200°C e 1000°C. Quando o vidro é conformado em molde metálico, a temperatura superficial imediatamente vai para 550°C e a viscosidade para 10^{12} Pa.s. Medidas de taxas de resfriamentos têm indicado que isto ocorre em torno de 20ms. Neste ponto, a superfície do vidro não se encontra fluida, e o interior, que ainda está fluido, tem uma temperatura próxima a 1000°C (STEVENS, 1991). A maioria das operações de conformação dos vidros é conduzida dentro da faixa de operação, entre as temperaturas de operação e de amolecimento.

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

Muitas das propriedades dos vidros dependem de suas características estruturais que, por sua vez, estão condicionadas à composição química e, em menor escala, ao processamento térmico a que foram submetidos. A variação das propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração dos componentes.

A Figura 4.8 apresenta, de forma esquemática e qualitativa, como as propriedades de um vidro podem variar com o aumento dos óxidos constituintes. Por exemplo, aumentando-se o óxido de sódio, há um aumento da fluidez, da expansão e da solubilidade do vidro, mas por outro lado, há uma diminuição da sua resistência química. A alumina aumenta a resistência química e a viscosidade do vidro. Já o óxido de cálcio favorece a devitrificação (AKERMAN, 2000).

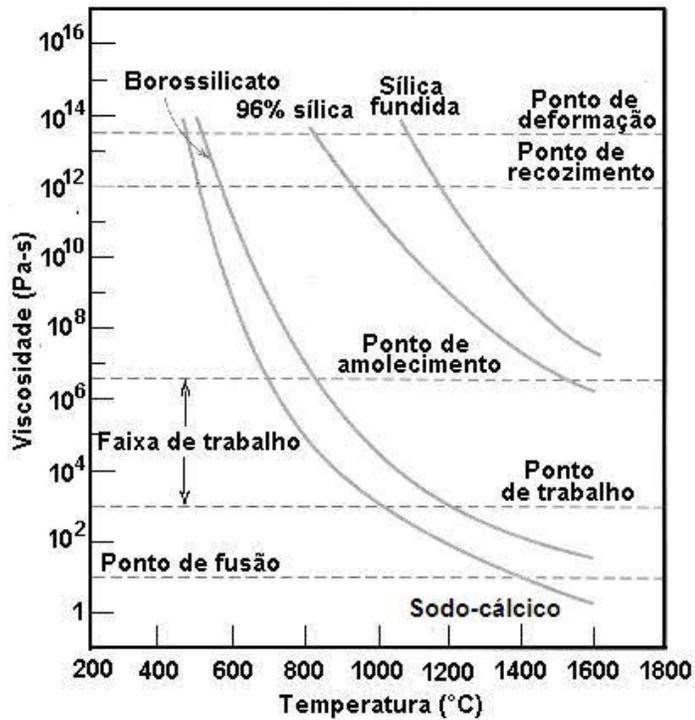


Figura 4.7. Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para o vidro sodo-cálcico e outros vidros (CALLISTER, 2002).

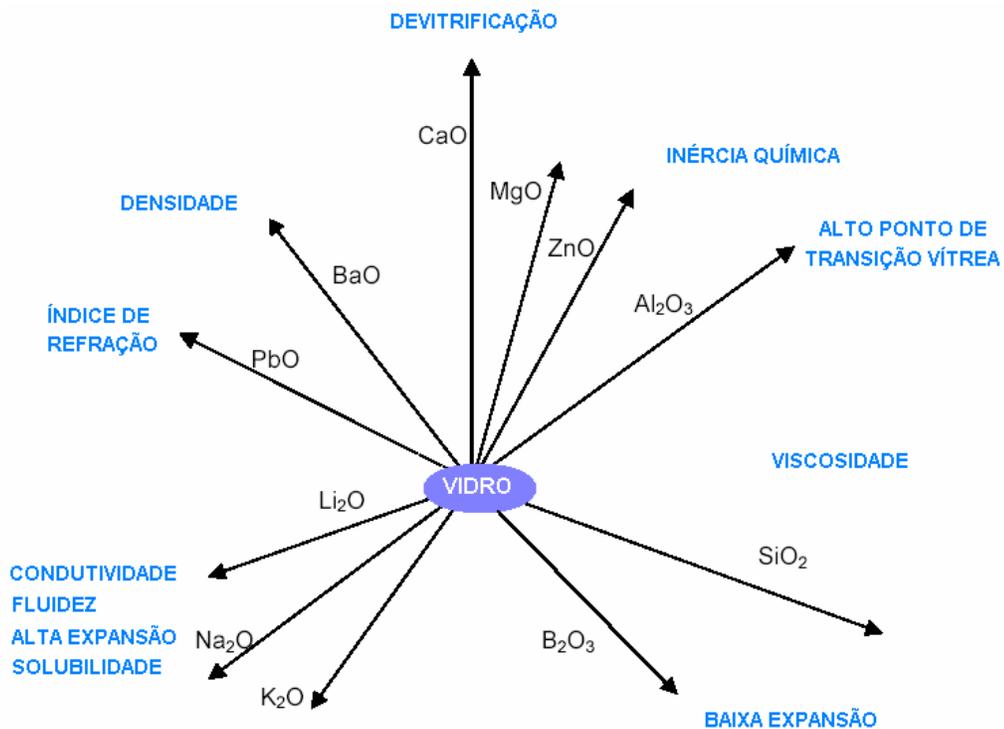


Figura 4.8. Funções relativas dos óxidos no vidro (adaptado de AKERMAN, 2000).

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

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

Alguns átomos, como o sódio, quando presentes no vidro, ligam-se ionicamente ao oxigênio. Isto interrompe a continuidade da rede, já que alguns dos átomos de oxigênio não são mais compartilhados entre dois tetraedros, mas ligados somente a um átomo de silício (Figura 4.9). Este tipo de átomo de oxigênio é chamado de oxigênio não pontante. Por essa razão, os óxidos alcalinos são utilizados como fundentes que diminuem a viscosidade do vidro, pois quebram algumas ligações (pontes) (AKERMAN, 2000).

Quantidades apreciáveis de muitos óxidos inorgânicos podem ser incorporadas aos vidros de silicatos. Elementos que podem substituir o silício são chamados "formadores de rede". A maioria dos cátions mono e bivalentes não entram na rede, mas formam ligações iônicas com oxigênios não pontantes e são chamados "modificadores de rede" (AKERMAN, 2000).

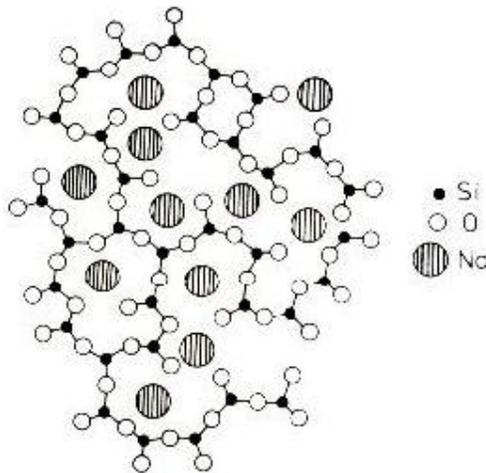


Figura 4.9. Rede de um vidro sodo-cálcico (AKERMAN, 2000).

Alguns íons bivalentes podem tanto ser formadores ou modificadores de rede, dependendo da natureza e quantidades dos outros constituintes na composição do vidro. Um exemplo típico deste comportamento é o íon Al^{+2} . Quando este é adicionado a composições muito ricas em álcalis, ou seja, com numerosos oxigênios não pontantes que favorecem a formação de coordenação (AlO_6), atua como cátion modificador e reduz a viscosidade (NAVARRO, 1991).

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

Com a adição de até 25% em volume de partículas de alumina no vidro, além da viscosidade aumentar para uma mesma temperatura, ainda o comportamento segue paralelo àquele do vidro puro. Teores de até 50% em volume de partículas de alumina provocam ainda um maior aumento da viscosidade. Para essa mesma faixa de concentração de partículas, a viscosidade passa por um máximo, sendo que teores acima dos 50% em volume de partículas causam a diminuição da viscosidade (RODRIGUES *et al.*, 2003).

Os elementos mais eficientes para promover a formação de fase líquida são os óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) e alcalino-terrosos (CaO e MgO). Mas a

viscosidade desta fase líquida é uma função da proporção entre os óxidos formadores de vidro (SiO_2 e Al_2O_3) e óxidos modificadores (Na_2O e K_2O), sendo influenciada também pela proporção entre Na_2O e K_2O . Enquanto K_2O forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o Na_2O é responsável por valores de viscosidade menores (RIELLA *et al.*, 2002).

Os óxidos do tipo RO, exemplificados por MgO e CaO, aumentam a viscosidade da temperatura ao rubro para baixo, mas a temperatura do calor branco torna o vidro mais fluido. O óxido de chumbo é uma exceção desse grupo, porque baixa a viscosidade. O óxido bórico também baixa a viscosidade, mas não efetivamente, como o Na_2O .

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

4.3 PRODUÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS

O princípio básico da fabricação da espuma vítrea é a geração de gases no vidro fundido na temperatura entre 700°C e 900°C. O gás expande e forma uma estrutura porosa no corpo cerâmico. A espuma vítrea pode ser feita a partir de vidro fundido ou pela sinterização de partículas de vidro. Neste último, o vidro moído é misturado a um agente espumante. Ao aquecer, este agente libera um gás e expande a massa de vidro fundida.

O procedimento de espumação pode ser feito tanto por um agente espumante ou por um gás insuflado no líquido, sendo o passo mais crítico de todas as rotas de processamento. A intensidade da espumação irá determinar a expansão volumétrica e, em conseqüência, as propriedades principais da espuma vítrea, como densidade, tamanho de poro e distribuição do tamanho do poro, condutividade térmica e resistência mecânica.

O principal problema de uma tecnologia de produção de espumas vítreas a partir de resíduos de vidro é que as propriedades físicas e químicas do vidro inicial podem não ser homogêneas. O problema pode ser resolvido com a ajuda da análise dos procedimentos processuais físicos e químicos com o tratamento térmico. O conhecimento da composição química do resíduo é necessário e fundamental para o planejamento da mistura vitrificável e conseqüentemente das características e propriedades dos produtos a base de vidros (SCARINCI *et al.*, 2000). Cada resíduo pode contribuir para fornecer uma quantidade apropriada de agentes vitrificantes (SiO_2 , Al_2O_3 ,...), fundentes (Na_2O , K_2O ,...) e estabilizadores (CaO , MgO , ZnO , PbO ,...) no produto final, de modo que as propriedades físicas e químicas possam ser obtidas (SCARINCI *et al.*, 2000).

Ketov (2001) descreve uma tecnologia para a produção de espumas vítreas utilizando vidro reciclado como matéria-prima. O vidro inicialmente é moído até que se torne um pó com o tamanho de partículas não maiores que $10\mu\text{m}$. O pó é misturado com aditivos químicos e o material composto resultante é aquecido até a temperatura de amolecimento e de espumação do vidro. Os blocos obtidos são processados até os tamanhos requeridos. Os resíduos são moídos com o vidro inicial, possibilitando uma tecnologia limpa, praticamente sem sub-produtos.

Ducman (2004) descreve a obtenção de espumas vítreas pela adição de um agente espumante ao vidro finamente moído e queimado em temperaturas acima do ponto de amolecimento do vidro. Esta temperatura é mantida até que o gás liberado pelo agente espumante seja capturado na estrutura do vidro, formando uma grande quantidade de poros. Uma fina parede de vidro impermeável aprisiona cada poro. O agente espumante desgaseifica dentro de uma faixa entre o ponto de amolecimento e a temperatura máxima de queima, e esses gases continuam retidos dentro da estrutura do vidro (KÖSE e BAYER, 1982; *apud* DUCMAN, 2004). A certa pressão e viscosidade, o vidro relaxa e o poro cresce. O processo de difusão do oxigênio, dissolvido física e quimicamente, do vidro para o poro (bolha) é, portanto a taxa que determina a etapa do crescimento da bolha (STEINER, 2002).

Sob aquecimento, acima do ponto de amolecimento, o pó de vidro funde, formando um invólucro com superfície de vidro líquido viscoso. Ao mesmo tempo, o agente espumante é submetido a uma decomposição térmica liberando desse modo o produto gasoso. Devido à presença do invólucro do vidro líquido viscoso, o gás

liberado é retido na massa fundida da matriz vítrea e conseqüentemente uma alta pressão do gás é desenvolvida pelo aquecimento contínuo, fazendo com que a massa de vidro fundido expanda. Sob um rápido resfriamento, a massa de vidro fundido é solidificada formando assim uma estrutura celular com poros fechados e abertos (LOW, 1981).

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

Quando a temperatura é muito alta, as bolhas sobem e colapsam, não formando o corpo poroso. Conseqüentemente, o controle da taxa de aquecimento é um dos fatores mais importantes na otimização do produto. O aquecimento rápido pode provocar trincas na peça, enquanto que o aquecimento lento fará com que o gás do agente espumante seja liberado, antes mesmo que a viscosidade do vidro esteja baixa suficiente para permitir que o vidro expanda. Uma complicação adicional é que a espuma vítrea é relativamente isolante. Conseqüentemente, ocorrerá um maior aquecimento na superfície da peça do que na parte inferior desta, fazendo com que as bolhas colapsem tendo por resultado um produto inferior (MEIER, 2005).

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

Outro fator citado é o grau de dispersão do agente espumante, o qual deve ser maior que o do vidro. A área superficial específica do pó pode atingir 10 m²/g ou

mais. Uma baixa quantidade de agente espumante resulta na separação de suas partículas pelo vidro, e tamanhos de grãos microscópicos do agente levam à formação de inúmeros poros pequenos fechados (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

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

Os parâmetros de elaboração também têm efeitos importantes no processo de reação e nas propriedades mecânicas, físicas e químicas (por exemplo, comportamento mecânico, propriedades térmicas e elétricas, etc.) do material expandido (MÉAR *et al.*, 2006). Por exemplo, o tamanho da bolha e a altura do produto final têm uma influência significativa nas propriedades isolantes da espuma vítrea (STEINER, 2002).

O crescimento dos poros em função da taxa de aquecimento é apresentada na Figura 4.10, onde pode-se observar que as taxas de aquecimentos determinam o tempo em que a altura desejada da espuma é alcançada. Com o desenvolvimento do modelo, o processo de fabricação da espuma vítrea pode ser otimizado e controlado. Este último é especialmente importante devido à alteração na composição dos resíduos de vidro (STEINER, 2002).

O tamanho de partícula do agente espumante afeta o tamanho dos poros, o que vai influenciar no desempenho e nas características do produto final. Para se conseguir um tamanho de porosidade desejado, o tamanho das partículas deve estar entre 105 μm e 155 μm . Isto determina, por sua vez, a densidade do produto (MEIER, 2005).

A distribuição dos poros, tamanho e estabilidade é um fator importante para a qualidade da espuma vítrea. O raio inicial das bolhas pode ser ajustado pelo tamanho de grão do pó de vidro inicial. O tamanho final das bolhas depende da taxa de crescimento das bolhas e a coalescência destas a altas temperaturas e a baixa viscosidades (STEINER, 2001).

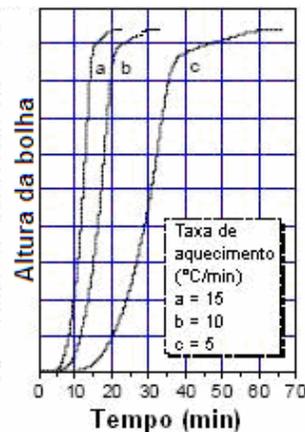


Figura 4.10. Crescimento das bolhas entre 600°C e 900°C em função da taxa de aquecimento (STEINER, 2002).

Além da distribuição dos poros, o tipo de porosidade produzida se aberta (medida pela absorção de água) ou fechada depende da concentração e do agente espumante empregados. O tipo da neutralização deste agente assegura a porosidade aberta no vidro e elevada absorção de água, entre 50 - 70% ou mais. O uso de agentes espumantes REDOX assegura a formação, predominantemente, de poros fechados (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

Steiner (2002) propôs um modelo físico para prever o crescimento da bolha e a altura da espuma vítrea em função das propriedades, do estado REDOX e dos parâmetros processuais do vidro, representado esquematicamente na Figura 4.11. O modelo envolve simultaneamente transferência de massa e de momento entre uma bolha expandida e o volume total do vidro em volta da bolha. A expansão da amostra é provocada pelas reações de formação do gás nas interfaces das bolhas de vidro.

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

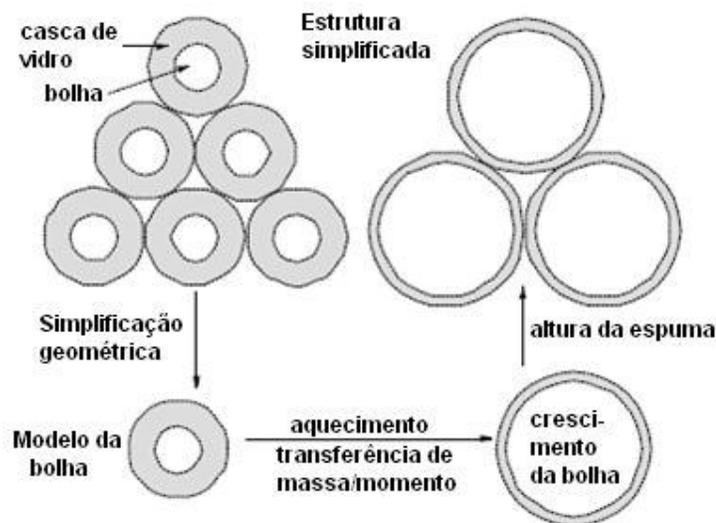


Figura 4.11. Representação esquemática do modelo de espumação (STEINER, 2002).

4.3.1 AGENTE ESPUMANTE

Os aditivos introduzidos em quantidades pequenas na mistura são chamados de formadores de poros, agentes formadores de gás ou agente espumante.

Geralmente, os agentes espumantes são de dois tipos: agentes de neutralização e de REDOX. O primeiro grupo inclui os sais (carbonatos), que no aquecimento se decompõe emitindo gases (CO_2). A liberação intensa do gás durante sua decomposição rompe as paredes dos poros individuais, que fundem e criam vazios no vidro.

Os agentes de neutralização produzem uma espuma vítrea com grande porosidade aberta, e, conseqüentemente, elevada absorção de água e elevados parâmetros de isolamento acústico. Por outro lado, agentes espumantes REDOX são usados para a produção de isolantes térmicos, no qual a porosidade fechada prevalece. Esses agentes normalmente são materiais portadores de carbono, como coque, antracito, cinza, grafite e carbetto de silício. A razão para a emissão de gases no material é a reação de oxidação entre o agente espumante e os gases dissolvidos no vidro fundido (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

Dentre os principais agentes espumantes utilizados na produção das espumas vítreas estão o sulfato de cálcio (CaSO_4), carbonato de metais alcalinos, como carbonato de cálcio (CaCO_3), negro de fumo, carbetto de silício (SiC), entre

outros. Todos estes agentes espumantes são bem conhecidos por sua alta eficiência na fabricação de espumas vítreas (LOW, 1981).

O SiC reage com o SO_3 dentro da estrutura do vidro para formar CO_2 e S. Schulz (1954) *apud* Steiner e Beerkins (2001) refere-se ao SO_3 como o doador principal de oxigênio para o agente espumante.

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

4.3.1.1 Calcário

Calcários são rochas formadas a partir do mineral calcita, cuja composição química é majoritariamente o carbonato de cálcio. A procedência do carbonato pode variar, desde fósseis de carapaças e esqueletos calcários de organismos vivos, que compõem os calcários fossilíferos, até por precipitação química.

A Figura 4.12 apresenta a classificação composicional de rochas calcárias que contenham pelo menos 50% de carbonato em sua composição.

Como pode-se observar na Figura 4.12, o calcário dolomítico tem como principal constituinte o mineral calcita. Para ser classificado como calcário dolomítico, o mineral deve conter entre 10% e 50% de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de 50% a 90% de calcita (CaCO_3) e, no máximo, 10% de impurezas (SPECTRUM ANALYTIC, 2005).

Tecnicamente, calcário dolomítico contém menos que os teóricos 46% de MgCO_3 ; aqueles que contêm os 46% de MgCO_3 e 54% CaCO_3 são chamados de dolomitas. Na realidade, quase todos os calcários dolomíticos têm composição próxima à teórica, e o termo dolomita é utilizado quase que exclusivamente para se

referir a qualquer carbonato cálcio-magnésio. A maioria das indústrias de vidro utiliza estes materiais na forma de carbonatos (BAUER, 1991).

Óxidos são formados pelo aquecimento da rocha sob condições controladas para liberar CO₂. Quando a forma carbonato é usada misturada ao vidro, o CO₂ é liberado durante a fusão. O CaO e o MgO agem como fluxo para acelerar a fusão da sílica. A substituição de MgO por CaO no vidro sodo-cálcico aumenta a fusibilidade, reduz a tendência para devitrificação, e aumenta o intervalo de trabalho (o tempo que leva para o vidro se tornar rígido). Esta é uma das razões para limitar a quantidade de MgO nos vidros, onde as técnicas de conformação rápida são utilizadas.

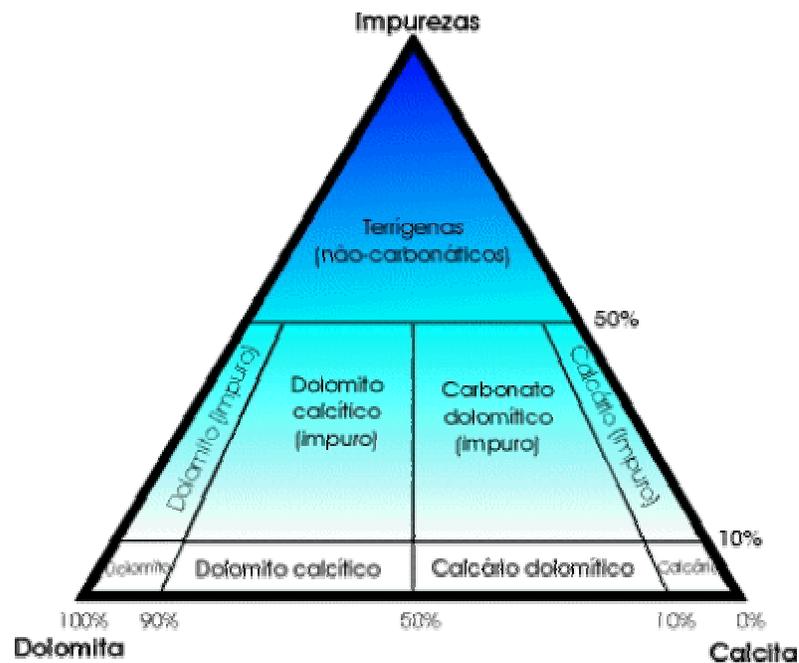


Figura 4.12. Classificação composicional de rochas que contenham pelo menos 50% de carbonato em sua composição (UNESP, 2005).

Este mineral ajuda na diminuição da retração de queima pela formação de neofases (silico aluminatos de cálcio e magnésio) expansivas, porém provoca um aumento sensível na porosidade destes materiais. Se a massa não for bem queimada, os óxidos CaO e MgO provenientes da decomposição da dolomita podem se hidratar e desintegrar as peças queimadas (MORELLI e BALDO, 2003).

O calcário dolomítico, ao ter sua temperatura elevada acima de 700°C, começa a sofrer decomposição térmica da calcita e da dolomita, formando óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e dióxido de carbono (CO₂), como mostra as reações de decomposição do carbonato de cálcio (Equação 4.4) e formação de óxido de cálcio e dióxido de carbono (Equação 4.5).



4.3.2 CONFORMAÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS

4.3.2.1 Formulação

O ponto de partida para a fabricação de um produto cerâmico como uma espuma vítrea é a mistura de matérias-primas, ou seja, a formulação da massa cerâmica, a qual vai sofrer diversas transformações físico-químicas até a obtenção do corpo cerâmico final. As propriedades da massa cerâmica determinam o comportamento do produto cerâmico durante as etapas do processo de fabricação, e, aliadas aos parâmetros processuais praticados, definem as propriedades finais do produto.

O controle das características de cada massa cerâmica é feito através da formulação, onde é possível, então, através da mistura de diferentes matérias-primas, corrigir determinadas características dos seus constituintes básicos que, embora sejam indispensáveis para o processamento cerâmico, não devem ser maximizados, sob pena de não se obter o produto final com a economicidade e/ou qualidade desejadas. Assim, por exemplo, a mesma plasticidade, que permite a conformação da massa cerâmica, tem influência decisiva na secagem, e na geração de defeitos no corpo cerâmico.

O aprimoramento da formulação da massa cerâmica compreende a aditivação com outros materiais, plásticos e não-plásticos, inertes e não-inertes ao processamento térmico, que devem estar presentes em quantidades adequadas. Desta forma, o estudo do comportamento de massas cerâmicas necessita de conhecimentos aprofundados desde a seleção de matérias-primas apropriadas até a

etapa final, quando sofrem o tratamento térmico inerente ao processamento cerâmico.

4.3.2.2 Prensagem

A prensagem é, em essência, a compactação mediante pressão, na forma desejada, de uma massa pulverizada contendo geralmente uma pequena quantidade de água ou de outro elemento aglutinante. O grau de compactação é maximizado e a fração de espaço vazio é minimizada pelo uso de partículas maiores e mais finas misturadas em proporções apropriadas.

Dos vários processos industriais utilizados para a obtenção de espumas vítreas por processamento cerâmico, a prensagem uniaxial se tornou o método mais comumente empregado. Isto se deve ao fato deste processo alcançar uniformidade em muitas características básicas necessárias ao produto a verde, que por sua vez são responsáveis pela qualidade do produto final (NEGRE e SANCHEZ, 1998 *apud* VILLANOVA, 2004).

Existem três procedimentos básicos de prensagem dos pós: uniaxial, isostático (ou hidrostático) e prensagem a quente. Na prensagem uniaxial, o pó é compactado em um molde metálico através de uma pressão que é aplicada ao longo de uma única direção. A peça conformada assume a configuração do molde e do cursor da prensa através do qual a pressão é aplicada. Este método é restrito a formas relativamente simples; entretanto, as taxas de produção são altas e o processo não é caro.

Muitos aditivos são empregados no sistema de pós para maximizar o empacotamento nos corpos verdes. Estes aditivos são incluídos em uma formulação com propostas específicas, como melhorar a fluidez dos aglomerados ou lubrificar os pós durante a compactação. Como aditivos auxiliares à prensagem, o ligante providencia ao corpo prensado uma resistência adequada para o manuseio, e o plastificante modifica o ligante para torná-lo mais flexível. Os lubrificantes reduzem a fricção interpartículas e na parede do molde. Os efeitos combinados dos aditivos permitem um deslizamento entre as partículas de pó cerâmico para um novo arranjo mais empacotado, e promovem pressão equivalente em todas as regiões do granulado cerâmico (NÓBREGA *et al.*, 2004 *apud* VILLANOVA, 2004).

Um numeroso grupo de materiais orgânicos pode ser utilizado como ligante. O mais comum é o álcool polivinílico (PVA), que é oxidado durante a queima sendo liberado sem entrar em combinação química com as outras matérias-primas. Os lubrificantes são geralmente selecionados a partir dos materiais da família dos estearatos, das ceras, talcos ou argilas (MCENTIRE, 1991 *apud* VILLANOVA, 2004).

4.3.3 SECAGEM

A secagem é a retirada da água utilizada durante a etapa de conformação. A retirada dessa água ocorre somente por evaporação na superfície da peça. Por esta razão, a água do interior da peça deve migrar para a superfície através dos poros interligados. Tanto a evaporação quanto a migração por capilaridade são aceleradas pelo aquecimento.

Antes das peças cerâmicas serem queimadas, deve-se eliminar toda a água remanescente da etapa de conformação, pois a altas taxas de aquecimento durante a queima aumentariam tanto a pressão interna que as peças colapsariam. Para evitar que isto ocorra procede-se com a secagem.

A secagem envolve o transporte de energia no produto; o líquido é transportado através dos poros, onde a evaporação ocorre, e pelo transporte de vapor através dos poros. No sistema de secagem, a energia do calor deve ser levada à superfície do produto, e os vapores devem ser afastados (REED, 1991).

O transporte térmico no produto pode ocorrer por convecção, condução, e radiação. O aquecimento convectivo do produto é limitado pelo coeficiente de transmissão de calor (h_b) para a camada-limite estática entre o ar em movimento e o líquido estático na superfície. Ar móvel em alta velocidade produz por forças convectivas, reduzem a espessura da camada-limite e aumenta o transporte térmico e a taxa de evaporação aparente (REED, 1991).

A operação de secagem consiste em expor um sólido úmido a ação de uma corrente de ar quente e seco, com a finalidade de eliminar o líquido que contém por evaporação superficial.

Esta deve ser rápida para se tornar econômica, mas ao mesmo tempo não pode ser tão rápida a ponto de danificar o produto com trincas ou empenamento, decorrente das variações de volume (VAN VLACK, 1973).

As partículas isoladas que compõem uma peça conformada com umidade estão separadas umas das outras por camadas muito delgadas de água. Essa água ao ser retirada deixa vazios que serão ocupados pelas partículas que se aproximam, provocando uma redução no volume da peça. Portanto, quanto maior a quantidade de água utilizada para conformação, maior será a contração na secagem (BARBA, 1997 *apud* VICENZI, 1999).

A secagem deve ser cuidadosamente controlada devido à tensão produzida pela contração diferencial ou pela pressão do gás podendo provocar defeitos no produto (REED, 1991).

4.3.4 QUEIMA

Após a secagem, o corpo cerâmico é queimado a temperaturas variadas que depende da composição das matérias-primas e das propriedades desejadas ao produto final. Durante a operação de queima, a densidade do produto é aumentada, enquanto que a porosidade é diminuída e as propriedades mecânicas apresentam uma melhoria significativa.

Neste estágio do processamento cerâmico, um corpo verde, não queimado, com baixa resistência mecânica, é transformado em um produto cerâmico através de um tratamento térmico apropriado. Falhas ou defeitos não observados anteriormente se manifestarão, embora o próprio tratamento térmico, quando não apropriado, possa introduzir outros defeitos (PENNISI, 1991 *apud* VILLANOVA, 2004).

A queima provoca uma modificação completa nas propriedades de um material, aumentando assim a sua dureza e sua resistência à água e produtos químicos. A etapa da queima difere consideravelmente em função do produto que se deseja obter.

As propriedades finais só serão consumadas na etapa da queima, onde se processam as reações físico-químicas que definirão as fases formadas e a

microestrutura do produto. Portanto, o objetivo da queima é consolidar o formato e conferir as características que definem o produto final.

A escolha da temperatura de queima vai depender da composição e das propriedades desejadas para a peça acabada. Durante a operação de queima, a densidade de queima é aumentada e a resistência mecânica é melhorada.

Tanto a vitrificação quanto a sinterização são processos espontâneos onde se observa uma diminuição de energia livre da amostra em função da redução da área superficial total das partículas. A força motriz mais importante é exatamente a redução de área superficial, crescendo as partículas grandes às expensas das menores. A microestrutura resultante é composta de grãos individuais, separados pelos contornos de grão e, freqüentemente, por uma porosidade residual.

4.3.4.1 Efeito da queima em estruturas porosas

A geometria do contorno de grão e do poro durante o estágio intermediário da queima controla a taxa de sinterização. No começo do estágio intermediário, a geometria do poro é altamente torcida e os poros estão nas interseções do contorno de grão. Ao longo da queima, a geometria do poro se aproxima de uma forma cilíndrica em que a densificação ocorre pela diminuição do raio do poro. Durante a sinterização, a interação entre os poros e os contornos de grão pode ser de três formas: poros podem retardar o crescimento do grão; poros podem ser arrastados pelos movimentos dos contornos de grão durante qualquer crescimento de grão e contornos de grãos podem se afastar dos poros, deixando os poros isolados no interior do grão.

A temperaturas típicas de sinterização, a maioria dos materiais exibe taxas de crescimento de grão moderadas a altas. Qualquer diferença no tamanho inicial do grão gera forças no contorno deste provocando um crescimento. O arranque dos contornos dos poros ocorre porque os poros se movem mais lentamente que os contornos de grão. Sob a tensão do movimento do contorno de grão, poros podem se mover por difusão superficial ou volumétrica ou também por evaporação-condensação através do poro, mas isso exige controle da taxa de aquecimento (GERMAN, 1991).

Poros podem ocupar regiões localizadas na borda ou no interior dos grãos. A energia do sistema é mais baixa para o poro localizado na borda do grão, pois o poro reduz a área total do contorno de grão (e energia). Se o poro se separasse do contorno, a energia do sistema aumentaria proporcionalmente à área interfacial recentemente criada. Como consequência, a energia de ligação do poro crescerá, em relação ao contorno de grão, com o aumento da porosidade. Por esta razão, no começo do estágio intermediário, uma pequena separação entre os contornos e os poros é esperada.

A porosidade está quase sempre presente nos materiais cerâmicos que são preparados pela compactação do pó e tratamento térmico. Sob aquecimento, poros inicialmente presentes no cerâmico podem mudar sua forma e aparência, sem necessariamente mudar o tamanho. O mais comum, entretanto, é a alteração do tamanho e da forma dos poros durante o processo de queima. Os poros vão se tornando menores e com uma forma mais esférica ao longo da sinterização (aglomeração pelo aquecimento) (SHIELDS, 1991).

Porosidade é definida como a fração de volumes presentes. A quantidade de porosidades em um material cerâmico pode variar de zero a mais de 90% do volume total. Em um pó compactado, o volume vazio, V_v , cujo volume não é ocupado por sólidos, pode ser usado para definir a porosidade, p , de acordo com a Equação 4.6:

$$p = \frac{V_v}{V_v + V_s} \quad \text{Equação (4.6)}$$

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

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

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

importante devido aos efeitos diretos nas propriedades como permeabilidade, permeabilidade ao vácuo e superfície disponível para reações catalíticas. Poros fechados têm pouco ou nenhum efeito nestas propriedades devido à sua falta de acessibilidade.

Antes da queima, quase toda a porosidade de um material cerâmico é representada por poros abertos. Durante o processo de queima, a porosidade das amostras diminui. Alguns poros abertos são totalmente eliminados, e alguns são transformados em poros fechados. Como resultado, a fração de volume de poros fechados aumenta inicialmente e então diminui ao longo do processo de queima. Porosidade aberta é geralmente eliminada quando a porosidade diminui em torno de 5% do seu valor inicial. Quando 95% do volume teórico da amostra é alcançado, o cerâmico se torna impermeável aos gases, isto é, a porosidade aberta foi eliminada.

De um ponto de vista geral, as propriedades físicas e em particular as mecânicas de materiais porosos e espumas vítreas são dependentes do tipo de porosidade e da quantidade de poros. Há uma relação entre porosidade e resistência mecânica bastante conhecida: a resistência mecânica de um sólido decresce com o aumento da porosidade, pois os poros agem como fases de resistência nula. A Equação 4.7 apresenta a relação empírica entre a resistência mecânica e a porosidade (CALLISTER, 2002).

$$S_t = S_0 * e^{-b*PT} \quad \text{Equação (4.7)}$$

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

5. METODOLOGIA

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta esquematicamente a metodologia seguida neste trabalho.

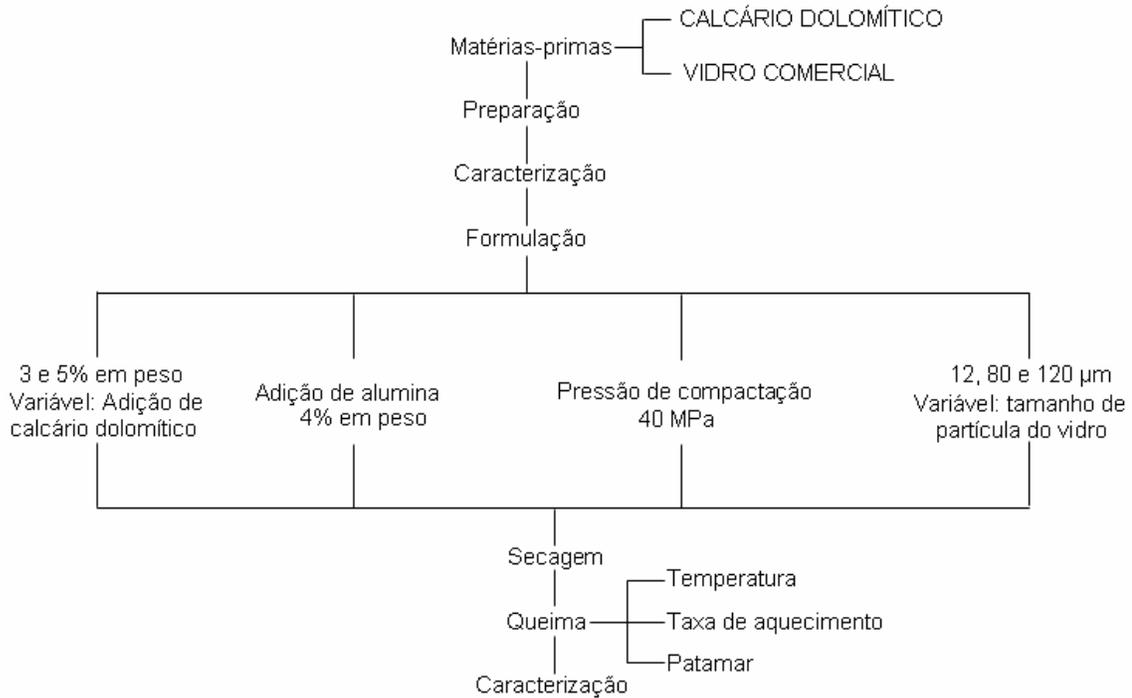


Figura 5.1. Fluxograma da metodologia desenvolvida neste trabalho.

Inicialmente as matérias-primas foram caracterizadas (calcário dolomítico e vidro sodo-cálcico). Em seguida, foram realizadas as formulações visando avaliar seu potencial como matéria-prima para a obtenção de um produto cerâmico poroso. Em uma terceira etapa, foram alteradas algumas variáveis de processamento, tais como tamanho de partícula, tempo de queima e de tratamento térmico. Com isto, foi possível avaliar as modificações microestruturais nos corpos cerâmicos, relacionando-as com as propriedades físicas e mecânicas obtidas.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas (pó de vidro, calcário dolomítico e alumina calcinada) são a seguir caracterizadas.

5.1.1 VIDRO SODO-CÁLCICO

O vidro sodo-cálcico utilizado foi o de embalagens (garrafas) de vidro transparente. O vidro foi lavado e seco ao ar, para então ser triturado até a obtenção de partículas menores do que 10 mm. Estas partículas foram secas em estufa a $110\pm 5^\circ\text{C}$ para retirada da umidade residual. A seguir, foi realizada a moagem a seco do material em moinhos de bolas até ser passante pelas peneiras 80, 150 e 325 ABNT (respectivamente 180, 106 e $45\mu\text{m}$). Após a moagem, o vidro foi caracterizado quanto à composição química, distribuição granulométrica, análises termogravimétrica e termodiferencial e composição mineralógica. Nesta última análise, misturou-se 5% em peso de calcário ao vidro para avaliar as transformações de fase da mistura.

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

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

Óxido	% em peso
SiO_2	71,25
Al_2O_3	2,12
Fe_2O_3	0,15
MnO	0,03
MgO	1,62
CaO	11,58
Na_2O	12,38
K_2O	0,75
TiO_2	0,07
P_2O_5	0,05
	100,00

A Figura 5.2 e a Tabela 5.2 apresentam o resultado da distribuição granulométrica do vidro sodo-cálcico, após moagem e classificação granulométrica nas peneiras 80, 150 e 325 ABNT (respectivamente 180, 106 e $45\mu\text{m}$). Pode-se verificar que o diâmetro médio do vidro após moagem e peneiramento variou de 118,82 a $11,84\mu\text{m}$.

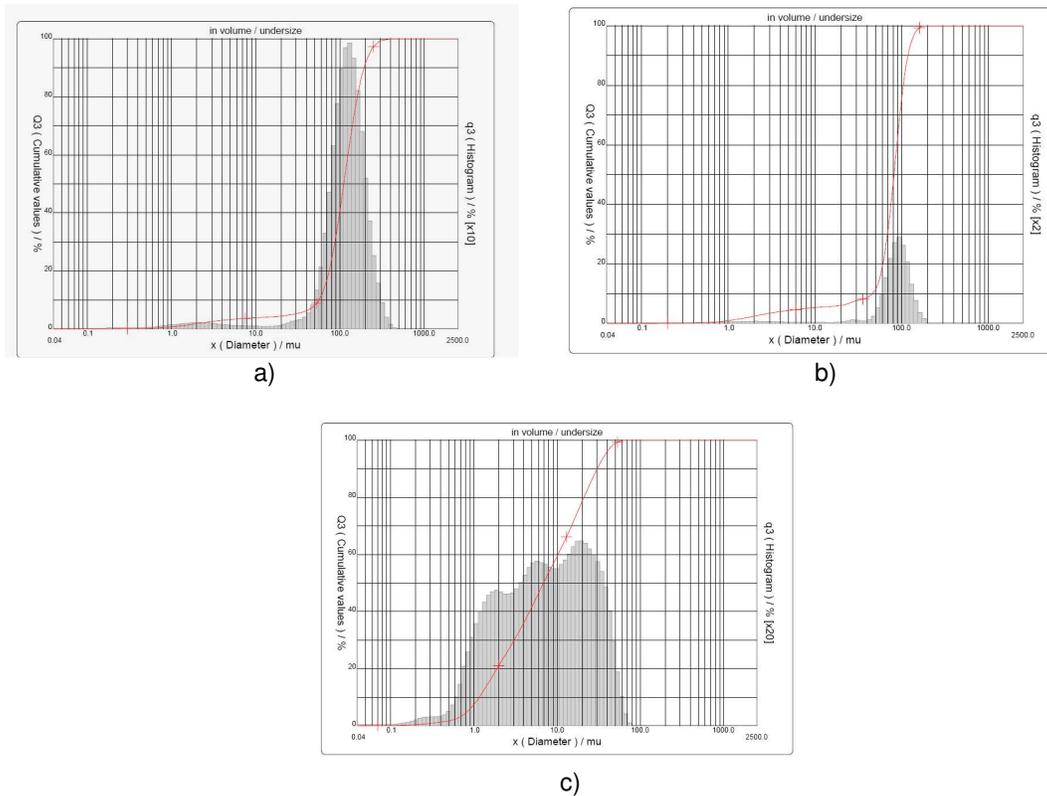


Figura 5.2. Análise granulométrica por difração a *laser* do vidro sodo-cálcico após moagem e peneiramento nas peneiras 80 (a), 150 (b) e 325 (c) ABNT (respectivamente 180, 106 e 45 μm).

Tabela 5.2. Valores representativos da análise granulométrica por difração a *laser* do vidro sodo-cálcico utilizado.

Matéria-prima	D₁₀ (μm)	D₅₀ (μm)	D₉₀ (μm)	D_{médio} (μm)
Vidro (passante 80 ABNT)	56,35	111,71	193,85	118,82
Vidro (passante 150 ABNT)	46,03	81,90	119,29	81,10
Vidro (passante 325 ABNT)	1,16	6,88	30,53	11,84

As análises termogravimétrica (TG) e termodiferencial (ATD) do vidro sodo-cálcico foram realizadas em uma termobalança Harrop modelo STA-726, até a temperatura de 1400°C, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min. O ensaio foi realizado em presença de ar, tendo Al_2O_3 como material inerte de referência para a definição da linha de base. O resultado das análises é apresentado na Figura 5.3. Os resultados da análise térmica diferencial, observados no gráfico da Figura 5.3, mostram que o vidro mascara as possíveis transformações de fases que ocorrem, como a transformação do quartzo α em β na temperatura de aproximadamente

573°C. No gráfico, nesta temperatura, pode-se verificar uma pequena banda endotérmica.

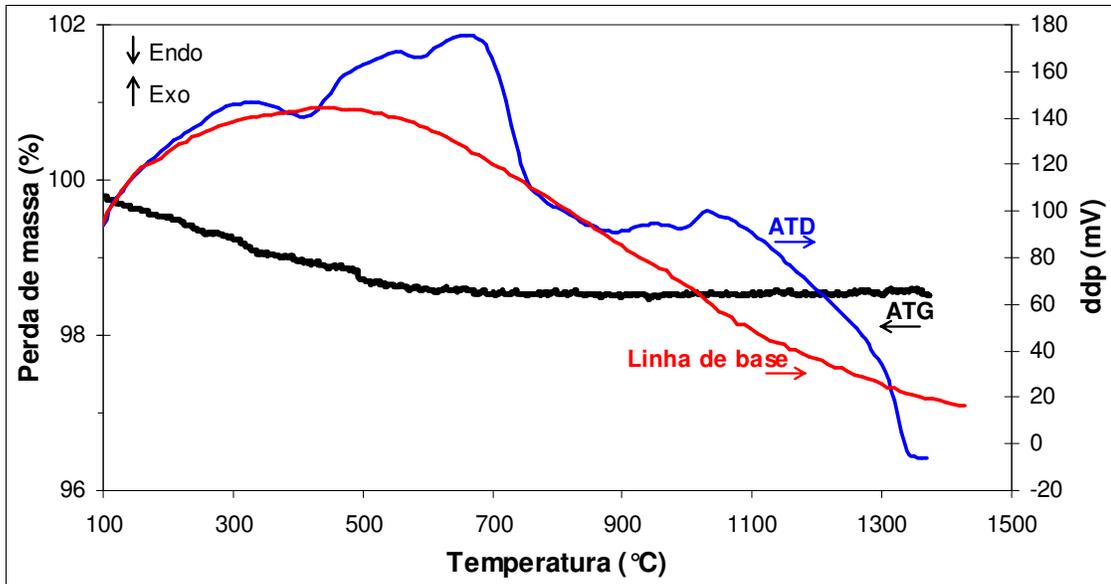


Figura 5.3. Análise termogravimétrica e térmica diferencial do vidro sodo-cálcico empregado na formulação das espumas vítreas.

Além disso, acima de 700°C, pode estar se formando o silicato de sódio e cálcio, verificado pela banda endotérmica nesta temperatura, seguida de uma pequena perda de massa. Essa fase pode ser verificada na Figura 5.4, que mostra a análise mineralógica por difração de raios X da formulação com 95% de vidro e 5% de calcário após a queima da mesma a 900°C. A análise de difração de raios x indicou a presença das fases cristobalita, silicato de sódio e cálcio e quartzo.

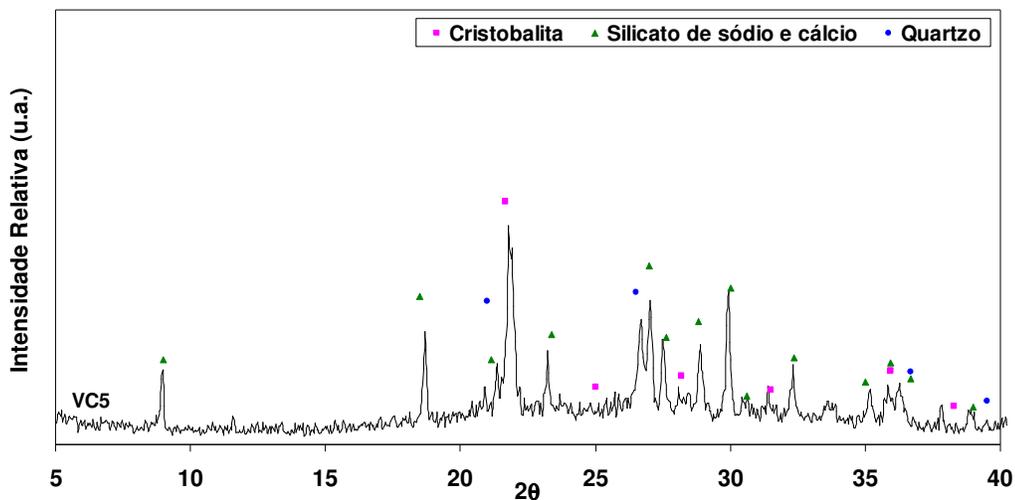


Figura 5.4. Análise mineralógica por difração de raios X da formulação com 95% de vidro e 5% de calcário após a queima da mesma a 900°C.

5.1.2 CALCÁRIO DOLOMÍTICO

O calcário foi peneirado até 100% passante pela peneira 325 ABNT (45µm). Após o peneiramento, foi procedida a caracterização do material através de análise química, mineralógica, granulométrica e térmica.

A Tabela 5.3 apresenta a caracterização química do calcário, realizada por fluorescência de raios X, dada em óxidos. Pode-se observar, através desta análise, a predominância de CaO e MgO.

Tabela 5.3. Composição química por fluorescência de raios X do calcário dolomítico (em óxidos).

Óxidos	Teor (%)
CaO	27,96
SiO ₂	15,12
MgO	20,06
Fe ₂ O ₃	0,69
Al ₂ O ₃	1,06
K ₂ O	0,40
Na ₂ O	0,06
TiO ₂	0,08
P ₂ O ₅	0,01
MnO	0,02
Perda ao fogo	33,88
Total	99,34

As análises mineralógicas do calcário *in natura* e após calcinação foram realizadas por difração de raios X, conforme mostram as Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente. O resultado da análise mineralógica do calcário *in natura* acusou a presença das fases dolomita, calcita e antigorita; já o calcário calcinado apresentou as fases magnesita, forsterita, periclásio, óxido de cálcio e silicato de cálcio.

A Figura 5.7 e a Tabela 5.4 apresentam o resultado da análise granulométrica do calcário realizado por difração a *laser*. O calcário utilizado neste trabalho apresentou um tamanho médio de partícula, após o peneiramento, de 13,90 μm .

Para avaliar a perda de massa durante o aquecimento, bem como as transformações de origem térmica que o calcário pudesse apresentar, procedeu-se a análise de termogravimetria (TG) e termodiferencial (ATD) por intermédio de uma termobalança Harrop STA-726, até a temperatura de 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min (usual neste tipo de análise). O ensaio, assim como o vidro sodo-cálcico, foi realizado em presença de ar, tendo Al_2O_3 como material inerte de referência para a definição da linha de base.

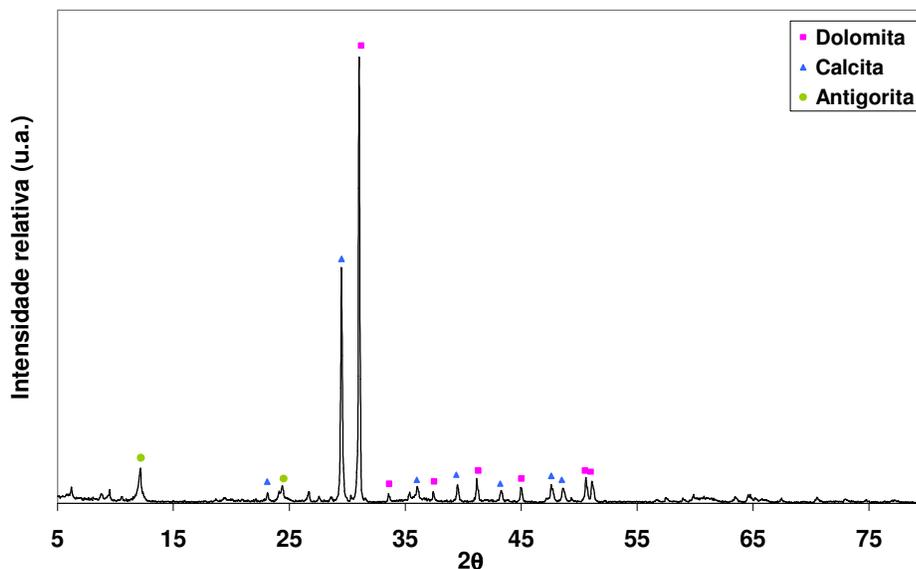


Figura 5.5. Análise mineralógica por difração de raios X do calcário (dolomita = $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; calcita = CaCO_3 ; antigorita = $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

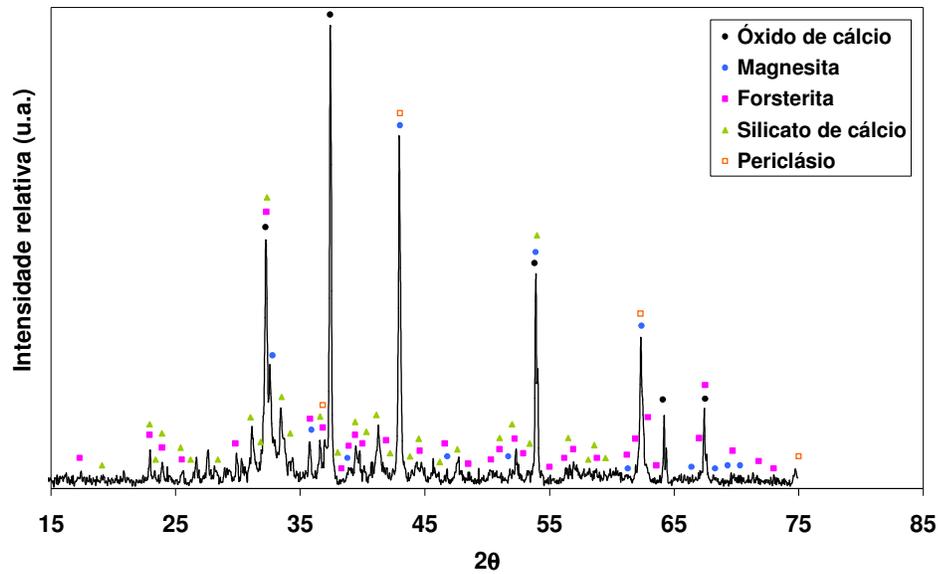


Figura 5.6. Análise mineralógica por difração de raios X do calcário calcinado a 1000°C (óxido de cálcio = CaO; Magnesita = MgCO₃; Forsterita = (Mg, Fe)₂SiO₄; Silicato de cálcio = CaSiO₃; Periclásio = MgO).

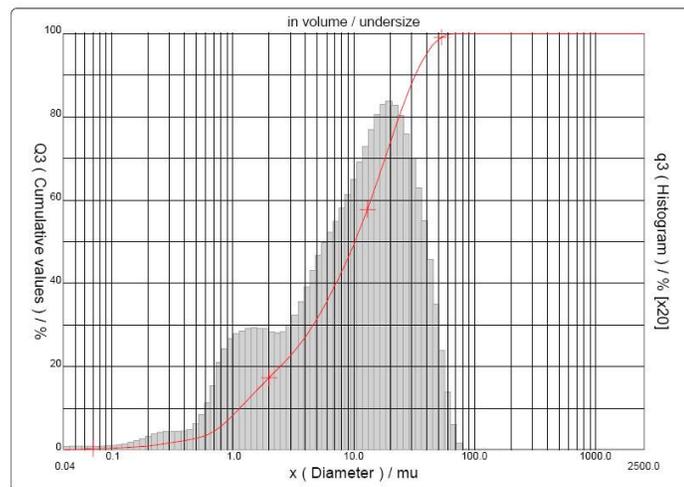


Figura 5.7. Análise granulométrica por difração a *laser* do calcário após peneiramento.

Tabela 5.4. Análise granulométrica por difração a *laser* do calcário.

Matéria-prima	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D _{médio} (μm)
Calcário dolomítico	1,14	10,24	32,51	13,90

A Figura 5.8 apresenta o resultado da análise termogravimétrica e térmica diferencial do calcário. Pode-se verificar que este apresentou uma perda de massa

inicial em torno de 800°C, pela liberação de CO₂. A decomposição do material começa nesta temperatura com um máximo ocorrendo em torno de 900°C.

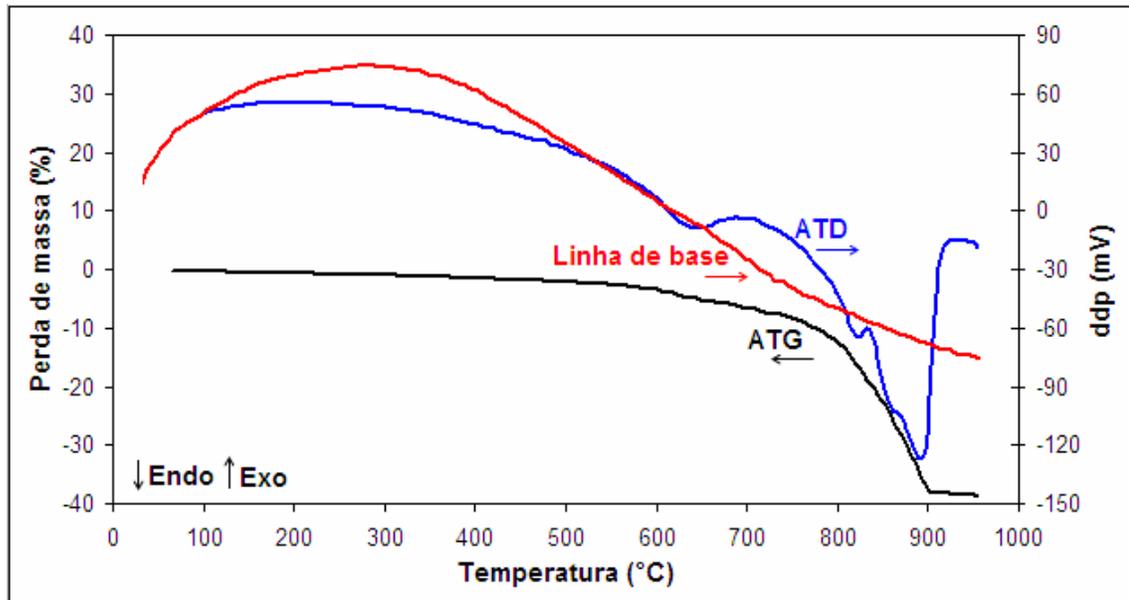


Figura 5.8. Análise termogravimétrica e térmica diferencial do calcário dolomítico empregado na formulação das espumas vítreas.

O primeiro pico endotérmico observado foi a 650°C, referente à perda de hidroxilas da estrutura da antigorita. Já a 830 e 890°C houve a formação do óxido de cálcio e periclásio, respectivamente, ou ainda na forma doloma (CaO.MgO), confirmando assim que as reações dos gases ocorreram.

Observa-se que, como a maior perda de massa ocorre em temperaturas acima de 800°C, esta será provavelmente a temperatura na qual irá ocorrer maior expansão das formulações.

5.1.3 ALUMINA

A alumina foi empregada em algumas formulações com a finalidade de proporcionar uma maior refratariedade para os corpos cerâmicos. A alumina utilizada foi APC 2011 da ALCOA. A Figura 5.9 e a Tabela 5.5 apresentam os resultados da análise granulométrica a *laser*. O tamanho médio de partículas da alumina APC 2011 foi medido em 2,92 µm.

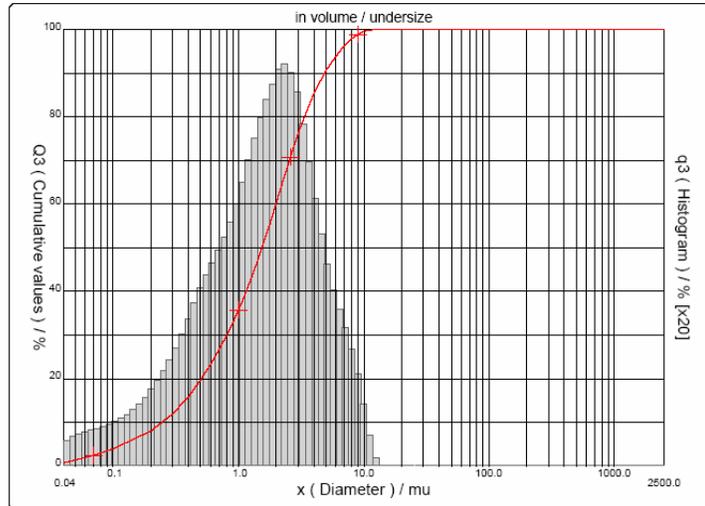


Figura 5.9. Distribuição granulométrica por difração a *laser* da alumina APC 2011. O tamanho médio de partícula é de 2,92 μm .

Tabela 5.5. Análise granulométrica por difração a *laser* da alumina APC 2011.

Matéria-prima	D₁₀(μm)	D₅₀(μm)	D₉₀(μm)	D_{médio}(μm)
Alumina APC 2011	0,3	1,5	4,9	2,92

5.2 PRODUÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS

A Figura 5.10 apresenta o fluxograma relativo à avaliação de calcário e vidro na formulação de uma massa cerâmica porosa.

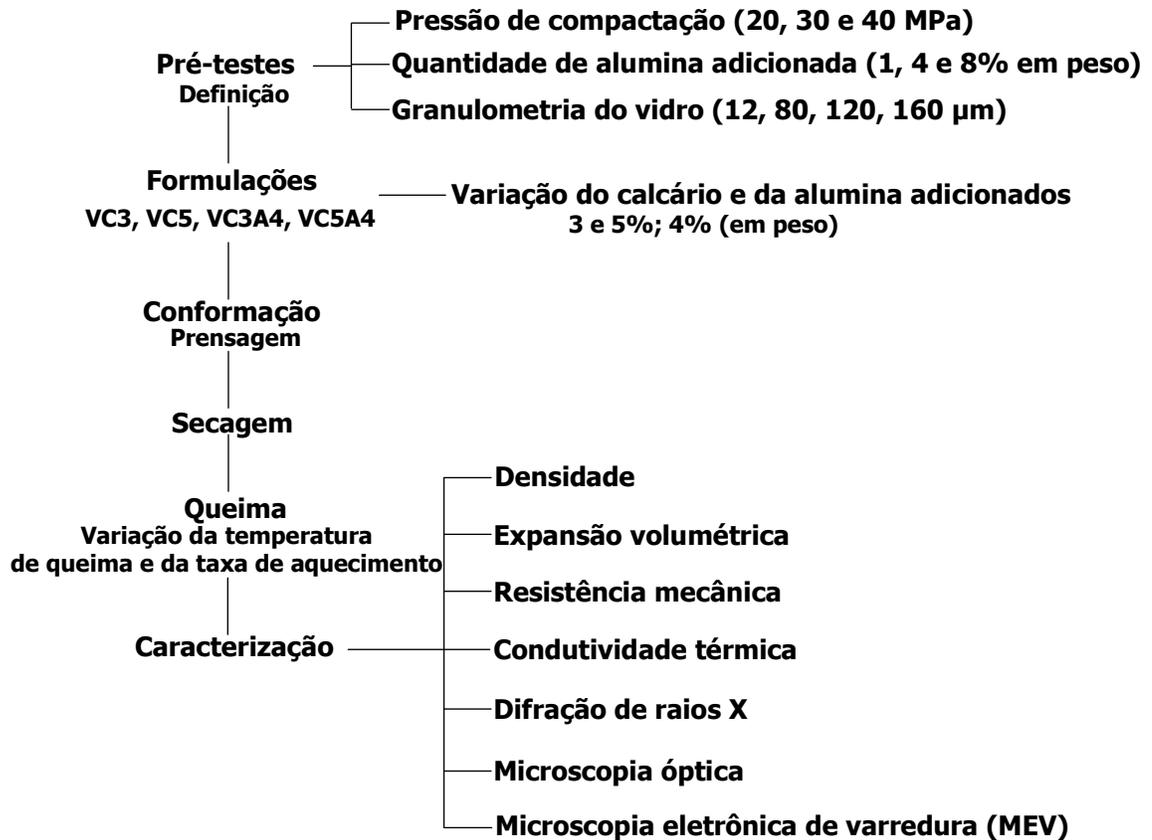


Figura 5.10. Fluxograma relativo à avaliação da mistura de calcário e vidro na formulação de massa cerâmica porosa.

5.2.1 FORMULAÇÕES

Para avaliar o comportamento do calcário como agente espumante, bem como a influência da alumina nas propriedades mecânicas e térmicas, foram desenvolvidas oito formulações, variando-se as proporções de calcário, vidro e alumina. Estas formulações, e sua nomenclatura, são apresentadas na Tabela 5.6.

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

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

Nomenclatura	Matérias-primas (% em peso)		
	Vidro	Calcário	Alumina
VC3	97	3	-
VC3A1	96	3	1
VC3A4	93	3	4
VC3A8	89	3	8
VC5	95	5	-
VC5A1	94	5	1
VC5A4	91	5	4
VC5A8	87	5	8

Foram realizados pré-testes com o intuito de definir a granulometria e as quantidades de alumina nas formulações. A expansão e a porosidade dos corpos porosos após a queima foram os parâmetros utilizados como critério de escolha. Os pré-testes foram desenvolvidos inicialmente utilizando vidro em diferentes granulometrias (passante em peneiras 48 (300 μm), 80 (180 μm), 150 (106 μm) e 325 (45 μm) ABNT).

Os resultados indicaram que com as granulometrias mais grosseiras (acima de 180 μm), para o padrão de queima praticado, o processo de espumação não ocorria ou ocorria de maneira insuficiente. A partir desta constatação, optou-se por utilizar granulometrias inferiores a 180 μm .

Para a definição da quantidade de alumina adicionada, investigaram-se formulações com a quantidade de alumina variando 1, 4 e 8% em peso. Optou-se por 4%, um valor intermediário. Esta adição de alumina, atuando sobre a viscosidade da fase vítrea, não impediu a obtenção de porosidades nos corpos cerâmicos investigados, como se averiguou para 8%. A adição de 1% não obteve modificação relevante sobre a fase vítrea.

5.2.2 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

As formulações apresentadas na Tabela 5.6 foram homogeneizadas em moinho planetário, por cinco minutos. A seguir, foram umedificadas com água, utilizando-se PVA (5%) como ligante. Após, as massas foram granuladas em peneira 20 ABNT (abertura 850 μm) para serem então conformadas.

As massas foram conformadas utilizando-se uma prensa hidráulica de simples efeito, uniaxial, em uma matriz metálica de aço ferramenta com as dimensões 20x60mm². Para o ensaio de resistência mecânica a compressão utilizou-se uma matriz metálica cilíndrica com um diâmetro de 37mm.

A pressão de compactação foi definida em pré-testes, nos quais utilizou-se pressões de compactação de 20, 30 e 40 MPa. Constatou-se que as amostras compactadas a uma pressão de 40 MPa apresentaram a menor densidade comparadas com pressões de compactação menores, para qualquer temperatura de queima, sendo então a pressão padrão adotada.

5.2.3 SECAGEM

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

5.2.4 QUEIMA

Os corpos cerâmicos foram obtidos por queima em um forno elétrico nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C. A taxa de aquecimento foi de 300K/h até 600°C e a partir desta temperatura foi utilizada uma taxa de 100K/h. A taxa de aquecimento até 600°C utilizada foi a mais rápida que o forno permitia, já que até essa temperatura não ocorreria nenhuma transformação térmica na massa cerâmica. O tempo de patamar utilizado foi de 30 minutos.

Para avaliar a influência da taxa de aquecimento, utilizou-se taxas de 50 e 150K/h para as formulações em que se observou a maior espumação, em função da granulometria estudada.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS

5.3.1 EXPANSÃO VOLUMÉTRICA E DENSIDADE

Para a determinação da expansão volumétrica, procedeu-se a medição do comprimento, largura e espessura do corpo cerâmico à verde, após conformação e

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

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

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

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

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

Onde, m é a massa (g) e V é o volume (cm^3), ambos após a queima dos corpos cerâmicos.

5.3.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA

Os corpos cerâmicos, após queima, foram caracterizados quanto à resistência mecânica à compressão, com base na norma ASTM C 93/88. Utilizou-se, para isso, uma máquina universal de ensaios ATS, modelo 1105C, a uma velocidade de 5 mm/min. Os corpos-de-prova eram cilíndricos, com dimensões aproximadas de 30 mm de altura e 15mm de diâmetro. As superfícies superior e inferior dos corpos-de-prova foram revestidas com papel corrugado (papel filtro) de cerca de 1mm de espessura. Foi determinada a carga máxima necessária para a ruptura dos corpos-de-prova. Foram extraídos por corte com serra copo 3 corpos-de-prova para serem ensaiados. As bases dos corpos-de-prova foram lixadas, no intuito de aumentar seu planoparalelismo.

A resistência mecânica à compressão foi calculada pela tensão de ruptura última do corpo-de-prova, que é dada pela carga máxima para a ruptura, considerando a área efetiva da seção reta do corpo-de-prova, segundo a Equação 5.3.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Equação (5.3)}$$

onde σ é a tensão de ruptura (MPa); F , a carga de ruptura (N) e A , a seção reta dos corpos-de-prova (mm²).

5.3.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A técnica experimental utilizada para determinação da condutividade térmica das espumas vítreas foi a do fluxo quente com base na norma ASTM E 1225/87. Este método utiliza o processo de condução de calor unidirecional, em regime estacionário, em um sistema de paredes compostas ou sanduíche, e utiliza uma fonte quente que alimenta referências acopladas à amostra a ser testada, como apresentado na Figura 5.11.

No cálculo da condutividade térmica, utilizou-se a equação fundamental de Fourier que determina a condutividade térmica para um sistema sanduíche (Equação 5.4) e, resumidamente, pode ser representada pela Equação 5.5. O emprego das Equações 5.4 e 5.5 reduz a propagação de erros em medidas experimentais, visto que determina de forma direta o valor da condutividade térmica sem precisar determinar outras propriedades térmicas, tais como o calor específico e difusividade térmica dos materiais.

$$Q = \frac{k_1(T_1 - T_2)}{\Delta X_1} = \frac{k_2(T_3 - T_4)}{\Delta X_2} = \frac{k_3(T_5 - T_6)}{\Delta X_3} \quad \text{Equação (5.4)}$$

$$k_2 = \frac{k_1(T_1 - T_2)\Delta X_2}{(T_3 - T_4)\Delta X_1} \quad \text{Equação (5.5)}$$

onde Q é o fluxo de calor unidirecional (W/m²); k_1 é o condutividade térmica do material referência 1 (W/mK); k_2 é o condutividade térmica do material referência 2 (W/mK); $T_{1,2,3,4,5,6}$ é a temperatura da interface dos termopares T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 , T_6 ,

respectivamente (K); Δx_1 e Δx_3 é distância dos termopares no material usado como referência (m); Δx_2 é distância dos termopares no material testado (m).

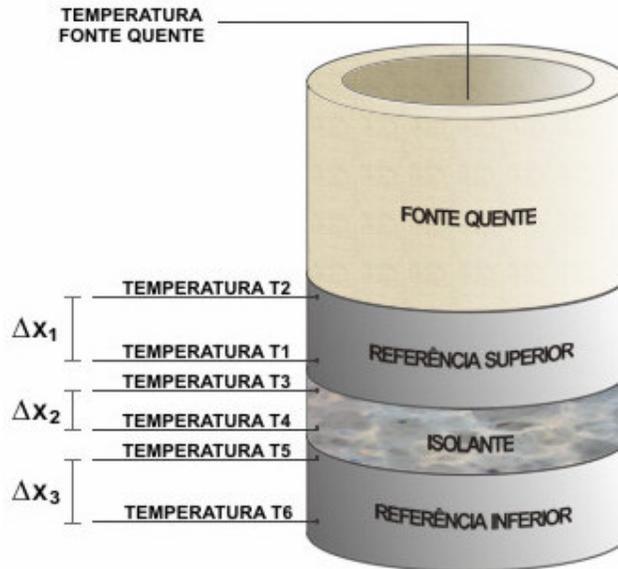


Figura 5.11. Esquematização do aparato experimental adotado para medição da condutividade térmica das espumas vítreas.

O cálculo da condutividade foi realizado a partir da leitura das temperaturas obtidas nos seis termopares (T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 e T_6) que, aplicadas à Equação 5.5, deram origem a dois valores de condutividade térmica para a amostra testada, o $K_{superior}$ (Equação 5.6) e o $K_{inferior}$ (Equação 5.7).

$$k_{superior} = \frac{k_1(T_1 - T_2)\Delta X_2}{(T_3 - T_4)\Delta X_1} \quad \text{Equação (5.6)}$$

$$k_{inferior} = \frac{k_3(T_5 - T_6)\Delta X_2}{(T_3 - T_4)\Delta X_3} \quad \text{Equação (5.7)}$$

Por constatar-se que a condutividade térmica do isolante padrão foi elevada para o $k_{superior}$, fato este decorrente de que a metade superior do sistema está sujeita a outros modos de transferência de calor que não somente a condução (como por exemplo a convecção), o $k_{inferior}$ foi adotado como o valor de condutividade medido. Desta forma, evitou-se maiores erros nas simplificações adotadas.

5.3.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A análise microestrutural dos corpos cerâmicos investigados foi realizada por microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV). Na microscopia óptica, utilizou-se uma lupa da marca Olympus SZ-CTV com câmera digital acoplada e na microscopia eletrônica de varredura, foi utilizado um microscópio JEOL JSM-6060, empregado basicamente na avaliação da porosidade dos corpos cerâmicos após queima. A microssonda de raios X, acoplada ao MEV, foi utilizada para a análise química pontual e mapeamento de elementos de interesse no corpo cerâmico.

Tanto na análise por microscopia óptica quanto na microscopia eletrônica por varredura, utilizou-se a seção transversal dos corpos cerâmicos. Para a análise por MEV, uma fina camada de ouro foi depositada na superfície de cada corpo cerâmico através de *sputtering* para assegurar uma boa condutividade elétrica da superfície da amostra.

5.3.5 ANÁLISE DE IMAGENS

Os corpos cerâmicos foram caracterizados quanto ao tamanho médio dos poros através da análise por imagem. Para a determinação do tamanho médio dos poros foram feitas micrografias ópticas em uma lupa Olympus SZ-CTV no aumento de 40 vezes.

A partir da micrografia utilizou-se o programa *Image Tool* para determinar o tamanho médio de cada poro, adotando como medida de referência a distância equivalente a 1mm de um paquímetro cuja imagem foi obtida em uma lupa no mesmo aumento das imagens dos corpos cerâmicos (40 vezes). Foram medidos cinco poros por imagem e a partir do resultado de 24 imagens diferentes, determinou-se a média dos valores.

5.4 ERRO DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS

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

Para o cálculo do erro sistemático, foi utilizado o método de Kleine e Mc Clintock, onde o erro experimental é função das variáveis medidas conforme a Equação 5.8.

$$\Delta F = \left(\left(\frac{\partial F}{\partial L_1} \cdot \Delta L_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial L_2} \cdot \Delta L_2 \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial L_3} \cdot \Delta L_3 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial L_n} \cdot \Delta L_n \right)^2 \right)^{0,5} \quad \text{Equação (5.8)}$$

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

Para o cálculo do erro relacionado à repetibilidade, como o número de amostras é menor que 30, utilizou-se o método *t-student* com nível de confiança igual a 95%. Este erro pode ser calculado pela Equação 5.9, para um número de amostras inferior a 30.

$$C\% E_{\text{repetibilidade}} = t_{\frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{S}{m^{0,5}} \quad \text{Equação (5.9)}$$

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

O erro total (E_{total}) foi determinado a partir da Equação 5.10 que leva em consideração os erros sistemáticos e de repetibilidade.

$$E_{\text{total}} = ((\Delta F)^2 + (\Delta E)^2)^{0,5} \quad \text{Equação (5.10)}$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ANÁLISE DA EXPANSÃO NOS CORPOS CERÂMICOS

O gráfico da Figura 6.1 apresenta os resultados da expansão volumétrica dos corpos cerâmicos formulados à base de vidro sodo-cálcico, em função da temperatura de queima e do teor de calcário dolomítico (3 e 5% em peso) na formulação. O tamanho médio de partícula do vidro sodo-cálcico foi de $80\mu\text{m}$, sendo os corpos cerâmicos queimados nas diversas temperaturas com uma taxa de aquecimento de 100K/h . Os valores experimentais e os respectivos erros são apresentados no Anexo I.

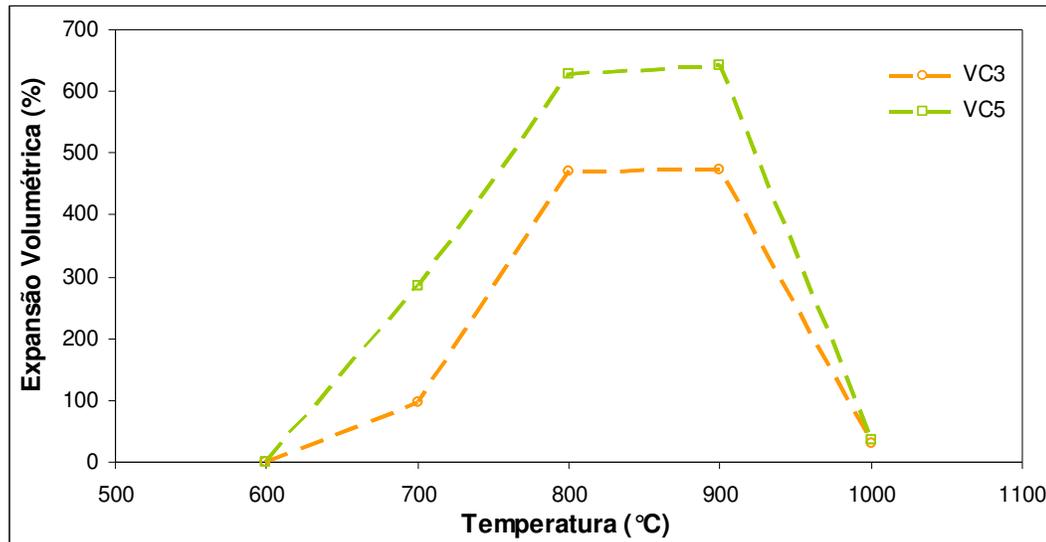


Figura 6.1. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com vidro sodo-cálcico, com 3% (VC3) e 5% (VC5) em peso de calcário dolomítico. Tamanho médio de partícula do vidro: $80\mu\text{m}$. Taxa de aquecimento: 100K/h .

Os resultados obtidos mostram que os corpos cerâmicos só começaram a expandir a partir da temperatura de 600°C . A máxima expansão volumétrica foi obtida, tanto para corpos cerâmicos com 5% de calcário dolomítico quanto com 3%, com a temperatura de queima de 900°C , sendo praticamente desprezível a diferença em relação à expansão volumétrica dos corpos cerâmicos queimados na temperatura de 800°C . A densidade do corpo cerâmico correspondente a esta maior expansão volumétrica foi de $0,22\text{ g/cm}^3$.

Pode-se constatar uma significativa diferença entre a expansão volumétrica dos corpos cerâmicos formulados com 5% de calcário dolomítico, cerca de 650%, em relação aos formulados com 3%, cerca de 470%. A constatação de que um maior teor de calcário dolomítico na formulação da espuma vítrea leva a uma maior espumação do corpo cerâmico é bastante conhecida. Méar *et al.* (2005), Brusatin *et al.* (2004) e Ducman (2004) também encontraram resultados semelhantes.

O aumento da temperatura durante a queima do corpo cerâmico propicia a liberação do CO₂ do calcário dolomítico, que se acumula nos vazios entre os grãos da massa cerâmica e, com a vitrificação da estrutura, encontra uma barreira para evoluir para fora do corpo cerâmico. Como este processo intensifica-se com a temperatura, o CO₂ pressiona as paredes dos poros fazendo com que estes, ao interficiarem com outros poros, aumentem de tamanho. Assim, pode-se esperar que, quanto maior o teor de calcário dolomítico, mais intenso é o processo de espumação, para uma mesma temperatura de queima.

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

A explicação para o fato de que os corpos cerâmicos queimados até 600°C não apresentaram espumação, e que os queimados a 700°C apresentaram uma espumação incipiente, estaria baseada em dois fenômenos: liberação de CO₂ pelo calcário dolomítico e na vitrificação da microestrutura. De fato, o gráfico da Figura 5.8 (item 5.1.2) apresenta a variação de massa experimentada pelo calcário dolomítico em função da temperatura (TG), onde se pode constatar que a primeira inflexão considerável da curva, que indicaria a liberação de CO₂, ocorre acima de 600°C. Já, com a ajuda do gráfico da Figura 5.3 (item 5.1.1), que apresenta a curva termodiferencial (ATD) para o vidro sodo-cálcico utilizado, pode-se verificar que a

vitrificação intensifica-se a partir de 700°C, o que é indicado também por uma inflexão na curva para temperaturas pouco abaixo desse valor.

A uma temperatura de queima de 1000°C, como não há mais CO₂ a liberar, segundo a curva TG do calcário dolomítico (Figura 5.8, item 5.1.2), não haveria um aumento da expansão volumétrica no corpo cerâmico devido a esse fenômeno. Pelo aumento da temperatura, haveria então um aumento da pressão do gás no interior dos poros fechados. Porém, a fase vítrea formada tende, também pela maior temperatura, a diminuir sua viscosidade. Em consequência, torna-se menos resistente à pressão de CO₂ no interior do poro. O aumento da pressão de CO₂ no interior do poro, simultaneamente à diminuição da viscosidade da fase vítrea, faz com que a parede do poro se rompa, liberando o CO₂ do seu interior. Este processo, chegando à superfície do corpo cerâmico, leva ao seu encolhimento volumétrico, após atingir um máximo de espumação a temperaturas de queima menores. A Figura 6.2 apresenta evidências da perfuração da superfície do corpo cerâmico pelo CO₂, durante sua queima.

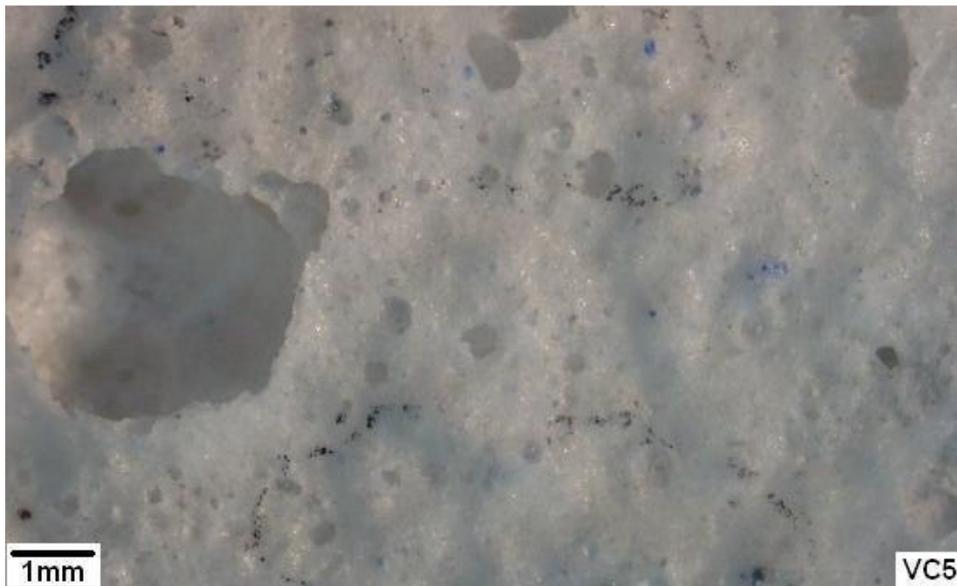


Figura 6.2. Superfície do corpo cerâmico com 5% de calcário dolomítico (VC5), queimados a temperatura de 900°C. Imagem obtida com lupa (Aumento: 6,7X).

A quantidade de gás formado durante a queima do corpo cerâmico pode ser calculada pelo teor de calcário dolomítico na massa cerâmica, supondo que todo gás

liberado seja gerado pela presença de carbonatos. Com base na perda de massa na calcinação do calcário dolomítico (Tabela 5.3, item 5.1.2) de 33,88%, e para uma massa média dos corpos-de-prova de 20g, cada 1% de calcário dolomítico de adição gera 0,06776g de CO₂. A condições normais de temperatura e pressão, cada 44g de CO₂ ocupam um volume de 22,4dm³. Assim, 3% de calcário dolomítico produziriam um volume de 0,1035dm³ e 5% 0,1725dm³. Considerando, agora a temperatura (e que a pressão no interior do poro se mantenha a 1atm), a partir da Lei de Charles ($V_2=T_2.V_1/T_1$), obtém-se os volumes de CO₂ gerados durante a queima dos corpos cerâmicos, em função da quantidade de calcário dolomítico adicionado à formulação e da temperatura de queima, apresentados na Tabela 6.1.

Com base nos valores estimados de volume de gás gerado, e considerando que os corpos cerâmicos antes da queima apresentavam um volume médio de 0,0096dm³ (20x60x8mm³), pode-se calcular o percentual de expansão volumétrica que o volume de gás gerado produziria nos corpos cerâmicos. Os valores obtidos estão colocados na mesma Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Volume estimado de CO₂, gerado durante a queima dos corpos cerâmicos, em função da quantidade de calcário dolomítico adicionado à formulação e da temperatura de queima, incluindo percentual de aumento do corpo cerâmico que conteria este volume, em relação ao seu volume inicial.

Temperatura (°C)	Adição de calcário dolomítico (% em peso)			
	3		5	
800	0,3995dm ³	4162%	0,6210dm ³	6469%
900	0,4367dm ³	4549%	0,6802dm ³	7085%
1000	0,4739dm ³	4936%	0,7369dm ³	7676%

Uma comparação entre os dados da Tabela 6.1 e da Figura 6.1 leva à constatação de que o volume da expansão volumétrica apresentada pelos corpos cerâmicos queimados a 800°C e 900°C foi cerca de 10 vezes menor aos valores estimados, e cerca de 100 vezes menor aos estimados para os corpos cerâmicos queimados a 1000°C. Estas constatações evidenciam que há uma efetiva perda de gás CO₂, gerado durante a queima, que poderia ser oportunizada a temperaturas mais baixas (<800°C) pela ausência de vitrificação da estrutura, com o gás evoluindo

entre as partículas não sinterizadas e, a temperaturas mais elevadas ($>900^{\circ}\text{C}$), pelo rompimento dos poros, em direção ao exterior do corpo cerâmico.

Também pela análise dos dados da Tabela 6.1, constata-se que os volumes gerados para 5% de adição de calcário dolomítico são cerca de 55% maior do que os estimados para a adição de 3%, nas 3 temperaturas consideradas. Estes valores não são tão distantes aos verificados na prática, em torno de 38% (650% (5%) para 470% (3%)).

Na investigação da perda da fase gasosa pelo corpo cerâmico durante sua queima, deve ser considerada também que a pressão no interior do poro pode aumentar pela resistência mecânica de suas paredes, o que certamente dependeria da viscosidade da fase vítrea formada. A Lei de Boyle ($P_2 = P_1 \cdot V_1/V_2$) permite calcular o aumento de pressão devido a contenção da fase gasosa no interior do poro. Assim, para conter num mesmo volume a uma dada temperatura, uma quantidade maior de gás, a pressão aumentaria significativamente. Supondo que a relação seja a de 10 para 1, entre o V_1 (volume calculado – Tabela 6.1) e V_2 , o volume verificado para os corpos cerâmicos queimados nas temperaturas de 800°C e 900°C , a pressão aumentaria 10 vezes, ou seja, chegaria a 10 atm no interior dos poros fechados.

No entanto, o aumento da temperatura, e conseqüente aumento da pressão no interior do poro fechado, levam-no a expandir, baixando a pressão interna no poro. Esta expansividade do poro é determinada pela viscosidade da fase vítrea, que atinge valores propícios para as temperaturas acima de 700°C . Esta temperatura corresponde ao ponto de amolecimento para o vidro sodo-cálcico, o que pode ser obtido pelo gráfico da viscosidade do vidro sodo-cálcico em função da temperatura (Figura 4.6, item 4.2.1). Pelo mesmo gráfico, pode-se observar que o ponto de trabalho, que representa a temperatura na qual a viscosidade é 10^4Pa.s , quando o vidro sodo-cálcico é facilmente deformado, ocorre para temperaturas um pouco inferiores a 900°C . A 1000°C , a viscosidade do vidro decresce acentuadamente, sendo o limite para sua trabalhabilidade. Assim, na faixa de temperaturas entre 800°C e 900°C , a viscosidade é propícia para a deformação da fase vítrea, o que significa que um aumento da pressão no interior do poro levaria a sua expansão.

Como a viscosidade varia com a exponencial do inverso da temperatura, o aumento da temperatura faz com que cresça rapidamente a tendência da pressão no poro igualar-se a 1atm, isto é, qualquer aumento da pressão levaria à expansão do poro. A temperatura de queima de 1000°C extrapolaria esta tendência, quando a fase vítrea se romperia facilmente, intensificando o processo de coalescimento dos poros, em seqüência, ruptura e a fuga da fase gasosa, e por fim, o relaxamento da expansão do poro.

Assim, 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. A Figura 6.3, que apresenta a microestrutura dos corpos cerâmicos formulados com 3% e 5% de calcário dolomítico, cujos resultados de expansão volumétrica são apresentados na Figura 6.1, permite observar a conjugação desses dois fenômenos, através da porosidade resultante no corpo cerâmico formado. Por exemplo, os poros das espumas vítreas com 5% de calcário dolomítico, nas diferentes temperaturas estudadas, são consideravelmente maiores que os poros das espumas vítreas formuladas com 3% de calcário dolomítico, porém, com tendência a uma distribuição de tamanhos de poros heterogênea. Essa diferença é tão maior quanto menor a temperatura de queima praticada. Também Méar *et al.* (2005) e Brusatin *et al.* (2004) constataram que altas temperaturas de queima provocam uma distribuição heterogênea do tamanho dos poros.

Com 700°C de temperatura de queima, os poros são diminutos e em maior número na microestrutura obtida com 5% de calcário dolomítico na formulação. A 800°C, a queima resulta em uma microestrutura com inúmeros poros de diversos tamanhos, e um início do processo de coalescência. A queima a 900°C leva a uma vitrificação mais intensa, aparece um brilho na fase vítrea, porém ainda o processo de coalescência não está findo porque permanecem poros de tamanho variado, inclusive na parede dos próprios poros. Já, com uma temperatura de queima de 1000°C, os corpos cerâmicos apresentam uma fase vítrea densificada. Os poros remanescentes apresentam uma forma esférica, reduzindo a relação área / volume, como resultado da elevada pressão do gás no seu interior, já que esta não é mais suficiente para romper a espessa parede formada pela densificação da fase vítrea, como resultado da temperatura excessiva.

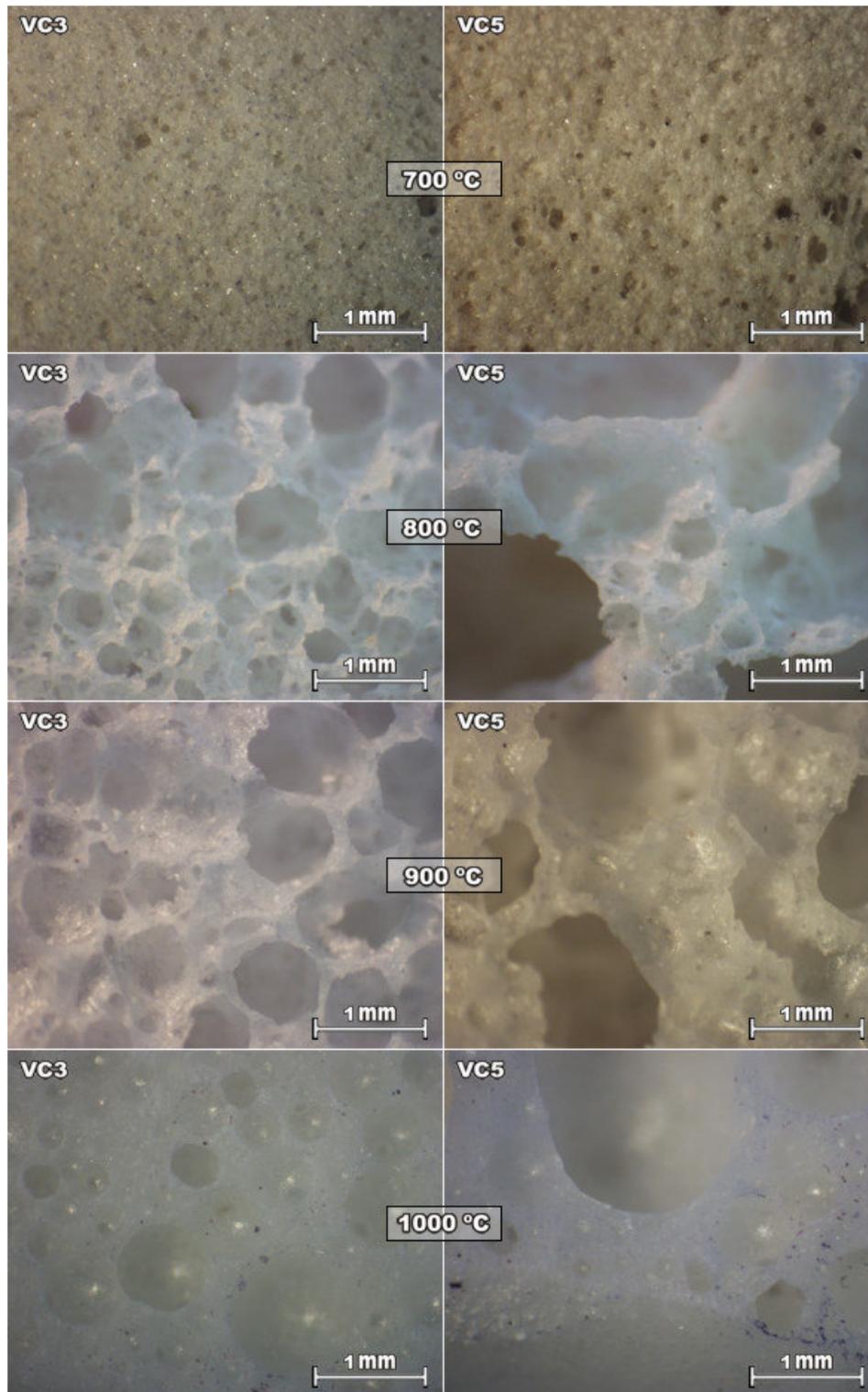


Figura 6.3. Microscopia óptica da microestrutura das espumas vítreas formuladas com 3% (VC3) e 5% (VC5) em peso de calcário dolomítico, obtidas com lupa em um aumento de 40X. O tamanho médio de partícula do vidro foi de 80 μ m e taxa de aquecimento de 100K/h.

Méar *et al.* (2006) também concluíram que a temperatura de queima excessiva (acima do 900°C) induziu a uma degradação da microestrutura de espumas vítreas, devido à ruptura das paredes dos poros, resultado do crescimento na pressão dentro dos poros. Concorre para isso também o fato de que a própria parede do poro contém microporosidades.

A Figura 6.4 apresenta em detalhe microporos nas paredes de poros maiores, obtidas do corpo cerâmico da formulação com 5% de calcário dolomítico (VC5), queimado a 900°C, evidenciando como o processo de liberação de CO₂ é bastante disseminado. Na mesma Figura 6.4, é apresentada a micrografia da parede de poro de uma espuma vítrea obtida no trabalho de Méar *et al.* 2006, produzida com resíduos de tubos de raios catódicos.

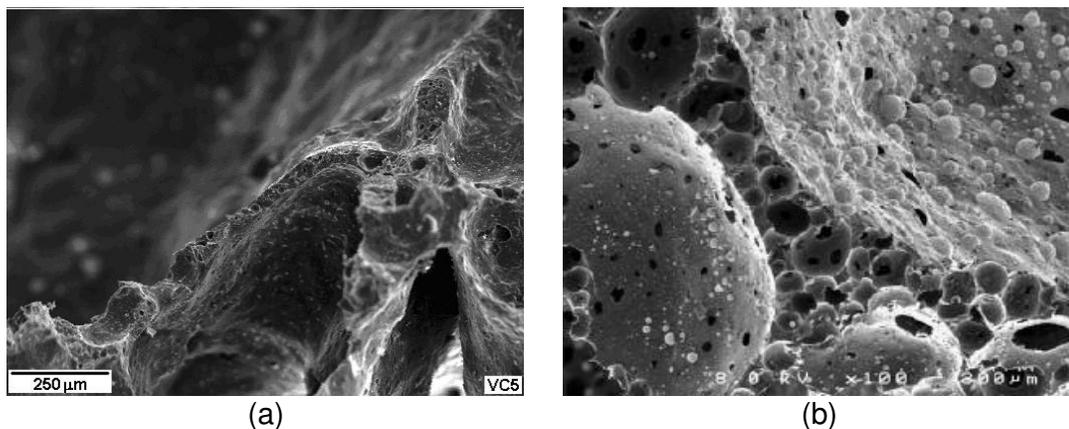


Figura 6.4. Micrografias da parede de poros obtidas por microscopia eletrônica de varredura. (a) corpo cerâmico formulado com 5% de calcário dolomítico (VC5), queimado a 900°C (Aumento: 100X) e (b) corpo cerâmico formulados com resíduos de tubos de raios catódicos, queimado na temperatura de 950°C segundo Méar *et al.*, 2006 (Aumento: 100X).

Portanto, a temperatura é fator determinante para que ocorra não só a liberação de CO₂ do calcário dolomítico, formando a fase gasosa no interior dos poros, mas também para que haja a vitrificação da estrutura, incluindo aí a reação dos íons Ca⁺² e Mg⁺² com a fase vítrea, contribuindo para a modificação de sua viscosidade. Já, um excesso de temperatura tende a diminuir a viscosidade do vidro, liberando a fase gasosa do interior da espuma vítrea, e no limite, levando à própria fusão da fase vítrea, densificando o corpo cerâmico.

No entanto, a microestrutura final dos corpos cerâmicos obtidos não é só formada por fases vítreas. Isto é constatado pela análise por difração de raios X realizada de corpos cerâmicos formulados utilizando vidro com tamanho médio de $80\mu\text{m}$, com 3% (VC3) e 5% (VC5) de calcário dolomítico, queimados a 900°C , cujos difratogramas são apresentados na Figura 6.5. Para ambas as formulações, tanto com 3% como com 5% de calcário dolomítico, foram identificados nos corpos cerâmicos as fases cristobalita e silicato de sódio e cálcio. Deve-se destacar a elevação da linha de base para $2\theta \sim 26,7^\circ$, típica em materiais com significativa presença de fase vítrea.

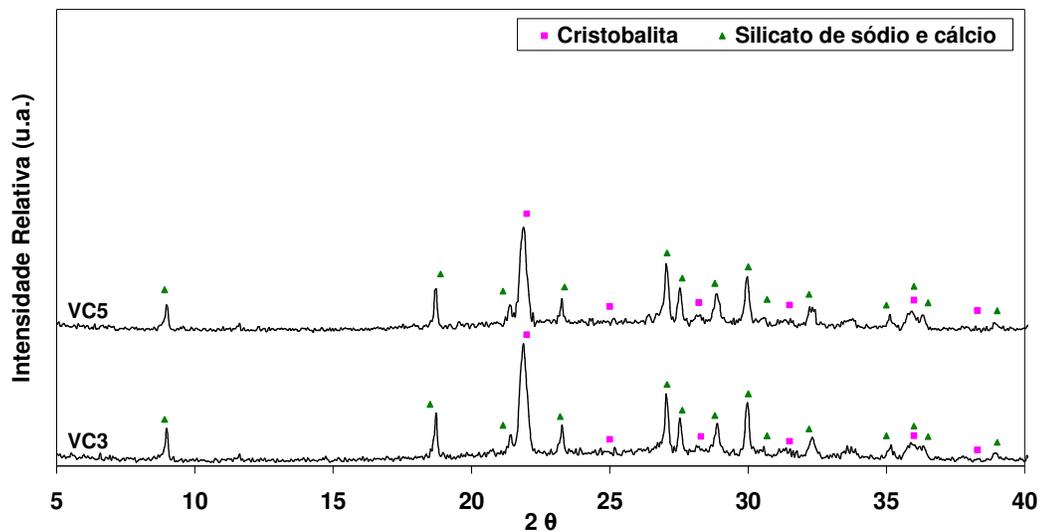


Figura 6.5. Difratogramas dos corpos cerâmicos, formulados utilizando vidro com tamanho médio de $80\mu\text{m}$, com 3% (VC3) e 5% (VC5) de calcário dolomítico, queimados a 900°C .

Nos fenômenos atuantes para a espumação no corpo cerâmico (liberação / expansão de CO_2 , formação de fase vítrea, perda de viscosidade) além do efeito temperatura, pode-se esperar que outros fatores atuem no processo, como a granulometria da matéria-prima, taxa de aquecimento e a adição de um óxido refratário, como a alumina. A influência desses fatores é a seguir investigada.

6.2 GRANULOMETRIA DA MATÉRIA-PRIMA

O gráfico da Figura 6.6 apresenta os resultados da expansão volumétrica dos corpos cerâmicos formulados à base de vidro sodo-cálcico, em função da

temperatura de queima, do teor de calcário dolomítico (3 e 5% em peso) e do tamanho médio de partícula do vidro sodo-cálcico na formulação (12 μ m, 80 μ m e 120 μ m), sendo os corpos cerâmicos queimados nas diversas temperaturas com uma taxa de aquecimento de 100K/h.

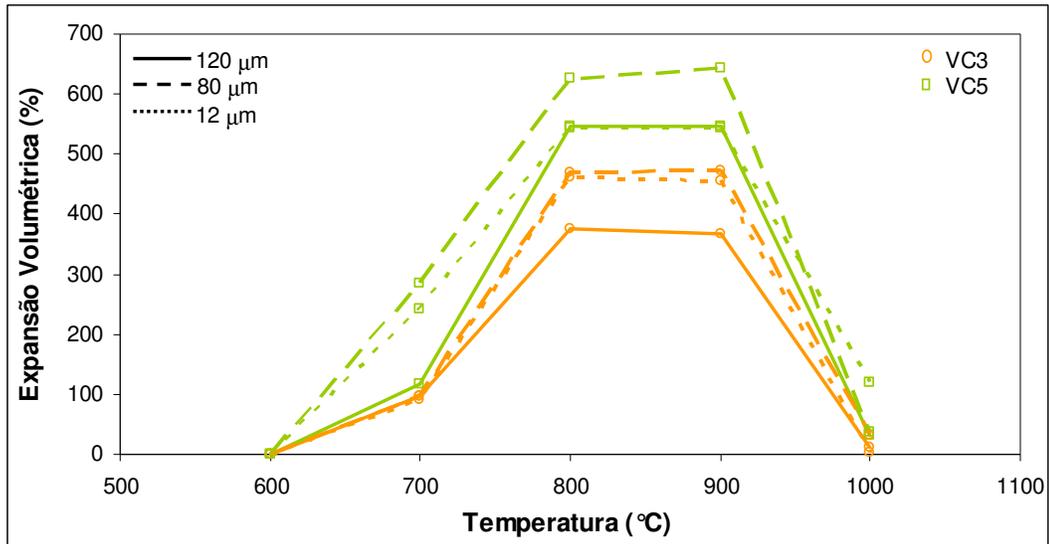


Figura 6.6. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com vidro sodo-cálcico nas granulometrias 12 μ m, 80 μ m e 120 μ m, com 3 e 5% em peso de calcário dolomítico. Taxa de aquecimento: 100K/h.

Os corpos cerâmicos formulados com vidro sodo-cálcico na granulometria mais fina (12 μ m) e mais grosseira (120 μ m) do que os apresentados no gráfico da Figura 6.1 (80 μ m) começaram a expandir também somente a partir da temperatura de 600°C. Também a expansão volumétrica para as temperaturas de queima de 800°C e 900°C foi semelhante para cada um dos corpos cerâmicos investigados.

Tanto com 3% ou com 5% de calcário dolomítico, os corpos cerâmicos apresentaram a menor expansão volumétrica quando formulados com tamanho médio de partícula do vidro de 120 μ m, o mais grosseiro. Estes valores ficaram em aproximadamente 80% dos valores de maior expansão volumétrica verificada em ambos os casos (3% e 5% de calcário dolomítico) para os corpos cerâmicos formulados com tamanho médio de partícula do vidro de 80 μ m.

Interessante observar que para os corpos cerâmicos formulados com 5% de calcário dolomítico, a diferença entre a expansão volumétrica com o uso de

granulometria com tamanho médio de partícula de 12 μ m e 120 μ m foi praticamente desprezível, só verificando-se diferenças quando queimados a 700°C. Já para os corpos cerâmicos formulados com 3% de calcário dolomítico com tamanho médio de partícula de 12 μ m e 80 μ m, a diferença praticamente não existiu para todas as temperaturas de queima investigadas.

A influência da granulometria do vidro sodo-cálcico sobre o processo de espumação do corpo cerâmico pode ocorrer tanto no fenômeno de liberação de CO₂ do calcário dolomítico quanto no processo de formação de fase vítrea. Uma partícula maior apresenta menor reatividade, o que pode influir tanto num fenômeno quanto noutro. Porém, é de se esperar que a influência ocorra mais significativamente no processo de vitrificação do que na liberação de CO₂, já que o primeiro está baseado em reações químicas do silicato com elementos químicos disponíveis para tal na massa cerâmica e o segundo é efeito apenas da temperatura. Por outro lado, não devem ser desprezadas diferenças na compactação do corpo cerâmico devido a diferenças no tamanho médio das partículas.

Assim, a significativa menor espumação verificada para os corpos cerâmicos formulados com a maior granulometria do vidro sodo-cálcico pode ser explicada provavelmente pela maior fuga de CO₂ liberado do calcário dolomítico antes que o corpo cerâmico vitrificasse e o aprisionasse nos poros fechados. O aprisionamento do gás no interior dos poros depende do quanto a porosidade é fechada, pois a porosidade aberta levaria à fuga do CO₂ do interior do corpo cerâmico, sem pressionar os poros para o seu crescimento, indispensável ao processo de espumação.

A Figura 6.7 e a Figura 6.8 apresentam a microestrutura dos corpos cerâmicos formulados respectivamente com 3% e 5% de calcário dolomítico, nas granulometrias com tamanho médio de partícula de 12 μ m, 80 μ m e 120 μ m, queimadas nas diferentes temperaturas.

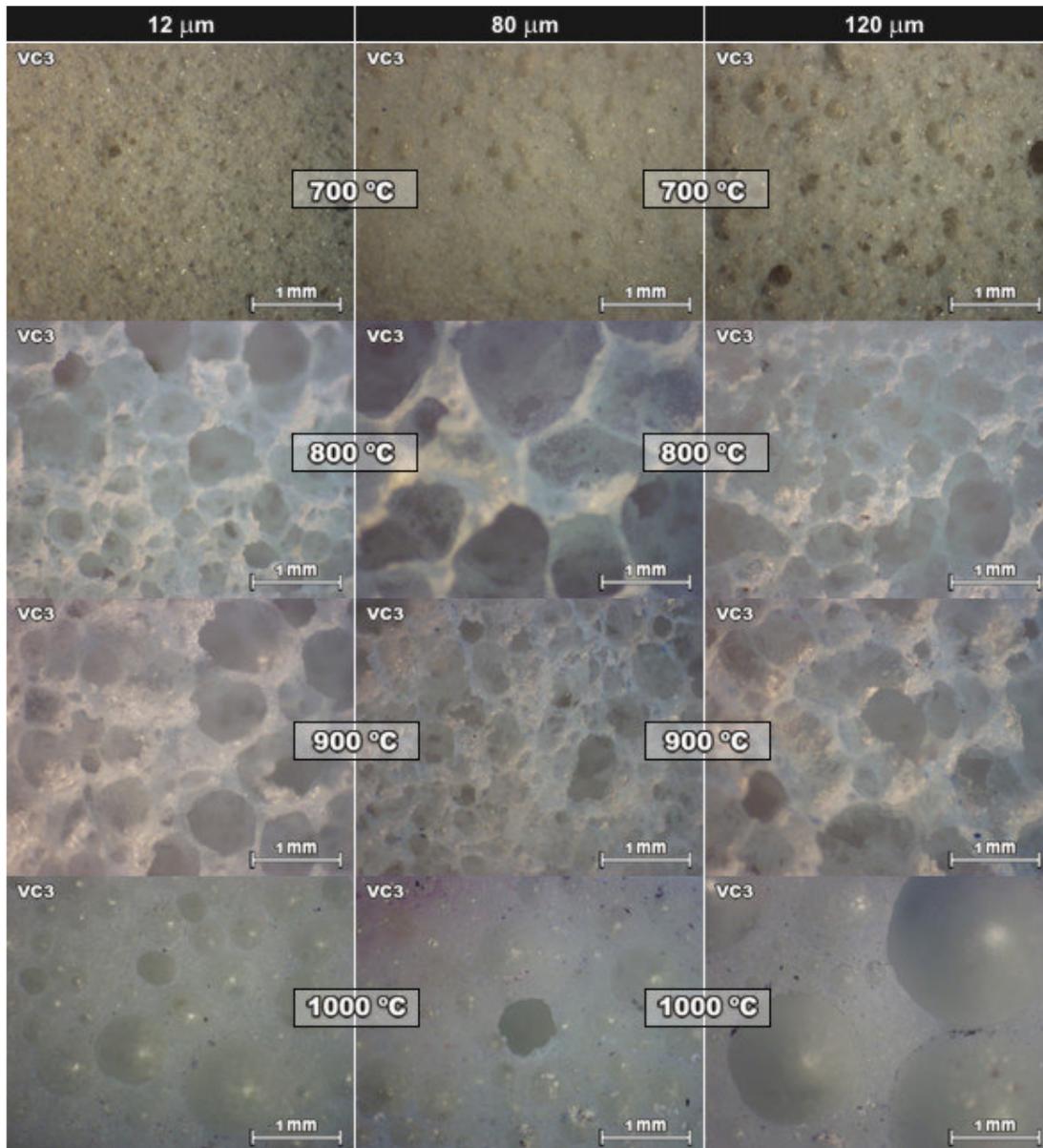


Figura 6.7. Microscopia óptica da microestrutura das espumas vítreas formuladas com 3% (VC3) em peso de calcário dolomítico, obtidas com lupa em um aumento de 40X. O tamanho médio de partícula do vidro foi de 12 μ m, 80 μ m e 120 μ m e taxa de aquecimento de 100K/h.

Pelas microestruturas apresentadas nos corpos cerâmicos, analisadas em função da temperatura de queima e do tamanho médio de partícula, pode-se observar que, com a granulometria mais grosseira, são maiores as aberturas na superfície dos corpos cerâmicos quando queimados a 700 °C. Isto facilitaria a perda de fase gasosa pela superfície, o que acarretaria em uma menor espumação. A perda de gás por esses orifícios a temperaturas mais baixas não seria mais compensada a temperaturas maiores.

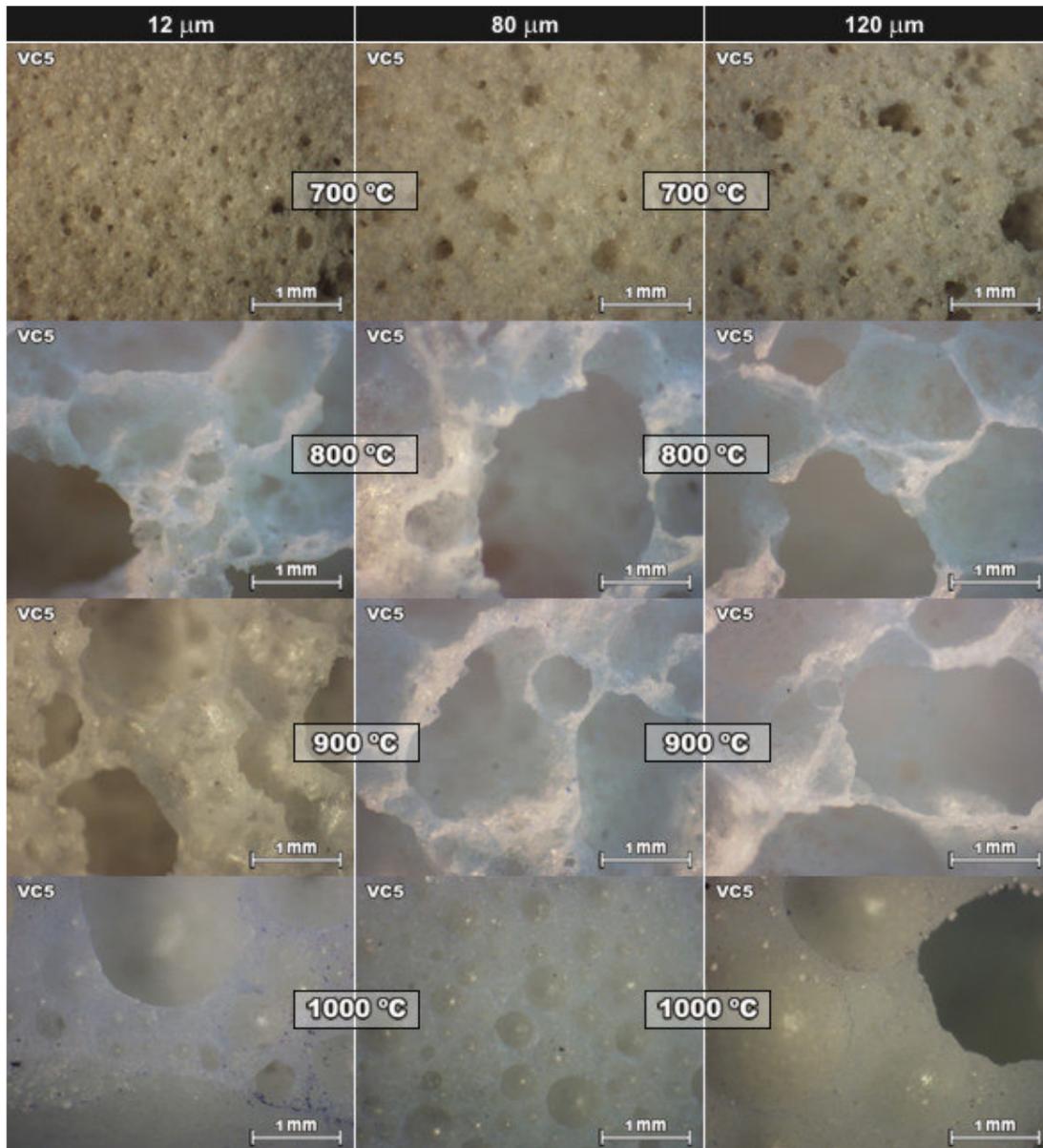


Figura 6.8. Microscopia óptica da microestrutura das espumas vítreas formuladas com 5% (VC5) em peso de calcário dolomítico, obtidas com lupa em um aumento de 40X. O tamanho médio de partícula do vidro foi de 12 μ m, 80 μ m e 120 μ m e taxa de aquecimento de 100K/h.

Já uma maior reatividade das partículas com tamanho médio menor (12 μ m) poderia explicar o que ocorre com os corpos cerâmicos formulados tanto com 3% como com 5% de calcário dolomítico. Provavelmente, aqui a diminuição excessiva da viscosidade tenha contribuído para a menor resistência da fase vítrea à fuga do gás pela superfície do corpo cerâmico, levando ao relaxamento da expansão volumétrica. Pelas microestruturas das Figuras 6.7 e Figura 6.8, pode-se observar que os corpos cerâmicos formulados com essa granulometria já apresentavam um

aspecto vítreo brilhoso, indicando uma maior vitrificação, para temperatura de queima de 900 °C.

Comparando-se a expansão volumétrica final, observa-se a preponderância do teor de calcário dolomítico sobre a granulometria empregada, já que a expansão volumétrica dos corpos cerâmicos obtidos com 5% de calcário dolomítico foi maior do que a dos formulados com 3%, para todas as granulometrias e temperaturas de queima investigadas.

6.3 TAXA DE AQUECIMENTO

O gráfico da Figura 6.9 apresenta os resultados da expansão volumétrica dos corpos cerâmicos formulados à base de vidro sodo-cálcico, em função da temperatura de queima, do teor de calcário dolomítico (3 e 5% em peso) e da taxa de aquecimento praticada durante a queima (50K/h, 100K/h e 150K/h). O tamanho médio de partícula do vidro sodo-cálcico utilizado foi de 80µm.

Interessante observar que as taxas de aquecimento de 100K/h ou 150K/h levaram a resultados de expansão volumétrica iguais, para a mesma temperatura de queima e mesmo teor de calcário dolomítico na formulação do corpo cerâmico. Ainda, pelos gráficos da Figura 6.9, constata-se que a menor taxa de aquecimento (50K/h) trouxe como consequência uma expansão volumétrica significativamente menor para os corpos cerâmicos, independentemente da temperatura de queima praticada, para uma mesma quantidade de calcário dolomítico na formulação. Essa diferença foi maior entre os corpos cerâmicos formulados com 3% do que com 5% de calcário dolomítico. De fato, os corpos cerâmicos formulados com 5%, queimados a 800 °C, com uma taxa de 50K/h expandiram cerca de 70% do verificado para os corpos cerâmicos queimados na mesma temperatura, porém com uma taxa de aquecimento de 100K/h ou 150K/h. Já corpos cerâmicos formulados com 3%, queimados a mesma temperatura, porém com taxa de aquecimento de 50K/h expandiram apenas 10% dos queimados a mesma temperatura, porém com taxa de aquecimento de 100K/h ou 150K/h.

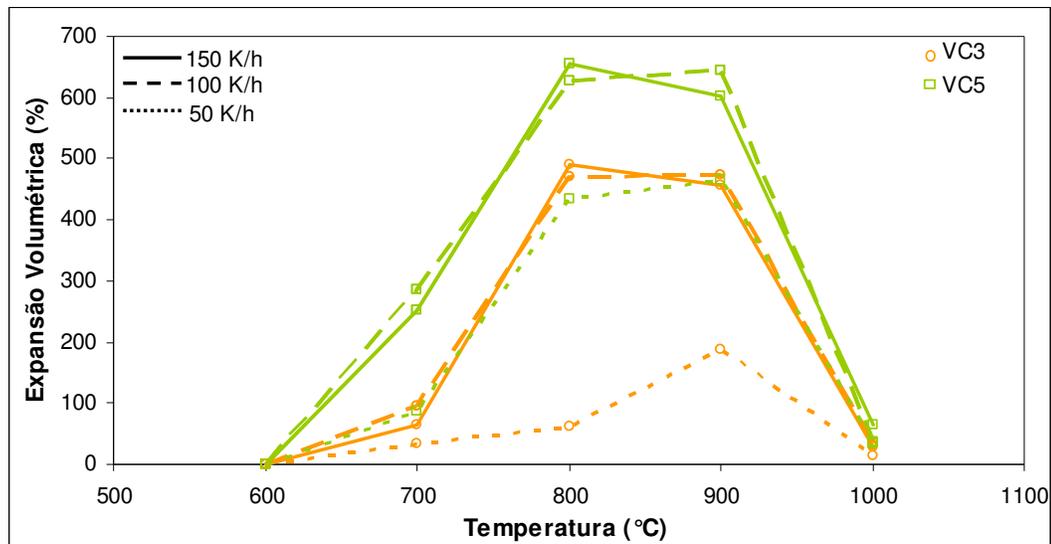


Figura 6.9. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com vidro sodo-cálcico e 3% e 5% de calcário dolomítico, queimados com taxa de aquecimento de 50K/h, 100K/h e 150K/h. Tamanho médio de partícula do vidro: 80 μ m.

A Figura 6.10 e a Figura 6.11 apresentam a microestrutura dos corpos cerâmicos formulados respectivamente com 3% e 5% de calcário dolomítico, nas granulometrias com tamanho médio de partícula de 80 μ m, queimadas nas diferentes temperaturas, com taxa de aquecimento de 50K/h, 100K/h e 150K/h.

Analisando as micrografias das espumas cerâmicas obtidas, observa-se que, no geral, os poros dos corpos cerâmicos, tanto com 3%, quanto com 5% de calcário dolomítico na formulação, queimados com uma taxa de aquecimento mais elevada ficaram maiores que os poros dos corpos cerâmicos queimados com uma taxa de aquecimento menor. Além disso, as espumas vítreas com 5% de calcário dolomítico, com taxas de aquecimento mais elevadas, apresentaram poros não tão bem distribuídos no interior do corpo cerâmico, se comparados aos formulados com 3% de calcário dolomítico. Interessante também observar que os poros nos corpos cerâmicos formulados com 5% de calcário dolomítico, resultantes da queima a 1000°C, com taxa de aquecimento de 50K/h, apresentaram-se disformes, diferentemente de todos os outros investigados neste trabalho.

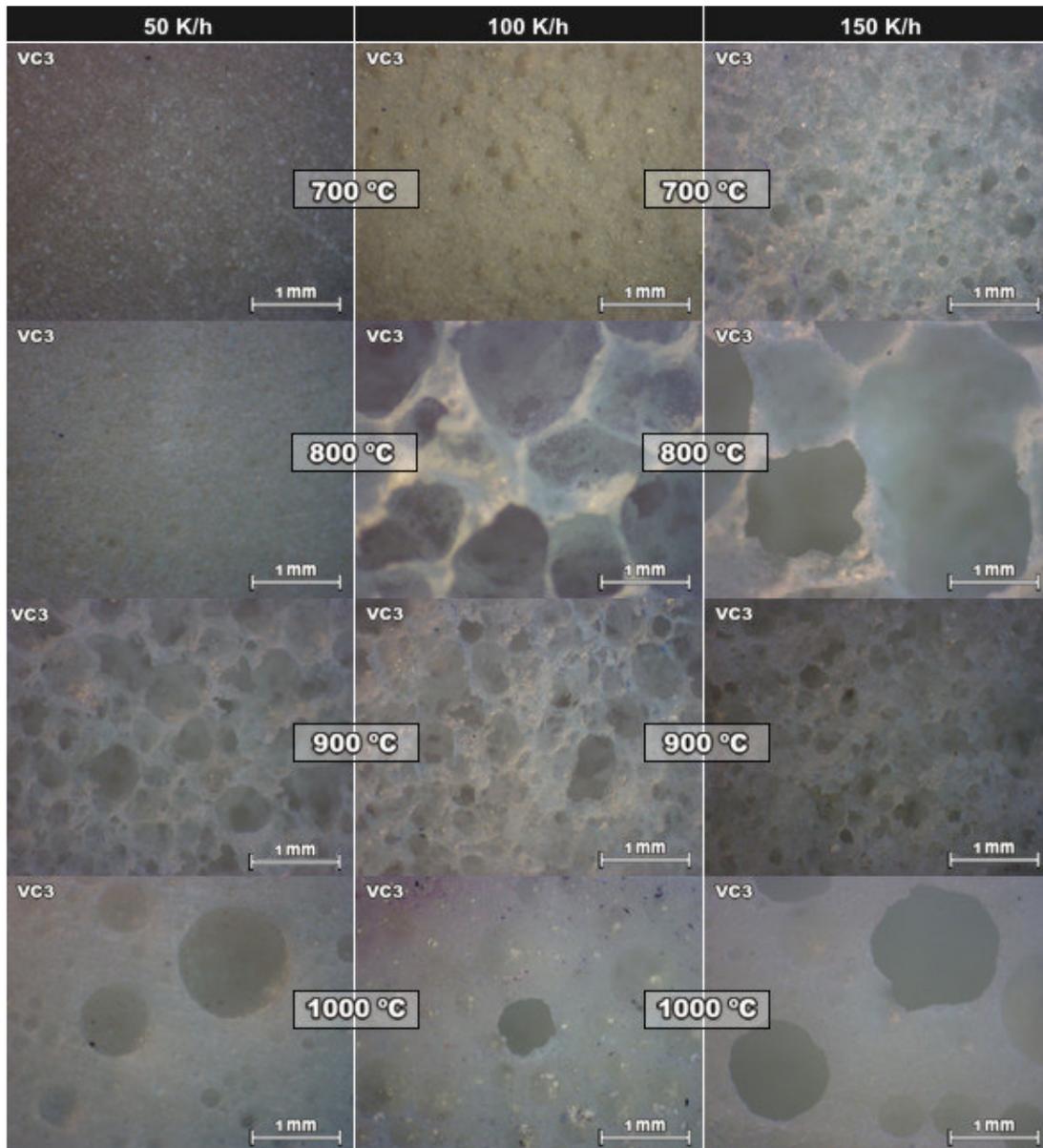


Figura 6.10. Microscopia óptica (lupa com aumento de 40X) das espumas vítreas formuladas com vidro com tamanho médio de 80 μ m, 3% de calcário dolomítico (VC3), queimadas nas diferentes temperaturas com uma taxa de 50K/h, 100K/h e 150K/h.

Aqui, a elevada temperatura de queima e o maior tempo total de aquecimento (aquecimento-patamar-resfriamento) contribuíram para uma mais intensa reação entre os constituintes da fase vítrea e uma maior liberação de gás. O resultado final, no entanto, foi de baixa expansão volumétrica, devido ao encolhimento da espuma vítrea com a saída da fase gasosa do interior dos poros do corpo cerâmico.

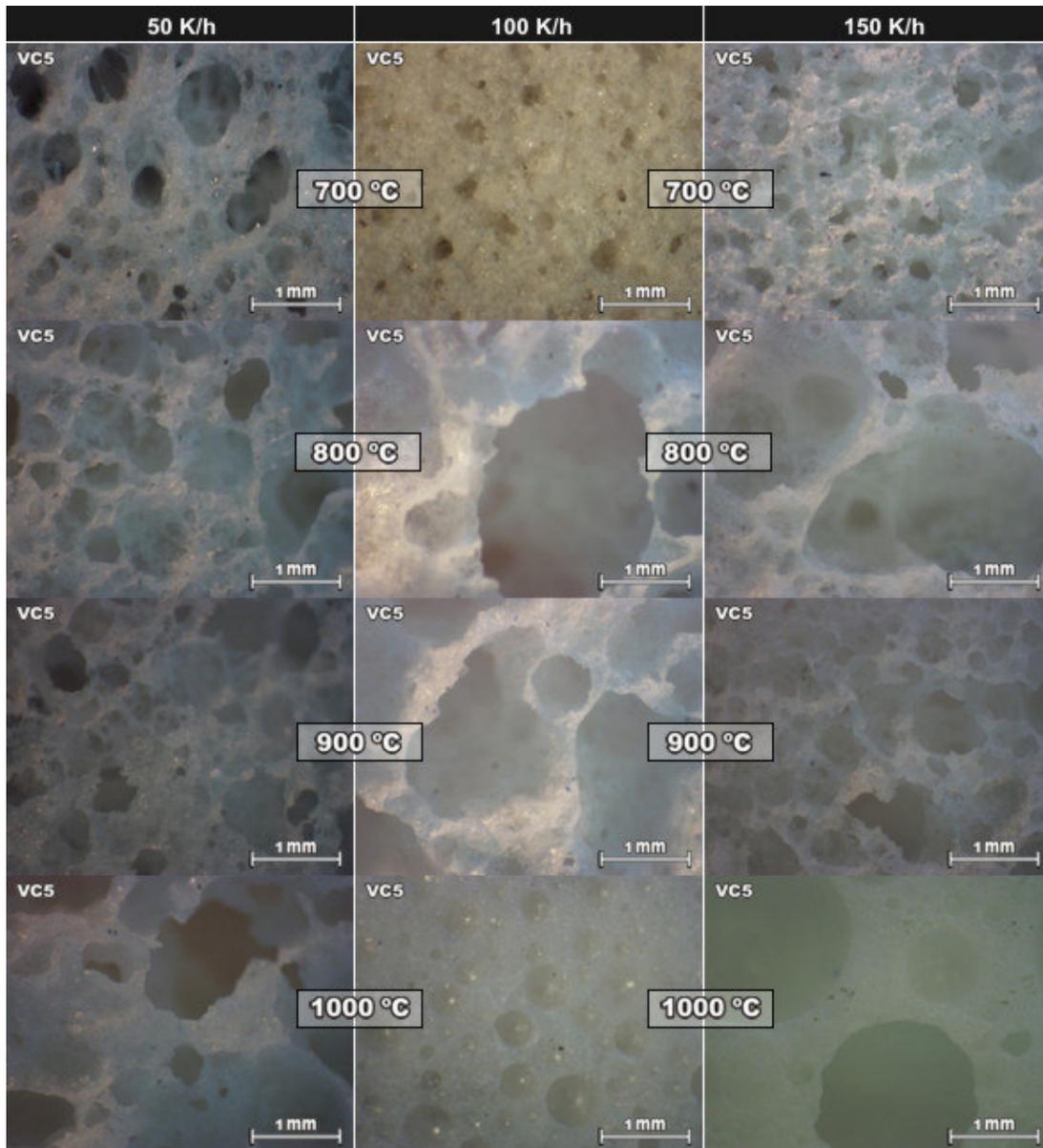


Figura 6.11. Microscopia óptica (lupa com aumento de 40X) das espumas vítreas formuladas com vidro com tamanho médio de 80 μ m, 5% de calcário dolomítico (VC5), queimadas nas diferentes temperaturas com uma taxa de 50K/h, 100K/h e 150K/h.

A questão de um maior tempo de reação proporcionada pela menor taxa de aquecimento (50K/h) poderia levar a uma maior espumação do corpo cerâmico, supondo que a taxas de aquecimento maiores o tempo (a elevadas temperaturas) seria insuficiente para proporcionar a completa reação entres os constituintes da massa cerâmica durante sua queima.

Na busca de subsídios para a avaliação da homogeneidade de dispersão dos elementos na microestrutura do corpo cerâmico, foi empregado o mapeamento de

elementos por microscopia eletrônica de varredura como ferramenta de investigação. Supondo-se que tempo e temperatura fossem suficientes para que as reações termodinamicamente favoráveis ocorressem, a microestrutura apresentaria-se sem maiores concentrações de determinados elementos químicos, presentes na matéria-prima cerâmica, notoriamente Ca e Mg, oriundos do calcário dolomítico.

A Figura 6.12 e a Figura 6.13 apresentam a análise por mapeamento em MEV dos elementos químicos O, Na, Al, Si, K, Ca, Mg nos corpos cerâmicos com respectivamente 3% e 5% de calcário na formulação, queimados a 800°C e 900°C, com taxa de aquecimento de 50K/h e 150K/h. O tamanho médio de partícula foi de 12µm.

Os mapeamentos obtidos sugerem uma maior homogeneidade de dispersão para os corpos cerâmicos queimados a uma taxa de 50K/h do que a 150K/h, com base na intensidade de cor da imagem registrada. Isto é tanto mais válido para os elementos adicionados à composição do vidro via o calcário dolomítico (Ca e Mg) do que para os constituintes originais do vidro (Si, O, Na, K, Al), também mapeados. Pode-se, nesse sentido, destacar a presença de concentrações (áreas maiores) não dispersas de Mg nos corpos cerâmicos tanto com 3%, como com 5% de calcário dolomítico, queimados a uma taxa de 150K/h.

Assim, como era de se esperar, a menor taxa de aquecimento propicia maior homogeneização da composição química. Porém, isso não levou a uma maior espumação do corpo cerâmico, como se pode concluir a partir da comparação dos resultados do gráfico da Figura 6.9 com os mapeamentos apresentados nas Figuras 6.12 e Figura 6.13. Pelo contrário, a menor taxa de aquecimento levou a uma menor espumação nos corpos cerâmicos.

VC3 - 100x

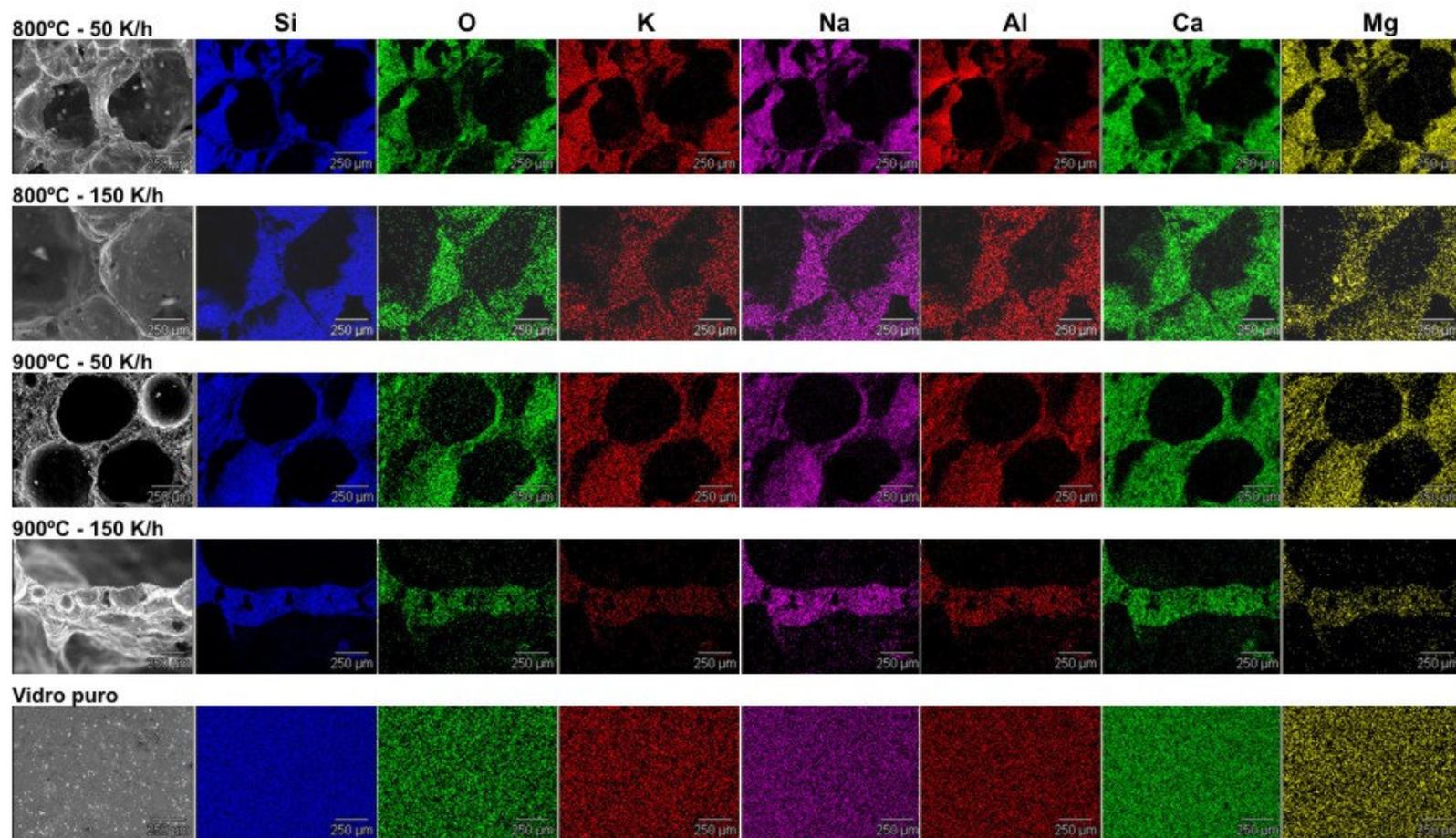


Figura 6.12. Mapeamento por EDS dos corpos cerâmicos VC3 na granulometria de 12μm e vidro puro queimados na temperatura de 800 e 900°C, na taxa de 50 e 150 K/h (Aumento 100X).

VC5 - 100x

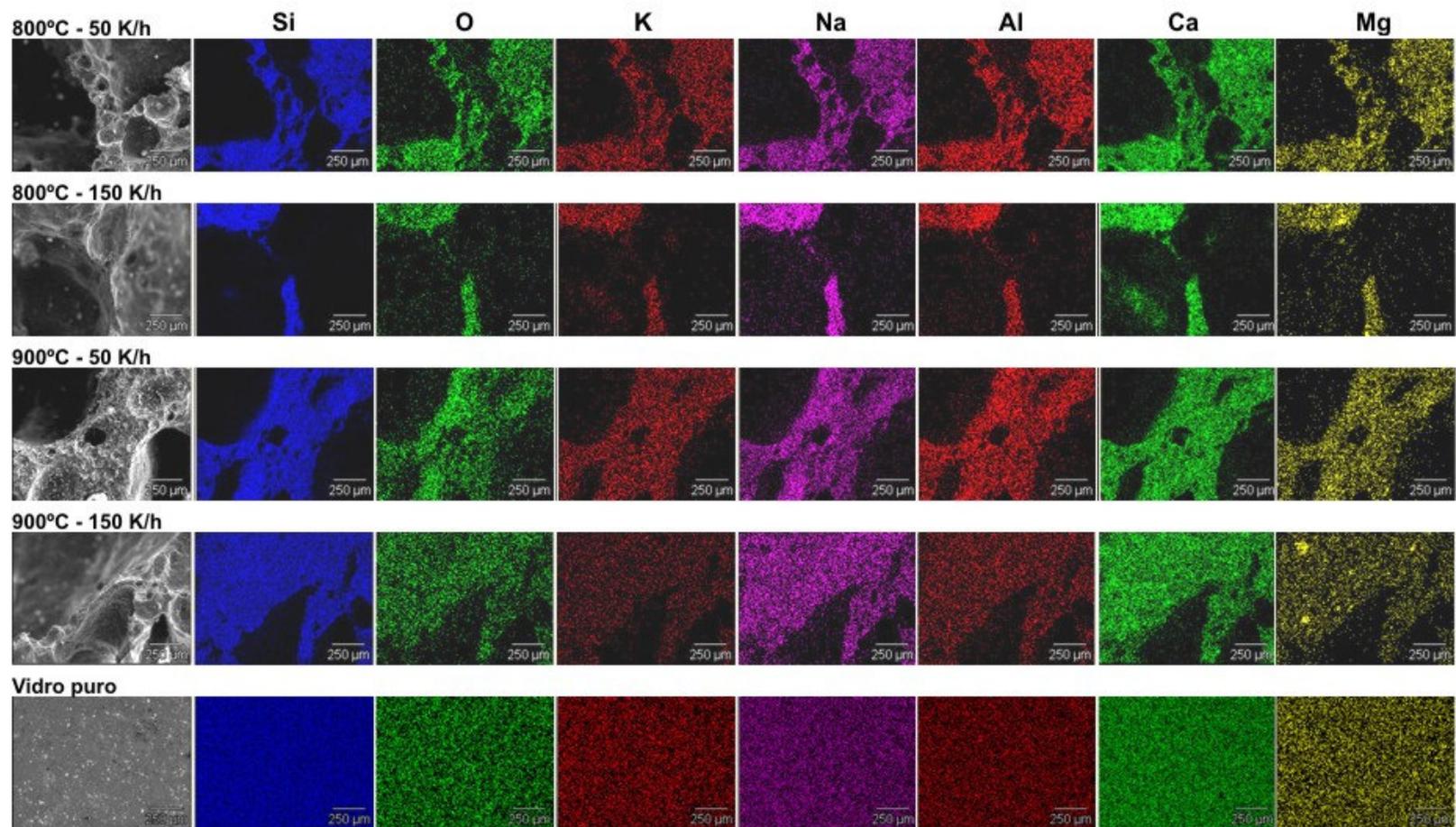


Figura 6.13. Mapeamento por EDS dos corpos cerâmicos VC5 na granulometria de 12 μ m e vidro puro queimados na temperatura de 80 e 900°C, na taxa de 50 e 150 K/h (Aumento 100X).

Uma possível explicação para a menor espumação com taxas de aquecimento menores seria que o maior tempo de queima permitiria uma maior fuga de CO₂ do corpo cerâmico, evitando assim sua expansão volumétrica.

O gráfico da Figura 6.14 destaca o aumento da expansão volumétrica dos corpos cerâmicos com o aumento da taxa de aquecimento, notoriamente a taxa de 100K/h em relação à de 50K/h, independentemente do tamanho médio das partículas e teor de calcário dolomítico na formulação, tanto para a temperatura de queima de 800°C, como para 900°C.

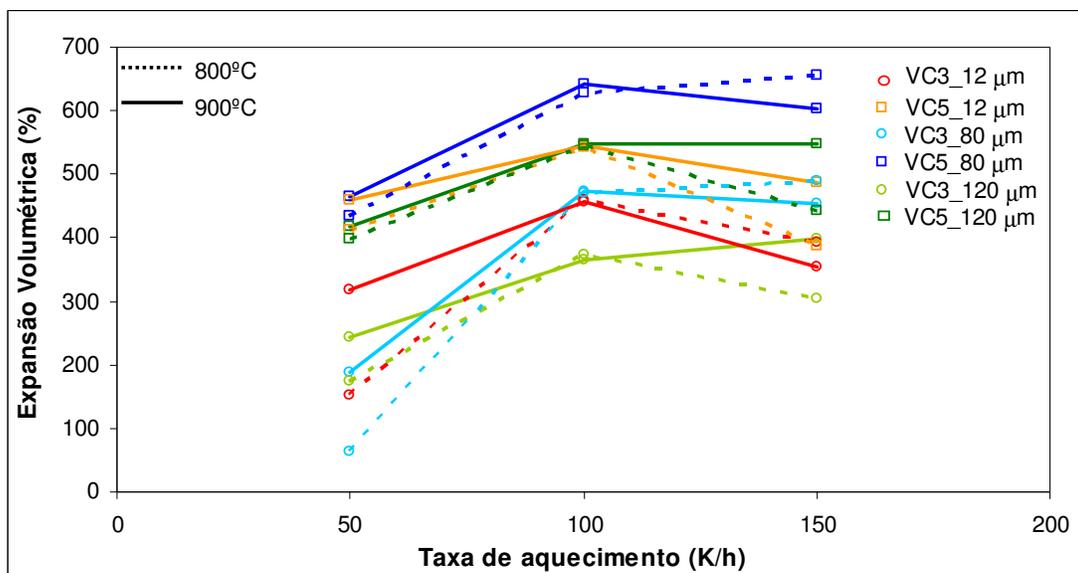


Figura 6.14. Expansão das amostras queimadas a 800 e 900°C em função das diferentes taxas de aquecimento.

É interessante observar que a taxa de aquecimento também influenciou o tamanho médio dos poros das espumas vítreas formadas. O gráfico da Figura 6.15 evidencia que o aumento do tamanho médio dos poros é praticamente linear com o aumento da taxa de aquecimento na queima dos corpos cerâmicos, para todos os corpos cerâmicos, independente do tamanho médio das partículas e da quantidade de calcário dolomítico na formulação.

Pela análise dos gráficos das Figuras 6.14 e 6.15, pode-se inferir que o aumento da espumação no corpo cerâmico ocorre tanto pelo aumento do tamanho de poros, quanto pelo número de poros formados. Pode-se supor que o

aumento do número de poros antecede o crescimento dos poros e este a coalescência dos poros.

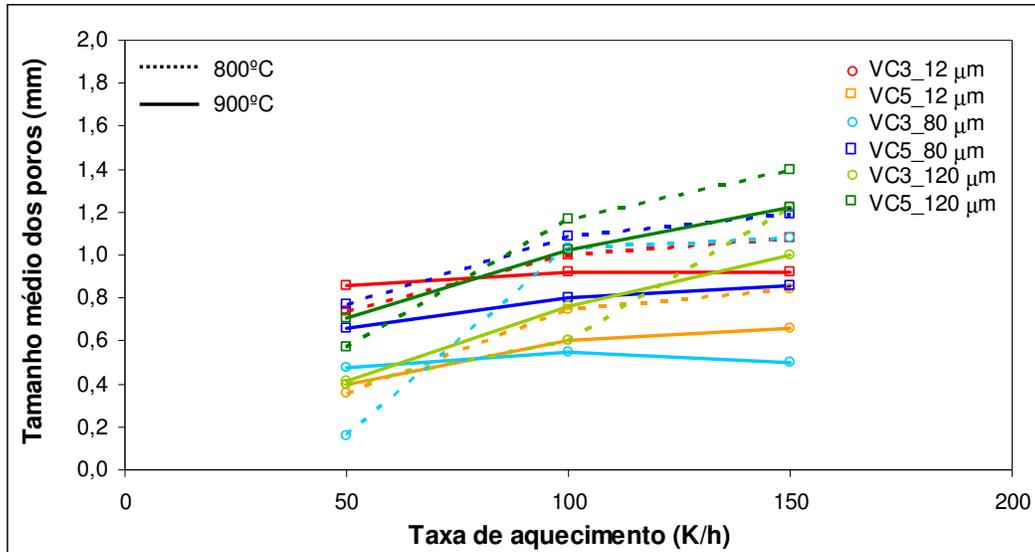


Figura 6.15. Tamanho médio dos poros dos corpos cerâmicos queimadas a 800 e 900°C em função das diferentes taxas de aquecimento.

6.4 ADIÇÃO DE ALUMINA

O gráfico da Figura 6.16 apresenta os resultados da expansão volumétrica dos corpos cerâmicos formulados à base de vidro sodo-cálcico, em função da temperatura de queima, do teor de calcário dolomítico (3 e 5% em peso), sem e com a adição de 4% de alumina na formulação. A taxa de aquecimento praticada durante a queima foi de 100K/h e o tamanho médio de partícula do vidro sodo-cálcico utilizado foi de 80μm.

Como era de se esperar, a adição de alumina reduziu a espumação do corpo cerâmico significativamente. Isto fica evidente pelo fato de que a 700°C não houve espumação nos corpos cerâmicos formulados com alumina. Da mesma forma, a expansão volumétrica do corpo cerâmico com 3% de calcário dolomítico e 4% de alumina, queimado a 800°C, foi 46,7% daquela obtida sem a adição de alumina (e 48%, quando queimado a 900°C). O mesmo ocorreu para o corpo cerâmico formulado com 5% de calcário dolomítico com 4% de alumina em relação ao sem alumina na formulação. A expansão volumétrica do primeiro foi

74% da do segundo, para a temperatura de queima de 800°C (66%, quando queimado a 900°C).

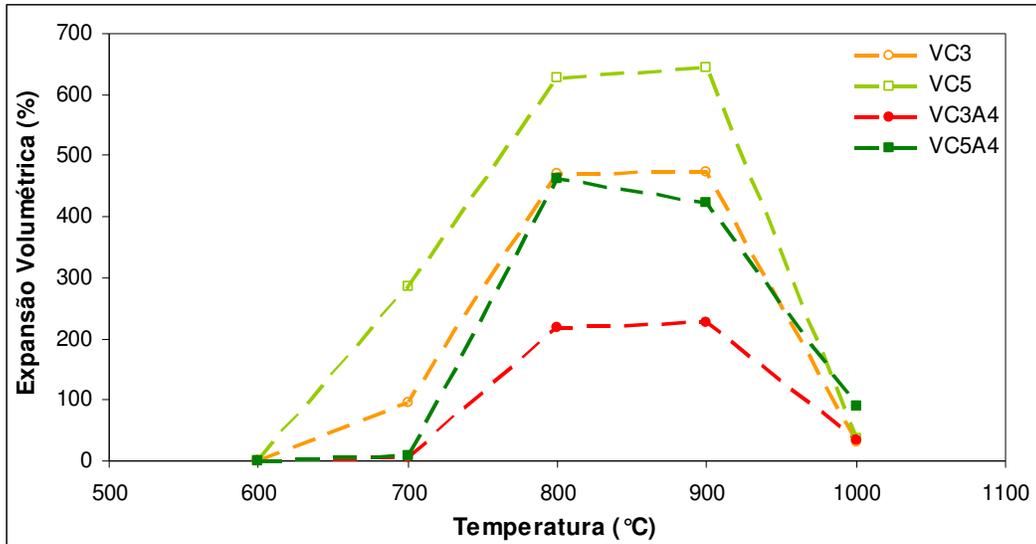


Figura 6.16. Variação da expansão volumétrica dos corpos cerâmicos formulados à base de vidro sodo-cálcico, em função da temperatura de queima, do teor de calcário dolomítico (3 e 5% em peso), sem e com a adição de 4% de alumina. Taxa de aquecimento: 100K/h. Tamanho médio de partícula do vidro sodo-cálcico: 80µm.

Na análise da menor espumação dos corpos cerâmicos com alumina na formulação, deve-se considerar que na etapa inicial da queima, a fase vítrea mais refratária, encontra-se excessivamente viscosa. Assim, boa parte do gás CO₂ perde-se, percolando a estrutura de partículas parcialmente vitrificadas.

A Figura 6.17 apresenta micrografias dos corpos cerâmicos queimados a 900°C, formulados com 5% de calcário dolomítico, sem (VC5) e com alumina (VC5A4), permitindo uma comparação entre ambos. É possível observar uma parede dos poros mais bem constituída nos corpos cerâmicos formulados com alumina. Sem alumina, os corpos cerâmicos apresentam poros de morfologia mais irregular e menores. Provavelmente, isto se deva ao fato de que a fase vítrea, sendo mais viscosa, apresentará maior resistência à ruptura da parede do poro que está expandindo pela evolução da fase gasosa. Assim, os poros expandem mais, sem perder a fase gasosa pela ruptura da parede do poro. Como resultado, o poro tenderá a um formato mais esférico.

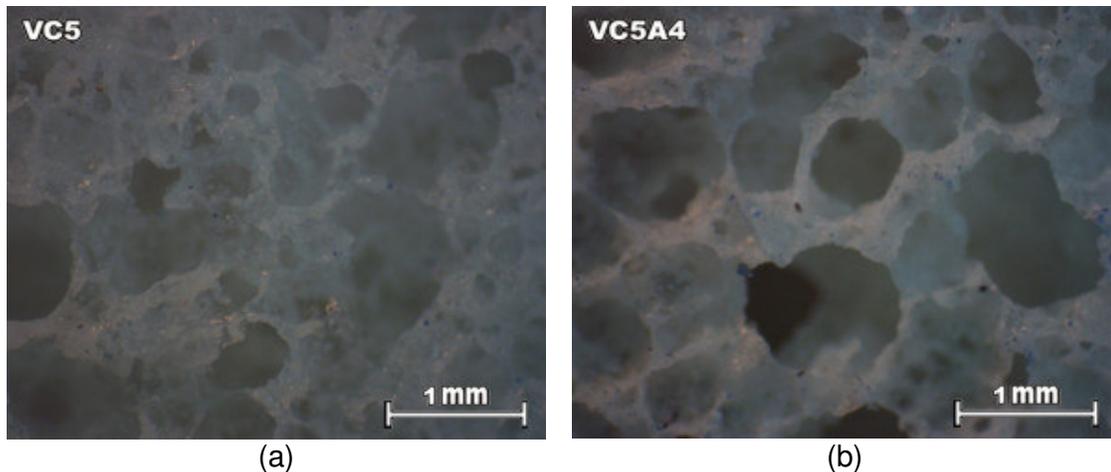


Figura 6.17. Comparação entre a porosidade dos corpos cerâmicos formulados com 5% de calcário dolomítico, sem (VC5) e com (VC5A4) alumina, queimados a 900°C (Aumento: 6,7X).

Com o aumento da temperatura, a menor viscosidade da fase vítrea sem alumina, e alta produção de fase gasosa no corpo cerâmico, contribuem para que a expansão volumétrica diminua após atingir um máximo, já que levam à formação de orifícios nas paredes dos poros por onde a fase gasosa evolui para fora do corpo cerâmico. Perdendo a fase gasosa, a espuma vítrea perde volume. A Figura 6.18 apresenta subsídios para reforçar essa suposição, comparando a superfície dos corpos cerâmicos com 5% de calcário dolomítico, formulados sem e com alumina. É bastante visível a presença de orifícios na superfície do corpo cerâmico formulados sem alumina, ao contrário do formulado com alumina.

Assim, a viscosidade, função da temperatura e da presença de alumina na formulação, da mesma forma que controla o tamanho e esfericidade de poros nas espumas vítreas, é fator determinante para que a espuma vítrea mantenha a expansão volumétrica obtida durante a etapa de queima. Nesse processo, a alumina torna a fase vítrea mais viscosa, mais espessa e mais resistente à ruptura, o que a temperaturas mais elevadas retém a expansão volumétrica obtida.

Se forem agora comparadas (Figura 6.19) as paredes dos poros dos mesmos corpos cerâmicos da Figura 6.18, observa-se que a adição de alumina também leva a uma maior espessura de parede, na qual se pode ainda constatar poros maiores. A região fotografada corresponde a de máxima expansão da bolha na espumação, isto é, a parte de mais alto relevo na superfície da espuma vítrea.

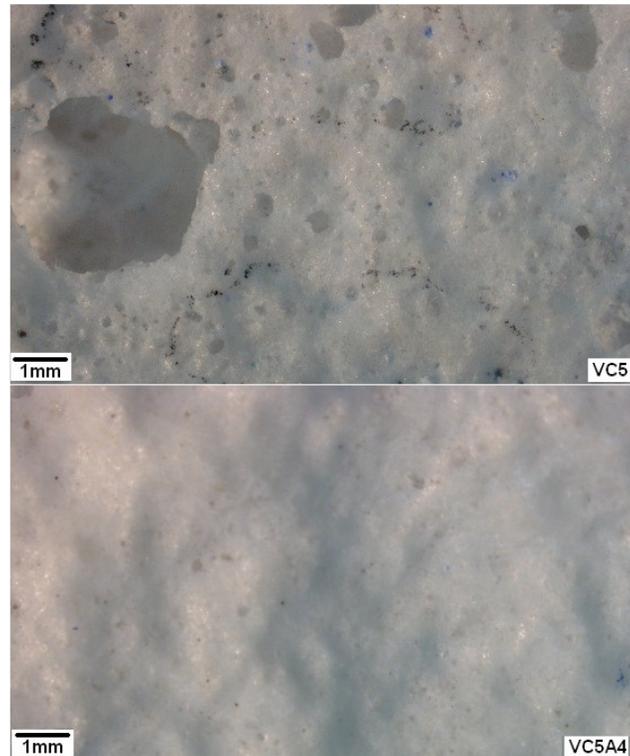


Figura 6.18. Superfície dos corpos cerâmicos com 5% de calcário dolomítico, sem (VC5) e com alumina (VC5A4), queimados a temperatura de 900°C. Imagem obtida com lupa (Aumento: 6,7X).

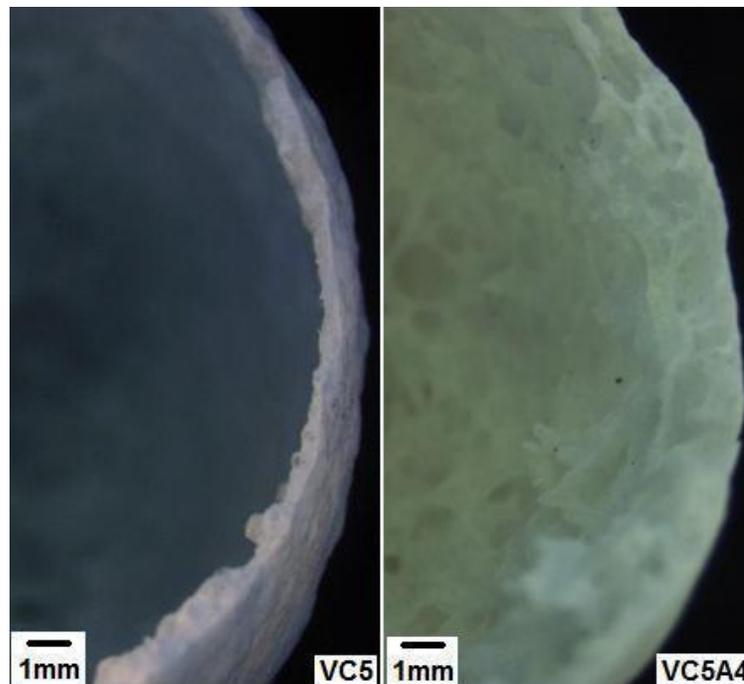


Figura 6.19. Imagem por lupa da parede dos poros dos corpos cerâmicos formulados com 5% de calcário dolomítico, sem (VC5) e com (VC5A) alumina, queimados a 900°C (Aumento: 6,7X).

A Figura 6.20 apresenta um interessante testemunho da evolução da microestrutura nos corpos cerâmicos formulados com alumina, queimados a 800°C. A parede dos poros é constituída de poros que tendem a ser esféricos (indicados na Figura 6.20 por linhas vermelhas), provavelmente devido à maior pressão que a fase vítrea suporta sem se romper. Mesmo assim, alguns poros coalescem (linhas pretas), devido à proximidade mútua.

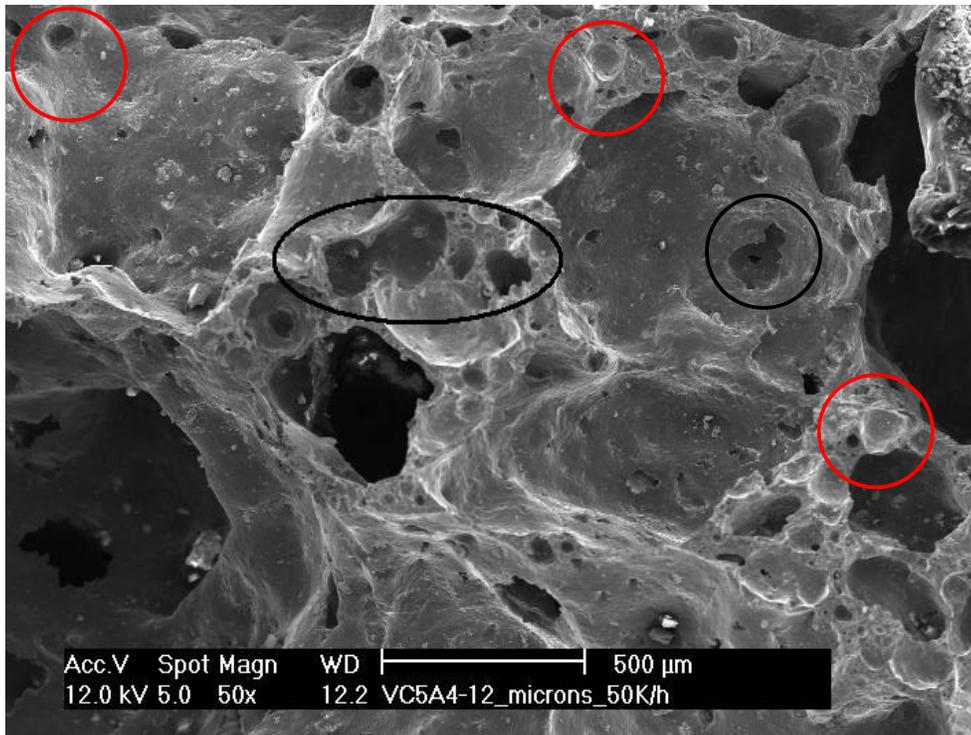


Figura 6.20. Microscopia eletrônica de varredura do corpo cerâmico formulado com 5% de calcário dolomítico e 4% de alumina (VC5A4), na granulometria média de 12μm, queimado a 800°C (Aumento: 50X).

A combinação de efeitos das variáveis taxa de aquecimento e tamanho médio de partículas, em função da temperatura de queima, para corpos cerâmicos formulados com e sem alumina é apresentada na Figura 6.21 (taxa de aquecimento de 50K/h), Figura 6.22 (taxa de aquecimento de 100K/h) e Figura 6.23 (taxa de aquecimento de 150).

Comparando-se os resultados obtidos, observa-se que para todas as taxas de aquecimento praticadas, as amostras que apresentaram as maiores expansões volumétricas foram aquelas com 5% de calcário dolomítico com e sem

alumina, seguidas daquelas com 3%. A presença de alumina na formulação influencia na expansão volumétrica dos corpos cerâmicos.

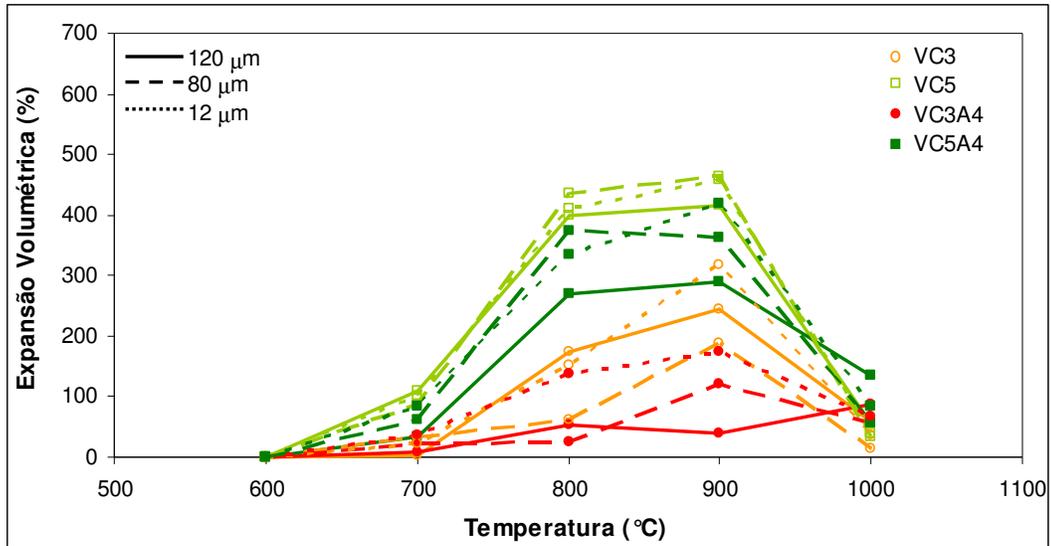


Figura 6.21. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com vidro sodo-cálcico, sem e com a adição de 4% de alumina e 3% e 5% de calcário dolomítico, queimados com uma taxa de aquecimento de 50K/h.

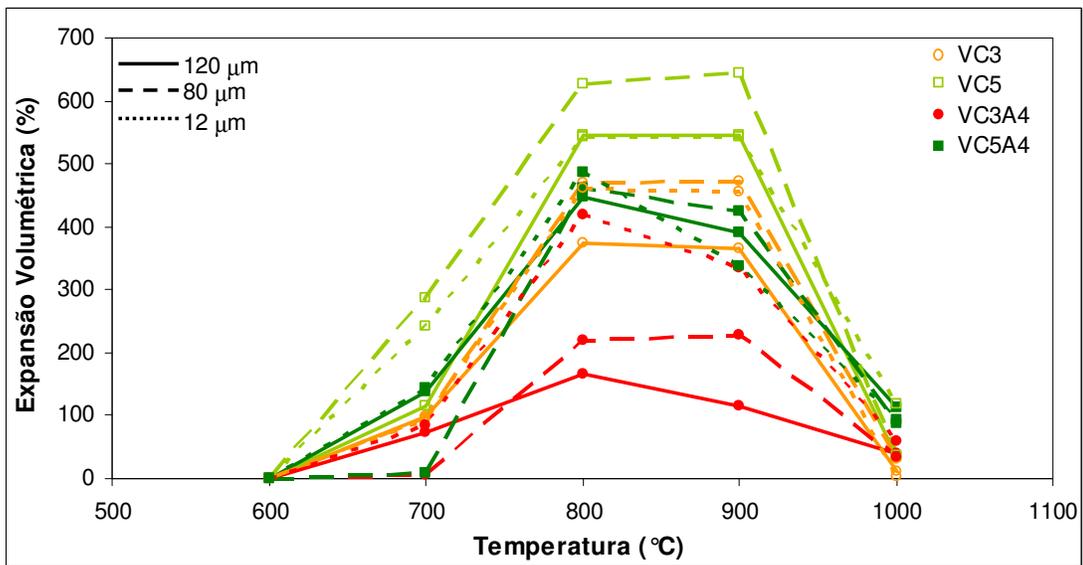


Figura 6.22. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com vidro sodo-cálcico, sem e com a adição de 4% de alumina e 3% e 5% de calcário dolomítico, queimados com uma taxa de aquecimento de 100K/h.

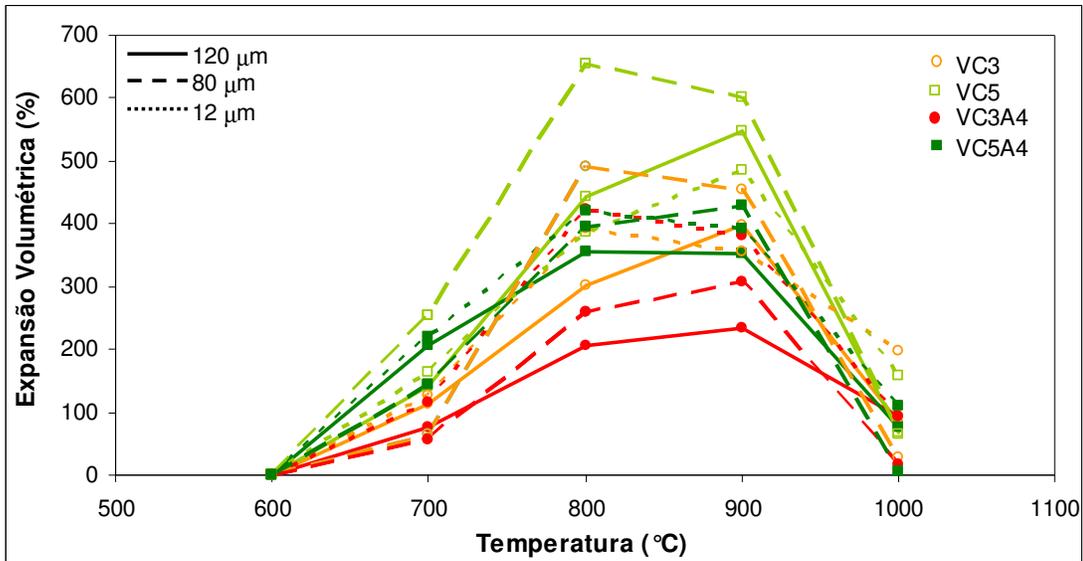


Figura 6.23. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com vidro sodo-cálcico, sem e com a adição de 4% de alumina e 3% e 5% de calcário dolomítico, queimados com uma taxa de aquecimento de 150K/h.

De fato, quando comparadas às expansões volumétricas dos corpos cerâmicos com e sem alumina, constata-se que a expansão volumétrica do corpo cerâmico formulado com 4% de alumina é bastante inferior: cerca de 290% para os corpos cerâmicos com 5% de calcário dolomítico e 4% de alumina (VC5A4) e aproximadamente 420% para o corpo cerâmico formulado sem alumina (VC5), para a granulometria de 120μm. Além disso, verifica-se que a diferença entre os valores de expansão volumétrica das espumas vítreas com e sem alumina na formulação cai gradativamente com a diminuição da granulometria do vidro utilizada.

A Figura 6.24 apresenta micrografias obtidas por lupa de corpos cerâmicos queimados a temperatura de 900°C, formulados com 3% e 5% de calcário dolomítico, com e sem alumina, na granulometria grosseira (120μm) e fina (12μm), com taxa de aquecimento de 50 e 150 K/h.

Pela comparação das micrografias, pode-se observar que com o aumento da taxa de aquecimento, há uma menor ocorrência da presença de grandes poros na superfície do corpo cerâmico e os poros internos ficam mais bem distribuídos.

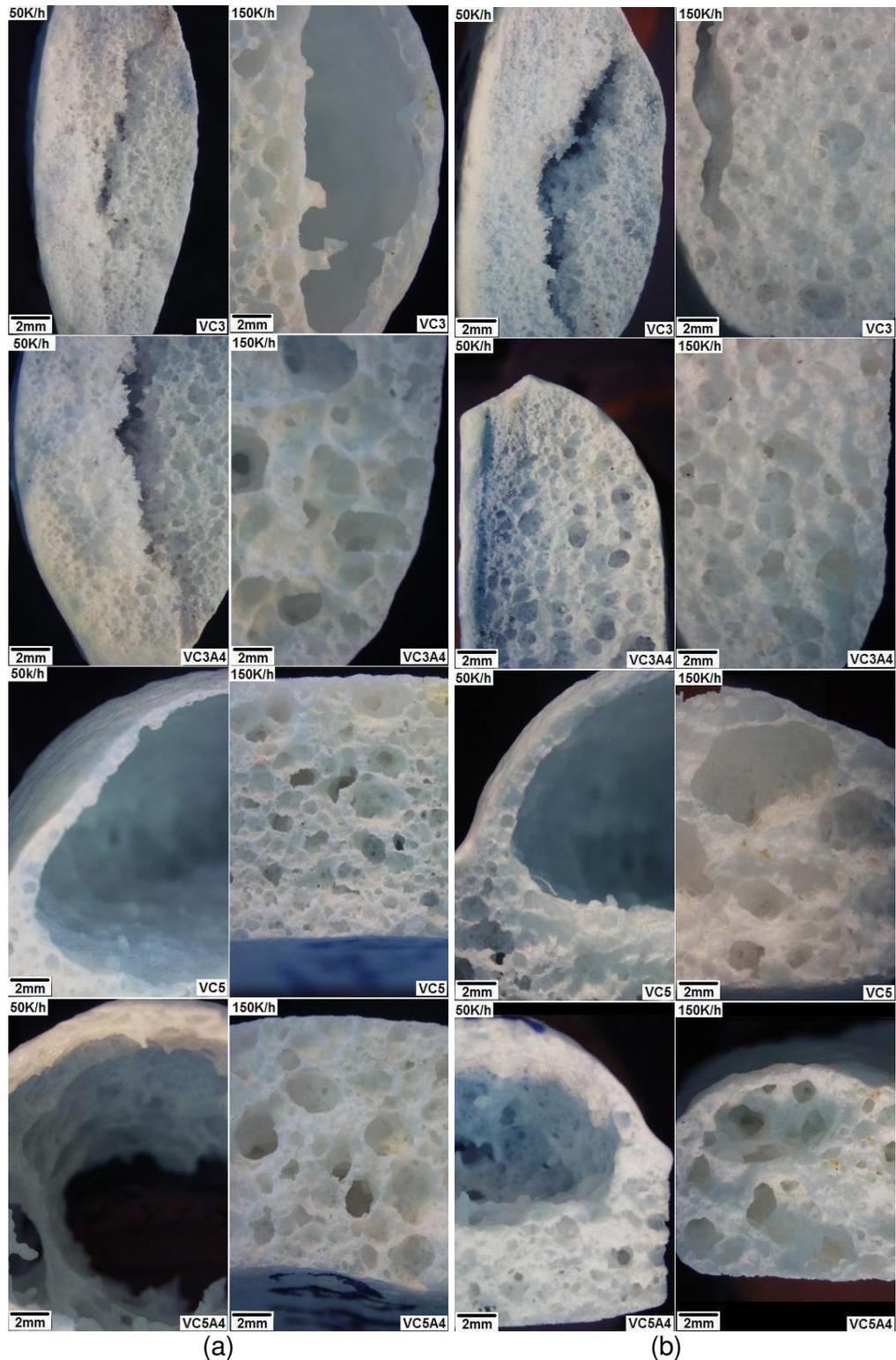


Figura 6.24. Micrografia dos corpos cerâmicos obtidas com uma lupa com um aumento de 6,7X: a) espumas vítreas formuladas com vidro com tamanho médio de partícula de 120µm, queimadas na temperatura de 900 °C, com uma taxa de 50 e 150 K/h; (b) espumas vítreas formuladas com vidro com tamanho médio de partículas de 12µm, queimadas na temperatura de 900 °C com uma taxa de 50 e 150K/h.

A diferença no tamanho médio dos poros pode ser confirmada analisando-se a Figura 6.25 e Figura 6.26, que apresentam a variação do tamanho médio dos poros em função da taxa de aquecimento para os corpos cerâmicos formulados com tamanho médio de partícula do vidro de 12 μ m, queimados respectivamente a 800°C e 900°C. Segundo Brusatin *et al.* (2004), a homogeneidade da distribuição do tamanho dos poros aumenta com o aumento da similaridade entre o tamanho médio de partícula do pó de vidro e do agente espumante, a semelhança dos resultados aqui obtidos.

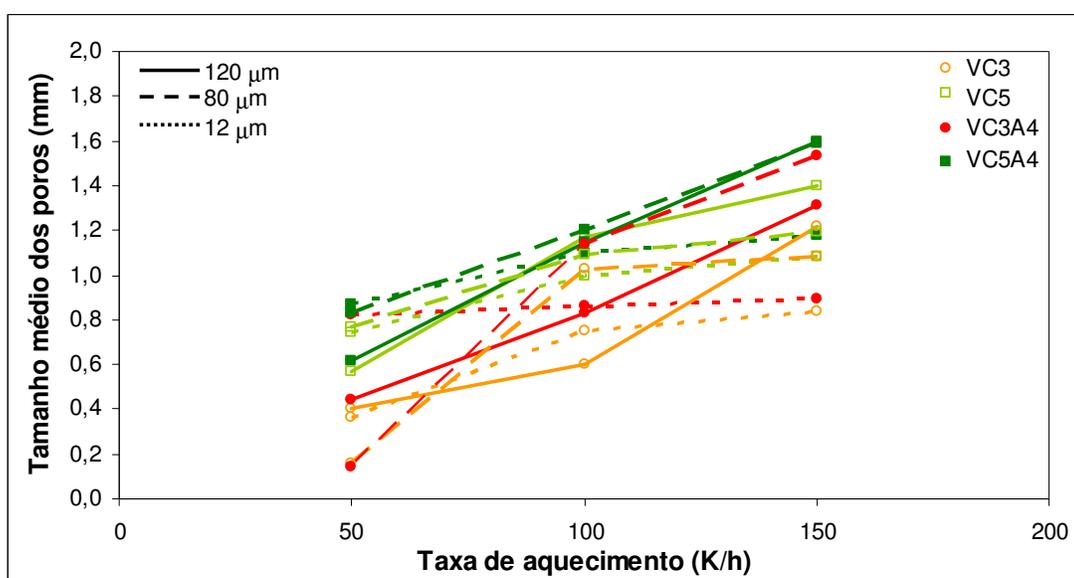


Figura 6.25. Tamanho médio dos poros dos corpos cerâmicos queimados a 800°C em função das diferentes taxas de aquecimento.

A diminuição da expansão volumétrica com o aumento excessivo da temperatura de queima foi verificada para quase todos os corpos cerâmicos investigados. Uma única exceção foi nos corpos cerâmicos formulados com 3% de calcário dolomítico, 4% de alumina e vidro sodo-cálcico com tamanho médio de partícula 120 μ m, que expandiram muito pouco (aproximadamente 50%) até a temperatura de queima de 900°C. A 1000°C, a expansão volumétrica para as espumas vítreas dessa formulação aumentou para 89%, provavelmente devido à deformação que os corpos cerâmicos sofreram, ficando mais finos e mais largos. Sem dúvida, a adição de alumina na formulação, como óxido refratário que é,

provoca um aumento da viscosidade da fase vítrea (o que é bem conhecido na tecnologia dos vidros).

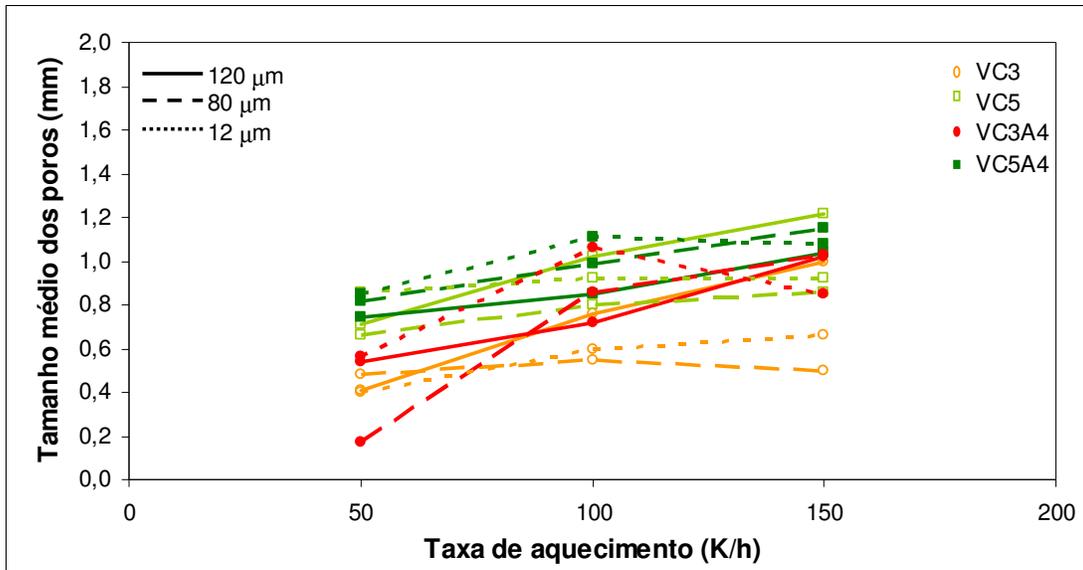


Figura 6.26. Tamanho médio dos poros dos corpos cerâmicos queimadas a 900°C em função das diferentes taxas de aquecimento.

Os corpos cerâmicos obtidos empregando-se na queima uma taxa de 150 K/h apresentaram a maior expansão quando queimados a 800°C, para a formulação com 5% de calcário dolomítico, sem alumina (VC5), com um tamanho médio de partícula do vidro de 80μm. Com tamanho médio de partícula de 120μm, os corpos cerâmicos dessa formulação apresentaram a segunda maior expansão, porém, neste caso, para a temperatura de queima de 900 °C.

A questão da homogeneização da composição química como fator de influência na espumação dos corpos cerâmicos formulados com alumina foi investigada com o auxílio da técnica de mapeamento de elementos químicos utilizando microsonda EDS, com aumento de 100X. As Figura 6.27 e Figura 6.28 apresentam os resultados obtidos no mapeamento dos corpos cerâmicos com respectivamente 3 e 5% de calcário dolomítico na formulação, ambas com 4% em peso de alumina, nas taxas de aquecimento de 50K/h e 150K/h. Em todas as amostras, optou-se por pegar uma região onde pudesse visualizar as paredes dos poros. Pela análise dos mapeamentos, pode-se observar que a maioria dos elementos ficou distribuída homogeneamente para qualquer temperatura de queima e taxa de aquecimento praticadas.

VC3A4 - 100x

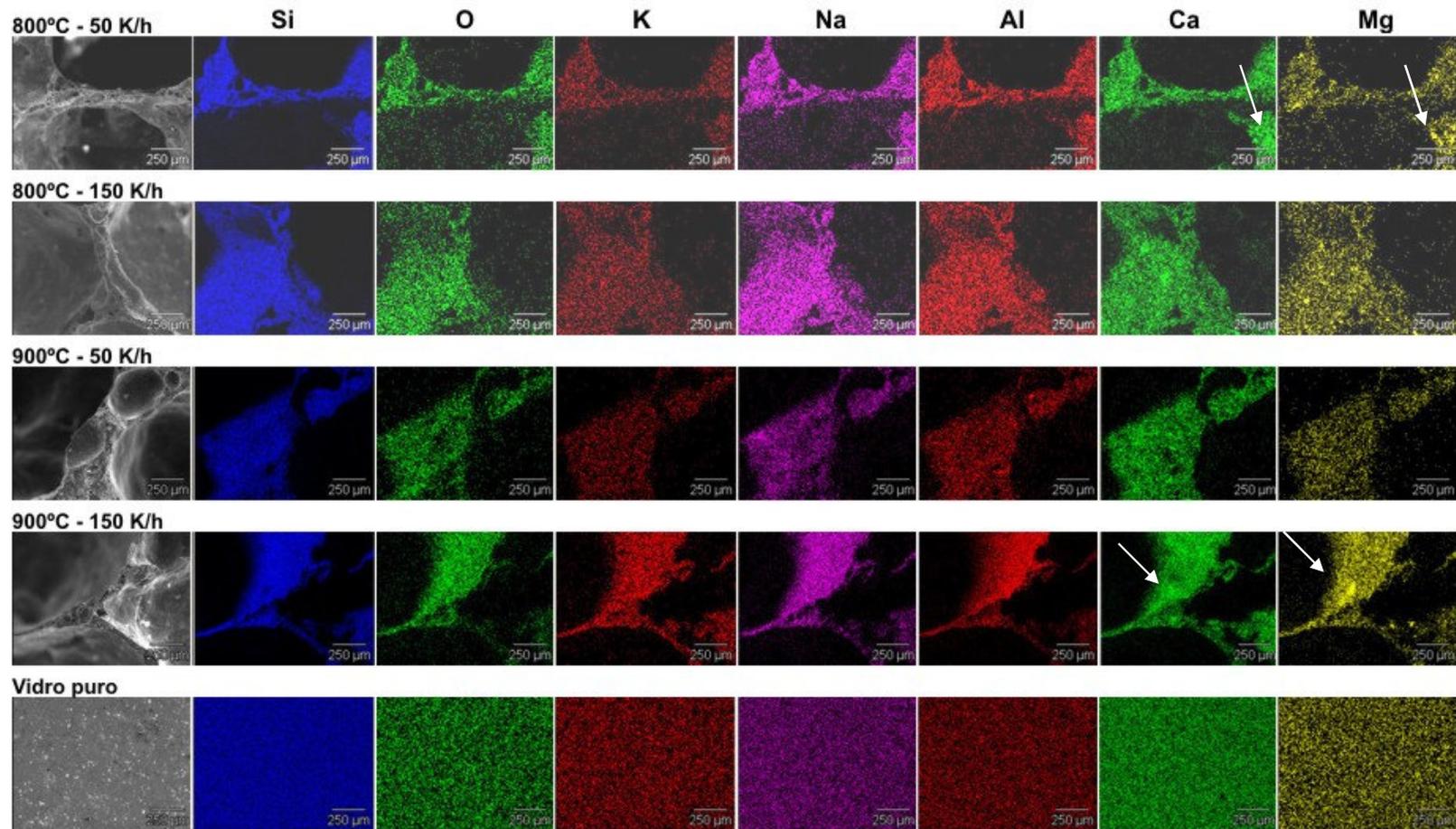


Figura 6.27. Mapeamento por EDS dos corpos cerâmicos VC3A4 na granulometria de 12µm e vidro puro queimados na temperatura de 800 e 900 °C, na taxa de 50 e 150 K/h (Aumento 100X).

VC5A4 - 100x

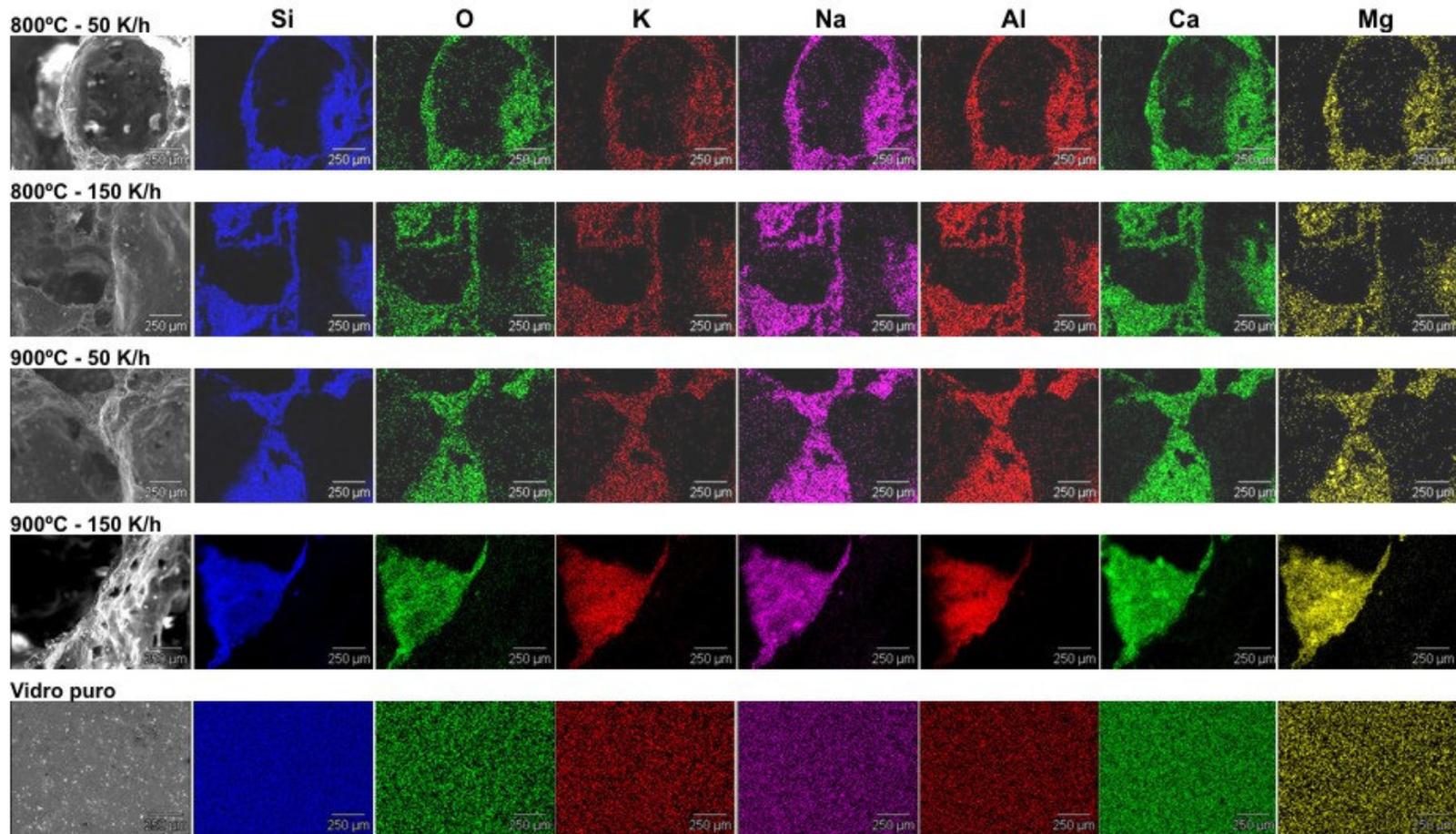


Figura 6.28. Mapeamento por EDS dos corpos cerâmicos VC5A4 na granulometria de 12µm e vidro puro queimados na temperatura de 800 e 900 °C, na taxa de 50 e 150 K/h (Aumento: 100X).

A exceção da homogeneidade foi constatada para o magnésio e cálcio, para os quais se observou um acúmulo em alguns pontos localizados nas paredes dos poros maiores (indicados por setas na Figura 6.27), mas sem maiores extensões. A alumina não apresentou concentrações que pudessem ser detectadas e que a caracterizariam como não homogeneamente dispersa na fase vítrea. Assim, a queima praticada pode ser considerada suficiente para que ocorressem as reações no sentido da homogeneização da composição da fase vítrea.

A análise por difração de raios X dos corpos cerâmicos obtidos utilizando alumina na formulação, comparativamente aos sem alumina, tanto com 3% como com 5% de calcário dolomítico, é apresentada na Figura 6.29. A temperatura de queima e taxa de aquecimento praticadas foram respectivamente 900°C e 100K/h. Não foi possível identificar maior diferença entre os difratogramas dos corpos cerâmicos investigados, tendo sido identificadas apenas as fases cristobalita e silicato de sódio e cálcio. Deve-se destacar novamente a elevação da linha de base para $2\theta \sim 26,7^\circ$, típica para materiais com significativa presença de fase vítrea.

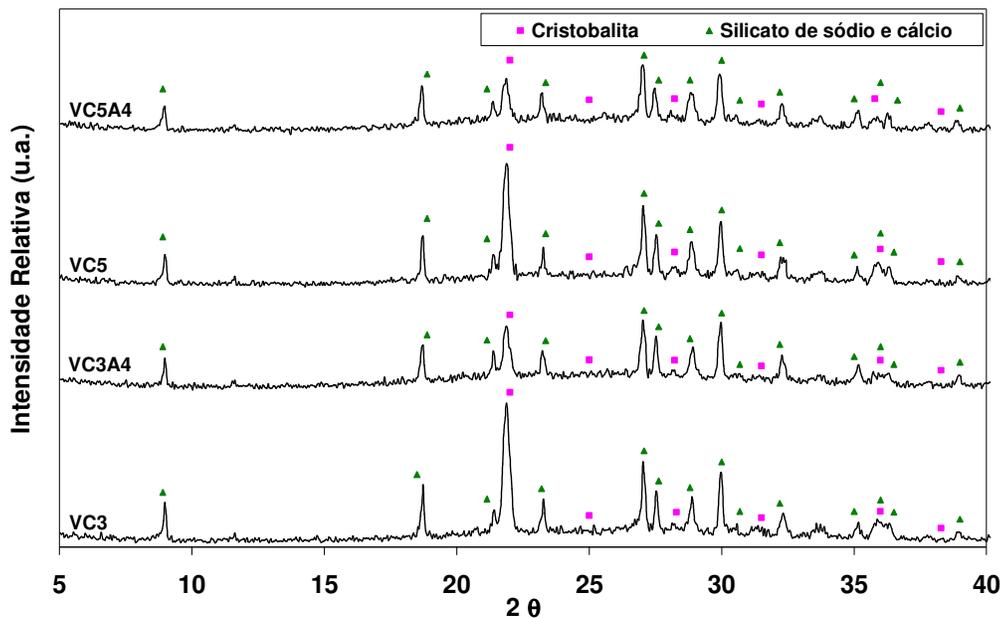


Figura 6.29. Difratogramas dos corpos cerâmicos, formulados utilizando vidro com tamanho médio de 80µm, com 3% (VC3) e 5% (VC5) de calcário dolomítico, e com adição de 4% de alumina (VC3A4 e VC5A4), queimados a 900°C. Taxa de aquecimento de 100K/h.

6.5 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS

Para uma espuma cerâmica, além de propriedades como a expansão volumétrica e porosidade, outras propriedades tecnológicas importantes devem ser consideradas, como resistência mecânica e condutividade térmica.

6.5.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA

As Figuras 6.30 e 6.31 apresentam os resultados de resistência mecânica à compressão das espumas vítreas, em função da temperatura de queima, do tamanho médio de partícula do vidro sodo-cálcico, para as taxas de aquecimento de 100 K/h e 150 K/h, respectivamente. Determinou-se a resistência mecânica à compressão dos corpos cerâmicos porosos que tiveram uma expansão volumétrica significativa, ou seja, queimados em temperaturas acima de 700°C e abaixo de 1000°C, incluindo ainda, temperaturas intermediárias, como 850 e 950°C.

A partir da análise das Figuras 6.30 e 6.31, observa-se que os corpos cerâmicos apresentaram valores variados de resistência mecânica à compressão, com uma tendência de menor resistência mecânica para temperaturas mais elevadas, mais pronunciada para taxas de 100 K/h (Figura 6.30) do que para 150 K/h. A aleatoriedade do tamanho e localização dos poros no corpo cerâmico deve desempenhar um papel fundamental na resistência mecânica das espumas vítreas. Também Méar *et al.* (2005) e Brusatin *et al.* (2004) constataram uma distribuição heterogênea do tamanho dos poros e que a presença dos poros maiores levaria à diminuição da resistência mecânica da espuma vítrea.

Poros muito grandes, devido à coalescência de poros menores atuam como concentradores de tensões sendo responsáveis pela degradação da resistência mecânica, notoriamente os poros que chegam à superfície dos corpos cerâmicos. A Figura 6.32 apresenta um exemplo deste tipo de poro, que foi formado de poros menores, a partir da ruptura das suas paredes, pela pressão do CO₂ formado e em evolução no interior dos corpos cerâmico, durante sua queima.

Assim, em um material poroso há uma redução da área disponível para aplicação da carga. Ao aumentar o volume dos poros, a quantidade de defeitos

aumenta na superfície e no interior do corpo cerâmico. Além disso, os poros atuam com concentradores de tensões, agindo como defeitos para iniciação da fratura. Sendo assim, a resistência mecânica de um material cerâmico depende não apenas da população de defeitos, como do maior defeito e sua localização quando da aplicação da carga.

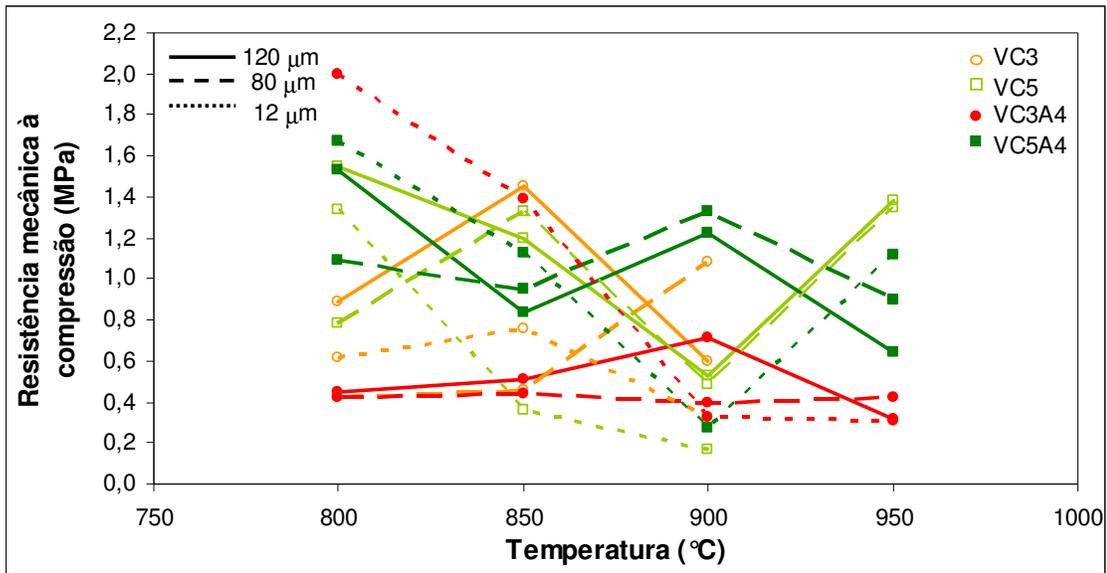


Figura 6.30. Resistência mecânica à compressão dos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima, teor de calcário dolomítico e de alumina na formulação e do tamanho médio de partícula de vidro sodo-cálcico utilizado. (Taxa de aquecimento: 100K/h).

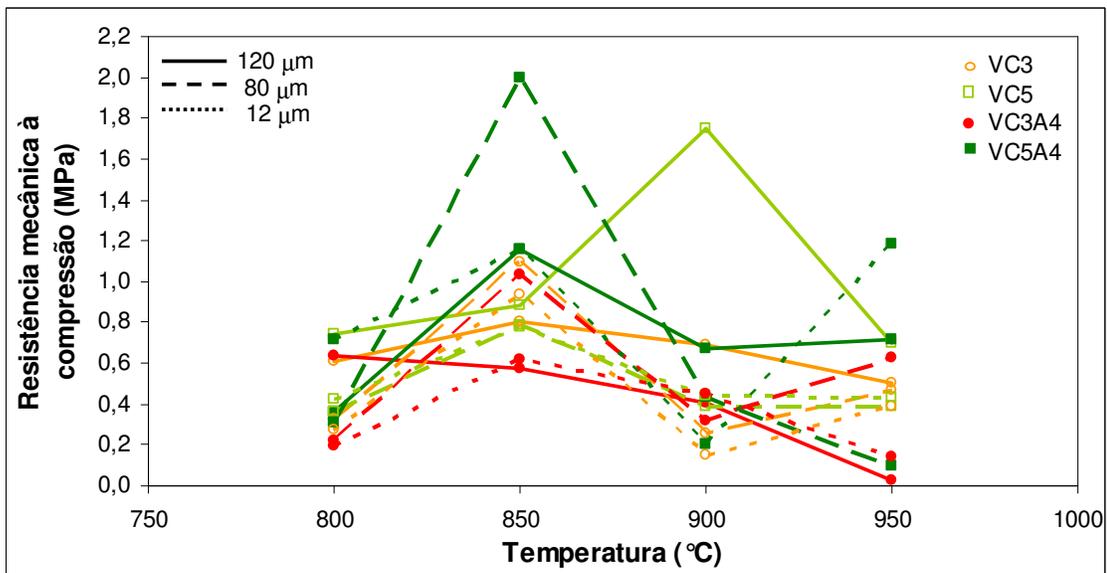


Figura 6.31. Resistência mecânica à compressão dos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima, teor de calcário dolomítico e de alumina na formulação e do tamanho médio de partícula de vidro sodo-cálcico utilizado. (Taxa de aquecimento: 150K/h).

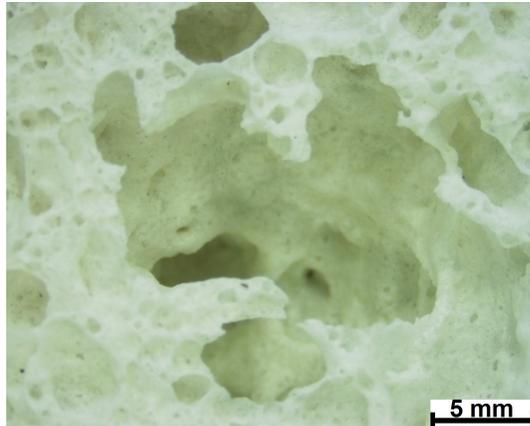


Figura 6.32. Imagem por lupa do corpo cerâmico formulado com 5% de calcário dolomítico e 4% de alumina, com tamanho médio de partícula do vidro de 12 μ m e queimado a uma temperatura de 900°C, a uma taxa de 150K/h (aumento de 40X).

Através do gráfico da Figura 6.30 e Figura 6.31 observa-se que os corpos cerâmicos formulados com alumina apresentaram maior resistência mecânica. O mesmo ocorre para os corpos cerâmicos com 3% de calcário dolomítico, que apresentaram, via de regra maior resistência mecânica do que os formulados com 5% de calcário dolomítico. Esta maior resistência mecânica, para ambos os casos, está associada muito provavelmente à menor expansão volumétrica do corpo cerâmico.

Os maiores valores de resistência mecânica obtidos foram de aproximadamente 2,0MPa, para os corpos cerâmicos VC3A4, queimados a 800°C, com taxa de queima de 100K/h, e VC5A4, queimados a 850°C, com taxa de aquecimento de 150K/h. Estes valores estão acima da faixa de resistência mecânica dos produtos comerciais, que é de 0,62 MPa. (PITTSBURGH CORNING FOAMGLASS INSULATION, 2004).

Alguns corpos cerâmicos não foram ensaiados devido ao relaxamento da expansão volumétrica dos mesmos. Entre estes estão os queimados na temperatura de 950°C na taxa de 100 K/h, da formulação com 3% de calcário dolomítico sem alumina, com tamanho médio de partícula de 12, 80 e 120 μ m, e os corpos cerâmicos com 5% de calcário dolomítico, também sem alumina, na granulometria mais fina (tamanho médio de partícula de 12 μ m). A Figura 6.31 apresenta os corpos cerâmicos na seqüência: (a) antes da queima; (b) após

queima com relaxamento da expansão volumétrica (pela fuga de CO₂) e (c) após queima (expandido).



Figura 6.33. Corpos cerâmicos: (a) antes da queima; (b) depois da queima (relaxamento da expansão); (c) depois da queima (expansão máxima).

6.5.2 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica foi avaliada nos corpos cerâmicos queimados na temperatura de 900 °C na taxa de 150 K/h, condições essas que proporcionaram maior expansão volumétrica. A Figura 6.34 apresenta a condutividade térmica dos corpos cerâmicos em função da temperatura de ensaio, de sua formulação estudada e do tamanho médio de partícula do vidro sodo-cálcico.

A partir do gráfico da Figura 6.34, pode-se observar que o aumento da temperatura de ensaio conduziu a uma diminuição na condutividade térmica dos corpos cerâmicos. O espalhamento das vibrações na rede cristalina se torna mais pronunciado com o aumento da temperatura. Assim, a condutividade térmica da maioria dos materiais cerâmicos diminui, normalmente, em função de um aumento na temperatura, pelo menos a temperaturas relativamente baixas, menores que 800 °C, quando a radiação torna-se o principal fenômeno para o transporte de calor em corpos porosos (LOEB, 1954).

A condutividade térmica variou de 0,11 a 0,7W/mK nas diferentes temperaturas de ensaio. As espumas cerâmicas com condutividades térmicas menores que 0,25 W/mK são classificadas como materiais isolantes (MÉAR *et al.*, 2006). Segundo Spiridonov e Orlova (2003), esses valores são menores ainda nos produtos comerciais, em torno de 0,05 – 0,07W/mK a 10 °C.

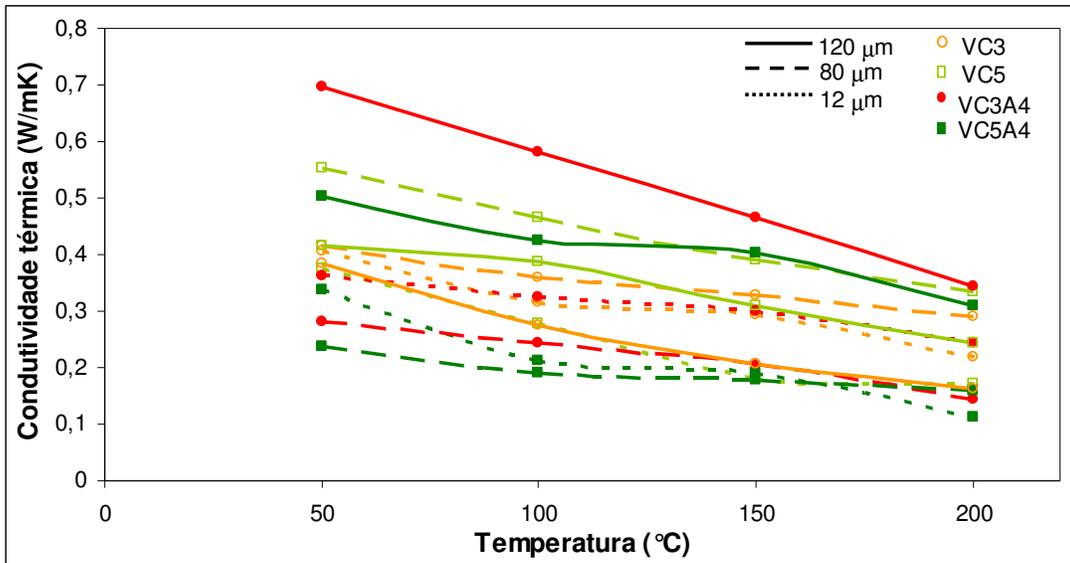


Figura 6.34. Condutividade térmica dos corpos cerâmicos em função da temperatura de ensaio, da sua formulação e do tamanho médio de partícula do vidro sodo-cálcico. Temperatura de queima: 900°C, com uma taxa de aquecimento 150 K/h.

Com o aumento da porosidade, a condutividade térmica tende a se aproximar da condutividade térmica do ar (0,023W/mK, a temperatura ambiente); seu maior valor seria igual aos valores do vidro denso, entre 0,75 e 1,45W/mK (MÉAR et al., 2006). A maior condutividade térmica foi observada para o corpo cerâmico VC3A4 com vidro na granulometria de 120μm, aproximadamente 0,7W/mK na temperatura de 50°C. Este corpo cerâmico foi o que apresentou menor expansão volumétrica de todos aqui ensaiados.

Na temperatura de 200°C, todas as formulações apresentaram valores de condutividade menores ou iguais a 0,35W/mK. Verificou-se uma diminuição na condutividade térmica com o aumento de calcário dolomítico adicionado em cada corpo, o que ocasionou espumação e, portanto, maior porosidade nos corpos cerâmicos. Assim, como a condutividade térmica diminui com o aumento da porosidade, os resultados são bastante coerentes.

7. CONCLUSÕES

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

7.1 QUANTO À OBTENÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS

- Foi possível obter espumas vítreas a partir de pó de vidro, utilizando calcário dolomítico como agente espumante. 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;
- O corpo cerâmico que apresentou a maior expansão volumétrica foi o VC5, com 5% de calcário dolomítico, sem alumina, com granulometria do vidro de 80 μ m, queimado a 800°C utilizando-se uma taxa de aquecimento de 150K/h, em torno de 650%;
- 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;
- A temperatura é fator determinante para que ocorra não só a liberação de CO₂ do calcário dolomítico, formando a fase gasosa no interior dos poros, mas também para que haja a vitrificação da estrutura, incluindo aí a reação dos íons Ca⁺² e Mg⁺² com a fase vítrea, contribuindo para a modificação de sua viscosidade;
- Temperaturas de queima menores que 600°C não são suficientes para promoverem a liberação de CO₂ do calcário dolomítico, logo não levaram à espumação do corpo cerâmico. É de se esperar, no entanto, que o CO₂ inicialmente liberado não seja retido na microestrutura pelo fato de que a mesma não possui fase vítrea suficiente para retê-lo nos poros. Devido a isso, o volume de gás CO₂ retido nos poros dos corpos cerâmicos, mesmo para aqueles que obtiveram elevada expansão volumétrica, é apenas uma pequena fração do CO₂ liberado pelo calcário dolomítico durante o processo de queima;

- A altas temperaturas, a expansão do poro pelo aumento da pressão de CO₂, simultaneamente à diminuição da viscosidade da fase vítrea, faz com que a parede do poro se rompa, liberando o CO₂ do seu interior. Assim, o excesso de temperatura tende a diminuir a viscosidade do vidro, liberando a fase gasosa do interior da espuma vítrea, e no limite, levando à própria fusão da fase vítrea, densificando o corpo cerâmico;
- A influência da granulometria na expansão volumétrica ocorre mais significativamente no processo de vitrificação do que na liberação de CO₂;
- A taxa de aquecimento influenciou tanto na expansão volumétrica final, quanto no tamanho médio dos poros das espumas vítreas formadas. Taxas de aquecimento menores promoveram uma menor expansão volumétrica devido a uma maior fuga de CO₂ do corpo cerâmico;
- A presença de alumina na formulação influencia na expansão volumétrica dos corpos cerâmicos, reduzindo a espumação do corpo cerâmico significativamente. A alumina torna a fase vítrea mais viscosa, tendendo a tornar as paredes dos poros mais espessas e mais resistentes à ruptura, o que a temperaturas mais elevadas seria fator de retenção da expansão volumétrica obtida;
- A diferença entre os valores de expansão volumétrica das espumas vítreas com e sem alumina na formulação cai gradativamente com a diminuição da granulometria do vidro utilizada;

7.2 QUANTO À CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS

- As espumas vítreas obtidas apresentaram valores de resistência mecânica e de condutividade térmica compatíveis a de produtos comerciais existentes no mercado de isolantes térmicos industriais;
- Os maiores valores de resistência mecânica obtidos foram de aproximadamente 2,0MPa, para os corpos cerâmicos VC3A4, queimado a 800 °C, com taxa de aquecimento de 100K/h, e VC5A4, queimado a 850 °C, com taxa de aquecimento de 150K/h;

- O comportamento mecânico das espumas vítreas é definido provavelmente pela presença de poros muito grandes, devido à coalescência de poros menores. Os poros atuam criticamente como concentradores de tensões, sendo responsáveis pela degradação da resistência mecânica, notoriamente os poros que se localizam na superfície dos corpos cerâmicos. Destaca-se que há uma aleatoriedade no tamanho e na localização dos poros formados na espuma vítrea e que isso deve causar uma imprevisibilidade de comportamento mecânico;
- O aumento da porosidade faz com que o volume e/ou a quantidade de poros críticos sejam maiores, tanto na superfície como no interior do corpo cerâmico. Isto explicaria o fato de que a maior resistência mecânica obtida está associada à menor expansão volumétrica do corpo cerâmico;
- Verificou-se uma diminuição na condutividade térmica com o aumento de calcário dolomítico na formulação, o que ocasionou maior espumação e, portanto, maior porosidade nos corpos cerâmicos. Da mesma forma, o aumento da temperatura de ensaio conduziu a uma diminuição na condutividade térmica dos corpos cerâmicos;
- O menor valor de condutividade térmica obtido foi para o corpo cerâmico VC5A4, 0,11W/mK, com vidro na granulometria de 12 μ m, na temperatura de ensaio de 200°C.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Investigar novas formulações com diferentes tipos de vidros e agentes espumantes;

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

- Avaliação da influência da adição de alumina em teores diferentes ao estudado;

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

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

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AABØE R.; ØISETH E. Foamed glass: an alternative lightweight and insulating material. In: INTERNATIONAL ORGANIZED BY THE CONCRETE AND MASONRY RESEARCH, 2004, Kingston University, London. **Proceedings...**, Sustainable Waste Management and Recycling: Glass waste, London, Thomas Telford Publishing, p. 167 – 176, 2004.

AKERMAN, M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro, **Centro Técnico de Elaboração de Vidros**, Saint Gobain Vidros, Brasil, 2000. Disponível em: <<http://www.saint-gobain-cetev.com.br/ovidro/vidro.pdf>>. Acesso em agosto de 2005.

ASTM C 93/88. Test method for cold crushing strength and modulus of rupture of insulating firebrickware materials, 1988.

ASTM E 1225/87. Standard Test Method for Thermal Conductivity of Solids by Means of the Guarded-Comparative-Longitudinal Heat Flow Technique, 1987.

BARBA, A., **Matérias primas para la fabricacion de soportos de baldosas cerâmicas**, ITC, Castellón, Espanha, 1997.

BAUER, W.C.; BAILEY, J.E. Raw materials/batching, **Engineered Materials Handbook**, EUA, ASM International, v. 4, Ceramics and Glasses, p. 378-379, 1991.

BERNARDO, E.; ALBERTINI, F. Glass foams from dismantled cathode ray tubes, **Ceramics International**, Article in Press, 2005.

BRUSATIN, G.; BERNARDO, E.; SCARINCI, G. Production of Foam Glass from Glass Waste. In: INTERNATIONAL ORGANIZED BY THE CONCRETE AND MASONRY RESEARCH, 2004, Kingston University, London. **Proceedings...**, Sustainable Waste Management and Recycling: Glass waste, London, Thomas Telford Publishing, p. 67 – 82, 2004.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução, LTC, R.J., p. 292-296 e 450-455, 5 Ed., 2002.

COMPROMISSO EMPRESARIAL COM A RECICLAGEM (CEMPRE), 1998. [**On-line**]. Disponível em <http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas_vidro.php>. Acesso em julho de 2006.

COLOMBO, P. *et al.* Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products, v. 7, **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, p. 225–239, 2003.

DEMIDOVICH, B. K. **Production and application of foam glass**, Ed. Nauka i Tekhnika, Minsk, p. 301, 1972.

DUCMAN, V. Foaming process of waste glass using CaCO_3 , MnO_2 and water glass as foaming agents. In: INTERNATIONAL ORGANIZED BY THE CONCRETE AND MASONRY RESEARCH, 2004, Kingston University, London. **Proceedings...**, Sustainable Waste Management and Recycling: Glass waste, London, Thomas Telford Publishing, p. 59 - 66, 2004.

FACINCANI, E. **Tecnologia cerâmica**: I laterizzi, Grupo Editoriale Faenza Editrice (Itália), p. 39 – 46, 3 ed., 1992.

FACINCANI, E. **Tecnologia Cerâmica**: los ladrillos, Grupo Editoriale Faenza Editrice Ibérica S.L, p. 23 – 88 e 95 – 213, 2 ed., 1993.

GERMAN, R.M. Fundamentals of sintering, **Engineered Materials Handbook**, EUA, ASM International, v. 4, Ceramics and Glasses, p. 260-269, 1991.

KETOV, A.A. **An Experience of Reuse of a Glass Cullet for Production of Foam Structure Material**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM, RECYCLING AND REUSE OF GLASS CULLET, 2001, University of Dundee, Russia. Disponível em < <http://ced01.pstu.ac.ru/en/dept/tnv/pers/ketov/lit/article2001.doc>>. Acesso em maio de 2005.

KERN, L. **U.S.P.** 1, 898, 839, 1933.

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

LOBO A.C.; CAVALCANTI P.F.B. Isolamento térmico, **Relatório da Petrobrás**, p. 1 – 81, 1981.

LOEB, A. L. Thermal Conductivity: VIII, a theory of thermal conductivity of porous materials, v. 37, **Journal American Ceramic Society**, pg. 96 – 99, 1954.

LONG (B. Saint Gobain), **U.S.P.** 1, 945, 052, 1934.

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

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

McENTIRE, B.J. Dry pressing, **Engineered Materials Handbook**, USA, ASM International, v. 4, Ceramics and Glasses, p. 141 – 146, 1991.

MÉAR, F.; YOT, P.; RIBES, M. Effects of temperature, reaction time and reducing agent content on the synthesis of macroporous foam glasses from waste funnel glasses, v. 60, **Materials Letters**, pg. 929–934, 2006.

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

MÉAR, F., YOT, P., VIENNOIS, R., RIBES, M., Mechanical behavior and thermal and electrical properties of foam glass, **Ceramics International**, Article in Press, 2006.

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

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

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

NEGRE, F.E.; SANCHEZ, E. Avanços no processamento de pós atomizados para a fabricação de revestimentos cerâmicos, v. 3, n. 1 e 2, **Cerâmica Industrial**, 1998.

NÓBREGA, M. C.; JOÃO, M.; LA CROIX, S. P. **Prensagem uniaxial de cerâmica dental**. Disponível em <<http://www.odontologia.com.br/artigos>>. Acesso em setembro de 2004.

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

PENNISI, L. The firing process, **Engineered Materials Handbook**, USA, ASM International, v.4, Ceramics and Glasses, p. 255-259, 1991

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

RECICLAR PARA CONSTRUIR. **[On-line]**. Disponível em <<http://www.reciclagem.pcc.usp.br/artigos.htm>>. Acesso em fevereiro de 2006.

REED, J.S., Drying, **Engineered Materials Handbook**, USA, ASM International, v. 4, Ceramics and Glasses, p.130-134, 1991.

RIELLA, H.G.; FRANJNDLICH, E.U. DE C.; DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas, v. 7, n. 3, **Cerâmica Industrial**, p. 33 – 36, 2002.

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

SAINT GOBAIN. **[On-line]**. Disponível em <<http://www.saint-gobain-cetev.com.br>>. Acesso em agosto de 2005.

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

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

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

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

SPECTRUM ANALYTIC. [On-line]. Disponível em: <<http://www.spectrumanalytic.com>>. Acesso em outubro de 2005.

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

STEINER, A.; BEERKENS, R.G.C. Foam glass from fly ash melts, 2001. In: ICG ANNUAL MEETING, 2001, Edinburgh, Scotland. **Proceedings...**, p. 1-6. Disponível em <http://www.tno.nl/industrie_en_techniek/productieoptimalisatie_in/glas_en_keramische techno/tno_glass_publications/Steiner_ICG_2001.pdf>. Acesso em setembro de 2005.

STEINER, A.; VAN DER SCHAAF, J.; BEERKENS, R.G.C. **Numerical Simulation of Bubble Growth in Foam Glass Containing Polyvalent Ions**, 2002. Disponível em <http://www.tno.nl/industrie_en_techniek/productieoptimalisatie_in/glas_en_keramische techno/tno_glass_publications/Steiner_ESG_2002.pdf>. Acesso em março de 2005.

STEVENS, H.J. Forming, **Engineered Materials Handbook**, USA, ASM International, v. 4, Ceramics and Glasses, p.394-395, 1991.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”. (UNESP), Campus de Rio Claro, [On-line]. Disponível em <<http://www.rc.unesp.br>>. Acesso em outubro de 2005.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**, Ed. Campus Ltda., p. 331-332, 1984.

VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**, Edgard Blücher, p. 55 – 67, 1973.

VICENZI, J. **Efeito da adição de chamota em uma massa cerâmica de argila vermelha**, 1999. Dissertação (Mestrado), Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

VILLANOVA, D.L. **Processamento cerâmico, evolução microestrutural e controle de propriedades em corpos cerâmicos produzidos à base de cinza pesada de carvão termoelétrico e vidro sodo-cálcico**, 2004. Tese (Doutorado), Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

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

ANEXOS

ANEXO I – RESULTADO DA DENSIDADE GEOMÉTRICA, EXPANSÃO VOLUMÉTRICA, RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO E TAMANHO MÉDIO DOS POROS, SEUS RESPECTIVOS ERROS DOS CORPOS CERÂMICOS NAS DIVERSAS GRANULOMETRIAS, TAXAS DE AQUECIMENTO E TEMPERATURAS

Tabela I. Resultados de Resultados de expansão volumétrica, seus respectivos erros e densidade geométrica do corpo cerâmico VC5A4 com vidro nas granulometrias de 12µm, 80µm e 120µm. Os erros foram calculados pelo método de t-student com 95% de confiança.

	Taxa (K/h)	Granulom. (µm)	700°C			800°C			900°C			1000°C		
			Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)
VC3	50	12	23	0	1,25	151	19	0,57	319	19	0,35	36	27	1,14
		80	35	0	1,20	63	14	0,96	463	17	0,28	14	24	1,44
		120	4	23	1,57	173	19	0,59	210	0	0,53	60	0	1,09
	100	12	92	20	0,78	460	15	0,26	456	15	0,26	3	26	1,48
		80	96	21	0,81	469	0	0,28	473	6	0,28	30	0	1,25
		120	98	0	0,84	375	10	0,34	366	7	0,35	13	10	1,43
	150	12	127	26	0,66	393	16	0,29	355	10	0,33	199	0	0,99
		80	65	24	0,96	491	0	0,27	455	0	0,29	28	0	1,24
		120	114	0	0,77	303	8	0,41	398	13	0,33	86	13	0,90

* Expansão volumétrica ** Densidade geométrica.

Tabela II. Resultados de expansão volumétrica, seus respectivos erros e densidade geométrica do corpo cerâmico VC5A4 com vidro nas granulometrias de 12 μ m, 80 μ m e 120 μ m. Os erros foram calculados pelo método de t-student com 95% de confiança

	Taxa (K/h)	Granulom. (μ m)	700°C			800°C			900°C			1000°C		
			Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)
VC5	50	12	101	0	0,76	412	14	0,28	458	15	0,27	38	0	1,08
		80	88	28	0,88	435	12	0,30	463	6	0,28	34	0	1,19
		120	111	19	0,82	399	6	0,32	417	0	0,31	56	0	1,08
	100	12	242	0	0,43	542	0	0,23	544	6	0,23	118	28	0,70
		80	286	20	0,41	627	5	0,22	643	0	0,22	37	0	1,19
		120	116	22	0,75	546	0	0,25	547	0	0,25	32	18	1,25
	150	12	163	29	0,57	388	9	0,30	487	10	0,26	159	0	0,58
		80	253	21	0,45	656	9	0,22	602	5	0,23	64	22	0,97
		120	140	0	0,67	444	0	0,29	547	10	0,25	68	19	0,96

* Expansão volumétrica ** Densidade geométrica

Tabela III. Resultados de expansão volumétrica, seus respectivos erros e densidade geométrica do corpo cerâmico VC5A4 com vidro nas granulometrias de 12 μ m, 80 μ m e 120 μ m. Os erros foram calculados pelo método de t-student com 95% de confiança.

	Taxa (K/h)	Granulom. (μ m)	700°C			800°C			900°C			1000°C		
			Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)
VC3A4	50	12	36	0	1,14	137	26	0,59	174	12	0,53	67	16	0,94
		80	23	14	1,37	25	11	1,28	121	16	0,73	57	11	1,05
		120	8	29	1,51	54	16	1,05	39	18	1,20	89	18	0,90
	100	12	84	24	0,79	418	19	0,28	336	0	0,34	60	19	0,92
		80	6	10	1,53	219	0	0,51	228	12	0,49	32	10	1,26
		120	74	19	0,94	165	16	0,62	116	14	0,88	39	0	1,19
	150	12	117	0	0,67	424	9	0,28	382	19	0,31	93	24	0,95
		80	56	11	1,04	258	11	0,44	309	19	0,41	17	0	1,38
		120	77	0	0,92	206	14	0,53	233	10	0,49	93	26	0,85

* Expansão volumétrica ** Densidade geométrica

Tabela IV. Resultados de expansão volumétrica, seus respectivos erros e densidade geométrica do corpo cerâmico VC5A4 com vidro nas granulometrias de 12 μ m, 80 μ m e 120 μ m. Os erros foram calculados pelo método de t-student com 95% de confiança.

	Taxa (K/h)	Granulom. (μ m)	700°C			800°C			900°C			1000°C		
			Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)	Exp.*(%)	Erro (%)	ρ^{**} (g/cm ³)
VC5A4	50	12	84	24	0,84	335	18	0,33	419	16	0,29	85	10	0,87
		80	61	19	1,05	374	14	0,34	363	8	0,35	55	15	1,06
		120	34	0	1,25	271	19	0,45	290	15	0,43	135	16	0,72
	100	12	143	17	0,62	488	14	0,25	338	10	0,34	94	14	0,82
		80	7	8	1,52	461	0	0,29	424	0	0,31	88	0	0,87
		120	137	18	0,67	447	12	0,30	389	6	0,34	113	25	0,78
	150	12	220	15	0,48	421	17	0,29	393	0	0,31	109	0	0,38
		80	144	0	0,67	396	12	0,33	428	0	0,32	5	24	1,55
		120	207	13	0,52	356	13	0,36	352	0	0,37	75	19	0,93

* Expansão volumétrica ** Densidade geométrica

Tabela V. Resultados da resistência mecânica à compressão dos corpos cerâmicos com os respectivos valores dos erros calculados pelo método de t-student com 95% de confiança.

	Taxa (K/h)	Gran. (µm)	800°C		850°C		900°C		950°C	
			RM*(MPa)	Erro (%)						
VC3	100	12	0,62	16	0,76	4	0,33	20	-	-
		80	0,42	15	0,46	25	1,08	28	-	-
		120	0,89	14	1,45	22	0,60	8	-	-
	150	12	0,27	28	0,94	22	0,15	27	0,39	13
		80	0,33	9	1,10	24	0,26	11	0,47	16
		120	0,61	24	0,80	16	0,69	15	0,50	19
VC5	100	12	1,34	23	0,36	20	0,17	11	-	-
		80	0,78	33	1,33	22	0,48	21	1,35	5
		120	1,55	14	1,20	34	0,53	14	1,38	13
	150	12	0,42	17	0,78	22	0,44	15	0,43	12
		80	0,36	28	0,79	28	0,39	31	0,39	21
		120	0,74	11	0,88	18	1,75	28	0,70	32
VC3A4	100	12	2,00	3	1,39	7	0,33	12	0,31	31
		80	0,42	10	0,44	12	0,34	10	0,42	26
		120	0,45	19	0,51	9	0,71	7	0,32	21
	150	12	0,19	29	1,16	21	0,45	25	0,14	24
		80	0,22	27	1,03	24	0,32	31	0,63	15
		120	0,64	33	0,57	14	0,41	15	0,03	12
VC5A4	100	12	1,67	23	1,13	15	0,27	9	1,12	21
		80	1,09	27	0,95	23	1,33	6	0,90	20
		120	1,53	14	0,84	20	1,22	4	0,64	18
	150	12	0,72	31	0,62	24	0,20	16	1,18	14
		80	0,31	28	2,01	22	0,43	26	0,10	19
		120	0,36	16	1,16	12	0,67	30	0,72	31

* Resistência mecânica à compressão.

Tabela VI. Resultados do tamanho médio dos poros dos corpos cerâmicos com os respectivos valores dos erros calculados pelo método de t-student com 95% de confiança.

	Taxa (K/h)	Gran. (µm)	700°C		800°C		900°C		1000°C	
			TM *(mm)	Erro (%)						
VC3	50	12	0,11	24	0,36	9	0,40	14	0,35	21
		80	0,13	22	0,16	26	0,48	15	0,42	16
		120	0,12	22	0,40	9	0,41	9	0,58	10
	100	12	0,28	25	0,75	9	0,66	8	0,44	20
		80	0,18	28	1,03	4	0,55	11	0,75	14
		120	0,29	14	0,60	12	0,76	10	1,95	9
	150	12	0,28	18	0,84	6	0,66	11	0,47	14
		80	0,28	9	1,08	7	0,50	13	1,18	6
		120	0,32	16	1,22	7	1,00	4	1,28	15
VC5	50	12	0,25	27	0,74	7	0,86	6	0,60	17
		80	0,31	16	0,77	9	0,66	8	0,54	12
		120	0,27	17	0,54	11	0,71	7	0,60	13
	100	12	0,33	15	1,02	7	0,92	4	0,66	16
		80	0,35	19	1,09	8	0,80	6	0,63	9
		120	0,32	9	1,17	5	1,02	4	2,05	6
	150	12	0,33	10	1,08	5	0,92	9	1,77	18
		80	0,39	10	1,19	7	0,86	5	1,75	19
		120	0,50	10	1,40	4	1,22	8	1,52	21
VC3A4	50	12	0,15	23	0,82	5	0,56	13	0,58	15
		80	0,08	22	0,14	19	0,17	16	0,31	8
		120	0,11	27	0,44	12	0,54	10	0,44	12
	100	12	0,23	16	0,86	11	1,06	6	0,75	16
		80	0,10	21	1,14	4	0,85	7	0,36	17
		120	0,17	26	0,83	7	0,72	6	0,48	13
	150	12	0,23	20	0,89	6	1,11	5	1,07	21
		80	0,11	18	1,53	4	1,03	8	0,58	17
		120	0,28	12	1,31	6	1,02	11	0,78	22
VC5A4	50	12	0,20	22	0,87	7	0,85	4	0,62	17
		80	0,10	21	0,83	7	0,85	8	0,48	15
		120	0,17	29	0,62	12	0,74	8	0,59	12
	100	12	0,25	17	1,10	5	0,97	7	0,71	12
		80	0,12	21	1,20	6	0,99	6	0,52	15
		120	0,26	12	1,15	7	0,85	5	0,64	6
	150	12	0,25	22	1,18	2	1,14	6	1,40	16
		80	0,14	13	1,59	4	1,15	5	0,65	18
		120	0,32	15	1,60	3	1,04	5	1,25	16

* Tamanho médio do poro.