

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS A
PARTIR DE RESÍDUOS DE LÂMPADAS FLUORESCENTES
DESCONTAMINADOS DE MERCÚRIO

Isaac dos Santos Nunes

Caxias do Sul, março de 2014

Isaac dos Santos Nunes

Eng. Químico

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS A
PARTIR DE RESÍDUOS DE LÂMPADAS FLUORESCENTES
DESCONTAMINADOS DE MERCÚRIO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Rosmary Nichele Brandalise e co-orientado por Venina dos Santos.

Caxias do Sul, março de 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

N972o Nunes, Isaac dos Santos, 1989-

Obtenção e caracterização de espumas vítreas a partir de resíduos de lâmpadas fluorescentes descontaminados de mercúrio / Isaac dos Santos Nunes - 2014.

106 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2014.

Apresenta bibliografia.

“Orientação: Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise ; coorientação : Profa. Dra. Venina dos Santos”.

1. Resíduos perigosos. 2. Lâmpadas fluorescentes. 3. Espumas vítreas. 4. Materiais - Testes. I. Título.

CDU 2.ed.: 628.4.045

Índice para o catálogo sistemático:

1. Resíduos perigosos	628.4.045
2. Lâmpadas fluorescentes	628.94
3. Espumas vitreas	544.236.2
4. Materiais – Testes	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Carolina Meirelles Meroni – CRB 10/ 2187

“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS A PARTIR DE
RESÍDUOS DE LÂMPADAS FLUORESCENTES DESCONTAMINADOS DE
MERCÚRIO”

Isaac dos Santos Nunes

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 26 de Março de 2014.

Banca Examinadora:



Dr^a. Rosmary Nichele Brandalise (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Venina dos Santos

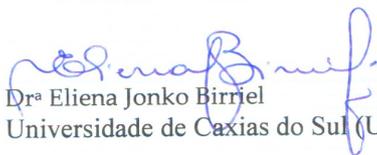
Dr^a. Venina dos Santos (coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)



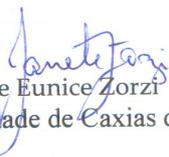
Dr. Aline Dettmer
Universidade de Caxias do Sul (UCS)



Dr. Carlos Pérez Bergmann
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)



Dr^a Eliena Jonko Birriel
Universidade de Caxias do Sul (UCS)



Dr^a. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
Sistema de Bibliotecas

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de realizar mais este grande sonho.

Aos meus pais, Pedro Amaro e Enilsabete, minhas irmãs, Daiane e Greicielle, e à minha “nana”, Maria Ceni, pelo apoio e incentivo.

À Universidade de Caxias do Sul (UCS) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC) pela recepção e oportunidade de execução deste trabalho.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Rosmary Nichele Brandalise, por ter aceitado o desafio de conduzir este trabalho, pelo entendimento das minhas necessidades, pela preocupação com minha situação profissional e também pessoal. Pelo incentivo e aspecto humano, além de profissional, da sua orientação. Pela amizade e aprendizado que esta convivência me proporcionou. Muito obrigado!

À minha co-orientadora, Prof^a. Dr^a. Venina dos Santos, pela disposição de sempre colaborar na superação das dificuldades, pela colaboração em minha vinda e permanência em Caxias do Sul. Pela preocupação e auxílio para o meu bem-estar. Pelas grandes colaborações por meio de sua ativa participação em minha vida acadêmica desde a iniciação científica. Muito do aprendizado que construí nos últimos anos se deve à sua colaboração e sempre serei grato por isto.

À Apliquim Brasil Recicle pela importante parceria firmada com a Universidade de Caxias do Sul, incentivando o desenvolvimento científico, colaborando significativamente com meu crescimento acadêmico.

Aos professores Dr^a. Laura Berasain Gonella, Dr^a. Maria Fernanda de Oliveira Nunes e Dr. Daniel Tregnago Pagnussat pela participação na avaliação deste trabalho nas etapas anteriores à defesa. À Prof. Laura também agradeço por ter me recepcionado em sua turma de Operações Unitárias da Indústria Química I, me permitindo ampla participação em suas aulas durante meu estágio docente. Aos alunos da referida turma, pelo entusiasmo que mostraram com minha participação e pela experiência que me proporcionaram de participar da construção do seu conhecimento como futuros engenheiros químicos.

À Prof. Dr^a. Janete Eunice Zorzi pelas contribuições na avaliação deste trabalho durante a qualificação do mesmo, pelas sugestões e disponibilidade de uso do Laboratório de Materiais Cerâmicos.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pela parceria de longa data, com inúmeras contribuições em minha vida acadêmica, pelas importantes contribuições com este trabalho, sem as quais a execução teria sido prejudicada.

À Prof. Dr^a. Aline Dettmer pelas contribuições na montagem e execução das etapas de planejamento experimental realizadas neste trabalho. Pela sua atenção e dedicação enquanto docente nas disciplinas deste programa de pós-graduação.

À Prof. Eliena Jonko Birriel, pela participação na banca deste trabalho, por seus questionamentos e pelas observações realizadas.

À Prof. M.Sc Maria Alice Reis Pacheco pela importante ajuda na minha instalação em Caxias do Sul.

Ao Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais da UCS, em especial à Prof. Dr^a. Mara Zeni Andrade e a técnica, e colega, Joice Duarte pela disponibilidade e colaborações. E também a técnica do Laboratório de Química, Sonia Blankenburg.

Ao Laboratório de Polímeros da UCS, nas pessoas do Prof. M.Sc. Gláucio de Almeida Carvalho e dos técnicos Aline Gehlen, Damiani Paludo Budke e Jorge Gomes pela presteza e atendimento que sempre me deram.

Ao Laboratório de Tecnologia Construtiva da UCS, aos técnicos Cleicimara Cozen Colvara e Cesar Augusto Herkert Barbosa, pelo atendimento e realização de análises importantes do projeto RECILAMP.

Às secretárias do PGEPROTEC, Celiane Zanchin e Viviane de Tomasi, pela organização e gentileza.

Aos colegas da sala V 408-B: Karine Grizon, Marcia Dalle Grave, Paula Bertuoli, Vinícius de Macedo, Silvana Rissi, Estela Kerschner, Gilmar Santa Catarina, Morgana Menegotto e Mateus Zimmermann, pela amizade e momentos de descontração.

Ao colega Lucas Bonan Gomes pela amizade e acolhida e pelo grande apoio manifestado em várias etapas de execução deste trabalho.

Aos meus amigos que mesmo com a distância me visitaram: Akel Kannan, Bruno Martinato, Eric Severo, Gabriel Porto, Joel Pinho Lucas, Paloma da Rosa e Raísha Martins. Aos amigos que não tiveram esta oportunidade, mas mesmo assim são importantes: muito obrigado!

Ao meu primo, Márcio Antunes, que junto a sua esposa Letícia e sua filha Marina me receberam em sua casa quando na minha mudança para Caxias do Sul.

Ao casal de amigos Fabiano Ferrarini e Letícia Duque que me receberam em sua família, junto aos seus filhos Ana Carolina e Pedro Henrique, me auxiliando durante o decorrer deste tempo e proporcionando muitos momentos de felicidade.

Aos vizinhos e amigos Tatiane Azambuja, Luciano Ghinzeli e Luciane Bernardi pela amizade e momentos que compartilhamos.

Ao bolsista Maick Meneguzzo Prado pelas atividades executadas em colaboração com este trabalho.

À Fernanda Andreola da *Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia*, por sua colaboração.

A todos que colaboraram para que este objetivo fosse alcançado, muito obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE FIGURAS	11
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 Vidros	19
3.2 Lâmpadas fluorescentes	23
3.2.1 Descontaminação de lâmpadas fluorescentes.....	24
3.2.2 Reciclagem de lâmpadas fluorescentes	26
3.3 Espumas vítreas	27
3.4 Fragmentação de sólidos	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Materiais	36
4.2 Métodos	36
4.2.1 Moagem dos vidros de lâmpadas descontaminados de mercúrio.....	36
4.2.2 Caracterização das matérias-primas	37
4.2.3 Preparação das espumas vítreas	37
4.2.4 Planejamento experimental	38
4.2.5 Caracterização das espumas vítreas	39
4.2.5.1 Expansão volumétrica, massa específica e porosidade.....	39
4.2.5.2 Análise morfológica.....	40
4.2.5.3 Condutividade térmica.....	40
4.2.5.4 Resistência mecânica à compressão	42
4.2.5.5 Análise de metais	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Moagem e análise granulométrica do vidro	44

5.2	Caracterização das matérias-primas	47
5.3	Expansão volumétrica das espumas vítreas	52
5.3.1	Etapa 1 – % CaCO ₃ , pressão de conformação e temperatura de queima	52
5.3.2	Etapa 2 – % CaCO ₃ e temperatura de queima	70
5.3.3	Etapa 3 – Granulometria do PVD e taxa de aquecimento	73
5.3.3.1	Caracterização das espumas vítreas	78
5.4	Análise de metais	89
6	CONCLUSÃO	93
	Quanto à moagem do vidro de lâmpadas fluorescentes	93
	Quanto à pressão de conformação das espumas vítreas	93
	Quanto ao percentual de CaCO₃	93
	Quanto à temperatura de queima das espumas vítreas	93
	Quanto à taxa de aquecimento e à granulometria do PVD	94
	Quanto às propriedades físico-mecânicas das espumas vítreas	94
	Quanto à presença de metais no PVD e nas espumas vítreas	94
	REFERÊNCIAS	96
	APÊNDICE 1. Análise granulométrica do vidro <i>in natura</i> e após compressão em prensa hidráulica	102
	APÊNDICE 2. Análises granulométricas da mistura de vidros <i>in natura</i> e após compressão 103	
	APÊNDICE 3. Difração de raios X do PVD	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composições e codificações das espumas vítreas	38
Tabela 2. Resultados representativos da análise granulométrica por difração a <i>laser</i> das frações do PVD.....	47
Tabela 3. Valores representativos da análise granulométrica por difração a <i>laser</i> do CaCO ₃	49
Tabela 4. Composição química por FRX do PVD e do CaCO ₃	49
Tabela 5. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 2% de CaCO ₃ , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C	52
Tabela 6. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 4% de CaCO ₃ , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C	54
Tabela 7. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 8% de CaCO ₃ , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C	56
Tabela 8. Volume estimado de CO ₂ gerado durante a queima das espumas vítreas e percentual de expansão teórico, em função da massa e volume médios e do teor de CaCO ₃ adicionado às composições.....	58
Tabela 9. Análise estatística das variáveis processuais no percentual de expansão das espumas vítreas com 2, 4 e 8% de CaCO ₃ , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C	67
Tabela 10. Expansão volumétrica das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 µm queimadas em 800°C com taxas de 2,5, 5,0 e 7,5 °Cmin ⁻¹	75
Tabela 11. Análise estatística das variáveis processuais das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 µm, queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °C·min ⁻¹	76
Tabela 12. Massa específica das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 µm queimadas em 800°C com taxas de 2,5, 5,0 e 7,5 °Cmin ⁻¹	81
Tabela 13. Porosidade total das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 µm queimadas em 800°C com taxas de 2,5, 5,0 e 7,5 °Cmin ⁻¹	83
Tabela 14. Resistência mecânica à compressão das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 µm queimadas em 800°C com taxas de 2,5, 5,0 e 7,5 °Cmin ⁻¹	84

Tabela 15. Análise de metais dos vidros empregados na preparação das espumas vítreas	89
Tabela 16. Análise de metais do PVD e das espumas vítreas V97.C3.P40 e V96.C4.P40, queimadas em 800 e 850°C, respectivamente, com taxa de aquecimento de 5,0 °C·min ⁻¹ , preparadas com PVD de 91,0 µm.....	90
Tabela 17. Padrões para o ensaio de solubilização estabelecidos pela NBR 10.004 (Anexo G) (ABNT, 2004).....	91
Tabela 18. Análise granulométrica da mistura de vidros de lâmpadas fluorescentes compactas e tubulares <i>in natura</i>	102
Tabela 19. Análise granulométrica da mistura de vidros de lâmpadas fluorescentes compactas e tubulares após compressão em prensa hidráulica.	102
Tabela 20. Análise granulométrica do vidro <i>in natura</i> moído em moinho de bolas por 2h..	103
Tabela 21. Análise granulométrica do vidro <i>in natura</i> moído em moinho de bolas por 3h..	103
Tabela 22. Análise granulométrica do vidro <i>in natura</i> moído em moinho de bolas por 4h..	104
Tabela 23. Análise granulométrica do vidro após compressão, moído em moinho de bolas por 1h	104
Tabela 24. Análise granulométrica do vidro após compressão, moído em moinho de bolas por 1,5 h.....	105
Tabela 25. Análise granulométrica do vidro após compressão, moído em moinho de bolas por 2 h.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidade básica da rede de sílica (AKERMANN, 2000).	19
Figura 2. Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (ALVES <i>et al.</i> , 2001).....	20
Figura 3. Mudança de volume específico em função da temperatura para materiais cristalinos e não cristalinos (ALVES <i>et al.</i> , 2001).....	21
Figura 4. Funções relativas dos óxidos no vidro (AKERMANN, 2000).	22
Figura 5. Funcionamento de uma lâmpada fluorescente tubular (POLANCO, 2007).	24
Figura 6. Representação esquemática da formação inicial de poros durante a sinterização da mistura de vidro com agente espumante para a produção de espumas vítreas (STEINER, 2006).....	28
Figura 7. Modelo celular de células esféricas de volume constante com pequena sobreposição entre elas. Linhas pontilhadas representam as linhas de simetria (STEINER, 2006).	29
Figura 8. Comportamento da resistência mecânica à compressão obtido em análise de espumas vítreas (MÉAR <i>et al.</i> , 2007).	32
Figura 9. Reações de decomposição térmica nos agentes espumantes (a) dolomita e (b) calcita (FERNANDES <i>et al.</i> , 2009).....	33
Figura 10. Esquema do aparato experimental empregado para determinação da condutividade térmica das espumas vítreas (POKORNY, 2006).	41
Figura 11. Vidro de lâmpadas (a) tubulares antes e (b) após compressão e vidro de lâmpadas (c) compactas antes e (d) após compressão.	44
Figura 12. Análise granulométrica diferencial da mistura de vidros descontaminados (a) <i>in natura</i> e (b) após compressão em prensa hidráulica.....	45
Figura 13. Análise granulométrica do PVD obtido com diferentes tempos de moagem em moinho de bolas, com vidro <i>in natura</i> e prensado.	46
Figura 14. Distribuição granulométrica por difração a <i>laser</i> do PVD separado entre as peneiras (a) 100/140, (b) 140/270 e (c) 270/FUNDO.	48
Figura 15. Distribuição granulométrica por difração a <i>laser</i> do $CaCO_3$	49
Figura 16. Difração de raios X do $CaCO_3$ (c = calcita - $CaCO_3$).	50
Figura 17. Propriedades térmicas do (a) PVD (TGA) e (b) $CaCO_3$ (TGA e DSC).....	51
Figura 18. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 2% de $CaCO_3$, conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C.....	52

Figura 19. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 4% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C.....	53
Figura 20. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 8% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C.....	55
Figura 21. Análise termomecânica do (a) PVD e das espumas vítreas preparadas com (b) 2%, (c) 4% e (d) 8% de CaCO_3 , conformadas com 40 MPa.	57
Figura 22. Vista superior das espumas vítreas preparadas com 2, 4 e 8% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800°C.....	60
Figura 23. Vista superior das espumas vítreas preparadas com 2, 4 e 8% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 850°C.....	61
Figura 24. Vista lateral em corte das espumas vítreas preparadas com 2% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C.	62
Figura 25. Vista lateral em corte das espumas vítreas preparadas com 4% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C.	63
Figura 26. Vista lateral das espumas vítreas preparadas com 8% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C.....	63
Figura 27. Micrografia por MEV do corpo cerâmico V92.C8.P30 queimado em 800°C (Magnitude original de 700x).....	64
Figura 28. Micrografia por (a) MEV do corpo cerâmico V92.C8.P30, queimado em 800°C (Magnitude original de 2000x) e mapeamento por EDS da imagem para (b) Silício (Si), (c) Sódio (Na), (d) Cálcio (Ca) e (e) Alumínio (Al) (Magnitude original de 4000x).	65
Figura 29. Micrografia da espuma vítrea V96.C4.P30 queimada em 850°C (Magnitude original de 30x).....	66
Figura 30. Efeito da temperatura de queima e do percentual de CaCO_3 na expansão volumétrica das espumas vítreas conformadas em 20 MPa.	68
Figura 31. Efeito da temperatura de queima e do percentual de CaCO_3 na expansão volumétrica das espumas vítreas conformadas em 30 MPa.	68
Figura 32. Efeito da temperatura de queima e do percentual de CaCO_3 na expansão volumétrica das espumas vítreas conformadas em 40 MPa.	69
Figura 33. Massa específica a verde das espumas vítreas preparadas com 2, 4 e 8% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa.	69
Figura 34. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 2, 3 e 4% de CaCO_3 , conformadas em 40 MPa e queimadas em 800°C e 850°C.....	71
Figura 35. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 3% de CaCO_3 , conformadas em 40 MPa, queimadas nas temperaturas de 700, 750, 800 e 850°C....	73

Figura 36. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas V97.C3.P40 queimadas em 800°C, com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °C·min ⁻¹ e granulometrias médias do PVD de 91,0 29,0 e 11,0 µm.	74
Figura 37. Vista superior das espumas vítreas V97.C3.P40 queimadas em 800°C, com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °C·min ⁻¹ e granulometrias médias do PVD de 91,0 29,0 e 11,0 µm.	76
Figura 38. Efeito da taxa de aquecimento e da granulometria do PVD na expansão volumétrica das espumas vítreas preparadas com 3% de CaCO ₃ , conformadas em 40 MPa e queimadas em 800°C.	77
Figura 39. Vista lateral das espumas vítreas V97.C3.P40 queimadas em 800°C, com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °C·min ⁻¹ e granulometrias médias do PVD de 91,0 29,0 e 11,0 µm.	79
Figura 40. Massa específica das espumas vítreas V97.C3.P40 preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 µm, queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °C·min ⁻¹	80
Figura 41. Massa específica das espumas vítreas V97.C3.P40 preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0, queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °Cmin ⁻¹ em comparação à espumas obtidas por diversos autores.	82
Figura 42. Porosidade total das espumas vítreas V97.C3.P40 preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 µm, queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °C·min ⁻¹	83
Figura 43. Relação entre a resistência mecânica à compressão e a porosidade total das espumas vítreas V97.C3.P40 preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 µm, queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °C·min ⁻¹	84
Figura 44. Resistência mecânica à compressão das espumas vítreas V97.C3.P40 preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0, queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °Cmin ⁻¹ em comparação a dados obtidos da literatura.	86
Figura 45. Condutividade térmica das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD na granulometria de 91,0 µm, queimadas em 800°C, com taxas de aquecimento de 2,5 e 5,0 °C·min ⁻¹	87
Figura 46. Micrografias das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD de granulometria 91,0 µm, queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de (a) 2,5 e (b) 5,0 °C·min ⁻¹ (Magnitude original: 30x).	88
Figura 47. Difração de raios X do CaCO ₃	106

RESUMO

Espumas vítreas são materiais heterofásicos empregados para isolamento acústico e térmico e, comparadas a outros materiais, são leves e resistentes. As espumas vítreas podem ser preparadas a partir de vidros de embalagens, de tubos de raios catódicos e de outros resíduos como cinzas volantes. Resíduos de lâmpadas fluorescentes, classificados pela NBR 10.004-04 como perigosos devido à presença de mercúrio, têm características para serem utilizados na obtenção de espumas vítreas. A descontaminação deste resíduo torna possível seu envio para aterros controlados, no entanto faz-se necessário o desenvolvimento de processos que contemplem a utilização destes em produtos de interesse econômico, considerando o aspecto ambiental envolvido. Desta forma, este trabalho tem como objetivo preparar corpos cerâmicos a partir de vidro de lâmpadas fluorescentes descontaminado de mercúrio, com carbonato de cálcio como agente espumante, buscando o desenvolvimento e a caracterização de espumas vítreas. As variáveis processuais investigadas foram: percentual de agente espumante (2, 3, 4 e 8%); pressão de conformação (20, 30 e 40 MPa); temperatura de queima (700, 750, 800 e 850°C); taxa de aquecimento (2,5, 5,0 e 7,5 °C·min⁻¹) e granulometria do vidro (11,0, 29,0 e 91,0 µm). Foram monitoradas as seguintes propriedades: massa específica, porosidade, resistência mecânica e condutividade térmica. Destacam-se como resultados a combinação dos fatores temperatura de queima e percentual de agente espumante na determinação da expansão volumétrica, enquanto que a variável pressão de conformação não possui influência representativa. O melhor resultado obtido para temperatura de queima foi em 800°C no qual o teor de 3% de CaCO₃ apresentou expansão de cerca de 600%. Diminuições na granulometria e aumentos na taxa de aquecimento induzem a diminuições na expansão. Os resultados mostram que todas as espumas vítreas obtidas neste estudo possuem massa específica (0,187–0,282 g·cm⁻³) compatíveis com produtos comerciais. A resistência mecânica máxima obtida foi de 0,75 MPa também compatível com espumas vítreas comerciais. A condutividade térmica apresentou o valor de 0,03 W·m⁻¹·°C⁻¹, em 150°C, o que caracteriza as espumas vítreas, preparadas com 3% de CaCO₃, como isolante térmico. Em relação à análise da presença de metais, a preparação de espumas vítreas se apresentou como uma alternativa para o emprego de vidros de lâmpadas fluorescentes, com diminuição de até 98,7% da quantidade de chumbo solubilizado, em comparação ao chumbo solubilizado do vidro descontaminado.

Palavras-chave: espumas vítreas, lâmpadas fluorescentes, carbonato de cálcio, expansão volumétrica.

ABSTRACT

Glass foams are heterophasic materials applied in acoustic and thermal insulation, and compared to other materials, are lightweight and sturdy. Glass foams can be prepared from glass packaging, cathode ray tubes and other wastes like fly ashes. Waste fluorescent lamps, classified according the NBR 10.004-04 as hazardous due to the presence of mercury, have potential characteristics for use in the obtainment of glass foams. Decontamination of such residues makes their sending to controlled landfills possible, however it is necessary to development of processes that address the use of these materials in economic interest products, considering environmental issues. Therefore, this work aims to prepare ceramic bodies from glass of fluorescent lamps decontaminated by mercury, with calcium carbonate as a foaming agent, seeking the development and characterization of glass foams. The process variables investigated were: percentage of foaming agent (2, 3, 4 and 8 %), compaction pressure (20, 30 and 40 MPa); burning temperature (700, 750, 800 and 850 °C); heating rate (2.5, 5.0 and 7.5 °C·min⁻¹) and the glass size (11.0, 29. 0 and 91.0 µm). The following properties were monitored: density, porosity, mechanical strength and thermal conductivity. The results highlighted were the combination of burning temperature and percentage of foaming agent in determining the volumetric expansion, while the variable conformation pressure has unrepresentative influence. The best result obtained for burning temperature was at 800 °C in which the content of 3 % of CaCO₃ showed expansion around 600 %. Decreases in glass size and increases in heating rate induced decreases in expansion. The results showed that all glass foams obtained in this study have density (0.187 to 0.282 g·cm⁻³) compatible with commercial products. The maximum mechanical strength obtained was 0.75 MPa also compatible with commercial glass foams. The thermal conductivity showed a value of 0.03 W·m⁻¹·°C⁻¹ at 150 °C, which characterizes the glass foams prepared with 3% of CaCO₃ as a thermal insulator. Regarding the analysis of the presence of metals, the preparation of glass foams is presented as an alternative to the disposal of fluorescent lamps glasses, with a reduction of 97.8 % in the emission of lead, in comparison to the emission observed in the decontaminate glass.

Keywords: glass foams, fluorescent lamps, calcium carbonate, volumetric expansion.

1 INTRODUÇÃO

Na concepção da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010), a qual versa sobre a necessidade de adoção de tecnologias que relacionem os processos e os produtos, como também os rejeitos, busca-se a redução ou até a eliminação dos descartes, incentivando a busca por novas tecnologias que auxiliem na gestão dos resíduos.

Dentre os diversos resíduos gerados, os resíduos de vidro possuem enorme potencial de aplicação, podendo ser 100% reciclados sem perda de suas propriedades (DAL BÓ *et al.*, 2009). No entanto, muitos dos resíduos vítreos possuem limitações de reciclagem, devido à sua origem, podendo, muitas vezes, por apresentarem contaminantes, oferecerem riscos, caso sejam reutilizados para produtos novos. Os vidros de bulbos de lâmpadas fluorescentes, as quais utilizam vapor de mercúrio, são um exemplo de resíduo que possui limitações de reutilização, devido a potencial contaminação do vidro (FURLANI *et al.*, 2010) (SANTOS *et al.*, 2010) (HU e CHENG, 2012) (REY-RAAP e GALLARDO, 2012).

Para a reutilização de tal resíduo, dentro da política de logística reversa proposta pela PNRS, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologia que possibilite a inserção desse material em um produto, não oferecendo riscos de contaminação, tanto ao ser humano, quanto ao ambiente. Em algumas pesquisas foram utilizados pós de vidros de lâmpadas fluorescentes com aplicações destinadas à construção civil na substituição de agregados em concretos (SHAO *et al.*, 2000), para a produção de massas cerâmicas (FURLANI *et al.*, 2011) e preparação de telhas (FURLANI *et al.*, 2010), bem como para acabamento de peças cerâmicas (DAL BÓ *et al.*, 2009).

Outra potencial aplicação para o resíduo vítreo das lâmpadas fluorescentes é a preparação de espumas vítreas (AABØE e OISETH, 2004). Tal artefato possui aplicação na construção civil devido às baixas taxas de transferência de calor, conferindo ao material a característica de isolante térmico, além de suas propriedades de isolamento acústico (FERNANDES *et al.*, 2009) (AYADI *et al.*, 2011) (YOT e MÉAR, 2011) (BENGLINI *et al.*, 2012). As espumas vítreas, em comparação às espumas poliméricas, que são convencionalmente usadas, possuem como vantagem a maior resistência e estabilidade a altas temperaturas, à oxidação e a maioria dos reagentes industriais, podendo ser aplicadas como suporte para fotocatalisadores (LEBULLENGER *et al.*, 2010).

A produção de espumas vítreas empregando resíduos de lâmpadas é de grande interesse acadêmico e socioeconômico uma vez que representa uma aplicação em potencial para um resíduo abundante, dando a ele um destino ambientalmente planejado, em relação à

1 INTRODUÇÃO

destinação aos aterros industriais ou sanitários, permitindo a inserção em uma nova cadeia produtiva.

Neste contexto se insere este trabalho, o qual visa além da preparação de espumas vítreas com resíduo de vidro descontaminado proveniente de lâmpadas fluorescentes, investigar os parâmetros processuais, como a pressão empregada na conformação das espumas, o percentual de agente espumante adicionado, a granulometria do vidro, temperatura de queima e taxa de aquecimento, caracterizando-as pelo monitoramento das propriedades físicas e físico-mecânicas, bem como aspectos ambientais relacionados à presença de metais nas espumas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Preparar e caracterizar físico e físico-mecânica, espumas vítreas obtidas a partir de pó de vidro descontaminado (PVD) de mercúrio, proveniente de lâmpadas fluorescentes, empregando carbonato de cálcio (CaCO_3) como agente espumante.

2.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral proposto neste trabalho, os seguintes objetivos deverão ser alcançados:

- Desenvolver metodologia de moagem do vidro em granulometrias compatíveis com a aplicação desejada em espumas vítreas;
- Avaliar a influência da pressão empregada na conformação dos corpos de prova;
- Elucidar a influência do teor de carbonato de cálcio e da temperatura de queima no percentual de expansão das espumas vítreas;
- Determinar a influência da taxa de aquecimento e da granulometria do PVD na massa específica e na porosidade das espumas vítreas;
- Avaliar o efeito do percentual de expansão e da porosidade total nas propriedades das espumas vítreas, como resistência mecânica e condutividade térmica;
- Determinar se o processo de queima e expansão altera a quantidade de metais presentes nas espumas vítreas em comparação aos valores iniciais presentes no vidro descontaminado de mercúrio.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Vidros

Os vidros são materiais compostos por silicatos não-cristalinos e outros óxidos, como óxido de cálcio (CaO), óxido de sódio (Na₂O), óxido de potássio (K₂O) e óxido de alumínio (Al₂O₃), os quais influenciam nas suas propriedades. As duas principais características positivas desses materiais são a sua transparência ótica e a relativa facilidade em sua fabricação (CARTER e NORTON, 2007).

Os silicatos são materiais compostos principalmente por silício e oxigênio, componentes da maior parte de solos, argilas, rochas e areias. A maneira mais simplificada de classificar tais materiais é por meio da combinação de tetraedros do tipo íon silicato (SiO₄⁴⁻) (MOULSON e HEBERT, 2003).

O silicato mais simples é o dióxido de silício, ou sílica (SiO₂), representado pelo tetraedro silício-oxigênio, apresentado na Figura 1, que é formado por um átomo de silício que está ligado a quatro átomos de oxigênio dispostos espacialmente em forma de um tetraedro. Os vidros são formados por uma rede tridimensional gerada quando os átomos de oxigênio localizados nos vértices de cada tetraedro são compartilhados por tetraedros adjacentes (CALLISTER, 2008).

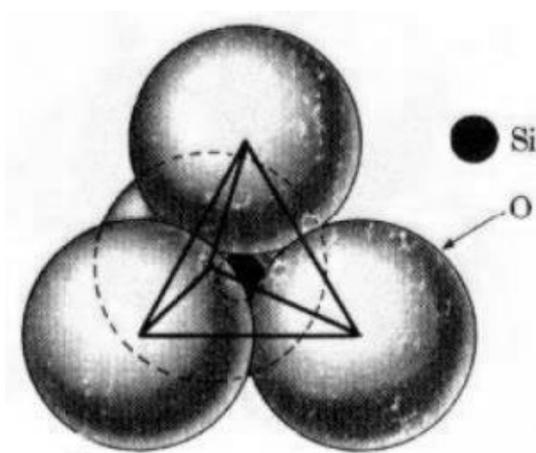


Figura 1. Unidade básica da rede de sílica (AKERMANN, 2000).

O arranjo ordenado e regular dos tetraedros dá origem a estruturas cristalinas, como apresentado na Figura 2 (a). A formação da rede tridimensional vítrea ocorre quando os tetraedros não estão arranjados de uma forma ordenada, dando origem a uma rede

3 REFERENCIAL TEÓRICO

tridimensional com falta de simetria, sem ordem de longo alcance, como mostra a Figura 2 (b) (ALVES *et al.*, 2001).

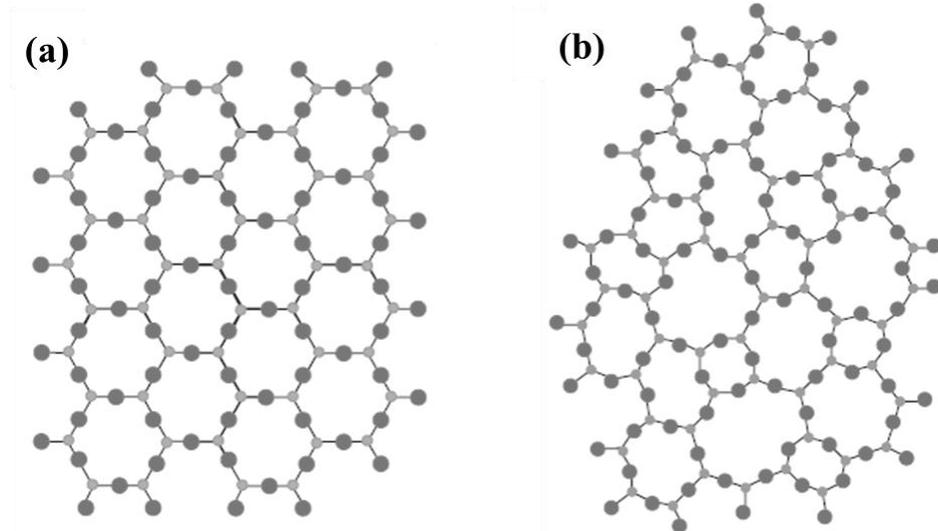


Figura 2. Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (ALVES *et al.*, 2001).

De acordo com Alves *et al.* (2001) os vidros são produzidos tradicionalmente por fusão e resfriamento. Tal método envolve a fusão das matérias-primas, em geral a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido. Quando a mistura se encontra fundida as suas estruturas apresentam grandes semelhanças com as de um líquido.

A solidificação dos materiais vítreos não ocorre da mesma forma que para os materiais cristalinos. Conforme apresentado na Figura 3, com o resfriamento, um vidro se torna cada vez mais viscoso, não havendo uma temperatura definida na qual ele se transforma em sólido, como ocorre nos materiais cristalinos, a temperatura *liquidus* (T_L).

A variação do volume específico é um parâmetro conveniente para diferenciar os sólidos cristalinos dos não cristalinos. Ao ser resfriado abaixo de sua T_L , um fundido é submetido a uma região de equilíbrio metaestável, onde é considerado um líquido super-resfriado. A cristalização da estrutura requer tempo necessário para que as estruturas se arranjam de forma ordenada que culmine na formação da estrutura cristalina. O resfriamento rápido faz com que as unidades percam a mobilidade impedindo o ordenamento da estrutura. Com o avanço do resfriamento, os átomos se fixam em suas posições. Este fenômeno ocorre na faixa de temperaturas denominada de transição vítrea (T_g) (ALVES *et al.*, 2001). Abaixo da T_g o material é considerado um vidro e não há mais possibilidade de ocorrerem rearranjos

3 REFERENCIAL TEÓRICO

atômicos, acima dela, o material é antes um líquido super-resfriado e depois um líquido (CALLISTER, 2008).

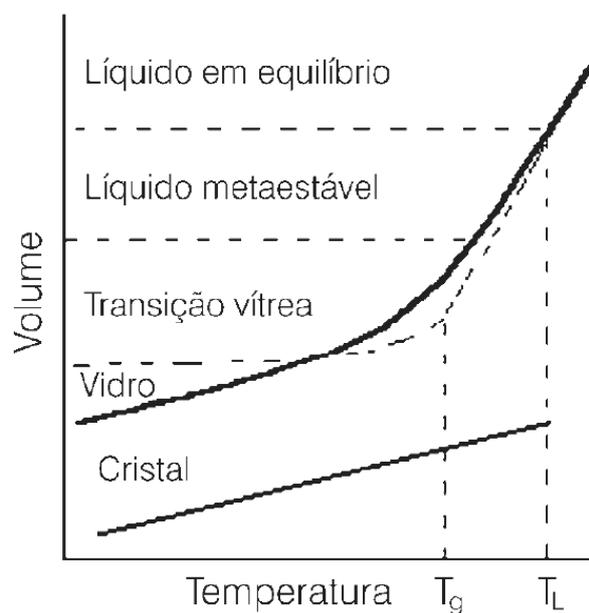


Figura 3. Mudança de volume específico em função da temperatura para materiais cristalinos e não cristalinos (ALVES *et al.*, 2001).

Em temperatura ambiente, os vidros são extremamente viscosos (10^{18} Pa·s, enquanto a água possui viscosidade absoluta de 1 Pa·s, a 20°C) e tendem a adquirir fluidez à medida que ocorre aumento na sua temperatura (AXINTE, 2011). As propriedades térmicas dos vidros podem ser definidas de acordo com sua viscosidade, da seguinte forma:

- (a) Ponto de fusão: a temperatura na qual a viscosidade é 10 Pa·s, neste ponto o vidro possui viscosidade suficiente para ser considerado um líquido;
- (b) Ponto de trabalho: corresponde à temperatura na qual a viscosidade é 10^4 Pa·s, neste ponto o vidro é facilmente deformado;
- (c) Ponto de amolecimento: representa a temperatura na qual a viscosidade é 4×10^6 Pa·s, é o máximo valor de temperatura na qual uma peça de vidro pode ser manuseada sem alterações dimensionais significativas;
- (d) Ponto de recozimento: temperatura na qual a viscosidade é 10^{12} Pa·s, nesta temperatura a difusão atômica é suficientemente rápida que permite a remoção de tensões residuais em um intervalo de 15 min;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

(e) Ponto de deformação: corresponde à temperatura na qual a viscosidade é 3×10^{13} Pa·s, para temperaturas abaixo deste ponto ocorre a fratura do vidro antes mesmo do surgimento da deformação elástica. A T_g está acima do ponto de deformação dos vidros (CALLISTER, 2008).

No processamento de vidros ocorre a adição de óxidos como óxido de cálcio (CaO) e óxido de sódio (Na_2O), que não formam redes poliédricas, ao invés disso, os seus cátions são incorporados e modificam a rede de SiO_4^{4-} , por este motivo, estes óxidos são chamados de modificadores de rede (CALLISTER, 2008). Estes óxidos alcalinos normalmente são incorporados nas composições de vidros na forma de carbonatos, que acima 550°C reagem com a sílica e se a quantidade adicionada for adequada, ocorrerá a formação de um vidro com o resfriamento (ALVES *et al.*, 2001).

A Figura 4 apresenta, de forma esquemática, a alteração das propriedades de um vidro de acordo com o aumento do percentual de determinados óxidos em sua composição.

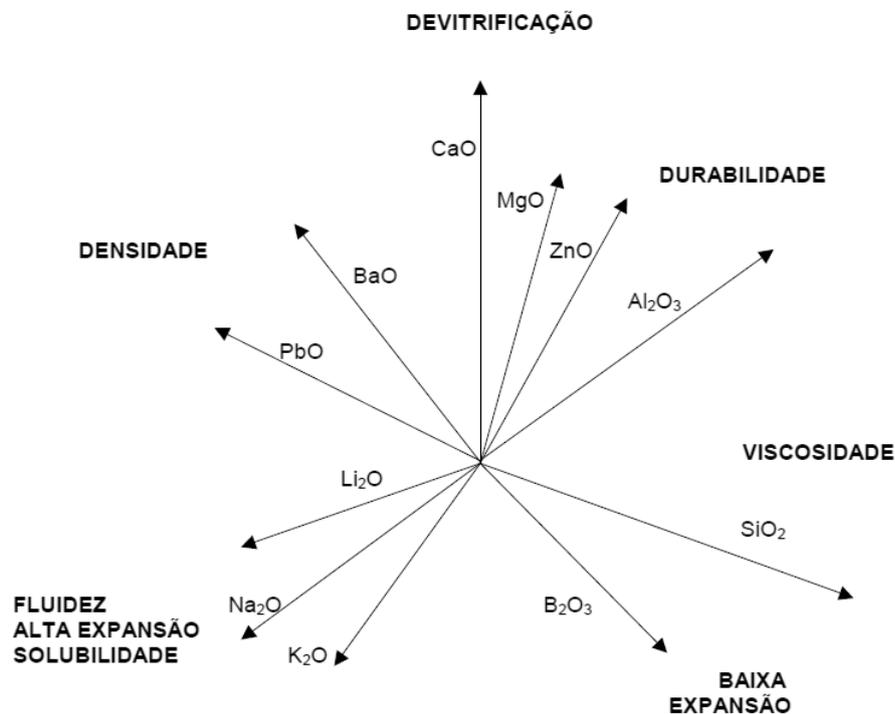


Figura 4. Funções relativas dos óxidos no vidro (AKERMANN, 2000).

O aumento do percentual de Na_2O aumenta a fluidez, a expansão e a solubilidade do vidro, e por outro lado diminui sua durabilidade. O aumento do percentual de óxido de bário (BaO) e óxido de chumbo (PbO), por exemplo, aumentam a densidade do vidro e aumentam a

3 REFERENCIAL TEÓRICO

expansão do mesmo, enquanto o aumento de CaO aumenta a devitrificação¹ do material (AKERMANN, 2000).

Um ponto importante da produção de vidros é a reciclagem, que reduz a utilização de matérias-primas não renováveis. Os vidros podem ser facilmente transformados em cacos e reintroduzidos em processos produtivos, implicando em economia energética no processo de fusão para produção de novos vidros (KRISTOV *et al.*, 2004) (FURLANI *et al.*, 2010). O processo de reciclagem contribui ainda para o aumento da vida útil dos fornos e leva a uma redução nos custos de produção (ALVES *et al.*, 2001).

Dos resíduos sólidos urbanos gerados mundialmente, apenas metade deles possuem potencial de reciclagem, dentre eles, principalmente aqueles compostos por alumínio e vidro (COLOMBO *et al.*, 2003). O processo de vitrificação é uma alternativa viável não somente para reutilização de vidros, como também para destinação de resíduos perigosos, como metais pesados, tais como mercúrio e chumbo, que ficam aderidos dentro da estrutura amorfa do vidro (COLOMBO *et al.*, 2003). Além do fato de que os vidros formados neste processo são inertes à maioria dos produtos químicos e agentes biológicos, o que os torna uma alternativa para a disposição de resíduos perigosos, diminuindo os volumes de resíduos encaminhados a aterros.

3.2 Lâmpadas fluorescentes

Lâmpadas são dispositivos que, quando atravessados por correntes elétricas transmitem radiação eletromagnética em comprimento de luz visível. As lâmpadas são diferenciadas em dois grandes grupos: lâmpadas que contêm mercúrio, que são as lâmpadas fluorescentes (tubulares e compactas) e lâmpadas de descarga (mista, vapor de mercúrio, vapor de sódio e vapor metálico), a segunda classificação é composta pelas lâmpadas que não contêm mercúrio (lâmpadas incandescentes e halogenadas/dicrônicas) (DURÃO Jr. e WINDMÖLLER, 2008).

Nas lâmpadas fluorescentes, a luz emitida é gerada pela passagem de uma corrente elétrica por um gás inerte com vapor de mercúrio, conforme mostrado na Figura 5. Em cada extremidade da lâmpada há um eletrodo que emite elétrons. Ao aplicar uma corrente elétrica os elétrons passam de um eletrodo para o outro, criando um fluxo de corrente. Ao colidirem com os átomos de mercúrio, os elétrons ionizam o metal e emitem a radiação eletromagnética.

¹ Transformação de um material vítreo (amorfo) em um sólido cristalino.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Revestindo o interior do tubo há um pó de fósforo que absorve esta radiação emitida, transformando-a em radiação eletromagnética na região do espectro de luz visível (POLANCO, 2007).

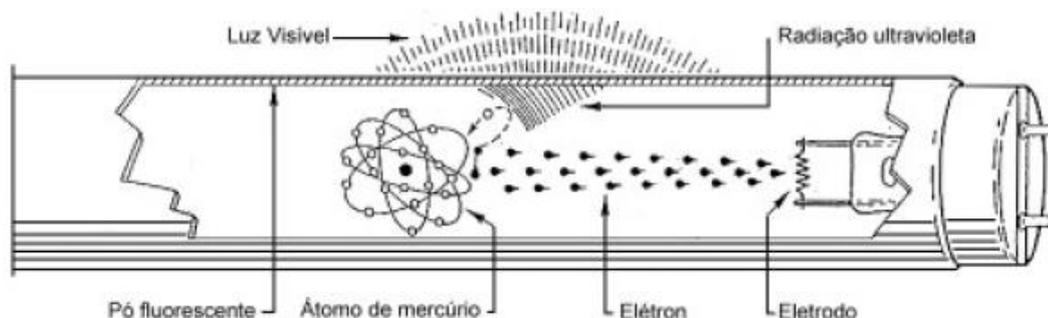


Figura 5. Funcionamento de uma lâmpada fluorescente tubular (POLANCO, 2007).

Nos últimos anos as lâmpadas fluorescentes têm sido objeto de muitos estudos ambientais (RAPOSO e ROESER, 2001) (MUKHERJEE *et al.*, 2004) (ROSA *et al.*, 2006) (TAKAHASHI *et al.*, 2010) (HU e CHENG, 2012) (NANCE *et al.*, 2012) (RODRÍGUEZ, *et al.*, 2012) porque as mesmas, para seu funcionamento, contêm pequenas quantidades de mercúrio.

As lâmpadas contendo mercúrio tem eficiência luminosa de 3 a 6 vezes superior às lâmpadas incandescentes e possuem vida útil de 4 a 15 vezes mais longa. Devido a estes fatores contribuem para a minimização da geração de resíduos e para a redução do consumo de recursos naturais (DURÃO Jr. e WINDMÖLLER, 2008). No entanto, tem alto potencial poluente e necessitam de políticas eficientes de gerenciamento de resíduos (NAIME e GARCIA, 2012).

O aumento do uso de lâmpadas que contém mercúrio no mundo tem promovido uma crescente discussão com respeito ao manuseio, tratamento e disposição que deve ser dado a este tipo de artefato, pós-uso, uma vez que as mesmas contêm além de concentrações de mercúrio, também possuem chumbo e cádmio. Resíduos com estas características podem provocar impactos ambientais e na saúde dos seres humanos, se descartadas de forma inadequada (BUSSI *et al.*, 2010).

3.2.1 Descontaminação de lâmpadas fluorescentes

O descarte das lâmpadas fluorescentes deve ser controlado e, antes de qualquer eventual deposição em aterro ou reciclagem, o mercúrio deve ser removido por um tratamento

3 REFERENCIAL TEÓRICO

específico (FURLANI *et al.*, 2011), o mesmo deve ser analisado para casos que visam empregar materiais desta fonte para reciclagem. Vários trabalhos têm abordado técnicas de determinação e eliminação do mercúrio dos componentes das lâmpadas, tanto do vidro quanto do pó fosforoso (SANTOS *et al.*, 2010) (MICHELIS *et al.*, 2011) (REY-RAAP e GALLARDO, 2012).

De acordo com a PNRS (BRASIL, 2010) as lâmpadas fluorescentes, assim como as pilhas e baterias, óleos lubrificantes juntamente com seus resíduos e embalagens, os resíduos de embalagens de agrotóxicos e equipamentos eletrônicos e seus componentes, são resíduos obrigatórios da logística reversa. A logística reversa é um “instrumento de desenvolvimento econômico e social” caracterizado no Art. 3º, do inciso XII da PNRS por um “conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada”.

Para o diagnóstico da situação do manejo de resíduos de lâmpadas fluorescentes no Brasil, a PNRS usou como base os dados apresentados na Pesquisa Nacional do Saneamento Básico (PNSB) (IBGE, 2010) a qual mostrou que dentre os 5.564 municípios brasileiros, apenas 9,46% deles exercem controle sobre o manejo destes resíduos, sendo encaminhados a empresas terceirizadas.

De acordo com Polanco (2007) no Brasil estão disponíveis três tecnologias para o manejo dos resíduos de lâmpadas fluorescentes com descontaminação de mercúrio. As tecnologias de via úmida e a seco empregam a separação mecânica do pó fosforoso dos demais componentes e diferem entre si na metodologia de descontaminação do mercúrio presente no pó. Há ainda a tecnologia chamada de “papa-lâmpada”, constituída de um tambor dotado de uma hélice que promove a quebra do bulbo da lâmpada e fragmentação do material. Neste equipamento estão presentes filtros para a retirada do pó fosforoso, dos fragmentos de vidro e do mercúrio liberado no mesmo.

Esta tecnologia de fragmentação apresenta como vantagem a redução do volume dos resíduos e a possibilidade da realização *in loco*. Porém, segundo o estudo promovido pela *United States Environmental Protection Agency* (EPA) uma análise que promoveu o balanço de massa em equipamentos do tipo “papa-lâmpada” mostrou que do total de 2.910 mg de mercúrio presente nas lâmpadas trituradas empregadas no teste, apenas 1.033 mg foram retidas no equipamento, deste modo, 64,5% do metal pode ser liberado ao meio ambiente, representando perigo de contaminação à saúde humana e ao ambiente. Do total de mercúrio

3 REFERENCIAL TEÓRICO

retido no equipamento apenas 105 mg foram coletados nos sistemas de filtros, enquanto 90% do metal ficou concentrado no material moído (EPA, 2006).

O processo de descontaminação térmica envolve uma etapa inicial de esmagamento da lâmpada e posterior destilação do pó fosforoso (MOURÃO e SEO, 2012). No processo de descontaminação empregado pela Apliquim Brasil Recicle, as lâmpadas são introduzidas em uma câmara com exaustão onde o vidro é quebrado, e simultaneamente ocorre a separação dos pinos e terminais, enquanto que o vidro e o pó fosforoso são encaminhados a um processo de separação, que ocorre por gravimetria. O material é então encaminhado a um tambor que é rotacionado em torno de seu eixo. O vidro obtido desta forma está livre de contaminantes, enquanto o pó retém o mercúrio. O pó é encaminhado a uma unidade de destilação onde ocorre a segunda etapa do processo, com o aquecimento na temperatura de 375°C. O processo a esta temperatura promove a ebulição do mercúrio (JANG *et al.*, 2012), com recuperação, após condensação do metal.

3.2.2 Reciclagem de lâmpadas fluorescentes

Após a descontaminação do material, os resíduos de lâmpadas fluorescentes têm sido aplicados para diferentes estudos, como a obtenção de pós de terras raras extraídos do pó fosforoso (HIRAJIMA *et al.*, 2005), até mesmo na produção de concretos, utilizando o vidro de lâmpadas cominuído em baixas granulometrias, substituindo o cimento por pó de vidro em percentual de até 30% (SHAO *et al.*, 2000). Os resultados obtidos no trabalho mostraram que a substituição do pó de vidro com granulometria abaixo de 38 µm melhorou a resistência à compressão do concreto, em relação a um corpo de prova controle. Os autores atribuíram tal melhoria à propriedade pozolâmica do vidro moído, e segundo revisão da literatura apresentada no trabalho, quanto menor a granulometria do pó de vidro, maior a atividade pozolâmica a ser observada.

A mistura de escória e vidros de lâmpadas fluorescentes foi estudada na obtenção de cerâmicas por Furlani *et al.* (2010). As peças produzidas apresentaram características físico-mecânicas em conformidade com o padrão oficial para a produção de revestimentos cerâmicos. A massa cerâmica empregando 40% de vidro e 60% de escória foi a mais apropriada para a produção industrial. Com relação à liberação de componentes nocivos ao ambiente, as cerâmicas produzidas apresentaram compatibilidade ambiental com normas ambientais italianas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

De acordo com Aabee e Oiseth (2004), a produção de espumas vítreas é uma tecnologia ambientalmente correta para a destinação de vidros de lâmpadas fluorescentes. Byung Il (2003) solicitou o depósito de uma patente para uma metodologia de fabricação de espumas vítreas empregando vidro de lâmpadas fluorescentes descontaminado de mercúrio com granulometria inferior a 150 *mesh*. Nesta metodologia, a composição é preparada empregando 0,5% de grafite para cada 100 partes de pó de vidro e adição de sulfatos de potássio (K_2SO_4) ou sódio (Na_2SO_4) ou óxido de ferro (Fe_2O_3), que fornecem oxigênio para a expansão do corpo vítreo. A sinterização foi realizada em duas etapas, inicialmente entre 730 a 780°C, por 30 min, com taxa de aquecimento entre 3-5 °C·min⁻¹, e após, por mais 30 min, entre 930 a 980 °C.

3.3 Espumas vítreas

Espuma vítrea é um material poroso, com característica de isolante térmico e acústico, com elevada porosidade. Em seu aspecto físico, a espuma de vidro é um sistema heterofásico, consistindo em bolhas de gás em meio a uma estrutura sólida. A fase sólida é vidro que forma células de paredes finas com espessura na ordem de micrometros preenchidas com uma fase gasosa (FERNANDES *et al.*, 2009). As espumas vítreas possuem baixo coeficiente de expansão térmica ($8,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), baixa massa específica (0,1-0,3 g·cm⁻³) (SCARINCI *et al.*, 2006) e resistência ao fogo e à corrosão (BOCCACCINI *et al.*, 2009). Algumas espumas vítreas comerciais possuem porosidade total que varia de 85 até 97% (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003) (FERNANDES *et al.*, 2009) e resistência à compressão de 0,4-6,0 MPa (FERNANDES *et al.*, 2009). Tais propriedades apresentadas por estes materiais potencializam suas aplicações no interior e exterior de residências (GUO *et al.*, 2010), proporcionando conforto térmico, podendo gerar inclusive economia energética em climas mais severos, devido à eficiência apresentada quando utilizados como isolante térmico (VERESHCHAGIN e SOKOLOVA, 2006).

As primeiras espumas vítreas foram produzidas na década de 1930, soprando gases em vidro fundido (BERNARDO *et al.*, 2007). Um fator limitante para a difusão do uso de tal material é o alto custo de processamento. Com vistas à redução de custos foi desenvolvida uma nova tecnologia baseada na sinterização de partículas de vidro moído (VERESHCHAGIN e SOKOLOVA, 2006) (BERNARDO *et al.*, 2007). Tal metodologia de preparação resulta em economia de energia, uma vez que podem ser empregados vidros

3 REFERENCIAL TEÓRICO

reciclados como matéria-prima para a conformação a partir de pós (BERNARDO *et al.*, 2007), além do fato de que as temperaturas de sinterização aplicadas ao sistema são menores do que as temperaturas utilizadas na fusão convencional do vidro (COLOMBO *et al.*, 2003), constituindo uma tecnologia ecologicamente limpa (MANEVICH e SUBBOTIN, 2008). De acordo com (AYADI *et al.*, 2011), a metodologia de preparação de espumas vítreas a partir de pós de vidros reciclados conduz a uma economia energética de 25% em relação à rota de preparação a partir de sopro de gases em vidros fundidos.

Segundo Pokorny *et al.* (2008) no processamento utilizando pós de vidro, “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”. A queima gera um gás nas temperaturas entre 700 e 900°C, resultando em uma estrutura porosa, que é formada por meio da captura do gás, que fica aprisionado na estrutura do vidro amolecido (LIMBACHIYA *et al.*, 2012).

O processo de expansão das espumas vítreas pode ser dividido em dois processos individuais. O primeiro deles consiste na produção do gás de expansão no corpo vitrificado enquanto o segundo processo contempla o crescimento das bolhas devido ao aumento da pressão nos poros fechados, em consequência do aumento da temperatura de queima e da liberação do gás (STEINER, 2006).

A sinterização das partículas de vidro ocorre quando a temperatura de queima excede a temperatura de amolecimento do material, isto é, quando a viscosidade do vidro atinge valores em torno de $10^{6,6}$ Pa·s (STEINER, 2006). Segundo Fernandes *et al.* (2009) durante a sinterização as partículas do agente espumante ficam isoladas na matriz vítrea, e a partir de um determinado patamar de temperatura o agente espumante inicia o processo de liberação de gases que dão início à expansão. Devido à continuidade da emissão de gases, passam a surgir poros em todas as partes do corpo sinterizado onde foram imobilizadas partículas de agente espumante, como pode ser observado na Figura 6.

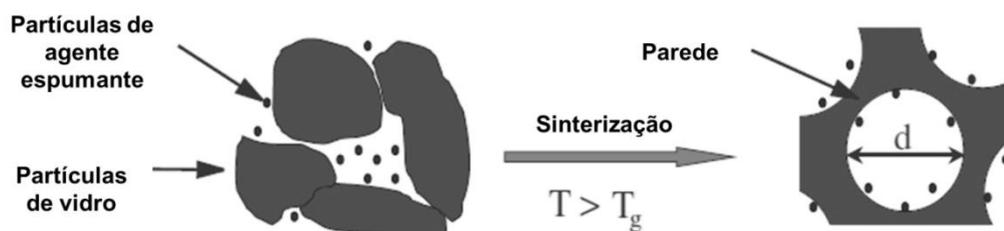


Figura 6. Representação esquemática da formação inicial de poros durante a sinterização da mistura de vidro com agente espumante para a produção de espumas vítreas (STEINER, 2006).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

O crescimento dos poros que foram gerados após a sinterização do vidro ocorrerá se a pressão do gás no interior dos mesmos aumentar e exceder o valor da pressão exercida pelas forças externas do poro, neste caso, a tensão superficial. A velocidade de crescimento dos poros depende da viscosidade do vidro que exerce resistência à deformação (STEINER, 2006). De acordo com Pokorny *et al.* (2007), o CO₂ liberado na decomposição do agente espumante se acumula nos vazios entre os grânulos do vidro e com a sinterização destes, encontra uma barreira para evoluir para fora da estrutura.

A maior parte dos modelos desenvolvidos para o crescimento das bolhas no interior da mistura de vidro e agente espumante considera uma única bolha esférica imersa em grandes quantidades de vidro fundido, o que não explica totalmente a morfologia apresentada pelas espumas vítreas. Este modelo pode ser aplicado somente para explicar a formação da porosidade inicial (STEINER, 2006).

A estrutura celular das espumas vítreas pode ser explicada por estágios consecutivos. O primeiro deles é composto por pequenas células esféricas, conforme mostrado na Figura 6. Com o avanço do processo de expansão, as células não apenas aumentam de tamanho, como também mudam de forma, atingindo uma conformação poliédrica (ATILLA *et al.*, 2013). A Figura 7 apresenta um modelo de crescimento das células que considera a coexistência de bolhas em um volume de vidro fundido.

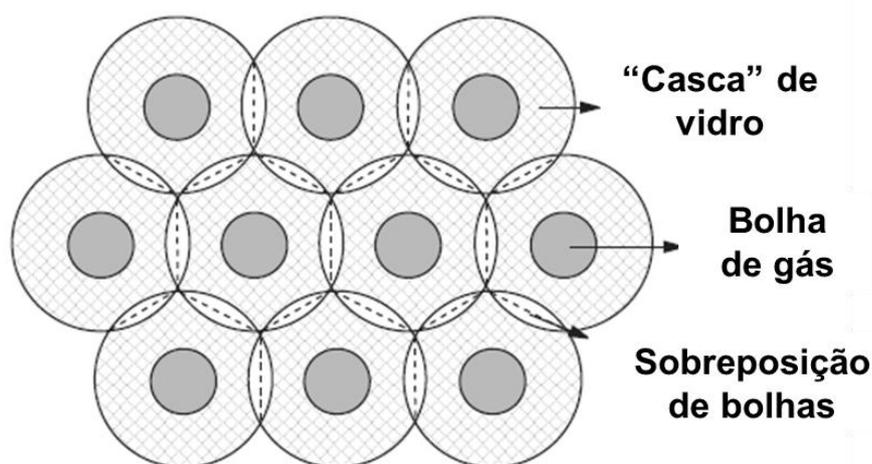


Figura 7. Modelo celular de células esféricas de volume constante com pequena sobreposição entre elas. Linhas pontilhadas representam as linhas de simetria (STEINER, 2006).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Após o crescimento das células, aumentos da temperatura de queima da espuma vítrea conduzem ao aumento da pressão do gás dentro das células e simultaneamente à diminuição da viscosidade da fase vítrea. Como consequência disto, a espessura da parede dos poros diminui, facilitando a ruptura das mesmas. Este fenômeno é conhecido como coalescência, que permite o crescimento do volume de poros a partir da interconexão dos mesmos com poros adjacentes. A coalescência dos poros resulta na interconexão das células com aquelas às suas adjacências, o que facilita o surgimento de porosidade aberta no material (MEAR *et al.*, 2006)b (ATILLA *et al.*, 2013).

A predominância de porosidade aberta ou fechada nas espumas vítreas é consequência do tipo de agente espumante empregado. Os agentes espumantes podem ser divididos em dois grupos: os agentes de redução-oxidação (REDOX) e os de neutralização. Os agentes do tipo REDOX são materiais que contém carbono em sua composição (coque, grafite, carvão de silício, antracito). A emissão de gás nestes materiais ocorre por meio da reação de oxidação do agente espumante com gases dissolvidos no vidro fundido, resultando em espumas com porosidade fechada (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003). Os agentes espumantes de neutralização são geralmente carbonatos que se decompõem sob aquecimento, liberando dióxido de carbono (CO₂). A intensa liberação de gás durante a decomposição do agente promove o rompimento das paredes de poros individuais e cria um sistema de labirinto de cavidades no vidro fundido (FERNANDES *et al.*, 2009), dando origem a espumas com porosidade predominantemente aberta (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

Para a preparação de espumas, os resíduos de vidro devem passar por uma moagem primária que reduza o tamanho do material para partículas de 1 a 3 mm. Após, estas partículas devem ser submetidas a uma moagem secundária que resulte em tamanhos de partículas variando de 75 até 150 µm (LIMBACHIYA *et al.*, 2012).

O tamanho das partículas de vidro é importante no processo inicial de expansão. Quanto menores forem estas partículas, menor será o espaço disponível para as partículas do agente espumante iniciarem a expansão após a sinterização. No entanto, granulometrias baixas de vidro resultam em maior quantidade de células por unidade de volume, em comparação à granulometrias maiores (STEINER, 2006). Conforme apresentado por Scarinci *et al.* (2006) quanto maior a uniformidade de tamanhos entre as partículas de vidro e as do agente espumante, maior a homogeneidade observada na microestrutura das espumas vítreas.

A taxa de aquecimento é outro importante fator para otimização das espumas vítreas. Taxas altas (em torno de 40 °C·min⁻¹) produzem grandes fendas na massa vítrea, enquanto

3 REFERENCIAL TEÓRICO

que taxas muito baixas são citadas como sempre indesejadas por submeterem o corpo de prova a prolongados tempos de queima, além de conduzirem à formação prematura de gases que serão liberados da estrutura, reduzindo a expansão (ATILLA *et al.*, 2013). Taxas de aquecimento entre 5 e 10 °C·min⁻¹ são citadas como usualmente não problemáticas (SCARINCI *et al.*, 2006).

De acordo com Spiridonov e Orlova (2003) a caracterização inicial para espumas vítreas deve considerar a massa específica do material. No entanto, os parâmetros mais funcionais destes artefatos são usualmente indicados como a resistência mecânica à compressão, absorção de água e condutividade térmica.

As propriedades funcionais dependem principalmente da estrutura da espuma vítrea, (que pode ser caracterizada pela espessura das paredes de vidro entre os poros e pelo tamanho e distribuição dos mesmos) e da porosidade total do material. Espumas vítreas com alta porosidade, conseqüentemente possuem baixa massa específica, além de baixa resistência mecânica à compressão (FERNANDES *et al.*, 2013) devido à aplicação da carga ser realizada em menor quantidade de vidro e maior proporção de gases (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

A Figura 8 apresenta o comportamento da resistência mecânica à compressão para a análise desta propriedade para espumas vítreas, a qual apresenta três regiões de fácil detecção. Na região I, para compressões de baixa carga, o material se deforma elasticamente. Na região II, a descontinuidade da curva indica a ruptura dos poros e células de menor resistência, presentes na superfície do material, o que leva a redistribuição da carga (de maior intensidade) nesta região, que conduz ao surgimento de novas rupturas. Na região III o avanço dos danos da região II levam à fratura total do material (MÉAR *et al.*, 2007). Em relação à porosidade, para melhores valores de resistência mecânica, os poros devem ser predominantemente fechados (KÖNIG *et al.*, 2014) e preferencialmente de tamanhos menores (MEAR *et al.*, 2006)a.

Em relação à absorção de água, esta propriedade não apresenta relação direta com a massa específica das espumas vítreas, mas é determinada pelo tipo de porosidade presente no material, se aberta ou fechada. Para espumas com elevada porosidade aberta, a absorção de água é em torno de 50 a 70%, enquanto espumas com porosidade fechada apresentam absorção de água variando de 10 a 15% (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003).

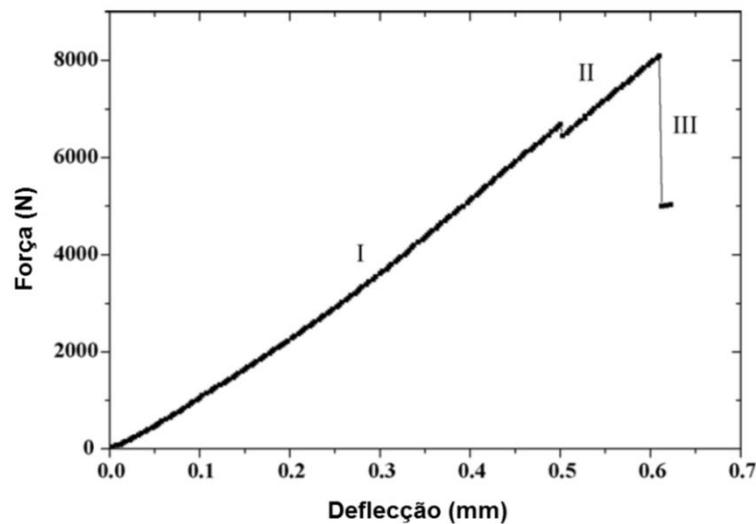


Figura 8. Comportamento da resistência mecânica à compressão obtido em análise de espumas vítreas (MÉAR *et al.*, 2007).

A condutividade térmica das espumas vítreas não apresenta relação direta com a massa específica do material, mas está relacionada diretamente com o tipo de porosidade presente (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003). De modo geral, a diminuição da porosidade resulta em aumentos na condutividade térmica (MÉAR *et al.*, 2007). A presença de porosidade fechada diminui a condutividade das espumas vítreas (KÖNIG *et al.*, 2014) e a presença de pequenos poros nas paredes de poros maiores também conduz à diminuição do valor desta propriedade (BERNARDO e ALBERTINI, 2006). A presença de poros abertos torna as espumas vítreas aplicáveis a isolamento acústico (CHEN *et al.*, 2012).

Uma vez que a porosidade total das espumas vítreas seja superior a 90% e a condutividade térmica dos gases presentes nos poros seja baixa, a condutividade térmica da espuma vítrea não pode ser alta (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003). Segundo König *et al.* (2014) a porosidade fechada, que apresenta CO₂ em seu interior, gerado na decomposição do CaCO₃ reduz a condutividade térmica de espumas vítreas em 0,009 W·m⁻¹·°C⁻¹, em comparação ao poros abertos, que apresentam ar em seu interior.

Espumas vítreas comerciais apresentam condutividade térmica em torno de 0,04 - 0,08 W·m⁻¹·°C⁻¹ (SCARINCI *et al.*, 2006), comparável a condutividades térmicas de outros materiais empregados para este fim, como a lã de vidro (0,0414 W·m⁻¹·°C⁻¹) e o feltro de lã (0,052 W·m⁻¹·°C⁻¹) (GEANKOPLIS, 1998). A alta resistência mecânica à compressão destes artefatos, em comparação a outros materiais com condutividades térmicas similares, garante a versatilidade e longevidade da aplicação deste material (SHUTOV *et al.*, 2007).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Méar *et al.* (2007) prepararam espumas vítreas a partir da mistura de pós de vidro de tubos de raios catódicos moídos em tamanhos menores que 63 μm , usando dois agentes espumantes, 4% em massa de carbetto de silício (SiC), menor que 63 μm , e 5% em massa de nitreto de titânio (TiN), menor que 10 μm , utilizando como aglutinante goma arábica (2 mL, de uma solução 1%). Os corpos de prova foram preparados por prensagem uniaxial na forma de discos com diâmetro de 40 mm e 6 mm de espessura, usando pressão de 40 MPa. As espumas foram expandidas em tratamento térmico em 750°C, por 120 min. Os artefatos obtidos por esta metodologia apresentaram porosidade de 84,5% (usando SiC) e 86,1% (com TiN). Os resultados da análise de condutividade térmica apresentaram valores na ordem de 0,25 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$. Os autores observaram ainda que tais valores diminuem linearmente com o aumento da porosidade.

Fernandes *et al.* (2009) prepararam espumas vítreas a partir de pós de vidro (12,5 μm) com cinzas volantes de usina termelétrica (10,4 μm) utilizando calcita (CaCO_3 – 2,6 μm) e dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ – 19,1 μm) como agente espumante em percentuais de 1, 2, 3, 4 e 5%. Neste trabalho foram adicionadas diferentes proporções de cinzas volantes (10, 20, 30, 40 e 50%). Os materiais foram misturados em agitador rotativo a seco, durante 30 min e depois prensados uniaxialmente (80 MPa) e sinterizados em 800 e 900°C por 20 min. As reações observadas nos agentes espumantes são apresentadas na Figura 9:

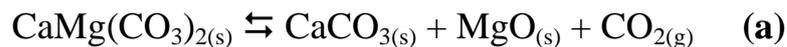


Figura 9. Reações de decomposição térmica nos agentes espumantes (a) dolomita e (b) calcita (FERNANDES *et al.*, 2009).

Os resultados obtidos levaram a concluir que a adição de grandes quantidades de agente espumante tende a aumentar a cristalização do vidro, o que influi na viscosidade global do sistema, limitando a expansão, e aumentando a densidade da espuma, que compromete suas propriedades de isolante. A incorporação de cinzas volantes na preparação das espumas mostrou melhores resultados para espumas preparadas com 80% de pó de vidro e 20% de cinzas, apresentando valores para massa específica de 0,36-0,41 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e resistência à compressão de 2,4-2,8 MPa, com percentual de agente espumante variando de 1 a 2% em massa (FERNANDES *et al.*, 2009).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Chen *et al.* (2012) estudaram a preparação de espumas de vidro usando grandes proporções (50-70%) de cinzas volantes ($< 300 \mu\text{m}$), CaCO_3 (7,5, 10 e 12,5%), como agente espumante, e fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4) (5%) para melhorar a distribuição dos poros, utilizando prensagem uniaxial de 15 MPa e sinterização em 800°C , com taxa de aquecimento de $3,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Os resultados mostraram que as espumas com alto teor de cinzas exibiram excelentes propriedades, incluindo baixa massa específica, elevada porosidade e resistência mecânica superiores a espumas similares preparadas anteriormente (CHEN *et al.*, 2011), além de ser uma alternativa viável com aspecto ecológico para destinação de cinzas.

Em seu trabalho, Pokorny *et al.* (2008), estudaram a adição de 4% alumina (Al_2O_3) ($2,92 \mu\text{m}$) na preparação de espumas de vidro sodo-cálcico ($80 \mu\text{m}$) usando proporções de 3 e 5% de $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ($14 \mu\text{m}$) como agente espumante, e observaram que a presença da alumina tornou a massa vítrea mais viscosa, reduzindo significativamente a expansão do corpo cerâmico, formando poros com paredes mais espessas e mais resistentes à ruptura. Os corpos preparados sem alumina apresentaram poros menores com morfologia mais irregular.

Em estudo posterior, Pokorny *et al.* (2011), avaliaram a influência da taxa de aquecimento utilizada na sinterização de espumas de vidro sodo-cálcico com dolomita (proporções de 3 e 5%) empregando uma solução de poli(álcool vinílico) (PVA) (10% em m/v) como ligante. Após homogeneização em moinho planetário por 5 min, os corpos de prova foram prensados uniaxialmente a 40 MPa e secos durante 24 h ao ar, e depois por 24 h em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$. Os corpos cerâmicos foram queimados em temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000°C , com tempo de patamar de 30 min. Foram avaliadas três taxas de aquecimento, de 50, 100 e $150 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. Em relação ao percentual de agente espumante, os resultados obtidos mostraram que o aumento na quantidade de dolomita aumentou a expansão volumétrica dos corpos de prova. Os corpos cerâmicos usando 3% de dolomita, tratados com taxa de $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ apresentaram apenas 10% da expansão verificada em corpos com mesma composição, tratados com taxas de 100 e $150 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. A avaliação do tamanho dos poros mostrou que em taxas mais altas de elevação da temperatura os poros são maiores do que aqueles gerados em taxas menores. O efeito da taxa de aquecimento sobre a expansão foi atribuído a maior facilidade que os volumes de CO_2 , gerados pela dolomita, possuem de escapar da fase vítrea.

3.4 Fragmentação de sólidos

A operação unitária de fragmentação de sólidos é de fundamental importância para diversos processos industriais por possibilitar aumentos na área superficial de partículas sólidas, além de melhorar a reatividade de tais materiais, possibilitando melhor homogeneidade na mistura dos mesmos (MCCABE, 1998).

De acordo com Geankoplis (1998) o consumo energético é o maior gasto associado às operações de cominuição de sólidos e o trabalho necessário para a redução do tamanho das partículas de um material está associado diretamente ao aumento de área superficial produzido. A estimativa do consumo energético se baseia na relação expressa na Equação 1:

$$dE = -K \frac{dx}{x^n} \quad \text{Equação 1}$$

sendo dE o consumo energético (HP), x o tamanho das partículas (mm), dx a variação de tamanho no sólido (mm) e K e n são constantes empíricas que dependem do material e do seu tamanho inicial e do tipo de equipamento empregado na operação.

A partir da Equação 1 foram propostas leis para a estimativa do consumo energético de operações de fragmentação de sólidos. Dentre as leis propostas, a Lei de Bond apresenta maior amplitude de aplicação, podendo estimar consumos energéticos para reduções grosseiras e moagens finas de partículas. O valor encontrado por Bond para a constante n é de 1,5 e, desta forma a Lei de Bond pode ser descrita pela Equação 2 (MCCABE, 1998):

$$E = \frac{P}{\dot{m}} = K_B \left(\frac{1}{\sqrt{D_{p_2}}} - \frac{1}{\sqrt{D_{p_1}}} \right) \quad \text{Equação 2}$$

sendo P a potência requerida (kW), \dot{m} ($\text{ton}\cdot\text{h}^{-1}$) a vazão de alimentação do equipamento fragmentador D_{p_2} e D_{p_1} os diâmetros das partículas da alimentação e da saída, K_B é a constante de Bond, calculada por $0,3162 \times w_i$ (w_i é a constante de índice de trabalho, característica para cada material).

O consumo energético da moagem de sólidos varia de acordo com o tamanho das partículas da alimentação. Quanto maiores forem as partículas alimentadas, maior o tempo de moagem das mesmas para se chegar a um mesmo tamanho final, em relação a alimentações com partículas menores (GODINHO *et al.*, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

No desenvolvimento deste trabalho foram preparadas espumas vítreas a partir de vidros descontaminados de mercúrio proveniente de lâmpadas fluorescentes de dois tipos diferentes: compactas e tubulares, coletados na empresa Apliquim Brasil Recicle, na cidade de Paulínia, estado de São Paulo. Foi utilizado carbonato de cálcio comercial (CaCO_3) da QuimVale com pureza mínima de 97%, como agente espumante. O poli(álcool vinílico) (PVA) da VETEC foi usado em solução aquosa 5% (m/v), como agente aglutinante das partículas sólidas.

4.2 Métodos

4.2.1 Moagem dos vidros de lâmpadas descontaminados de mercúrio

A moagem do vidro foi executada no Laboratório de Pesquisa de Química dos Materiais (LPQM-UCS), seguindo duas rotas. A primeira delas consistiu na moagem de frações de 500 g de vidro em moinho de bolas (Medizintechnik Leipzig TMA) em jarro com volume de 7 L, a 80 rpm, empregando 40 bolas de alumina com diâmetro de 29 mm e 40 bolas de alumina com diâmetro de 23 mm por tempos de 2, 3 e 4 h.

Visando à redução do consumo energético e principalmente a redução do tempo de residência no interior do moinho, na segunda rota, a moagem foi realizada no moinho de bolas com as mesmas condições citadas anteriormente (volume do moinho, massa de vidro, velocidade e também tamanho e quantidade de bolas), porém alimentando o moinho com 500 g de vidro previamente comprimido em prensa hidráulica FKL modelo PHVB (Laboratório de Polímeros, LPOL-UCS) usando carga de 140 toneladas. Nesta etapa foram avaliados os tempos de residência de 1, 1,5 e 2 h.

O material moído (PVD), empregando as duas rotas, foi separado granulometricamente em peneiras de 80, 100, 140, 270 ABNT (180, 150, 106, 53 μm , respectivamente). A moagem do vidro foi realizada a partir da mistura de massas iguais de vidros de lâmpadas compactas e tubulares, adequando a moagem à geração dos resíduos, repassada pela empresa fornecedora dos mesmos.

4.2.2 Caracterização das matérias-primas

O PVD foi caracterizado pela presença dos metais mercúrio, chumbo e cádmio seguindo metodologia proposta pela NBR 10.006 (ABNT, 2004), sendo analisado por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)².

A determinação do tamanho médio das partículas de CaCO₃ e do PVD, separadas por peneiramento, foi realizada em granulômetro por difração a *laser* (CILAS modelo 1180), no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

A composição química dos dois materiais foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X (FRX) em espectrômetro Shimadzu (XRF-1800) e a análise mineralógica do CaCO₃ foi executada por difração de raios X (DRX) em difratômetro (Philips modelo X'Pert MPD, operando a 40 kV e 40 mA, em uma faixa de 5 a 75° (POKORNY *et al.*, 2011), com passo de 0,05°, por 1s, ambas no LACER-UFRGS.

A composição química do PVD, obtida por FRX, foi analisada pelo *software* Lakatos, no *Department of Materials Engineering* da Universidade de Modena, na Itália, para a determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g) e de amolecimento, e da massa específica teórica do vidro. De acordo com Fernandes *et al.*, (2013) este método de análise é baseado em um cálculo teórico que considera uma dependência linear dos componentes do vidro, expressos em porcentagem molar, com a viscosidade do material, apresentando desvio padrão de aproximadamente 3,01°C.

As análises térmicas de termogravimetria (TGA)³ e de calorimetria exploratória diferencial (DSC)⁴ foram executadas para indicar as perdas de massa durante o tratamento térmico, na expansão das espumas. As análises foram executadas para o PVD e para o CaCO₃ em equipamento gravimétrico (Netzsch STA-449 F3 Jupiter) da temperatura ambiente até 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, usual para este tipo de análise (POKORNY *et al.*, 2008), no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC-UCS).

4.2.3 Preparação das espumas vítreas

Os corpos de prova foram preparados empregando as frações granulométricas do PVD 100/140, 140/270 e 270/FUNDO ABNT. Foram avaliados diferentes teores de CaCO₃ (2, 3, 4

² Do inglês: *inductively coupled plasma - optical emission spectrometry*.

³ Do inglês: *thermogravimetric analysis*.

⁴ Do inglês: *differential scanning calorimetry*.

e 8% em massa) (FERNANDES *et al.*, 2009) (CHEN *et al.*, 2012) (FERNANDES *et al.*, 2013) e foram experimentadas três pressões de conformação (20, 30 e 40 MPa) (POKORNY *et al.*, 2011) (ATILLA *et al.*, 2013) (FERNANDES *et al.*, 2013). Inicialmente o vidro foi previamente misturado ao CaCO_3 em misturador planetário Pavitest (modelo C 3010) (LPOL-UCS), durante 5 min. Após, foram adicionados cerca de 15 mL de solução de PVA para cada 100 g da mistura de PVD, misturou-se novamente por 5 min. A conformação foi realizada em prensa hidráulica Bovenau 10t (curso hidráulico de 130 mm) (LPOL-UCS), com, aproximadamente, 65 g da mistura preparada, em molde cilíndrico de aço de furo passante (diâmetro interno de 54 mm). Após a conformação, os corpos de prova foram acondicionados em capela (sem exaustão), por, no mínimo, 24 h, para secagem a temperatura ambiente, sendo depois conduzidos à estufa, para secagem a 60°C , por 6 h e após por mais 18 h, em 105°C . As espumas vítreas foram queimadas em forno (Sanchis BTT) nas temperaturas de 700, 750, 800 e 850°C (FERNANDES *et al.*, 2009) (POKORNY *et al.*, 2011) (CHEN *et al.*, 2012), com tempo de patamar de 30 minutos (POKORNY *et al.*, 2011), e taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e $7,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Todas as composições foram preparadas em triplicata.

A Tabela 1 apresenta as codificações empregadas na identificação das composições de espumas vítreas estudadas neste trabalho. A codificação é construída da seguinte forma: V = vidro, seguido do percentual em massa adicionado à mistura; C = carbonato de cálcio, seguido do percentual de massa adicionado à mistura, e P = pressão empregada na conformação, seguida do valor (em MPa) utilizado.

Tabela 1. Composições e codificações das espumas vítreas

Código	PVD (%)	CaCO_3 (%)	Pressão (MPa)	Código	PVD (%)	CaCO_3 (%)	Pressão (MPa)	Código	PVD (%)	CaCO_3 (%)	Pressão (MPa)
V98.C2.P20	98	2	20	V96.C4.P20	96	4	20	V92.C8.P20	92	8	20
V98.C2.P30	98	2	30	V96.C4.P30	96	4	30	V92.C8.P30	92	8	30
V98.C2.P40	98	2	40	V96.C4.P40	96	4	40	V92.C8.P40	92	8	40
V97.C3.P40	97	3	40								

4.2.4 Planejamento experimental

Os experimentos realizados neste trabalho foram organizados em três etapas, para fins de planejamento experimental:

- I. A Etapa 1 foi organizada com um planejamento experimental fatorial, quando foram avaliados três teores de CaCO_3 diferentes (2, 4 e 8% em massa) e três pressões de

conformação (20, 30 e 40 MPa), em duas temperaturas diferentes (800 e 850°C), com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹.

- II. A Etapa 2 do planejamento experimental foi executada empregando corpos de prova preparados com 3% de CaCO₃, conformados com 40 MPa, queimados nas temperaturas de 700, 750, 800 e 850°C, usando taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹. O valor de 3% de CaCO₃ foi previsto pela análise estatística realizada nos resultados da Etapa 1.
- III. A Etapa 3 foi organizada como um planejamento experimental 3², testando duas variáveis em três níveis: granulometria do PVD (100/140, 140/270 e 270/FUNDO ABNT) e taxa de aquecimento (2,5; 5 e 7,5 °C·min⁻¹).

4.2.5 Caracterização das espumas vítreas

4.2.5.1 Expansão volumétrica, massa específica e porosidade

O percentual de expansão volumétrica foi calculado com base na variação do volume do corpo cerâmico antes e após a sinterização. O volume dos corpos cerâmicos antes da queima foi calculado com base nas medidas, feitas com paquímetro digital (Mitutoyo Absolute Digimatic CD-8" C), da altura e diâmetro, em três pontos distintos dos corpos de prova após a secagem, obtendo-se assim, o volume antes da queima (V_1). O volume após expansão (V_2) também foi mensurado empregando medições com paquímetro digital em três pontos distintos para a altura e o diâmetro do corpo poroso. Com estes dados, a expansão volumétrica foi calculada de acordo com a Equação 3:

$$\% E = \left(\frac{V_2 - V_1}{V_1} \right) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

sendo % E o percentual de expansão (%), V_2 o volume após expansão (cm³) e V_1 o volume do corpo cerâmico antes da expansão (cm³).

A massa específica foi determinada pela relação entre a massa (m) de uma porção prismática da espuma vítrea, medida em balança analítica, e seu volume (V), medido com paquímetro digital, sendo calculada pela Equação 4:

$$\rho_{EV} = \left(\frac{m}{V} \right) \quad \text{Equação 4}$$

sendo, ρ a massa específica (g·cm⁻³), m a massa (g) e V o volume da espuma vítrea (cm³).

O percentual de porosidade foi determinado por meio da relação entre a massa específica da espuma e a massa específica do PVD, conforme expresso na Equação 5:

$$\% P = \left(1 - \frac{\rho_{EV}}{\rho_{PVD}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

sendo % P o percentual de porosidade, ρ_{EV} a massa específica da espuma vítrea ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e ρ a massa específica do PVD ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (CHEN *et al.* 2011) (CHEN *et al.*, 2012); (HASHEMINIA *et al.*, 2012).

4.2.5.2 Análise morfológica

A análise morfológica das espumas vítreas foi executada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) Shimadzu SSX-550, a 15 kV, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMAT-UCS). O mapeamento de elementos químicos foi executado pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS)⁵, acoplada ao microscópio. As amostras foram seccionadas, polidas e receberam uma fina camada de ouro (depositada por plasma) para facilitar a realização da análise.

Da Etapa 1 foram analisados os corpos de prova V96.C4.P30 e V92.C8.P30, queimados em 850 °C. Da Etapa 3 avaliaram-se as espumas vítreas V97.C3.P40 preparadas com granulometria média do PVD de 91,0 μm , com taxas de aquecimento de 2,5 e 5,0 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2.5.3 Condutividade térmica

A condutividade térmica das espumas vítreas foi determinada empregando o método fluxométrico, com base na norma ASTM E 1225/09. O método se baseia no processo de condução de calor unidirecional em regime estacionário, empregando um sistema de paredes compostas ou sanduíche, que utiliza uma fonte quente que alimenta resistências acopladas à amostra, como apresentado na Figura 10. O sistema foi isolado termicamente abaixo da referência inferior. As análises foram executadas no LACER-UFRGS.

Para a análise da condutividade térmica foi necessário seccionar as espumas vítreas nas dimensões de 70 x 70 mm^2 . A altura dos corpos de prova variou em função da altura máxima atingida por cada composição, no entanto, este é um valor considerado no cálculo da condutividade do material.

⁵ Do inglês: *energy dispersive x-ray detector*.

A análise foi executada da temperatura ambiente até 250°C, com patamares de 50°C e tempo de patamar de 2h, com taxa de aquecimento de 2,5 °C·min⁻¹. A leitura das temperaturas foi registrada a cada 5 s.

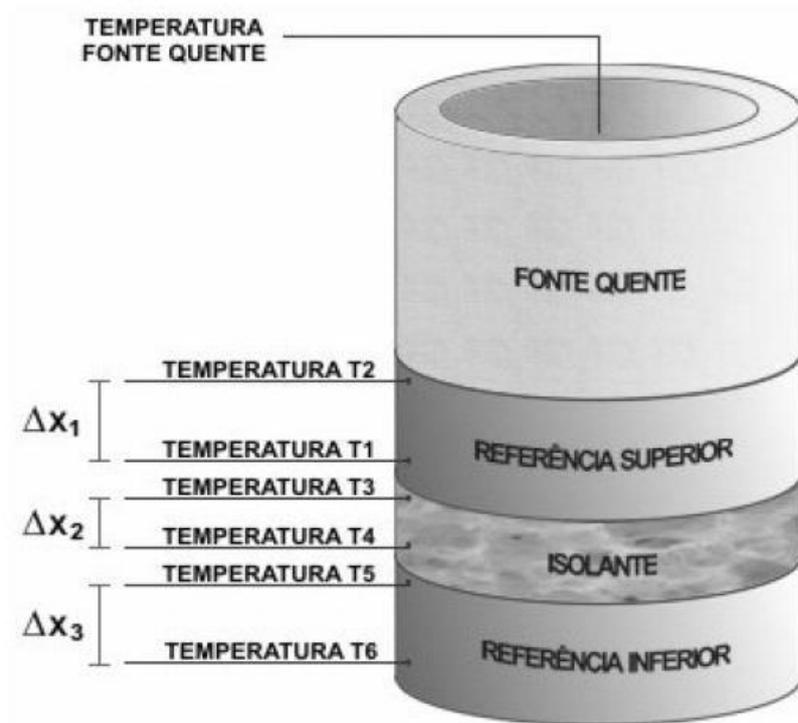


Figura 10. Esquema do aparato experimental empregado para determinação da condutividade térmica das espumas vítreas (POKORNY, 2006).

Para o cálculo da condutividade das espumas vítreas utilizou-se a Lei de Fourier, representada pela Equação 6. Para um sistema sanduíche, como o aplicado na análise, a condutividade térmica, pela Lei de Fourier pode ser calculada de acordo com a Equação 7. A Equação 7 pode ser representada resumidamente pela Equação 8 (POKORNY, 2006):

$$q'' = -k \frac{\Delta T}{\Delta X} \quad \text{Equação 6}$$

$$q'' = k_1 \frac{(T_1 - T_2)}{\Delta X_1} = k_2 \frac{(T_3 - T_4)}{\Delta X_2} = k_3 \frac{(T_5 - T_6)}{\Delta X_3} \quad \text{Equação 7}$$

$$k_2 = \frac{k_1(T_1 - T_2)\Delta X_2}{(T_3 - T_4)\Delta X_1} \quad \text{Equação 8}$$

sendo q'' o fluxo de calor ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$), k a condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$) do material, ΔT a diferença de temperatura entre as superfícies do material, ΔX a espessura do material, k_1 a condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$) do material referência 1, k_2 a condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$) do material referência 2, $T_{1,2,3,4,5,6}$ a temperatura (K) na interface dos termopares T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 e T_6 respectivamente, ΔX_1 e ΔX_3 são as distâncias (m) dos termopares no material de referência e ΔX_2 é a distância dos termopares na espuma vítrea.

O cálculo da condutividade térmica a partir das Equações 7 e 8 reduz a propagação de erros em medidas experimentais, visto que possibilita a determinação do valor desta propriedade de forma direta, sem a necessidade de determinação de outras propriedades como o calor específico e a difusividade térmica do material (POKORNY, 2006).

O cálculo da condutividade foi realizado considerando as leituras dos termopares (T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 e T_6) que, quando aplicadas na Equação 8, deram origem a dois valores para a condutividade térmica da espuma vítrea, o

$$k_{superior} = \frac{k_1(T_1 - T_2)\Delta X_2}{(T_3 - T_4)\Delta X_1} \quad \text{Equação 9}$$

$$k_{inferior} = \frac{k_3(T_5 - T_6)\Delta X_2}{(T_3 - T_4)\Delta X_1} \quad \text{Equação 10}$$

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 convecção, por exemplo, o $k_{inferior}$ foi adotado como o valor de condutividade medido. Assim, evitaram-se maiores erros nas simplificações adotadas nesta metodologia (POKORNY, 2006).

4.2.5.4 Resistência mecânica à compressão

Para avaliar a resistência mecânica à compressão das espumas, corpos de prova medindo $40 \times 40 \text{ mm}^2$ foram submetidos a testes em equipamento para ensaios de resistência à compressão, disponível no Laboratório de Tecnologia Construtiva (LABTEC-UCS). A análise foi executada em máquina de ensaios marca Emic modelo PC 200I operando com velocidade de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ em amostras que tiveram suas bases lixadas e niveladas com pasta de gesso para melhorar seu plano-paralelismo. A resistência à compressão foi calculada de acordo com a Equação 11:

$$R_c = \frac{F_c}{A}$$

Equação 11

sendo R_c a resistência à compressão do material (MPa), F_c a máxima carga aplicada (N) e A a área (m^2) onde a força foi aplicada.

4.2.5.5 Análise de metais

As espumas vítreas V96.C4.P40, queimada em 850°C, e V97.C3.P40, queimada em 800°C, foram analisadas com base na metodologia proposta pela NBR 10.006 (ABNT, 2004). As análises foram conduzidas após a cominuição das espumas, que posteriormente foram submetidas à análise por ICP-OES que permitiu monitorar a presença de metais (mercúrio, chumbo e cádmio, neste caso). A título de comparação, a análise também foi executada para o PVD.

As amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM-UCS) e executadas em laboratório credenciado pela Universidade de Caxias do Sul para tal atividade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na preparação e caracterização das espumas vítreas obtidas neste estudo.

5.1 Moagem e análise granulométrica do vidro

A Figura 11 apresenta os vidros descontaminados de mercúrio, provenientes de lâmpadas tubulares e compactas *in natura*, como foram recebidos, e após a compressão em prensa hidráulica.



Figura 11. Vidro de lâmpadas (a) tubulares antes e (b) após compressão e vidro de lâmpadas (c) compactas antes e (d) após compressão.

Pelo fato dos bulbos das lâmpadas tubulares apresentarem maior diâmetro, os fragmentos de vidro mostrados na Figura 11 (a) possuem maior dimensão quando comparados aos das lâmpadas compactas, Figura 11 (c). Após a compressão, o vidro apresenta-se sob a

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

forma de pequenos fragmentos, não apresentando diferença significativa em relação à fonte, se de lâmpadas tubulares, Figura 11 (b), ou compactas, Figura 11 (d).

A Figura 12 apresenta a distribuição granulométrica da mistura de vidro (1:1) de lâmpadas fluorescentes compactas e tubulares descontaminado *in natura* e após a compressão em prensa hidráulica.

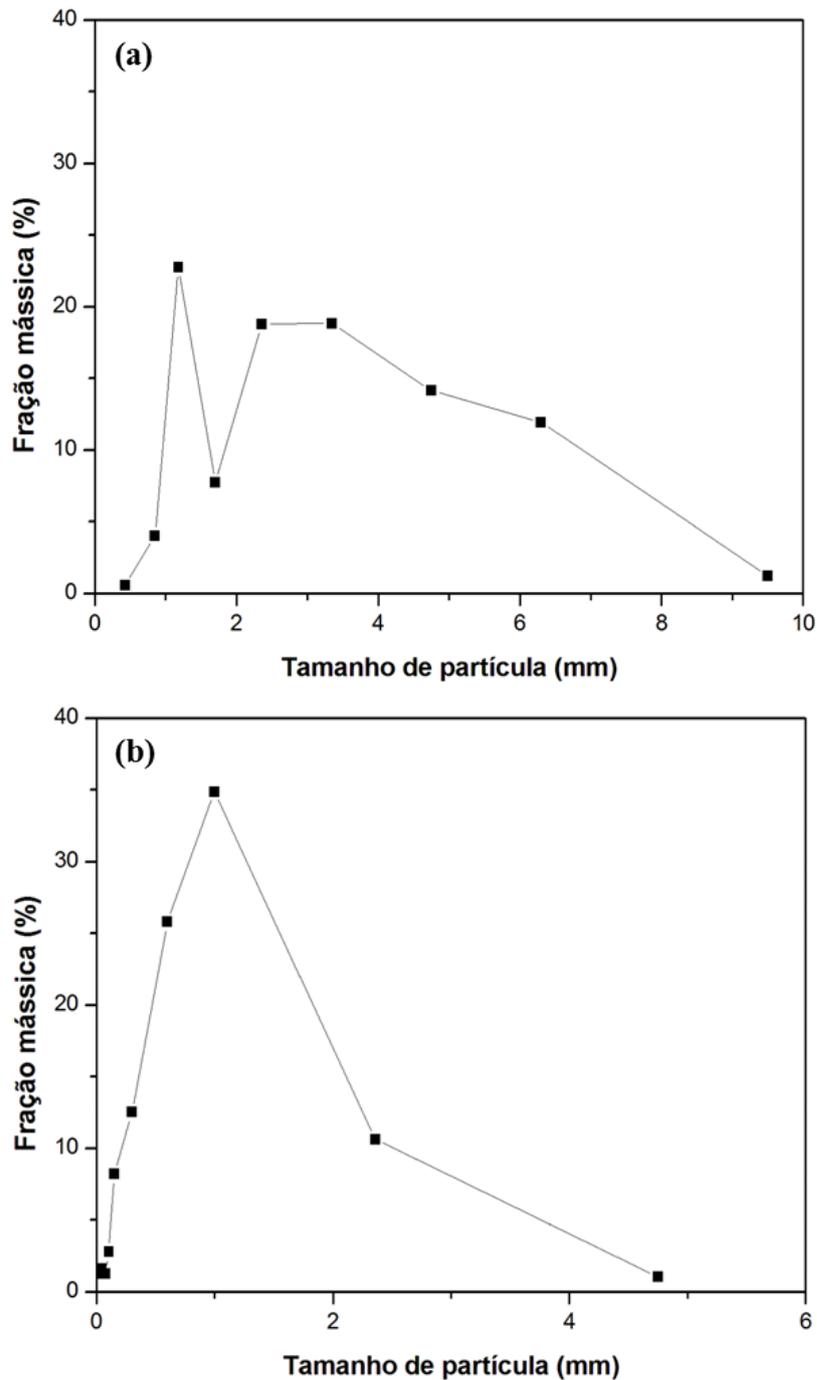


Figura 12. Análise granulométrica diferencial da mistura de vidros descontaminados (a) *in natura* e (b) após compressão em prensa hidráulica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o vidro *in natura*, Figura 12 (a), 27,3% da amostra possui tamanho de partícula maior que 4,75 mm. A maior parte desta amostra (68,1%) possui tamanho de partícula menor que 4,75 mm e maior que 1,18 mm e as partículas menores que 1,18 mm contabilizam apenas 4,6% do total. Para a amostra após a compressão em prensa hidráulica, Figura 12 (b), os resultados mostram que apenas uma pequena porção da amostra (1,0%) possui tamanho de partícula maior que 4,75 mm, sendo a maior fração (73,2%) menor que 4,75 mm e maior que 0,6 mm. O restante das partículas, 15,1 %, possui tamanho menor que 0,6 mm. Os dados da análise granulométrica encontram-se no Apêndice 1 deste trabalho.

A Figura 13 apresenta a distribuição granulométrica do PVD cominuído em moinho de bolas para alimentação com vidro *in natura* e prensado. Os resultados obtidos mostraram que o aumento do tempo de residência no moinho está intimamente ligado ao maior rendimento de material com tamanho de partícula menor. Em relação à alimentação com vidro *in natura*, o tempo de residência de 4h resultou em 55,3% de partículas com tamanhos até 0,053 mm. Para a alimentação com vidro prensado, o tempo de residência de 2h apresentou rendimento de 44,2% no mesmo intervalo. Dentre todas as configurações analisadas, a operação do moinho com vidro prensado, durante 1h, apresentou o maior rendimento para as partículas com dimensões no intervalo de 0,106 a 0,150 mm, chegando a 37,7% do total.

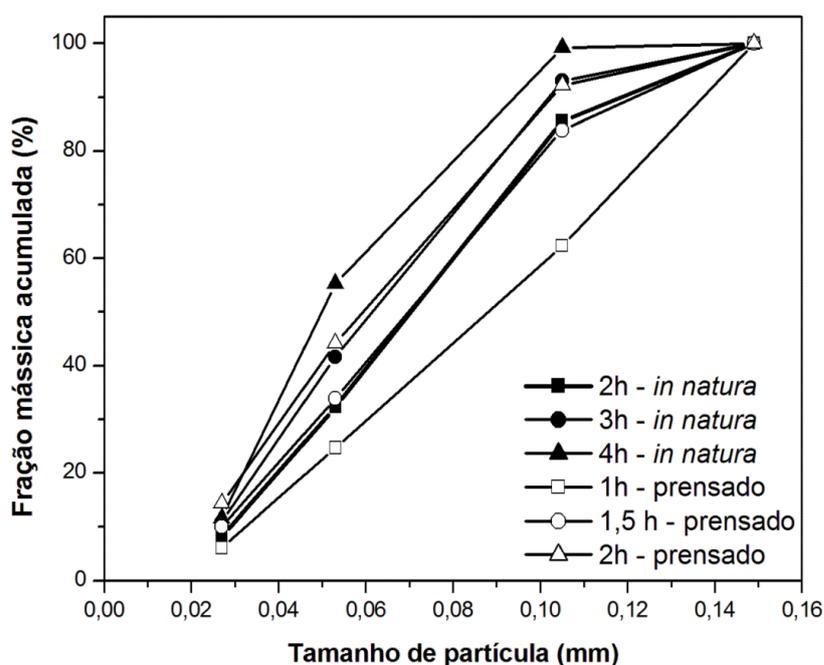


Figura 13. Análise granulométrica do PVD obtido com diferentes tempos de moagem em moinho de bolas, com vidro *in natura* e prensado.

Os dados da análise granulométrica encontram-se no Apêndice 2 deste trabalho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As demais configurações estudadas mostraram resultados semelhantes entre si. A moagem do vidro *in natura* por 3h apresentou comportamento semelhante ao resultado obtido com 2 h após compressão. A operação do moinho com vidro *in natura* por 2h resultou em distribuição granulométrica semelhante à obtida com vidro após compressão por 1,5h.

A redução do tamanho das partículas na alimentação possibilita economia energética no processo de moagem. Os resultados obtidos com a compressão do vidro em prensa hidráulica mostraram que este processo apresentou significativa redução do tamanho das partículas do material, o que representa menor tempo para o processo de cominuição em moinho de bolas.

5.2 Caracterização das matérias-primas

A separação granulométrica do PVD possibilitou a obtenção de frações de interesse entre as peneiras 100/140, 140/270 e 270/FUNDO ABNT. A distribuição granulométrica destas frações, obtida por difração a *laser*, é apresentada na Figura 14. A Tabela 2 apresenta os resultados das análises granulométricas das diferentes frações do PVD.

Tabela 2. Resultados representativos da análise granulométrica por difração a *laser* das frações do PVD

Fração do PVD	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D _{médio} (μm)
100/140	14,0	89,4	157,9	91,0
140/270	3,9	28,0	55,5	29,0
270/FUNDO	1,4	8,3	24,9	11,0

Os resultados expressos na Tabela 2 mostram que a fração 100/140 possui quantidade não mensurável de partículas menores que o limite inferior da malha (que varia de 0,106 a 150 mm) na fração separada entre as peneiras, confirmado pelo valor de D₅₀ (menor que o limite inferior da malha) obtido. O mesmo ocorre para as demais frações classificadas. Esses dados sugerem que a separação mecânica do pó de vidro nas peneiras não foi eficiente, uma vez que todas as frações possuem partículas menores aderidas às maiores, provavelmente devido à compactação do pó observada durante a separação do mesmo. O tamanho médio das partículas que compõem a fração 100/140 foi de 91,0 μm , enquanto que os diâmetros médios para as frações de 140/270 e 270/FUNDO, foram de 29,0 e 11,0 μm , respectivamente.

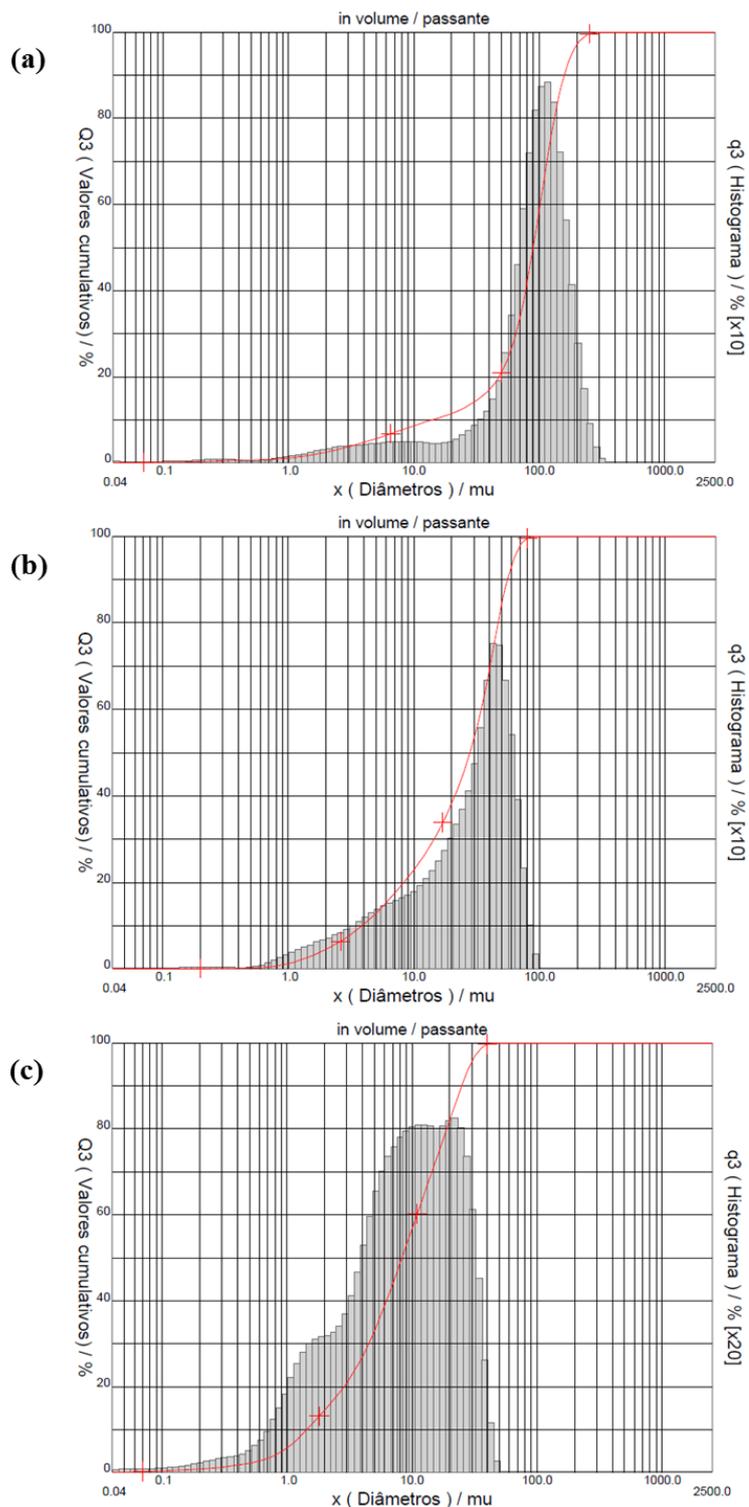


Figura 14. Distribuição granulométrica por difração a *laser* do PVD separado entre as peneiras (a) 100/140, (b) 140/270 e (c) 270/FUNDO.

A análise de difração a *laser* foi realizada para o CaCO_3 visando determinar a distribuição granulométrica do material. O tamanho médio das partículas de CaCO_3 é de $3,0 \mu\text{m}$, como pode ser observado a partir dos resultados apresentados na Figura 15 e na Tabela 3.

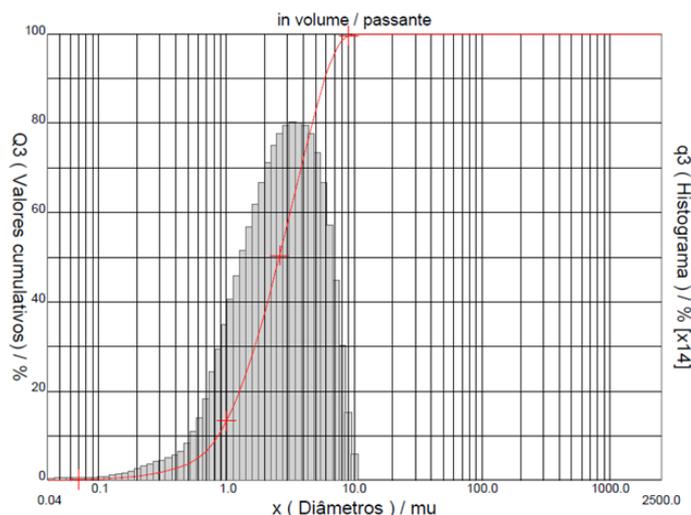


Figura 15. Distribuição granulométrica por difração a laser do CaCO_3 .

Tabela 3. Valores representativos da análise granulométrica por difração a laser do CaCO_3

Matéria-prima	$D_{10}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{90}(\mu\text{m})$	$D_{\text{médio}}(\mu\text{m})$
CaCO_3	0,9	2,6	5,9	3,0

A Tabela 4 apresenta as composições químicas, determinadas por FRX, do PVD e do CaCO_3 .

Tabela 4. Composição química por FRX do PVD e do CaCO_3

Óxido	% em massa	
	PVD	CaCO_3
SiO_2	74,93	0,43
CaO	6,13	56,81
BaO	4,07	-
K_2O	3,82	0,02
PbO	3,78	-
Na_2O	2,38	-
Al_2O_3	2,35	0,26
MgO	0,74	-
SrO	0,45	-
Fe_2O_3	0,29	0,07
SO_3	0,18	0,06
P_2O_5	0,09	0,11
Rb_2O	0,06	-
Ra	0,03	-
CuO	0,02	-
ZnO	0,02	-
ZrO_2	-	0,11
CO_2	0,66	42,13
	100,00	100,00

A partir dos dados apresentados, pode-se calcular a pureza do carbonato (desconsiderando a fração de perda ao fogo – CO_2), como sendo de 98,2%. De acordo com os resultados expressos na Tabela 4 não foi detectada a presença de mercúrio composição da amostra de PVD analisada. Cabe ressaltar que o limite de detecção da técnica, para este metal, é de 1 ppm⁶.

A Figura 16 apresenta o difratograma do CaCO_3 , obtido por difração de raios X, que apresentou diversos picos de difração, e após análise com o *software X'pert HighScore v2.0*, foram atribuídos à fase cristalina calcita, $c = \text{CaCO}_3$.

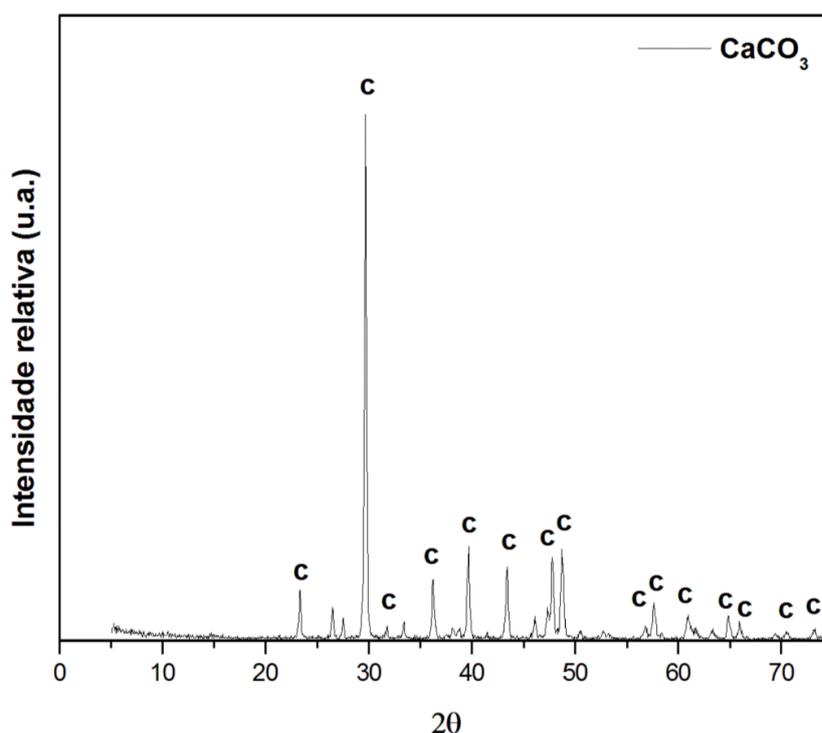


Figura 16. Difração de raios X do CaCO_3 ($c = \text{calcita} - \text{CaCO}_3$).

O resultado da difração de raios X para o PVD encontra-se no Apêndice 3 deste trabalho.

A Figura 17 apresenta os termogramas do PVD e do CaCO_3 , obtidos pelas análises TGA e DSC. A partir destes resultados, observa-se na Figura 17 (a) que o PVD possui pequena variação de massa durante todo o intervalo de temperaturas da análise, chegando à sua perda máxima em torno de 0,5%. De acordo com a Figura 17 (b), na TGA, o CaCO_3 apresentou perda de massa de 2,1% até 500°C.

⁶ ppm: partes por milhão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo Bernardo e Albertini (2006) o CaCO_3 inicia seu processo de decomposição térmica em torno de 700°C . Como observado na Figura 17 (b), na TGA, a amostra apresentou acentuada perda de massa a partir desta temperatura e logo após 800°C ocorreu a estabilização, onde a amostra manteve sua massa constante até a temperatura final de análise (1.100°C), chegando ao valor de 55,7%. A acentuada perda de massa (aproximadamente 44,3%) observada é proveniente da reação endotérmica de decomposição do carbonato de cálcio (FERNANDES *et al.*, 2009), liberando dióxido de carbono (CO_2) e formando CaO , como confirmado pela análise de DSC.

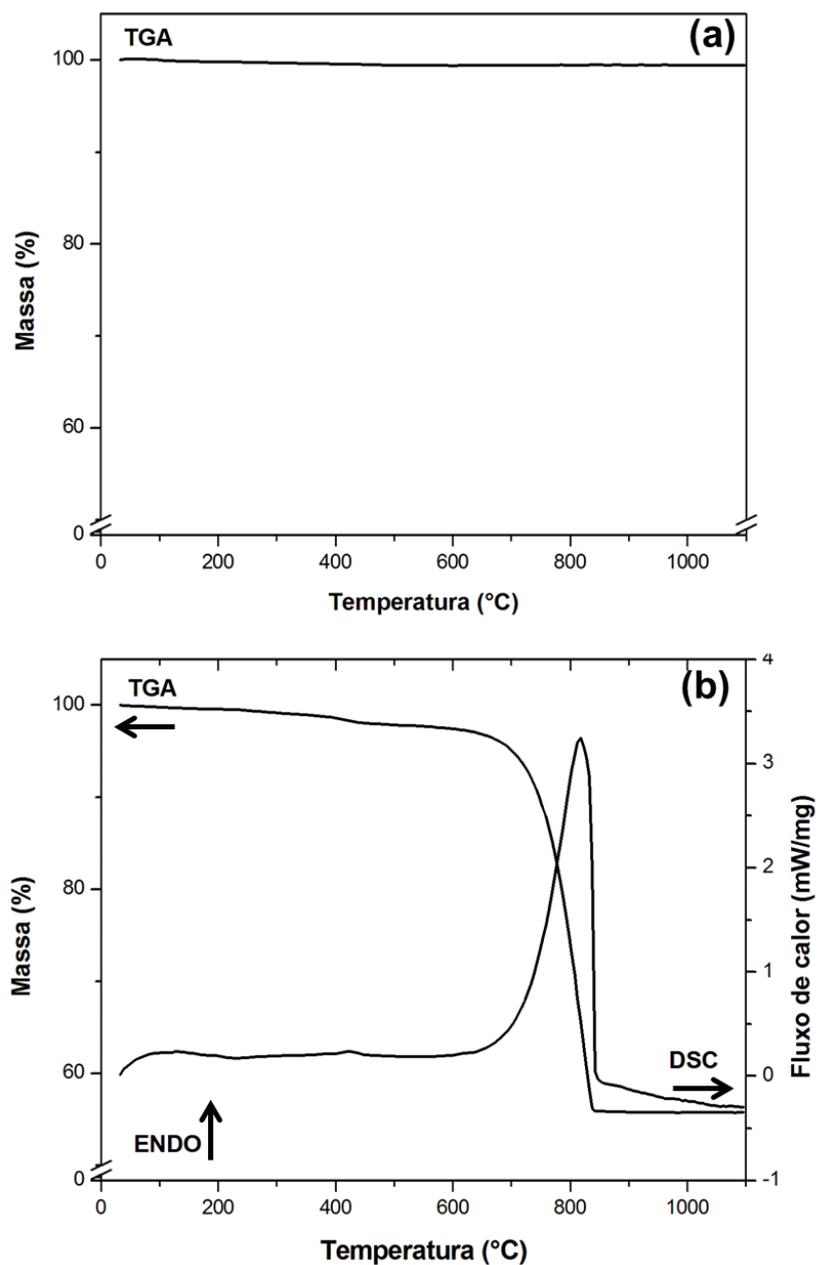


Figura 17. Propriedades térmicas do (a) PVD (TGA) e (b) CaCO_3 (TGA e DSC).

5.3 Expansão volumétrica das espumas vítreas

5.3.1 Etapa 1 – % CaCO₃, pressão de conformação e temperatura de queima

A Figura 18 e a Tabela 5 apresentam os resultados de percentual de expansão obtidos para as espumas vítreas preparadas com 2% de CaCO₃ conformadas em 20, 30 e 40 MPa, preparadas com o vidro de granulometria média de 91,0 μm (100/140), queimadas em 800 e 850°C.

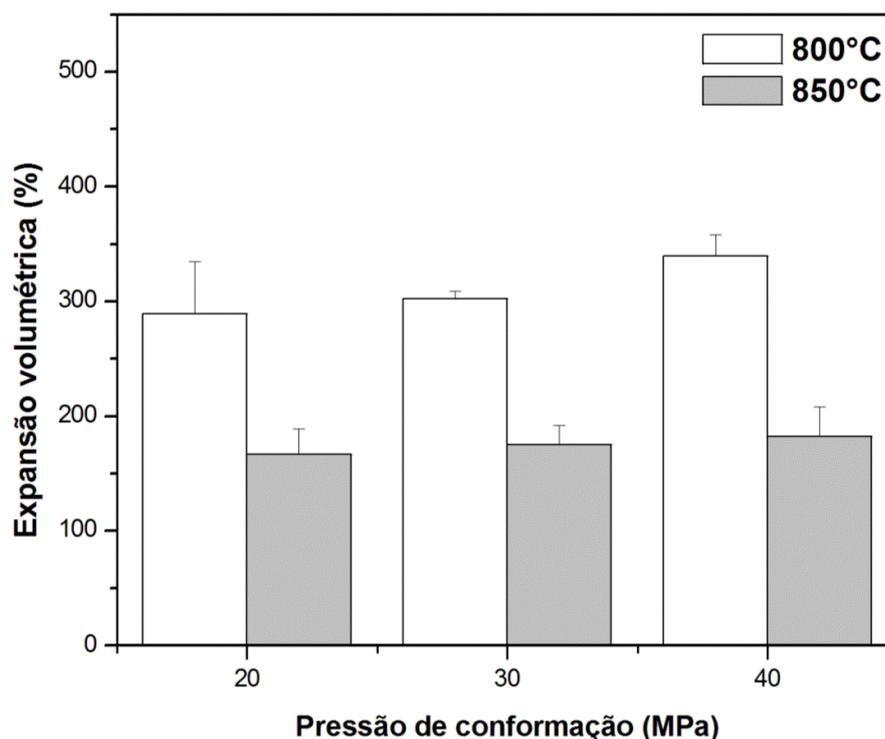


Figura 18. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 2% de CaCO₃, conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C.

Os resultados obtidos mostraram que o aumento da pressão de conformação ocasionou o aumento ténue nos percentuais de expansão observados nas espumas vítreas, para as duas temperaturas de queima, sendo mais evidente a variação no percentual de expansão na temperatura de 800°C que na de 850°C.

Tabela 5. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 2% de CaCO₃, conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C

	800		850	
	% E	Desvio Padrão	% E	Desvio Padrão
V98.C2.P20	283,5	49,62	178,0	2,42
V98.C2.P30	302,4	6,55	175,2	13,82
V98.C2.P40	339,6	18,84	182,4	20,84

Em relação à temperatura de queima, as espumas vítreas apresentaram acentuada redução da expansão volumétrica com o aumento da temperatura de 800 para 850°C. O máximo valor de expansão volumétrica foi obtido para as espumas de codificação V98.C2.P40, queimada em 800°C, chegando ao valor médio de 339,6%.

A temperatura de 850°C provavelmente acarretou na diminuição da viscosidade da fase vítrea, uma vez que esta temperatura é bem superior ao valor da temperatura de amolecimento do PVD (790°C – Item 5.2). Deste modo, a diminuição da expansão volumétrica, observada após elevação da temperatura de queima, pode ser atribuída à diminuição excessiva da viscosidade da fase vítrea que, desta forma, não retém a fase gasosa (CO₂) em seu interior. A atribuição da diminuição da expansão observada nas espumas ao efeito da viscosidade também foi relatada por Attila *et al.* (2013).

A Figura 19 e a Tabela 6 apresentam os resultados de percentual de expansão obtidos para as espumas vítreas preparadas com 4% de CaCO₃ conformadas em 20, 30 e 40 MPa, preparadas com o vidro de granulometria média de 91,0 µm (100/140), queimadas em 800 e 850°C.

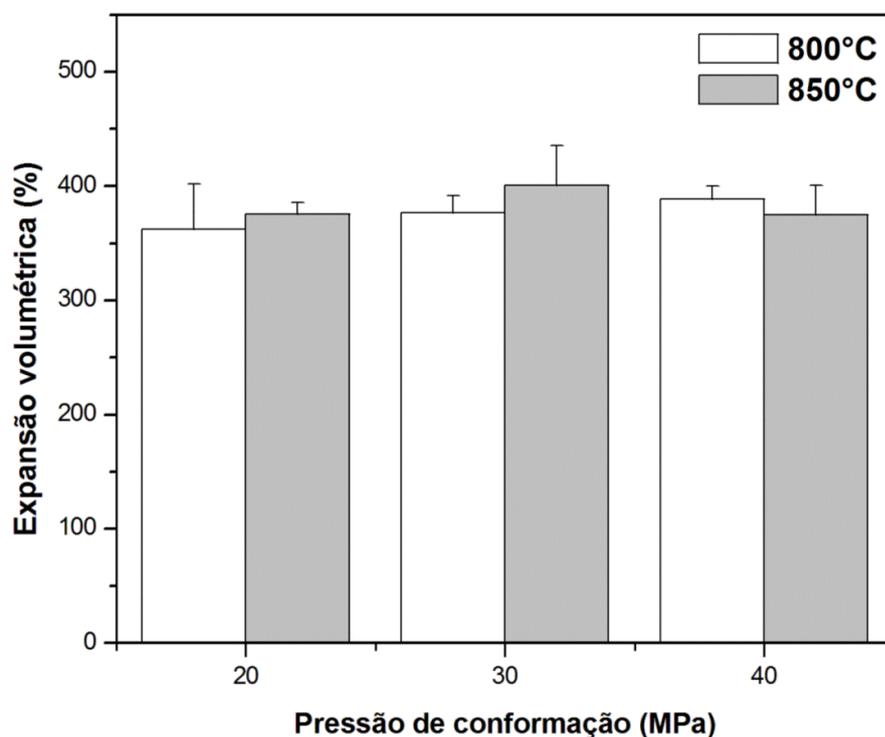


Figura 19. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 4% de CaCO₃, conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação à pressão de conformação, as espumas preparadas com 4% de CaCO_3 apresentaram aumento no percentual de expansão com o aumento do valor desta variável, exceto para os corpos de prova preparados com a pressão de 40 MPa (queimados em 850°C). Comparando os resultados obtidos em 800°C para as espumas V96.C4.P30 e V96.C4.P40, e considerando os desvios padrão obtidos, a variação detectada foi muito pequena.

Tabela 6. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 4% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C

	800		850	
	% E	Desvio Padrão	% E	Desvio Padrão
V96.C4.P20	362,6	39,58	375,9	8,14
V96.C4.P30	376,8	15,17	401,1	28,23
V96.C4.P40	388,7	11,87	374,9	21,03

De modo geral, os maiores valores para percentual de expansão foram obtidos com as espumas queimadas em 850°C , ressalva para a pressão de 40 MPa, que apresentou inversão em relação a esta observação. Embora as espumas V96.C4.P40 queimadas em 800°C tenham apresentado expansão volumétrica ligeiramente superior àquelas da mesma composição queimadas em 850°C , o valor do desvio padrão para as duas temperaturas permite comparar os resultados obtidos como sendo semelhantes.

Para as composições com 4% de CaCO_3 , o maior percentual de expansão foi obtido para a espuma V96.C4.P30, queimada em 850°C , que resultou em 401,1% de expansão volumétrica média. Embora as espumas V96.C4.P20 e V96.C4.P40 tenham apresentado variação de apenas 1% na expansão volumétrica, o maior valor do desvio padrão obtido para as espumas conformadas em 40 MPa indica que, com esta pressão, foi possível chegar a corpos mais expandidos que àqueles conformados em 20 MPa.

O aumento da expansão das espumas preparadas com 4% de CaCO_3 em comparação àquelas preparadas com 2% (Figura 18) pode ser explicado devido a maior quantidade de CO_2 a ser liberada na estrutura vítrea a partir de maior disponibilidade de CaCO_3 adicionado à mistura. Além desta consideração, deve-se atentar para o fato de que, de acordo com Fernandes *et al.* (2009), o aumento do percentual de CaO^7 aumenta a viscosidade da fase vítrea. Com esta consideração, pode-se explicar o fato de que a elevação da temperatura para 850°C resultou em maior expansão média. O aumento da temperatura até 850°C garante a decomposição completa do CaCO_3 , Figura 17 (b), portanto a liberação de maior quantidade de

⁷ Proveniente da decomposição térmica do CaCO_3 , que favorece a devitrificação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

CO₂, além do fato de que com a alteração da viscosidade, a estrutura vítrea suporta temperaturas mais elevadas antes de iniciar o processo de relaxamento.

Aparentemente a composição com 4% de CaCO₃ resultou em uma viscosidade mais adequada para a expansão das espumas, já que no intervalo de temperatura estudado (800 e 850°C), mesmo com o aumento da temperatura de queima, esta composição reteve mais gás no interior da fase vítrea.

A Figura 20 e a Tabela 7 apresentam os resultados de percentual de expansão obtidos para as espumas vítreas preparadas com 8% de CaCO₃ conformadas em 20, 30 e 40 MPa, preparadas com o PVD de granulometria média de 91,0 μm (100/140), queimadas em 800 e 850°C.

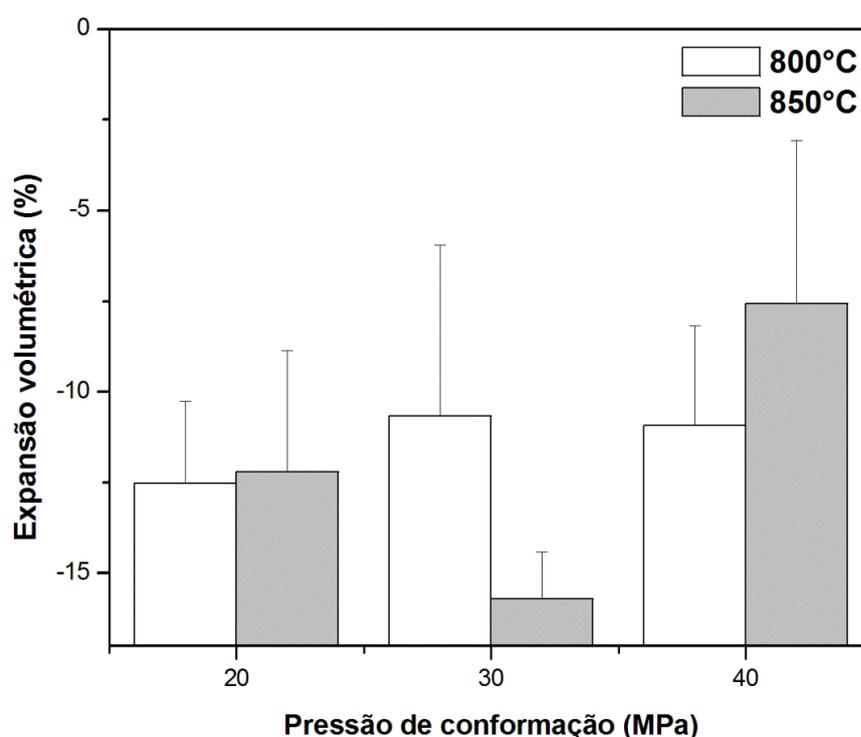


Figura 20. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 8% de CaCO₃, conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C.

As espumas preparadas com 8% de CaCO₃ (V92.C8), nas diferentes pressões de conformação, resultaram na contração dos corpos de prova, tanto para 800°C, quanto para 850°C. As maiores contrações foram obtidas para a temperatura de queima de 850°C, salvo para as espumas V92.C8.P30, onde ocorreu inversão desta observação.

Desconsiderando-se a espumas V92.C8.P30 queimada em 850°C, o efeito da pressão de conformação, para as composições com 8% de CaCO₃ pode ser generalizado como, quanto maior a pressão da conformação, maior a contração volumétrica média observada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 7. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 8% de CaCO₃, conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C

	800		850	
	% E	Desvio Padrão	% E	Desvio Padrão
V92.C8.P20	-12,5	2,26	-12,2	2,73
V92.C8.P30	-10,7	4,72	-15,7	1,06
V92.C8.P40	-10,9	2,74	-7,6	3,67

De acordo com os resultados obtidos por Fernandes *et al.* (2009), a adição de grandes quantidades de CaCO₃ como agente espumante tende a favorecer a cristalização do vidro, o que influencia na viscosidade do sistema, limitando a expansão, aumentando a densidade da espuma. Esta observação pode explicar o fato de que as espumas preparadas com 8% de CaCO₃ não apresentaram expansão.

A Figura 21 mostra os resultados das análises termomecânicas do PVD e das espumas vítreas V98.C2.P40, V96.C4.P40 e V92.C8.P40. A temperatura de transição vítrea do PVD Figura 21 (a) é de 561,6°C. A avaliação da composição do PVD, Tabela 4, foi empregada para avaliação das propriedades térmicas do material, por meio da análise teórica com o *software* Lakatos. De acordo com os resultados obtidos, a temperatura de transição vítrea se dá em $562,0 \pm 3,01^\circ\text{C}$, enquanto que a temperatura de amolecimento ocorre em 790°C. A massa específica teórica do PVD é de $2,58 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. O valor da temperatura de transição vítrea obtido nesta análise está de acordo com o apresentado na Figura 21 (a).

A Figura 21 (b) apresenta o resultado da ATM para a espuma vítrea V98.C2.P40, a qual apresentou temperatura de transição vítrea de 619,6°C. O aumento do percentual de CaCO₃ na preparação de espumas vítreas para 4 e 8% resultou em aumentos nas temperaturas de transição vítrea para 632,0 e 637,9°C, respectivamente, conforme mostrado nas Figura 21 (c) e (d).

De acordo com Alves *et al.* (2001) a T_g é o intervalo de temperaturas no qual algumas propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica começam a manifestar um comportamento diferente do padrão verificado até então.

Uma vez que, de acordo com os resultados expressos na Figura 21, o aumento nos percentuais de CaCO₃ resultou em aumento na T_g , se pode inferir que esta alteração colaborou para o aumento da viscosidade da fase vítrea das espumas, fazendo com que seja necessário o tratamento térmico em temperaturas mais elevadas para se chegar a um mesmo patamar de viscosidade. Esta observação corrobora a discussão em relação ao efeito da temperatura na expansão das espumas com percentuais de 2, 4 e 8% de CaCO₃. Como observado por

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fernandes *et al.* (2009), além da alteração da viscosidade, altos percentuais de CaCO_3 favorecem a cristalização do vidro.

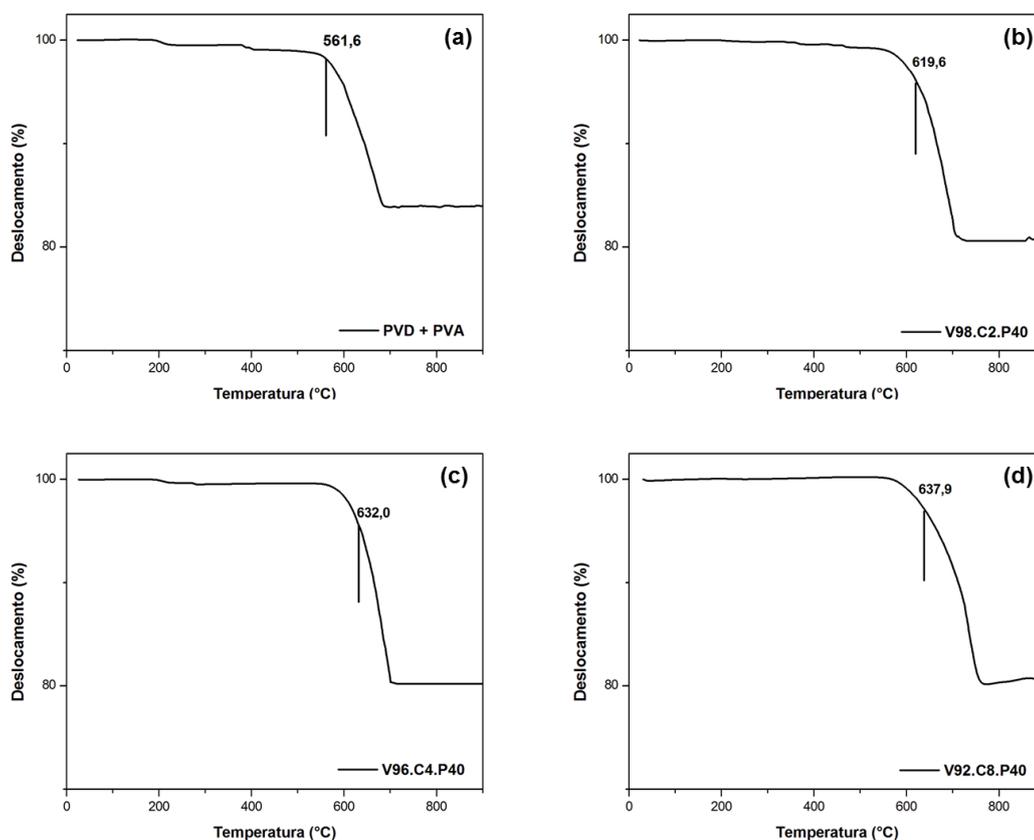


Figura 21. Análise termomecânica do (a) PVD e das espumas vítreas preparadas com (b) 2%, (c) 4% e (d) 8% de CaCO_3 , conformadas com 40 MPa.

No processo de expansão de espumas vítreas, a temperatura de queima é importante para a ocorrência de dois fenômenos: a diminuição da viscosidade do vidro e a decomposição térmica do agente espumante (ATILLA *et al.*, 2013). Como observado na Figura 21 (d) o aumento do percentual de CaCO_3 para 8% resultou em aumento da T_g , fazendo com que a diminuição necessária da viscosidade da fase vítrea seja atingida somente em temperaturas mais elevadas. Para esta composição, o aumento da temperatura de queima para 850°C não resulta em expansão volumétrica, provavelmente devido à viscosidade não ter diminuído suficientemente. Aumentos de temperatura acima de 850°C irão promover a diminuição da viscosidade da fase vítrea. No entanto, como o CaCO_3 estará totalmente decomposto em 850°C (CHEN *et al.*, 2012), como mostrado na TGA da Figura 17 (b), não ocorrerá mais liberação de CO_2 , não produzindo expansão satisfatória, devido a total ausência de fonte de gás no meio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantidade de gás gerado na queima das espumas vítreas pode ser estimada pelo teor de CaCO_3 adicionado à composição, considerando que todo o volume de gás gerado seja formado pela decomposição deste. Considerando a massa dos corpos de prova após a secagem e a massa de CaCO_3 adicionada, o volume de gás liberado pode ser calculado pela relação estequiométrica da reação de decomposição, apresentada na Figura 9 (b).

Nas condições normais de temperatura e pressão, 44g de CO_2 ocupam 22,4 L. Considerando a temperatura (e que a pressão no interior do poro se mantenha a 1 atm) e empregando a Lei de Charles ($V_2 = \frac{T_2 \cdot V_1}{T_1}$), obtém-se os volumes de CO_2 liberados na queima das espumas vítreas, em função da quantidade de agente espumante adicionado (POKORNY, 2006). Os resultados desta análise teórica do percentual de expansão volumétrica em função do teor de CaCO_3 adicionado são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Volume estimado de CO_2 gerado durante a queima das espumas vítreas e percentual de expansão teórico, em função da massa e volume médios e do teor de CaCO_3 adicionado às composições.

Temperatura (°C)	CaCO ₃ (%)					
	2		4		8	
	Volume (dm ³) ⁸	Expansão Teórica (%)	Volume (dm ³)	Expansão Teórica (%)	Volume (dm ³)	Expansão Teórica (%)
800	0,97	2.294,7	1,99	4.861,9	3,99	10.093,4
850	0,94	2.525,7	1,79	4.503,0	3,69	9.216,7

Comparando os dados da Tabela 8 com aqueles mostrados nas Tabela 5, Tabela 6 e Tabela 7, pode-se deduzir que, para a composição com 2% de CaCO_3 , os percentuais de expansão obtidos foram cerca de 7,4 vezes menor, para 800°C, e de 14,1 vezes menor, para 850°C. Para o percentual de 4%, a expansão volumétrica obtida foi 12,9 vezes menor para 800°C e 11,7 vezes menor para 850°C. Em relação ao percentual de 8% de CaCO_3 , a previsão de expansão para as espumas vítreas era de 10.093,4 e 9.216,7%, para 800 e 850°C, respectivamente. Os resultados evidenciam a ocorrência de perda de volumes de CO_2 , gerado na queima das espumas vítreas.

Segundo Pokorny (2006) a grande variação entre a expansão obtida e aquela prevista pela decomposição do agente espumante se deve principalmente, em temperaturas mais amenas, à ausência de vitrificação da mistura, onde o gás evolui por entre as partículas não sinterizadas e, em temperaturas mais elevadas, pela evolução do gás devido rompimento dos poros na superfície.

⁸ dm³: decímetro cúbico.

Konig *et al.* (2014) estudaram a preparação de espumas vítreas a partir de vidro de tubos de raios catódicos empregando CaCO_3 como agente espumante em percentuais de 1, 1,5, 2, 4 e 10%. Os resultados obtidos mostraram que os corpos de prova preparados com 10% de CaCO_3 apresentaram massa específica de $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($1,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), enquanto a melhor combinação, com 4% de CaCO_3 , apresentou massa específica menor que $0,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Estes resultados foram atribuídos à dificuldade da fase vítrea de manter porosidade fechada na estrutura, permitindo a liberação do gás que se forma dentro da estrutura, liberando-o para a atmosfera. Os autores consideraram que a adição de grande quantidade de CaCO_3 dificultou a sinterização das partículas do vidro.

De acordo com Akermann (2000), a adição de grandes quantidades de CaO, proveniente da decomposição do CaCO_3 misturado às composições de vidros, tende à devitrificação do material e, conforme observado por Fernandes *et al.* (2009), aumenta a viscosidade da fase vítrea na preparação de espumas vítreas.

A partir destas informações da literatura, se pode inferir que a composição com 2% de CaCO_3 possui menor viscosidade que àquela com 4% e esta, por consequência, menor que a composição com 8%. Assim, o aumento da temperatura de 800 para 850°C , na composição de 2%, reduz ainda mais a viscosidade, dificultando a retenção dos gases no interior do corpo poroso.

Na composição com 4%, como a viscosidade é maior (em comparação a 2% de CaCO_3), mesmo com o aumento da temperatura de queima para 850°C , a viscosidade, provavelmente, ainda estava em um patamar aceitável que favoreceu o processo de expansão. Para a composição com 8% de CaCO_3 , teoricamente a viscosidade foi tão elevada que o aumento da temperatura de queima não possibilitou a expansão da estrutura.

As Figura 22 e Figura 23 apresentam as imagens da vista superior das espumas vítreas preparadas com 2, 4 e 8% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C . Os corpos cerâmicos preparados com 8% de CaCO_3 não apresentaram variações significativas em sua forma, mesmo com o aumento da temperatura. Esta composição apresentou rachaduras em sua superfície quando queimada em 800°C (Figura 22). Quando a temperatura de queima foi aumentada para 850°C (Figura 23) o corpo cerâmico não apresentou fissuras perceptíveis na superfície.

A presença das fissuras em 800°C , para as composições com 8% de CaCO_3 pode ser atribuída à necessidade de liberação do CO_2 do interior da peça, impossibilitada de expandir devido a elevada viscosidade. Com o aumento da temperatura, tem-se, provavelmente, maior encolhimento da massa vítrea e as partículas do vidro coalescem, eliminando as trincas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados semelhantes também foram observados por Liao e Huang (2012) sendo as rachaduras justificadas pela necessidade de evolução do gás de decomposição do agente espumante para fora do corpo de prova, devido à alta viscosidade do vidro.

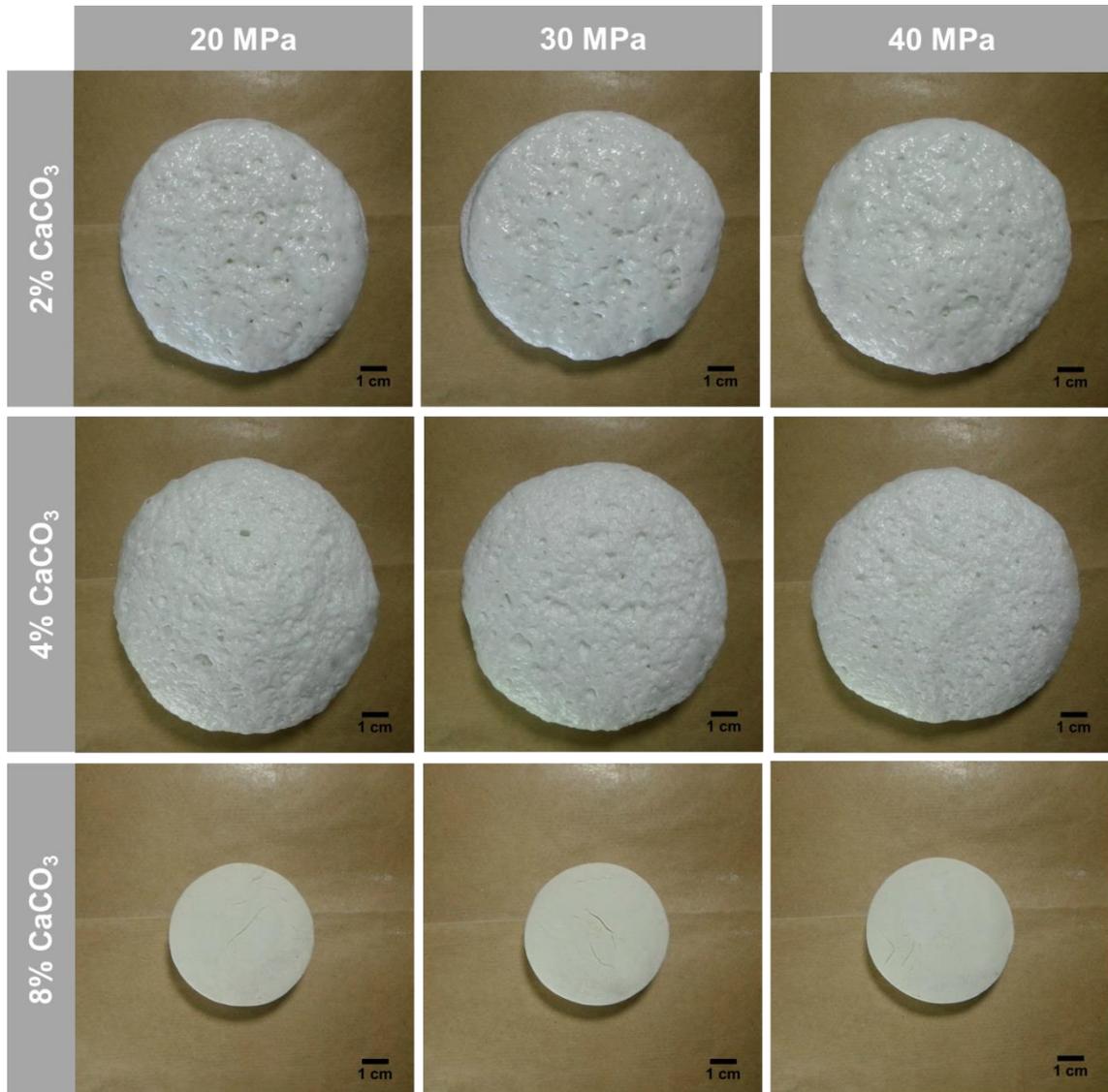


Figura 22. Vista superior das espumas vítreas preparadas com 2, 4 e 8% de CaCO₃, conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800°C.

A composição com 2% de CaCO₃ resultou em diminuição da expansão volumétrica das espumas quando a temperatura foi aumentada de 800°C (Figura 22) para 850°C (Figura 23). E, em relação à composição de 4% de CaCO₃, ocorreu aumento da expansão das espumas com o aumento da temperatura de 800 (Figura 22) para 850°C (Figura 23).

Observando os resultados para as composições com 2 e 4% de CaCO₃, nota-se que as espumas apresentam poros abertos na superfície, sugerindo que ambas as temperaturas de queima aplicadas reduziram a viscosidade do vidro permitindo a evolução de certa quantidade

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

de gás para fora da estrutura. Esta observação também foi verificada por Pokorny *et al.* (2008).

Especificamente para a composição com 2% de CaCO_3 , a superfície das espumas queimadas em 850°C (Figura 23) apresentou brilho, com uma camada vítrea densa. O efeito do aumento da temperatura para esta composição pode ser descrito pelo aumento da pressão do gás no interior do poro e pela conseqüente diminuição da viscosidade, fazendo com que a resistência da fase vítrea seja menor à evolução do gás, permitindo o rompimento das paredes e liberação do gás para fora do corpo poroso.

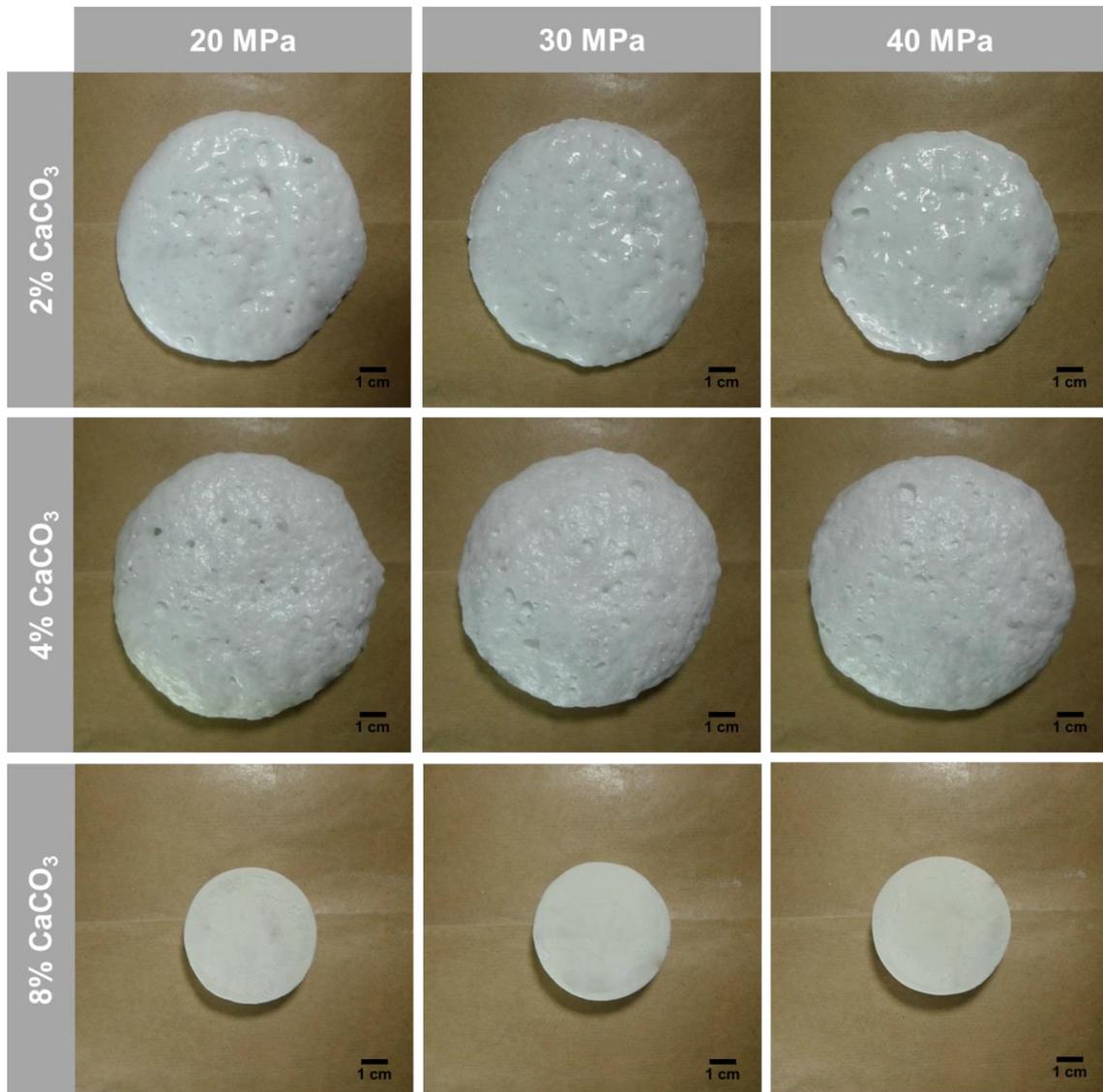


Figura 23. Vista superior das espumas vítreas preparadas com 2, 4 e 8% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 850°C .

A mesma justificativa pode ser empregada à composição com 4% de CaCO_3 , porém neste caso considerando que o aumento da quantidade de agente espumante induziu a

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

aumento na viscosidade do vidro. Como a viscosidade é maior do que aquela para a composição com 2% de CaCO_3 , provavelmente o aumento da temperatura não diminuiu a viscosidade a um patamar tão reduzido que permitisse a evolução da maioria do CO_2 , resultando em corpos mais expandidos.

A Figura 24 apresenta a vista lateral em corte das espumas vítreas preparadas com 2% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C. As imagens mostram que em todas as pressões de conformação, a elevação da temperatura para 850°C induziu à diminuição da expansão volumétrica das espumas. Antes de chegar ao volume observado na queima em 850°C, as espumas possuíam um volume consideravelmente maior em 800°C (cerca de 72% maior). A redução da expansão é proveniente da liberação dos gases de dentro da estrutura da espuma para o ambiente externo, devido ao relaxamento da estrutura, provocado pela baixa viscosidade, como comentado anteriormente. Resultados semelhantes foram apontados por Attila *et al.* (2013) e König *et al.* (2014).

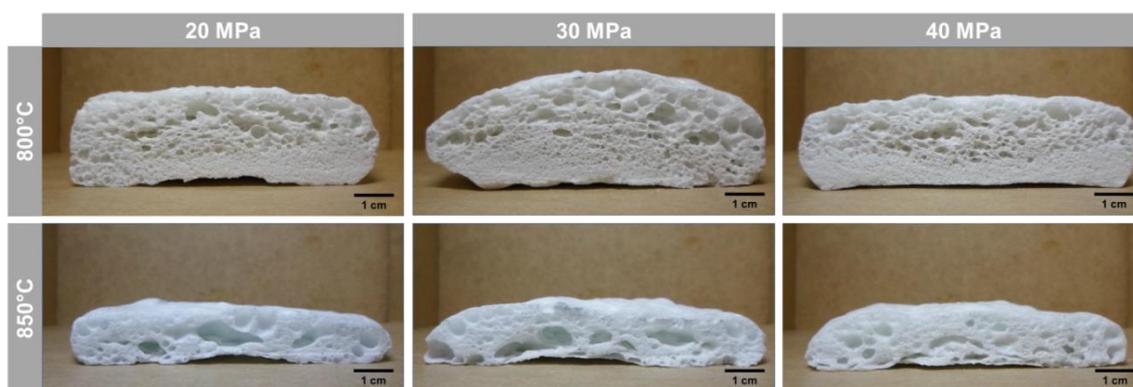


Figura 24. Vista lateral em corte das espumas vítreas preparadas com 2% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C.

A Figura 25 apresenta a vista lateral em corte das espumas vítreas preparadas com 4% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C. As imagens mostram que na queima em 800°C as espumas apresentam duas regiões de porosidade: a inferior, com porosidade pequena, e a superior, que abriga poros pequenos cercados por grandes células. O aumento da temperatura de queima para 850°C, de modo geral, resultou no aumento do tamanho dos poros e ocasionou o surgimento de mais células na estrutura. O aumento do tamanho dos poros, até a formação das células se deu por coalescência dos pequenos poros, conforme também observado por Mear *et al.*, (2006)a. O efeito da elevação da temperatura no crescimento do tamanho dos poros também foi observado por Fernandes *et al.* (2013).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando a distribuição de poros das Figura 24 e Figura 25, percebe-se uma distribuição não homogênea de poros, mesmo na temperatura de queima mais baixa (800°C), quando o efeito de relaxamento da estrutura ou coalescência dos poros não é tão acentuado.

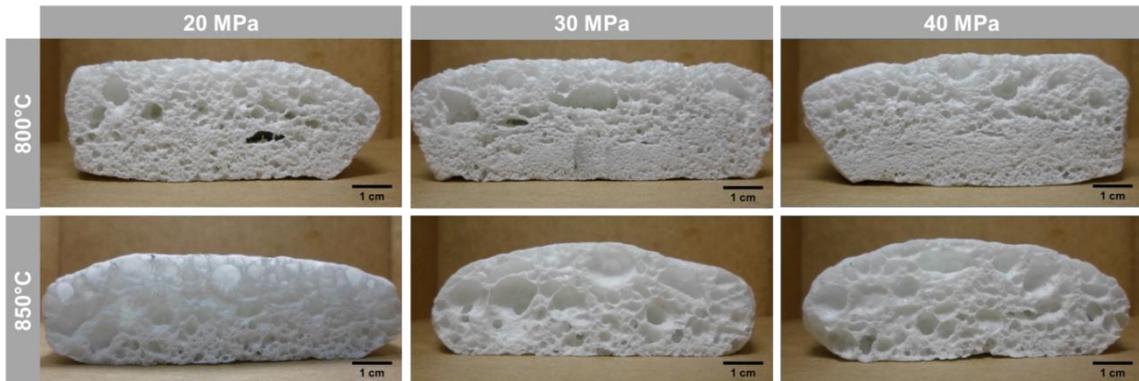


Figura 25. Vista lateral em corte das espumas vítreas preparadas com 4% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C.

As partículas do CaCO_3 empregadas neste trabalho são, conforme apresentado na, Tabela 3, cerca de 30 vezes menores que as partículas do PVD (Tabela 2), e de acordo com Scarinci *et al.* (2006) a homogeneidade da distribuição de tamanho de poros é comprometida quando as matérias-primas apresentam tamanhos muito diferentes.

A Figura 26 apresenta a vista lateral das espumas vítreas preparadas com 8% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C. Como já comentado anteriormente, esta composição não resultou em expansão volumétrica nos corpos de prova mesmo com a elevação da temperatura de 800 para 850°C, nem ocorreu alteração significativa na forma dos corpos de prova.

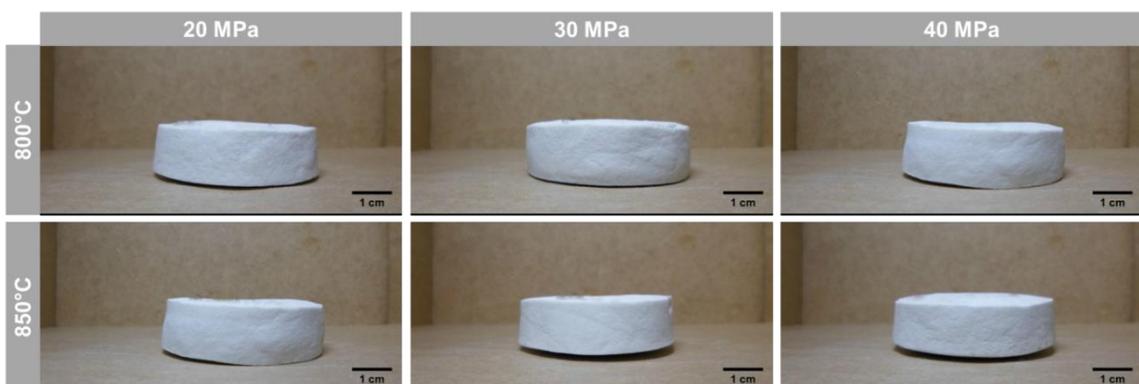


Figura 26. Vista lateral das espumas vítreas preparadas com 8% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C.

As Figura 27 e Figura 28 apresentam as micrografias obtidas por MEV do corpo cerâmico V92.C8.P30, com granulometria média de 91,0 μm , queimado em 800 °C. Os

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

resultados mostram pequenos poros esféricos que possuem partículas esbranquiçadas em seu interior (marcadas com setas na Figura 27), detectadas pelo mapeamento por EDS como sendo de alta concentração de cálcio, Figura 28 (d). As partículas esbranquiçadas podem ser atribuídas a formações de CaO decorrente da decomposição térmica do CaCO_3 . A distribuição de partículas provenientes da decomposição do agente espumante na parede dos poros também foi observada por Pokorny *et al.* (2008).

Os resultados apresentados na Figura 28 (b), (c) e (e) mostram que outros elementos presentes na composição do vidro (silício, sódio e alumínio), conforme apresentado na Tabela 4, estão distribuídos de maneira uniforme na espuma vítrea analisada por MEV.

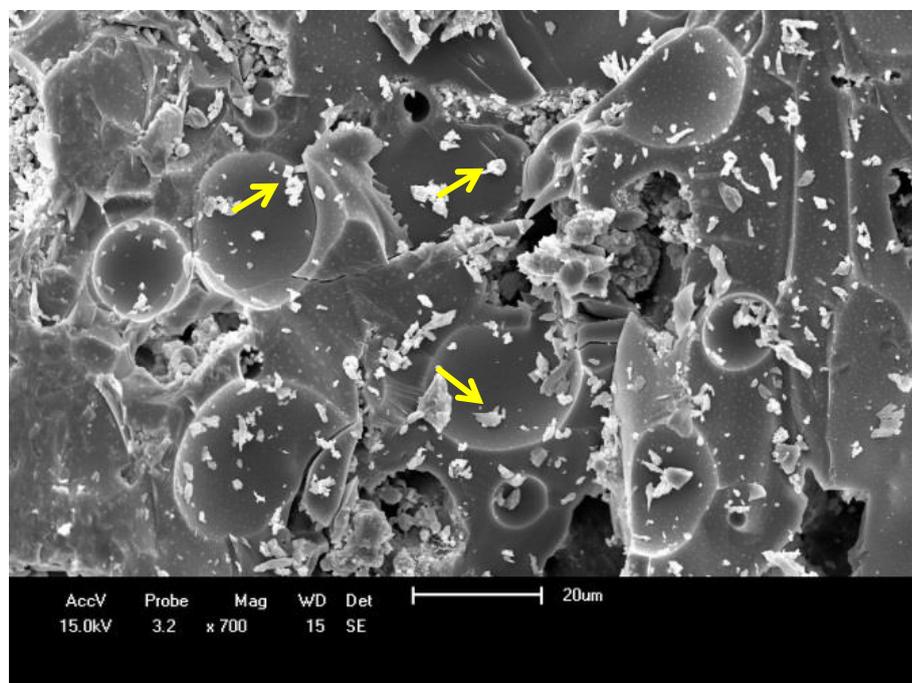


Figura 27. Micrografia por MEV do corpo cerâmico V92.C8.P30 queimado em 800°C (Magnitude original de 700x).

A presença de pequenos poros esféricos na Figura 27 evidencia que a composição V92.C8.P30 iniciou o processo de expansão, mas provavelmente a alta viscosidade não permitiu a expansão do corpo cerâmico, por não haver a formação da barreira para o gás permanecer no interior da fase vítrea.

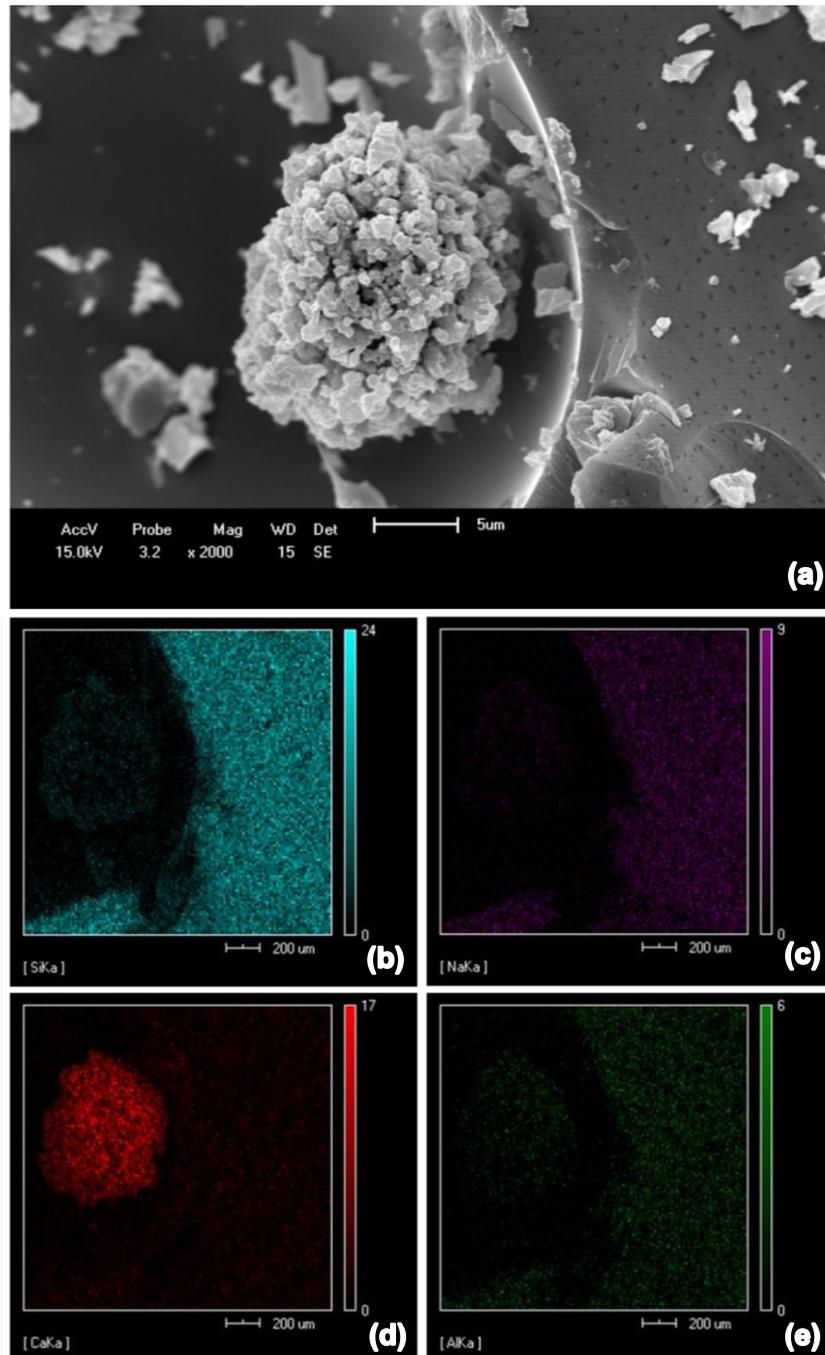


Figura 28. Micrografia por (a) MEV do corpo cerâmico V92.C8.P30, queimado em 800°C (Magnitude original de 2000x) e mapeamento por EDS da imagem para (b) Silício (Si), (c) Sódio (Na), (d) Cálcio (Ca) e (e) Alumínio (Al) (Magnitude original de 4000x).

A Figura 29 apresenta a micrografia por MEV da espuma vítrea V96.C4.P30 queimada em 800°C que mostra poros de tamanhos bem maiores, em comparação aqueles mostrados na Figura 27, para a composição V92.C8.P30. Como a viscosidade da fase vítrea tende a diminuir com adição de menores quantidade de CaCO_3 , a fase vítrea menos viscosa possibilitou que as células aumentassem de tamanho, e este processo aconteceu acompanhado

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

da mudança do formato das células, de inicialmente esféricas, para a conformação poliédrica. Estes resultados estão de acordo com o obtido por Chen *et al.* (2012).

Além da mudança do formato das células, a Figura 29 apresenta pequenos poros dispersos entre as células maiores, dispostas principalmente nas paredes destas. A dispersão de poros entre as paredes das células, com formação de interconexões entre as mesmas (marcadas por setas na imagem) também foi observada por Méar *et al.* (2007). De acordo com os autores, esta distribuição heterogênea do tamanho dos poros indica a ocorrência do fenômeno de coalescência, que ocorre quando surgem as grandes células a partir da junção de pequenos poros. Considerando os resultados apresentados por estes autores, pode-se inferir que os poros maiores foram formados a partir da coalescência dos poros menores e que os poros pequenos remanescentes são aqueles que não foram aderidos pelos maiores, resultando em uma ampla distribuição de tamanho de poros.

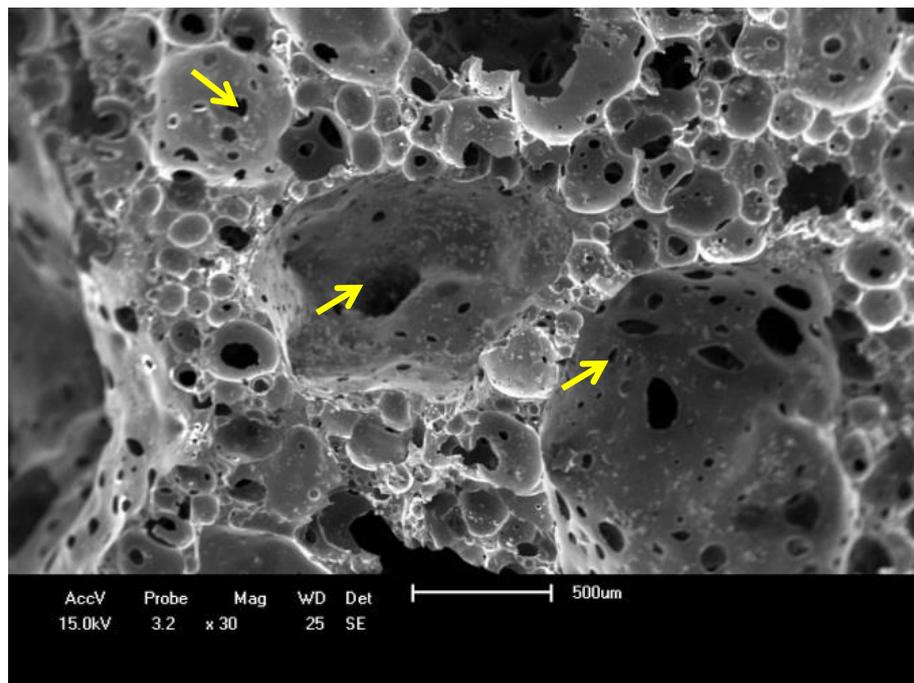


Figura 29. Micrografia da espuma vítrea V96.C4.P30 queimada em 850°C (Magnitude original de 30x).

A Tabela 9 apresenta a análise estatística dos efeitos das variáveis processuais no percentual de expansão das espumas vítreas. Os resultados mostraram que a temperatura de queima das espumas, o percentual de CaCO_3 e a interação destas duas variáveis foram significativos para o processo de expansão. O maior valor da média quadrática foi obtido para a variável percentual de CaCO_3 , e mostrou que esta foi a variável mais significativa para o processo, determinando quase que isoladamente o resultado obtido.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise estatística (Tabela 9) mostraram que a pressão de conformação não foi uma variável significativa para o processo de expansão das espumas vítreas, nem mesmo a interação desta com as outras variáveis apresentou significância para o processo de expansão.

Tabela 9. Análise estatística das variáveis processuais no percentual de expansão das espumas vítreas com 2, 4 e 8% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa, queimadas em 800 e 850°C

	SQ ⁹	GDL ¹⁰	MQ ¹¹	Teste F		Significativo
				Calculado	Tabelado	
Temperatura	22443,68	1	22443,68	26,11	3,85	SIM
% CaCO_3	1422157,13	2	711078,56	827,27	3,01	SIM
Pressão	2140,29	2	1070,15	1,25	3,01	NÃO
Temperatura * % CaCO_3	37741,48	2	18870,74	21,95	3,01	SIM
Temperatura * Pressão	1438,18	2	719,09	0,84	3,01	NÃO
% CaCO_3 * Pressão	1102,16	4	275,54	0,32	2,38	NÃO
Erro	34381,95	40	859,55			
Soma	1521404,87	53				

Os dados avaliados na análise estatística permitiram a construção de superfícies de resposta, conforme apresentado nas Figura 30, Figura 31 e Figura 32. Analisando as superfícies destas figuras pode-se perceber que, como apresentado anteriormente na Tabela 9, não há variação nos resultados previstos (formato das superfícies) em função da pressão de conformação.

Os trabalhos até o momento consultados não apresentam a pressão de conformação como um parâmetro a ser variado, uma vez que cada autor emprega uma pressão diferente em seus estudos, sendo possível encontrar trabalhos que tenham empregado pressões de 15 até 80 MPa (FERNANDES *et al.*, 2009) (POKORNY *et al.*, 2011) (CHEN *et al.*, 2012) (ATILLA *et al.*, 2013).

Os resultados expressos nas superfícies de resposta sugerem que diminuições na temperatura de queima resultam em aumento no percentual de expansão das espumas vítreas. No entanto, a temperatura de amolecimento do PVD ocorre em 790°C (Item 5.2), e de acordo com Pokorny *et al.* (2008), a obtenção da espuma vítrea ocorre em temperaturas de queima acima do ponto de amolecimento. Desta forma, diminuições abaixo de 790°C, como sugerem

⁹ SQ: soma quadrática

¹⁰ GDL: graus de liberdade.

¹¹ MQ: média quadrática.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

os resultados das Figura 30, Figura 31 e Figura 32, provavelmente não representam os resultados a serem obtidos.

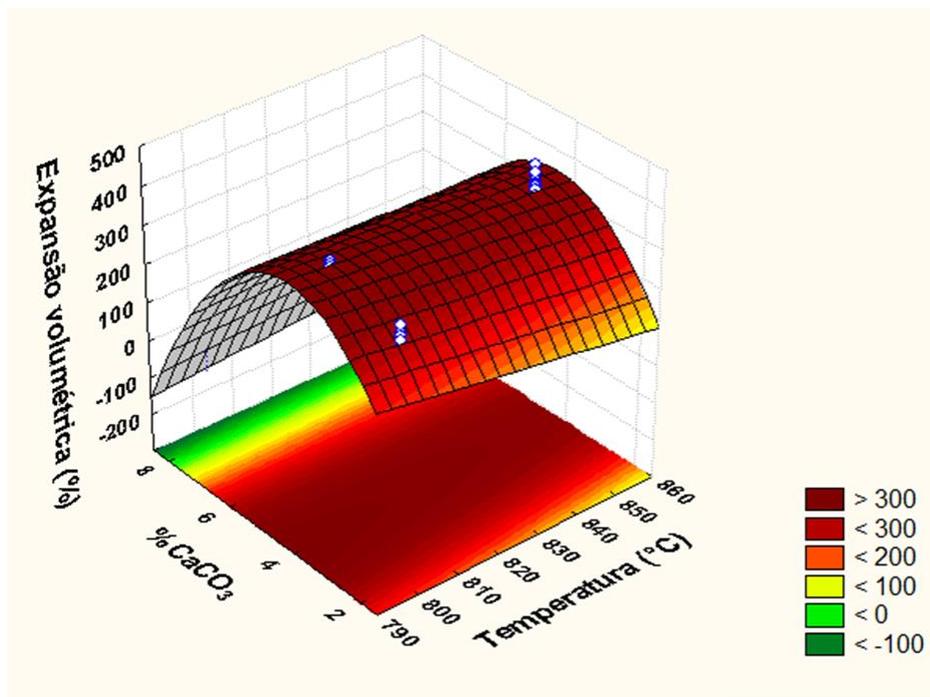


Figura 30. Efeito da temperatura de queima e do percentual de CaCO₃ na expansão volumétrica das espumas vítreas conformadas em 20 MPa.

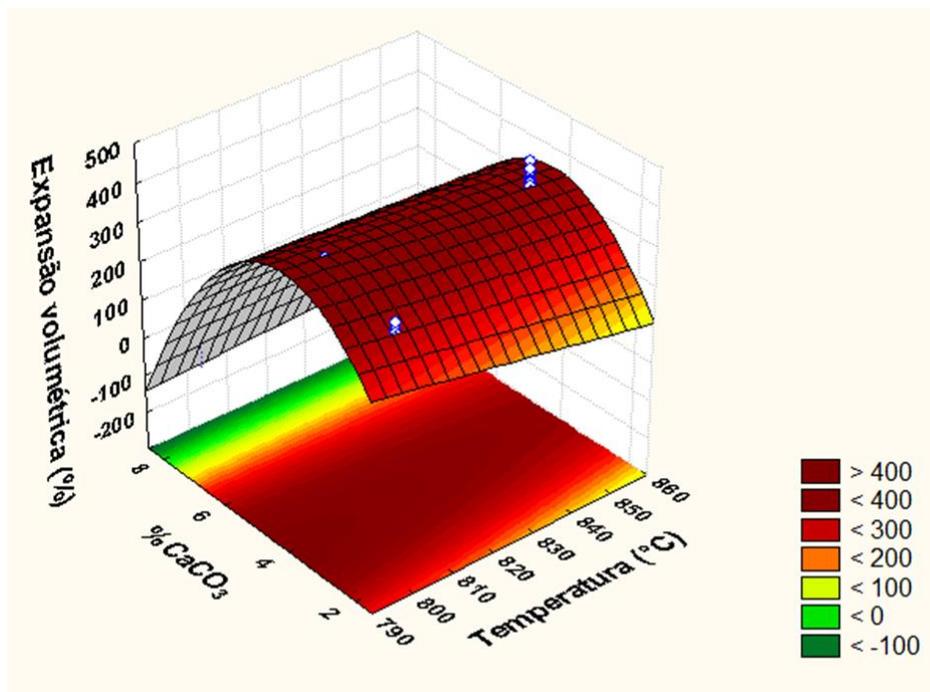


Figura 31. Efeito da temperatura de queima e do percentual de CaCO₃ na expansão volumétrica das espumas vítreas conformadas em 30 MPa.

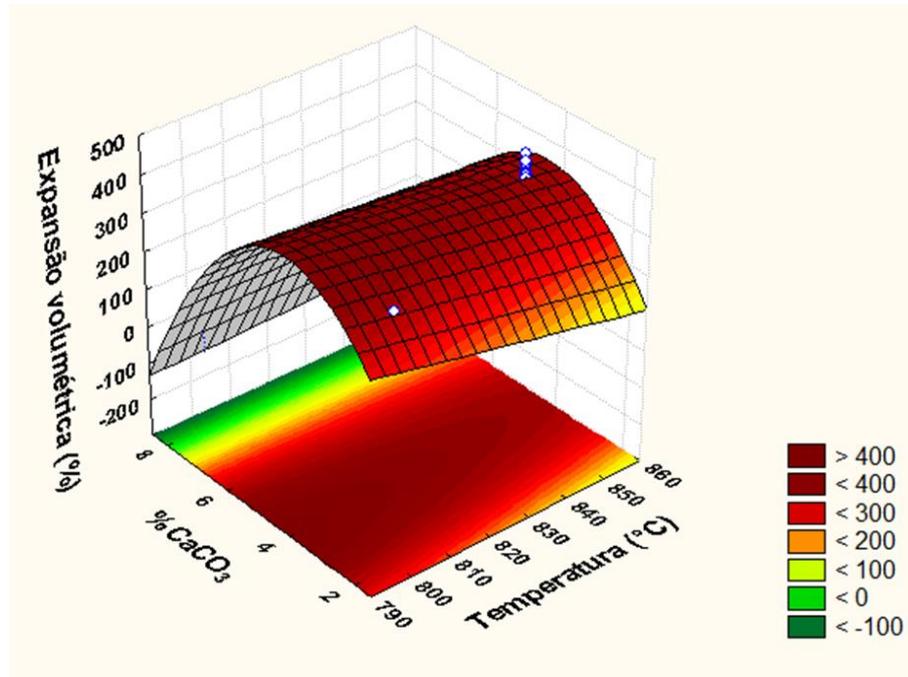


Figura 32. Efeito da temperatura de queima e do percentual de CaCO_3 na expansão volumétrica das espumas vítreas conformadas em 40 MPa.

A Figura 33 apresenta a massa específica a verde (antes da queima) das espumas vítreas preparadas com 2, 4 e 8% de CaCO_3 .

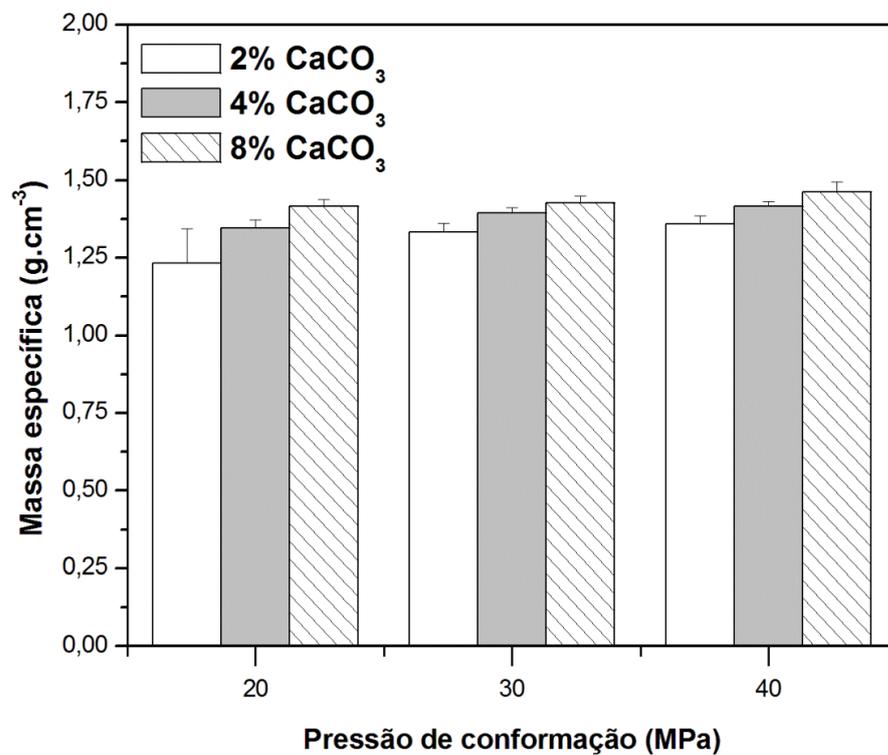


Figura 33. Massa específica a verde das espumas vítreas preparadas com 2, 4 e 8% de CaCO_3 , conformadas em 20, 30 e 40 MPa.

Os resultados mostraram que, para um mesmo percentual de CaCO_3 , ocorreu aumento da massa específica quando se intensificou a pressão de conformação. Tal comportamento foi observado para os três percentuais de CaCO_3 empregados. Avaliando isoladamente cada uma das pressões, pode-se perceber que, o aumento da quantidade de CaCO_3 adicionado conduziu a aumento da massa específica. Esta observação pode ser explicada devido a maior quantidade de partículas de tamanho reduzido (CaCO_3) em meio ao vidro, permitindo melhor adensamento dos corpos de prova. Considerando estas observações, a maior massa específica a verde foi obtida com as espumas V92.C8.P40, que empregaram o maior teor de CaCO_3 e a maior pressão de conformação, chegando ao valor de $1,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. A menor massa específica a verde foi obtida para as espumas V98.C2.P20, com o valor de $1,23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Em relação à pressão de 40 MPa ter fornecido melhores resultados para percentual de expansão, deve-se ponderar que tal medida leva em consideração a variação entre o volume final e o inicial da espuma vítrea. De acordo com os resultados apresentados na Figura 33, as espumas conformadas em 40 MPa apresentaram massa específica maior do que aquelas preparadas com 20 ou 30 MPa. O valor de pressão mais elevado na conformação resulta em corpos de prova com melhor compactação e, conseqüentemente, maior variação a ser avaliada no final do processo. Assim, a pressão de 40 MPa apresenta melhores resultados para o processo de obtenção de espumas vítreas com maiores percentuais de expansão.

Em termos da pressão de conformação, o melhor resultado de expansão volumétrica das espumas vítreas foi obtido com a pressão de conformação de 40 MPa, sendo este o valor adotado na preparação das demais etapas experimentais deste trabalho.

Conforme visualizado anteriormente na Figura 19, o percentual de 4% de CaCO_3 resultou em mais de 400% de expansão para a queima em temperatura de 850°C . A análise da Figura 32 prevê que a região com maior expansão volumétrica está compreendida no intervalo entre, aproximadamente, 3 e 5% de CaCO_3 , para esta pressão e temperaturas até 800°C .

Fernandes *et al.* (2009) estudando composições para a preparação de espumas vítreas com diferentes percentuais de CaCO_3 (1, 2, 3, 4 e 5 %), encontraram em 3% um percentual mais apropriado para a expansão do material, considerando que a alteração da viscosidade, para este percentual, foi menor que para percentuais mais elevados, melhorando a expansão das espumas vítreas.

5.3.2 Etapa 2 – % CaCO_3 e temperatura de queima

A Figura 34 apresenta os resultados de expansão volumétrica obtidos para as espumas vítreas V97.C3.P40, queimadas em 800 e 850°C , em comparação às espumas V98.C2.P40 e

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

V96.C4.P40, nas mesmas condições de queima. Estas espumas foram preparadas empregando pressão de conformação de 40 MPa em função desta pressão ter apresentado melhores resultados em termos de compactação das amostras, como analisado a partir da Figura 33.

Os percentuais de CaCO_3 apresentados na Figura 34 (2, 3 e 4%) são correspondentes à região prevista na Figura 32 como sendo de maior expansão volumétrica. Estes resultados mostram que as espumas preparadas com 3% de CaCO_3 , queimadas em 800°C , apresentaram expansão volumétrica de 513,8%, muito superior a das espumas preparadas com 2% (expansão de 339,6%) e 4% de CaCO_3 (com expansão de 388,7%), queimadas na mesma temperatura. Com o aumento da temperatura de queima para 850°C , ocorreu a diminuição da expansão volumétrica para todas as composições, chegando ao máximo de 374,9% para o percentual de 4% de CaCO_3 , enquanto as espumas preparadas com 3% obtiveram 363,0% e as com 2% de CaCO_3 tiveram média de 182,4%. Para os percentuais de 3 e 4%, nesta temperatura, o desvio padrão encontrado mostrou que a expansão não possui variação significativa.

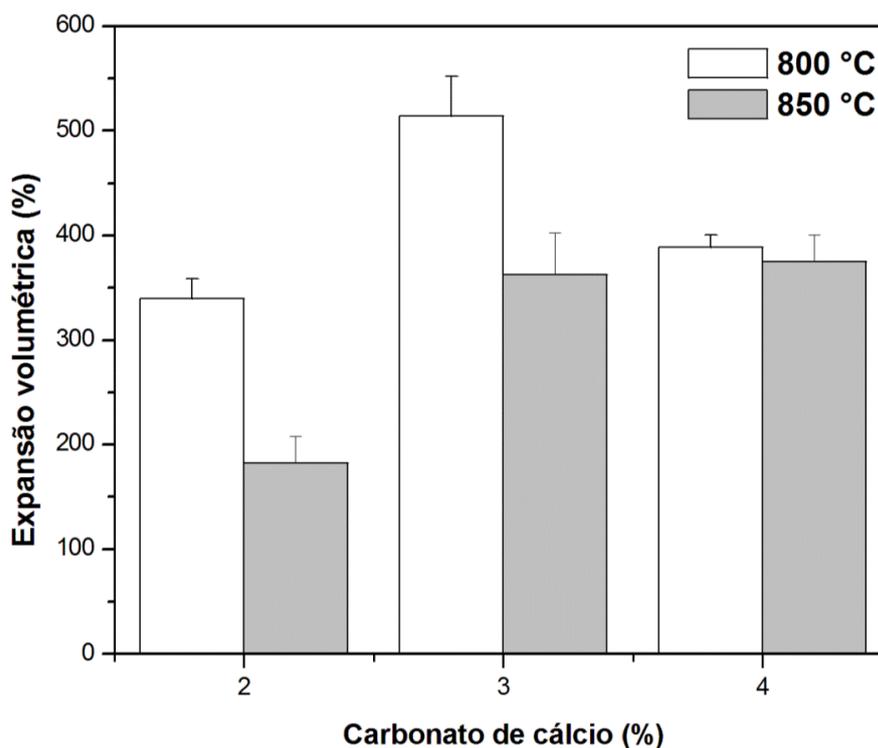


Figura 34. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 2, 3 e 4% de CaCO_3 , conformadas em 40 MPa e queimadas em 800°C e 850°C .

O aumento do teor de CaCO_3 na composição de uma espuma vítrea fornece mais CO_2 durante a decomposição do agente espumante. No entanto, para a temperatura de 800°C , 3%

de CaCO_3 resultou em maior expansão do que para 4%. Considerando que o aumento da quantidade de agente espumante implica em aumentos da viscosidade do sistema (FERNANDES *et al.*, 2009), a composição com 4% de CaCO_3 provavelmente apresenta maior T_g (em relação a composição de 3% - considerando a tendência dos resultados obtidos por TMA, na Figura 21). Com o maior valor de T_g , a temperatura que a viscosidade será ideal para o processo de expansão, será mais alta. Assim, com a viscosidade do sistema maior, a composição com 4% de CaCO_3 , provavelmente perdeu maiores quantidades de gás geradas antes mesmo da sinterização das partículas.

O fato da composição com 3% de CaCO_3 ter apresentado maior expansão volumétrica é análogo ao fato de que a composição com 4% não expandiu suficientemente em 800°C . Com o menor teor de CaCO_3 , a viscosidade desta composição na temperatura de 800°C é, pelo menos, um pouco menor do que a composição com 4%. Assim, 3% de CaCO_3 provavelmente forma a barreira antecipadamente, retendo as frações de gás que estão sendo geradas logo no início da decomposição, garantindo maior expansão mesmo que a disponibilidade de gás no meio seja menor (em relação a 4%).

Para todas as composições apresentadas na Figura 34, a diminuição da expansão volumétrica com o aumento da temperatura para 850°C , deve ser atribuída à evolução da fase gasosa para fora do corpo poroso. Segundo Fernandes *et al.* (2013) com o aumento da temperatura de queima a viscosidade do vidro pode baixar suficientemente de tal forma que colapse a estrutura da espuma vítrea, por meio da evolução do gás para fora da fase vítrea, o que compromete a obtenção de corpos porosos de elevado volume.

A Figura 35 apresenta os resultados de expansão volumétrica para as espumas vítreas V97.C3.P40, queimadas nas temperaturas de 700, 750, 800 e 850°C . A maior expansão verificada foi de 513,8%, na temperatura de 800°C .

As temperaturas de queima de 750 e 850°C , produziram, respectivamente, expansões médias de 370,6 e 363,0%. A temperatura de 700°C não apresentou expansão volumétrica significativa, chegando ao valor médio de 8,3% o que pode ser explicado pelo fato de que, aproximadamente nesta temperatura, o carbonato iniciou o processo de decomposição térmica, Figura 17 (b), tendo liberado pequena quantidade de fase gasosa, o que não permite grande expansão do corpo vítreo, além do fato de que nesta temperatura o vidro não atingiu o estado de amolecimento (790°C – Item 5.2), necessário para a formação da barreira.

A temperatura de 750°C fornece expansão volumétrica menor que aquela observada para as espumas queimadas em 800°C , pois como o carbonato não se decompôs totalmente e, provavelmente, nem as partículas do PVD vitrificaram (temperatura praticada é menor que a

temperatura de amolecimento), a estrutura vítrea não consegue reter a fase gasosa e/ou esta está presente em menor quantidade, em comparação à queima em 800°C.

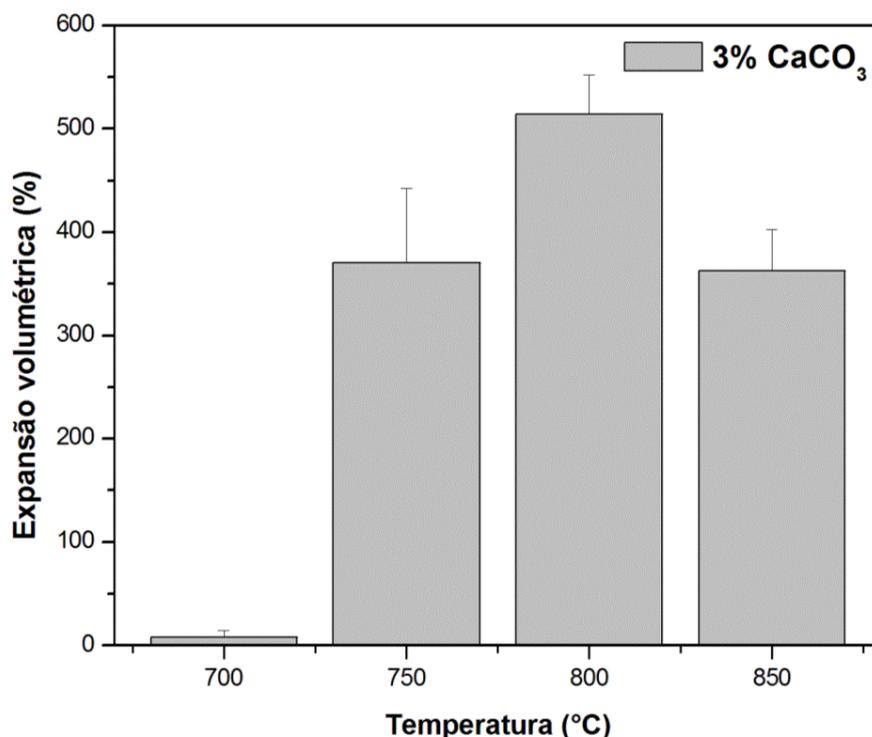


Figura 35. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas preparadas com 3% de CaCO_3 , conformadas em 40 MPa, queimadas nas temperaturas de 700, 750, 800 e 850°C.

Os resultados obtidos sugerem que o teor de 3% de CaCO_3 resulta em maiores percentuais de expansão para as espumas vítreas preparadas com vidro de lâmpadas fluorescentes compactas e tubulares, quando a temperatura de queima, dentre os valores testados, 800°C, é empregada. Assim, estes resultados foram usados para a avaliação de outras variáveis do processo que são: taxa de aquecimento e granulometria média do PVD, mantendo a temperatura de queima fixa em 800°C.

5.3.3 Etapa 3 – Granulometria do PVD e taxa de aquecimento

A Figura 36 e a Tabela 10 apresentam os resultados obtidos para as espumas vítreas V97.C3.P40, queimadas em 800°C, com diferentes granulometrias médias para o vidro e em diferentes taxas de aquecimento. Em relação à taxa de aquecimento, os resultados mostraram que, o aumento da taxa de aquecimento (de $2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para $5,0$ e $7,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) resultou na diminuição da expansão observada nas espumas vítreas. Considerando os resultados obtidos para a variação da granulometria média do vidro, os maiores percentuais de expansão foram obtidos com a maior granulometria média do PVD, $91,0 \text{ }\mu\text{m}$. A diminuição da granulometria

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

média para 29,0 μm resultou em considerável diminuição da expansão. No entanto quando a granulometria média foi reduzida para 11,0 μm , observou-se um tênue aumento do percentual de expansão, em relação às espumas preparadas com a granulometria média de 29,0 μm .

A combinação das variáveis granulometria média do PVD e taxa de aquecimento que apresentou melhores resultados, em termos de expansão volumétrica, foi aquela empregando granulometria média de 91,0 μm e taxa de aquecimento de 2,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, que atingiu o valor máximo de 593,6%.

O aumento da taxa de aquecimento resultou em diminuição da expansão volumétrica. Estes resultados não apresentam concordância com os resultados sugeridos pela literatura (POKORNY *et al.*, 2011) (BENTO *et al.*, 2013).

De acordo com Pokorny *et al.* (2011) as taxas de aquecimento menores aumentam o tempo de permanência dos corpos de prova em contato com as temperaturas mais elevadas, o que resulta em coalescência dos poros e colapso da estrutura. Outra variável que colabora para o colapso da estrutura é o aumento do tempo de patamar, como sugerido por Bernardo e Albertini (2006).

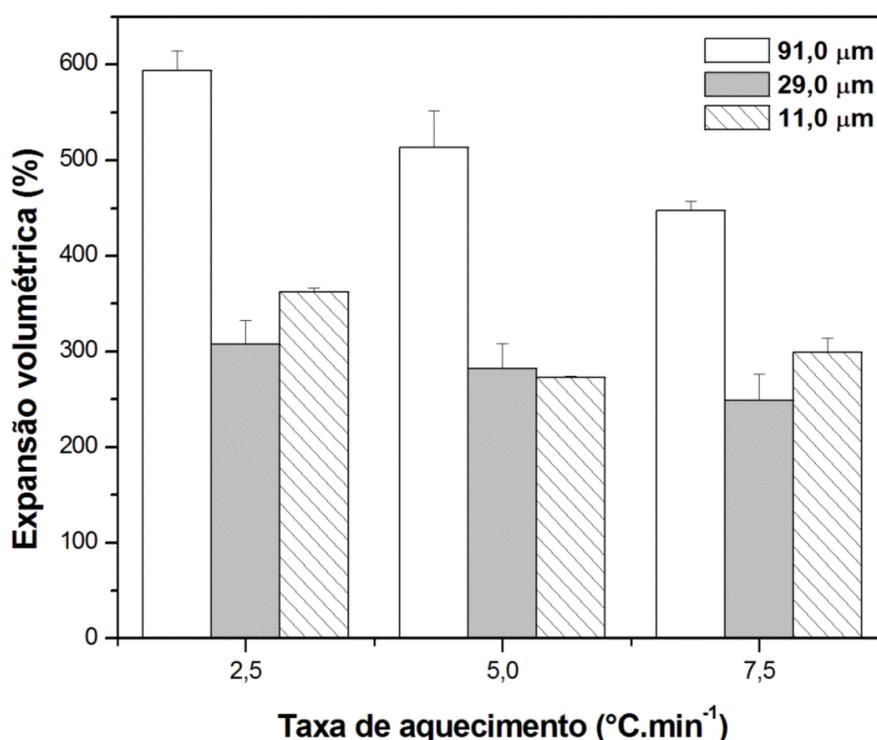


Figura 36. Expansão volumétrica obtida para as espumas vítreas V97.C3.P40 queimadas em 800 $^{\circ}\text{C}$, com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e granulometrias médias do PVD de 91,0 29,0 e 11,0 μm .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A justificativa para os dados obtidos pode estar relacionada ao tempo de patamar empregado, de 30 min, que provavelmente não foi suficientemente longo para permitir a evolução do gás para fora das espumas, diminuindo a expansão dos corpos de prova.

O tempo de patamar de 30 min foi empregado em diversos estudos (POKORNY *et al.*, 2008) (LIAO e HUANG, 2012) (BENTO *et al.*, 2013) e, de acordo com Garkavi *et al.* (2011) este valor foi determinado em comparação a resultados de estudos anteriores como sendo o melhor tempo, resultando em espumas vítreas com elevada porosidade. De acordo com Mear *et al.* (2006)b o aumento no tempo de patamar, superior a 30 min, induz à obtenção de espumas vítreas com ampla distribuição de tamanho de poros e, segundo Bento *et al.* (2013), variações no tempo de patamar de 15 a 60min, apresentaram comportamento semelhante em termos de tamanho e distribuição dos poros.

Tabela 10. Expansão volumétrica das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 μm queimadas em 800°C com taxas de 2,5, 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Taxa de Aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Granulometria (μm)					
	91,0		29,0		11,0	
	% E	Desvio Padrão	% E	Desvio Padrão	% E	Desvio Padrão
2,5	593,6	20,5	307,5	25,0	362,5	4,2
5,0	513,8	38,1	281,7	26,6	273,1	1,1
7,5	447,8	9,9	248,5	27,8	299,3	14,7

A diminuição da granulometria do PVD resultou em diminuição da expansão observada nas espumas vítreas e esta observação está de acordo com dados apresentados na literatura (POKORNY *et al.*, 2006) (KÖNIG *et al.*, 2014).

A diminuição da expansão volumétrica em espumas vítreas preparadas com baixa granulometria ($< 37 \mu\text{m}$) foi atribuída por Bernardo *et al.* (2007) à facilidade de cristalização do vidro. De acordo com resultados obtidos por König *et al.* (2014), a granulometria do vidro empregado (avaliada pela variação do tempo de moagem/mistura do vidro com o CaCO_3) apresentou apenas uma influência marginal para o processo de expansão, sendo considerada como principal variável do processo a cinética de decomposição do CaCO_3 , que foi avaliada variando-se a granulometria do mesmo.

A Figura 37 apresenta a vista superior das espumas vítreas V97.C3.P40, queimadas em 800°C. As imagens ilustram os resultados mostrados na Figura 36.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme comentado anteriormente, a composição de granulometria média de 29,0 μm , queimada com taxa de 5,0 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentou a menor expansão volumétrica dentre todas as configurações testadas. A composição com PVD na granulometria de 91,0 μm e taxa de aquecimento de 2,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, apresentou a maior expansão volumétrica, 593,6%, apresentando-se como o corpo de prova com maior variação em seu diâmetro após a queima.

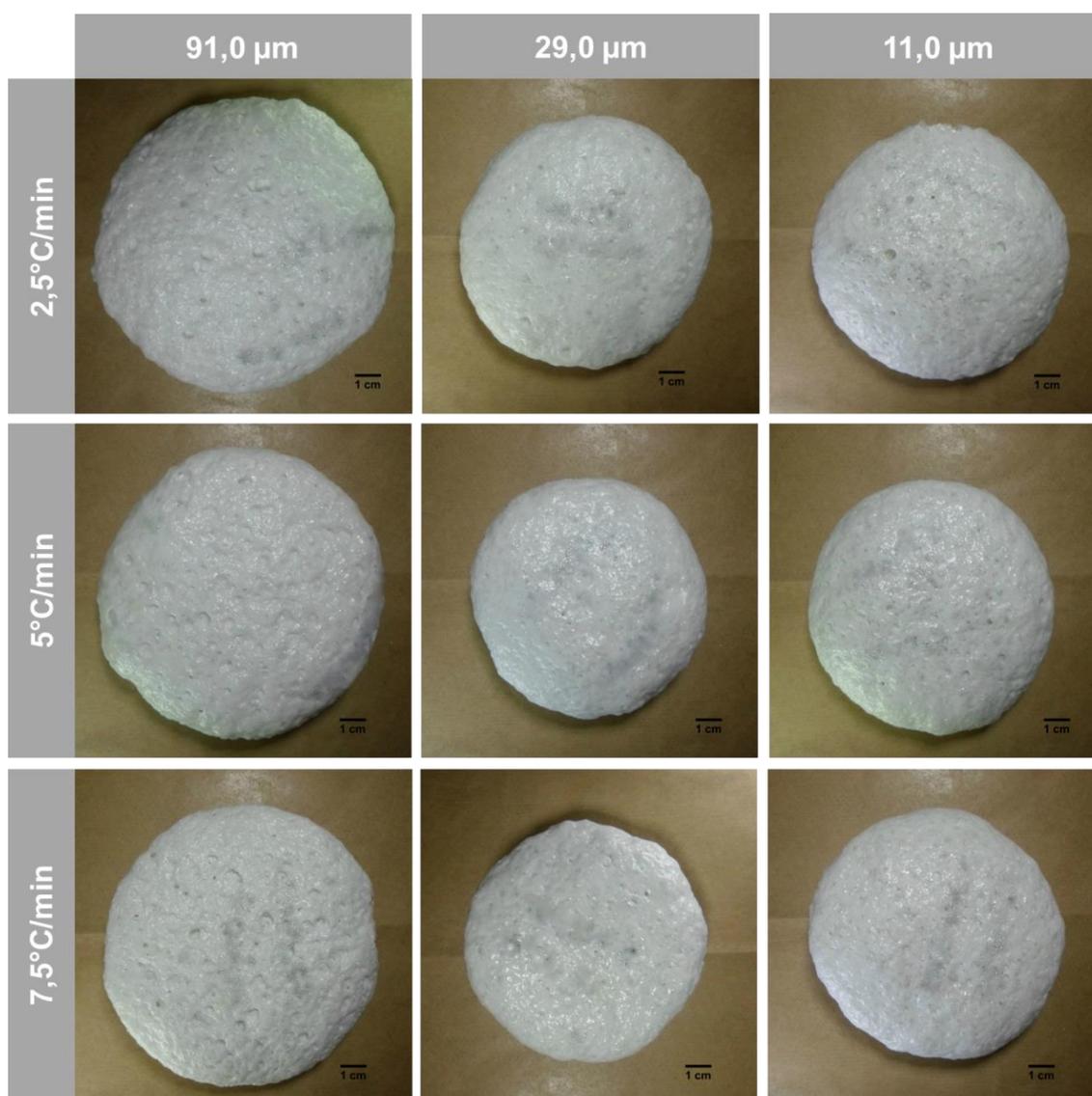


Figura 37. Vista superior das espumas vítreas V97.C3.P40 queimadas em 800°C, com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e granulometrias médias do PVD de 91,0 29,0 e 11,0 μm .

A Tabela 11 apresenta a análise estatística dos efeitos das variáveis processuais granulometria do PVD e taxa de aquecimento no percentual de expansão das espumas vítreas V97.C3.P40.

Tabela 11. Análise estatística das variáveis processuais das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 μm , queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

	SQ	GDL	MQ	Teste F		Significativo
				Calculado	Tabelado	
Granulometria	302988,28	2	151494,14	202,24	3,55	SIM
Taxa de Aquecimento	43546,97	2	21773,49	29,06	3,55	SIM
Granulometria * Taxa de Aquecimento	6683,97	4	1670,99	2,23	2,23	NÃO
Erro	13483,63	18	749,09			
Soma	366702,86	26				

Os resultados mostram que as duas variáveis, bem como a interação entre elas, foram significativas para o processo de expansão. O maior valor da média quadrática foi obtido para a variável granulometria do PVD, sendo, nestas condições, a variável que apresentou maior significância para o processo.

A Figura 38 apresenta a superfície de resposta criada a partir da avaliação dos dados da Tabela 11. Os resultados sugerem que a diminuição da granulometria, abaixo de 91 μm resulta em diminuição dos resultados esperados para expansão volumétrica. O modelo prevê que aumentos na granulometria resultarão em aumentos do percentual de expansão, acima de 600%.

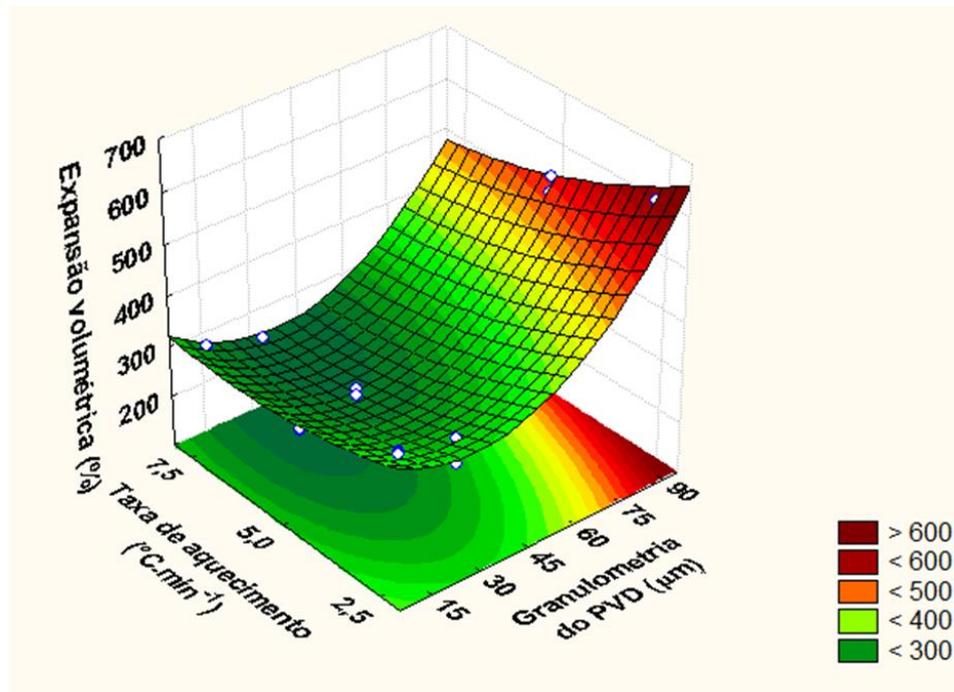


Figura 38. Efeito da taxa de aquecimento e da granulometria do PVD na expansão volumétrica das espumas vítreas preparadas com 3% de CaCO_3 , conformadas em 40 MPa e queimadas em 800°C.

Pokorny *et al.* (2007) pesquisaram os efeitos da granulometria do vidro na preparação de espumas vítreas, utilizando pós de vidro com três valores médios de granulometria (12, 80 e 120 μm). Os melhores resultados, em termos de percentual de expansão, foram obtidos com

a granulometria de 80 μm . Com aumento da granulometria para 120 μm foi observada diminuição na expansão das espumas, sendo atribuída ao maior percentual de poros abertos provenientes na mistura com partículas maiores, permitindo a fuga do gás da estrutura do corpo de prova antes mesmo que este vitrificasse.

O modelo da Figura 38 sugere também que diminuições na rampa de aquecimento facilitarão a expansão das espumas vítreas. O efeito da taxa de aquecimento foi estudado por Pokorny *et al.* (2011), comparando taxas 50 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (0,83 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 100 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (1,67 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e 150 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (2,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Os resultados mostraram que as taxas de aquecimento de 1,67 e 2,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentaram expansões semelhantes, mesmo variando o percentual de agente espumante. A taxa de aquecimento mais baixa não apresentou expansão volumétrica suficiente, chegando a 70% da expansão apresentada pelas taxas maiores, quando o teor de dolomita foi de 5% e apenas 10% da expansão quando o teor foi diminuído para 3%.

Diante do exposto na literatura, os resultados apresentados na Figura 38 apresentaram concordância com os dados obtidos experimentalmente. No entanto, estes resultados são insuficientes para prever o comportamento de novas composições a serem obtidas variando demais parâmetros do processo. Isto posto que, aumentos na granulometria e diminuições na taxa de aquecimento, como sugere a literatura (POKORNY *et al.*, 2007) (POKORNY *et al.*, 2011), provavelmente irão permitir a fuga do gás, devido a maior dificuldade de sinterização das partículas.

5.3.3.1 Caracterização das espumas vítreas

As espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas na Etapa 3, foram caracterizadas em relação à massa específica, porosidade total, resistência mecânica à compressão e condutividade térmica.

A Figura 39 apresenta a vista lateral das espumas vítreas V97.C3.P40, seccionadas com 7 cm de lado, queimadas em 800 $^{\circ}\text{C}$, com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 μm . Em relação ao tamanho e distribuição dos poros, as espumas queimadas empregando taxa de aquecimento de 2,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentam maior quantidade de poros de diâmetros maiores. A elevação da taxa de aquecimento para 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ induziu a uma maior uniformidade do tamanho de poros, embora esta mudança também tenha apresentado poros de maiores dimensões, sobretudo na superfície das espumas.

O surgimento de poros de tamanho maior, e em maior proporção, na superfície dos corpos porosos queimados com taxa de 2,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ se deve ao prolongado tempo de

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

exposição à alta temperatura que esta taxa proporciona às espumas, facilitando a interconexão entre os poros menores, resultando na formação de poros de tamanho elevado. Esta observação está de acordo com os dados levantados por Bernardo e Albertini, 2006.

O efeito da granulometria foi mais pronunciado na expansão volumétrica, como pode ser visto na Tabela 11, que no tamanho e distribuição dos poros (Figura 39). De acordo com a Figura 37 as espumas vítreas preparadas com granulometria de 91,0 μm apresentaram grande variação no diâmetro, enquanto as espumas preparadas com 29,0 e 11,0 μm concentraram a variação maior na altura.

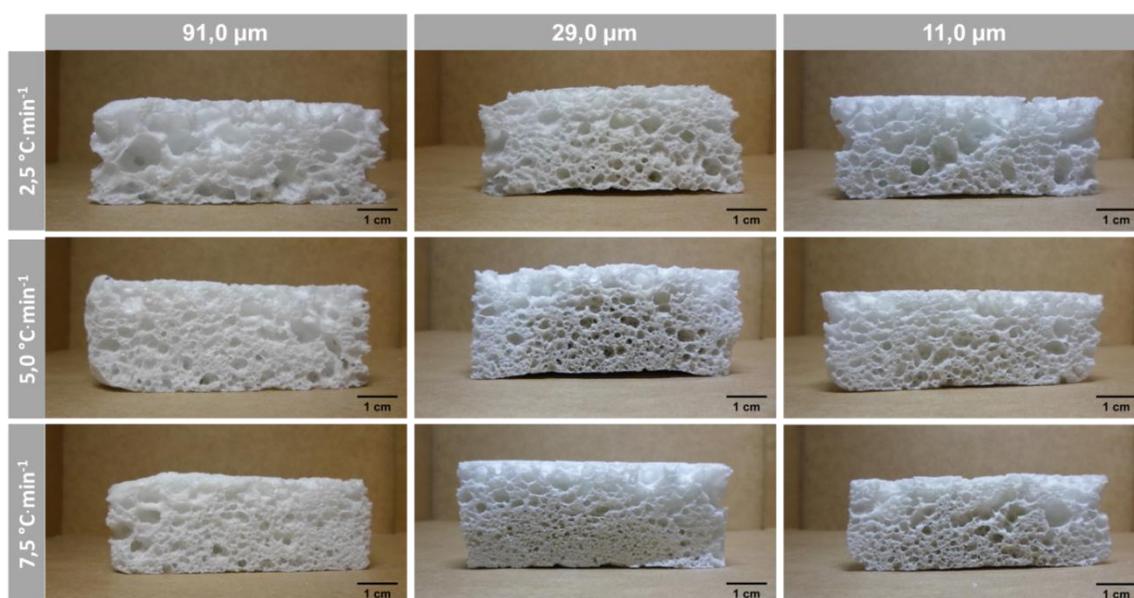


Figura 39. Vista lateral das espumas vítreas V97.C3.P40 queimadas em 800°C, com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e granulometrias médias do PVD de 91,0 29,0 e 11,0 μm .

De acordo com Scarinci *et al.* (2006) a diminuição do tamanho de partícula do vidro, aproximando-se da granulometria do agente espumante tende a melhorar a homogeneidade e distribuição do tamanho dos poros. Para a granulometria do PVD mais próxima da granulometria do CaCO_3 , na taxa de 2,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, as espumas vítreas apresentaram tamanho de poros maiores em relação às taxas de 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Esta observação apresenta coerência com os resultados de Pokorny *et al.* (2007) que estudaram a granulometria do vidro de 12 μm , a qual resultou em poros de tamanhos consideravelmente maiores e com distribuição mais heterogênea do que aqueles presentes nas espumas preparadas com granulometria de 80 e 120 μm .

A concentração de poros maiores na superfície das espumas vítreas, sobretudo daquelas queimadas com taxa de 2,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, pode ser atribuída ao tempo de patamar fixo em 30 min empregado. Esta observação pode indicar que, menores tempos de patamar

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

poderiam induzir a uma melhor homogeneidade na estrutura das espumas, facilitando a avaliação de possível relação entre as variáveis taxa de aquecimento e granulometria do PVD.

A granulometria do vidro é relatada como uma variável de extrema importância para a expansão volumétrica de espumas vítreas (LEE, 2013), neste trabalho o efeito desta variável pode ser considerado majoritariamente em termos da expansão volumétrica. Em relação à distribuição e tamanho dos poros, as granulometrias menores apresentaram poros maiores concentrados na superfície das espumas, enquanto a face inferior manteve porosidade mais homogênea, com predominância de poros menores, bem distribuídos.

A Figura 40 e a Tabela 12 apresentam os resultados de massa específica para as espumas vítreas V97.C3.P40, queimadas em 800°C, preparadas com PVD nas granulometria de 91,0, 29,0 e 11,0 μm , com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

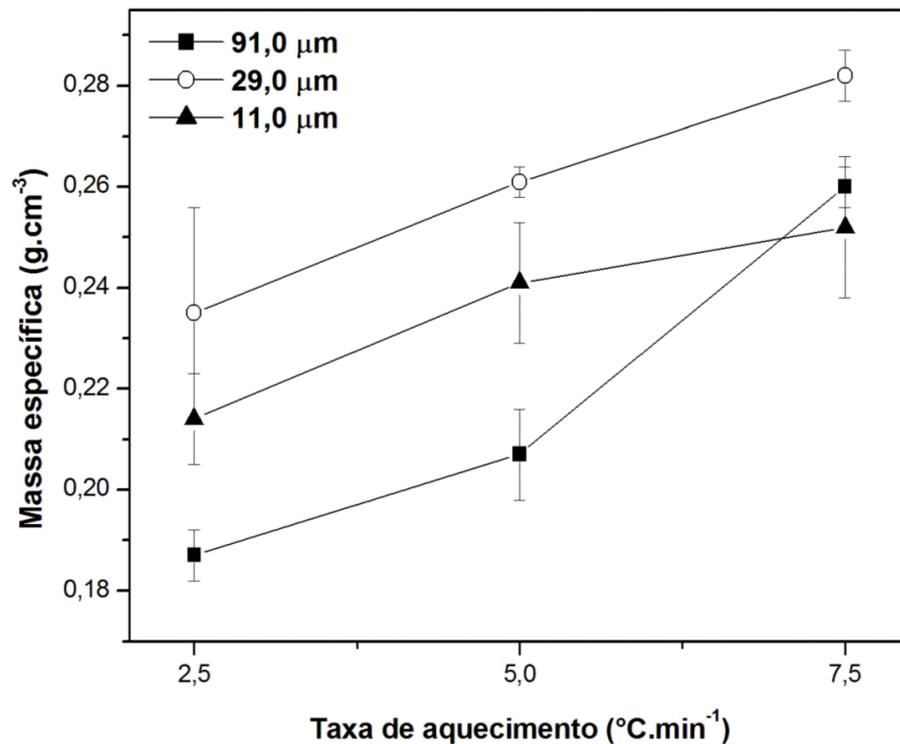


Figura 40. Massa específica das espumas vítreas V97.C3.P40 preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 μm , queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os resultados mostram que com o aumento da taxa de aquecimento a massa específica das espumas aumentou consideravelmente. Em relação à granulometria média do PVD, os melhores resultados foram obtidos para as amostras preparadas com 91,0 μm , na rampa de 2,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, chegando ao valor médio de 0,187 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Como observado para a expansão volumétrica, na Figura 36, em relação às granulometrias de 29,0 e 11,0 μm ocorreu a diminuição da expansão destas em relação à

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

granulometria de 91,0 μm , no entanto, comparando-se 11,0 μm com 29,0 μm , percebe-se um t nue aumento na expansão das espumas. Esta observa o se confirma nos dados da Figura 40, uma vez que, quanto maior a expansão volumétrica de uma espuma, maior será o percentual de CO_2 no interior da mesma, portanto, menor a massa específica.

Tabela 12. Massa específica das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 μm queimadas em 800 C com taxas de 2,5, 5,0 e 7,5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Taxa de Aquecimento ($^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Granulometria (μm)					
	91,0		29,0		11,0	
	Massa específica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Desvio Padrão	Massa específica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Desvio Padrão	Massa específica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Desvio Padrão
2,5	0,187	0,005	0,235	0,021	0,214	0,009
5,0	0,207	0,009	0,246	0,024	0,241	0,012
7,5	0,260	0,004	0,282	0,005	0,252	0,014

A espuma vítreia preparada com granulometria de 29,0 μm e queimada com taxa de 7,5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentou o maior valor para massa específica (0,282 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), dentre todas as combina es testadas. Segundo Scarinci *et al.* (2006) a massa específica das espumas vítreas comerciais varia de 0,1 a 0,3 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, sendo assim, todas as espumas vítreas obtidas neste estudo possuem massa específica comparáveis às comerciais.

A Figura 41 apresenta a compara o da massa específica das espumas vítreas apresentadas na Figura 40 com espumas vítreas preparadas por diversos autores. Os resultados mostraram que as espumas obtidas na Etapa 3 deste trabalho apresentaram valores de massa específica (0,187–0,282 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) de acordo com dados obtidos por outros autores.

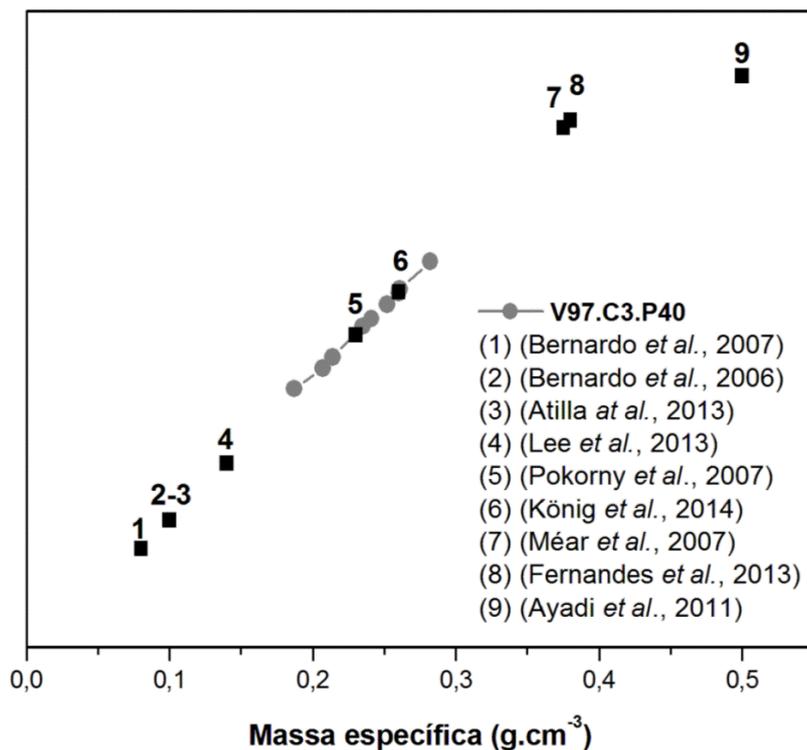


Figura 41. Massa específica das espumas vítreas V97.C3.P40 preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0, queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °Cmin⁻¹ em comparação à espumas obtidas por diversos autores.

A Figura 42 e a

Relacionando os resultados de porosidade total da Figura 42 com as imagens da Figura 37 percebe-se que a porosidade das espumas vítreas está diretamente relacionada à expansão volumétrica obtida: quanto maior esta, menor a massa específica (avaliada na Figura 40) e, portanto maior a porosidade. A avaliação da porosidade das espumas vítreas é de fundamental importância para o entendimento de suas propriedades como resistência mecânica e condutividade térmica.

Tabela 13 apresentam os valores de porosidade total das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 μm, queimadas em 800°C, com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °C·min⁻¹. Os resultados mostraram que a porosidade total das espumas vítreas aumentou com o aumento da granulometria e com a diminuição da taxa de aquecimento.

Como visto anteriormente, taxas lentas de aquecimento, neste caso 2,5 °C·min⁻¹, tendem a aumentar o tamanho dos poros por coalescência. O tamanho e distribuição dos poros não foram avaliados conclusivamente somente com a análise da Figura 39, no entanto, a

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

avaliação da Figura 42 permite a percepção de que, aumento na granulometria do PVD, para os valores estudados, resultou em aumento da porosidade total das espumas vítreas.

A maior porosidade total média para as espumas V97.C3.P40, foi obtida na granulometria média de 91,0 μm com taxa de aquecimento de 2,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, chegando ao valor médio de 92,8%.

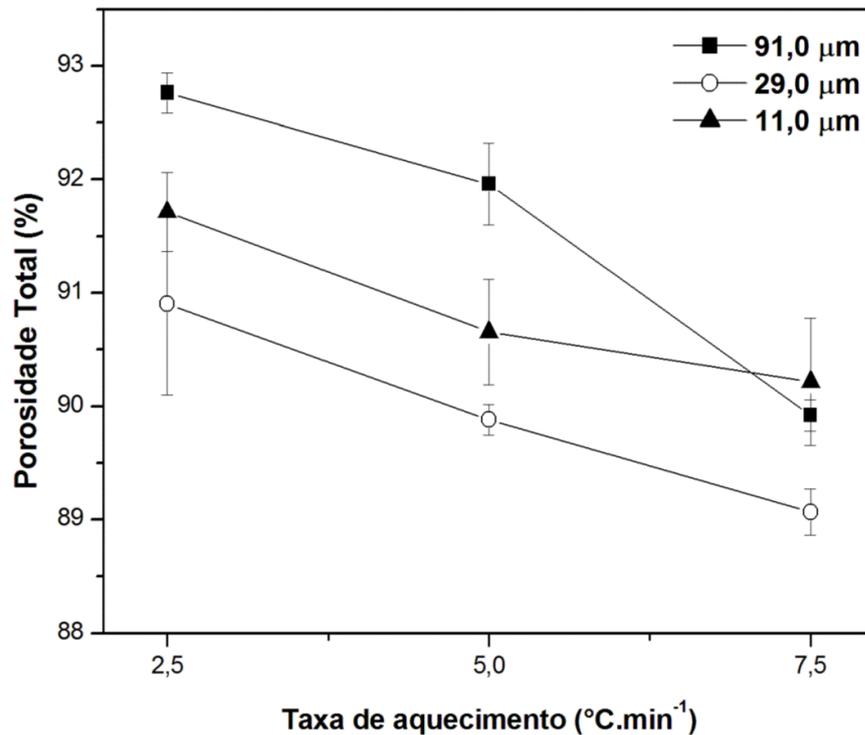


Figura 42. Porosidade total das espumas vítreas V97.C3.P40 preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 μm , queimadas em 800 $^{\circ}\text{C}$ com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Relacionando os resultados de porosidade total da Figura 42 com as imagens da Figura 37 percebe-se que a porosidade das espumas vítreas está diretamente relacionada à expansão volumétrica obtida: quanto maior esta, menor a massa específica (avaliada na Figura 40) e, portanto maior a porosidade. A avaliação da porosidade das espumas vítreas é de fundamental importância para o entendimento de suas propriedades como resistência mecânica e condutividade térmica.

Tabela 13. Porosidade total das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 μm queimadas em 800 $^{\circ}\text{C}$ com taxas de 2,5, 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

	Granulometria (μm)					
	91,0		29,0		11,0	
Taxa de Aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Porosidade (%)	Desvio Padrão	Porosidade (%)	Desvio Padrão	Porosidade (%)	Desvio Padrão
2,5	92,8		90,9		91,7	
5,0	91,9		89,8		90,6	
7,5	89,9		89,1		90,2	

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2,5	92,8	0,18	90,9	0,80	91,7	0,35
5,0	92,0	0,36	89,9	0,13	90,7	0,47
7,5	89,9	0,14	89,1	0,21	90,2	0,56

Os resultados da resistência mecânica à compressão das espumas V97.C3.P40 em função da porosidade total são apresentados na Figura 43 e na As três regiões apresentadas foram criadas a partir das médias e desvios padrão obtidos na análise dos dados. A maior amplitude das regiões é dada pelo maior valor de desvio padrão encontrado. Os ensaios foram realizados com três amostras.

Os resultados mostraram que, de modo geral a resistência mecânica à compressão diminuiu com o aumento da porosidade total. Estes resultados estão de acordo com dados apresentados por Méar *et al.* (2007). A avaliação acurada dos resultados da Figura 43 deve considerar a expansão volumétrica registrada nas espumas, neste caso, representada pelas granulometrias do PVD e taxas de aquecimento empregadas no tratamento térmico.

Tabela 14.

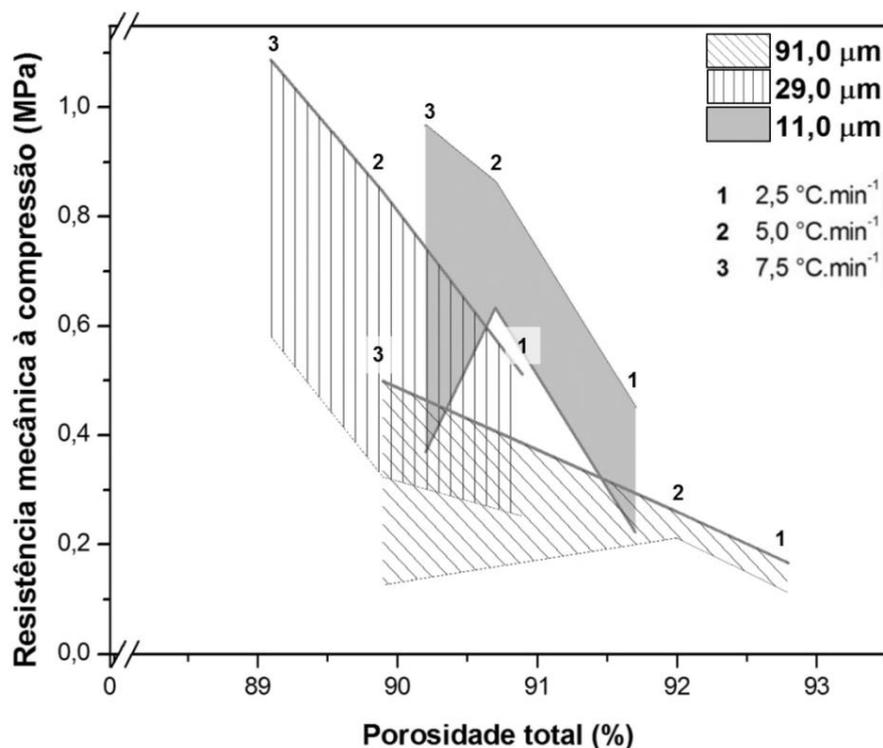


Figura 43. Relação entre a resistência mecânica à compressão e a porosidade total das espumas vítreas V97.C3.P40 preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 μm , queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As três regiões apresentadas foram criadas a partir das médias e desvios padrão obtidos na análise dos dados. A maior amplitude das regiões é dada pelo maior valor de desvio padrão encontrado. Os ensaios foram realizados com três amostras.

Os resultados mostraram que, de modo geral a resistência mecânica à compressão diminuiu com o aumento da porosidade total. Estes resultados estão de acordo com dados apresentados por Méar *et al.* (2007). A avaliação acurada dos resultados da Figura 43 deve considerar a expansão volumétrica registrada nas espumas, neste caso, representada pelas granulometrias do PVD e taxas de aquecimento empregadas no tratamento térmico.

Tabela 14. Resistência mecânica à compressão das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0 μm queimadas em 800°C com taxas de 2,5, 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Taxa de Aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Granulometria (μm)					
	91,0		29,0		11,0	
	Resistência à compressão (MPa)	Desvio Padrão	Resistência à compressão (MPa)	Desvio Padrão	Resistência à compressão (MPa)	Desvio Padrão
2,5	0,14	0,03	0,38	0,13	0,34	0,11
5,0	0,24	0,02	0,58	0,26	0,75	0,12
7,5	0,37	0,13	0,83	0,25	0,67	0,30

A menor resistência mecânica foi avaliada na composição que apresentou menor massa específica (91,0 μm e 2,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). O aumento da taxa de aquecimento para as espumas preparadas com esta granulometria resulta em aumentos da resistência, porém, os níveis são aquém daqueles apresentados pelas granulometrias menores, devido a menores expansões que estas composições apresentaram. Esta tendência também foi observada por Fernandes *et al.* (2013).

O efeito da granulometria do PVD foi mais pronunciado para as composições com a granulometria de 91 μm . As granulometria de 29,0 e 11,0 μm apresentaram comportamentos semelhantes, sendo obtidos os maiores valores de resistência mecânica para as taxas de 5,0 e 7,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Estes resultados podem ser correlacionados, mais uma vez, com os percentuais de expansão que estas composições apresentaram.

Em relação às taxas de aquecimento empregadas, percebe-se que a elevação da taxa de aquecimento resultou em aumento na resistência mecânica das espumas. O efeito da rampa de aquecimento foi mais pronunciado para o processo de expansão, como discutido anteriormente, o que influi na estrutura da espuma vítrea. A elevação da taxa de aquecimento, em relação a 2,5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, reduziu a expansão das espumas vítreas, conforme apresentado na

Figura 36, o que resulta em um material com menor proporção de gases. Visto que a resistência mecânica dos gases do interior da espuma é nula, havendo maior percentual de vidro na estrutura, a resistência mecânica do material tende a ser maior.

De acordo com resultados de Attila *et al.* (2013) a taxa de aquecimento não apresenta efeito significativo na resistência mecânica de espumas vítreas. No entanto, como visualizado na Figura 39, as espumas queimadas com taxa de aquecimento de $2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentaram poros maiores na superfície, enquanto as espumas com granulometrias de 29 e 11 μm , nas taxas mais elevadas ($5,0$ e $7,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), apresentaram porosidade mais homogênea. O aumento do tamanho de poros tende a diminuir a resistência mecânica (MEAR *et al.*, 2006)b. Outra justificativa para o aumento da resistência com a menor granulometria e maiores taxas de aquecimento se deve ao fato de que, segundo Bernardo e Albertini (2006), as espumas preparadas com taxa de aquecimento lenta há maior probabilidade de existirem falhas na estrutura, o que compromete a resistência do material.

Há uma região, na porosidade em torno de 90,2%, que provavelmente os efeitos da granulometria são nulos, fazendo com que a resistência obtida apresente valores semelhantes para as três composições, confirmando a porosidade como indicador importante para a determinação desta propriedade.

A Figura 44 apresenta a comparação dos resultados de resistência mecânica à compressão, em função da massa específica das espumas vítreas, com dados da literatura.

Segundo Scarinci *et al.* (2006) as espumas vítreas comerciais apresentam resistência mecânica à compressão variando de 0,4 até 6 MPa. Embora cerca de 44% dos resultados encontrados neste estudo tenham sido superiores a 0,4 MPa, as espumas obtidas neste trabalho apresentaram resistência mecânica à compressão inferior à espumas com massas específicas similares, obtidas por outros autores.

Este resultado pode ser atribuído a não uniformidade da distribuição das células dentro da estrutura das espumas vítreas preparadas (ver Figura 39). De acordo com Bernardo e Albertini (2006) a coalescência dos poros menores, dando origem a poros maiores, e portanto, larga distribuição de tamanho de poros na estrutura do corpo poroso, apresenta efeito secundário na diminuição da resistência mecânica, devido a maior probabilidade de se encontrar falhas na estrutura.

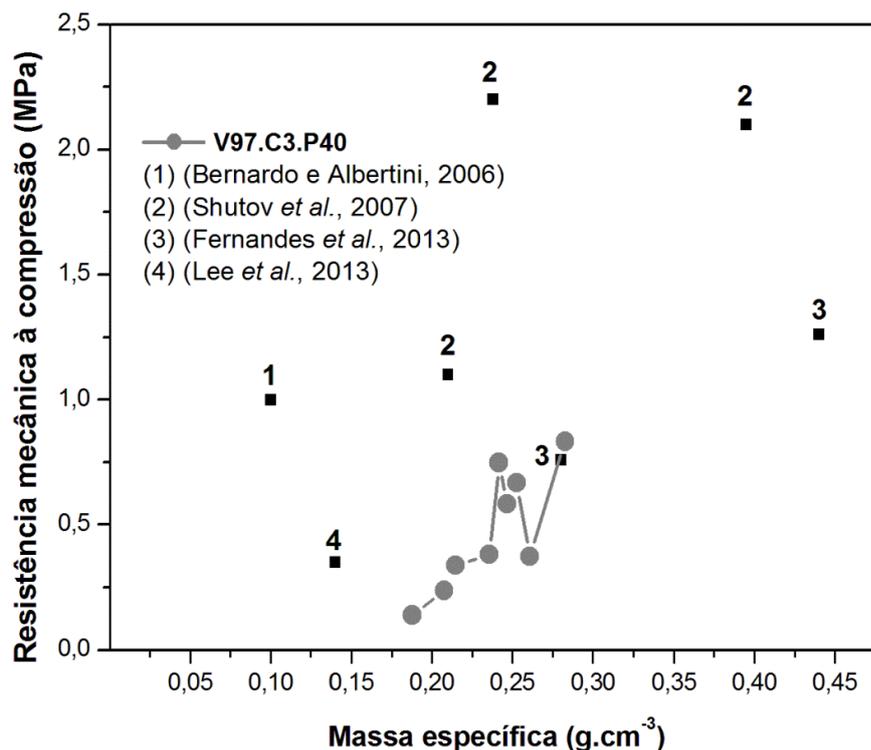


Figura 44. Resistência mecânica à compressão das espumas vítreas V97.C3.P40 preparadas com PVD nas granulometrias de 91,0, 29,0 e 11,0, queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °Cmin⁻¹ em comparação a dados obtidos da literatura.

A Figura 45 apresenta os resultados de condutividade térmica das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD na granulometria de 91,0 μm, queimadas em 800°C, empregando taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 7,5 °C·min⁻¹.

Os resultados mostram que a condutividade térmica das espumas vítreas diminuiu com o aumento da temperatura de análise e, a partir de determinado patamar de temperatura, apresenta ténues aumentos desta propriedade. Segundo Pokorny *et al.* (2011) a condutividade térmica das espumas vítreas diminui com o aumento da temperatura devido à intensificação das vibrações atômicas no vidro.

De acordo com Attila *et al.* (2013) a taxa de aquecimento não apresenta efeito significativo na condutividade térmica das espumas vítreas. No entanto, neste estudo, comparando as taxas de aquecimento utilizadas, pode-se verificar que as espumas queimadas com 2,5 °C·min⁻¹ apresentaram condutividade térmica menor que as espumas queimadas com 5,0 e 7,5 °C·min⁻¹. Os menores valores encontrados foram 0,03 W·m⁻¹·°C⁻¹ em 150°C, para as espumas preparadas com taxa de 2,5 °C·min⁻¹ e 0,06 W·m⁻¹·°C⁻¹ em 125°C, para a taxa de 5,0 °C·min⁻¹. Segundo resultados da literatura, as espumas vítreas apresentam condutividades térmicas que variam de 0,04 a 0,55 W·m⁻¹·°C⁻¹ (BERNARDO e ABERTINI, 2006) (MÉAR *et al.*, 2007) (POKORNY *et al.*, 2011) (ATTILA *et al.*, 2013) (KONIG *et al.*, 2014). De acordo

com Méar *et al.* (2007) as espumas vítreas com condutividade térmica abaixo de $0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ são classificados como isolantes térmicos, deste modo, em temperaturas acima de 75°C , as espumas vítreas analisadas neste estudo podem ser consideradas isolantes térmicas até 225°C .

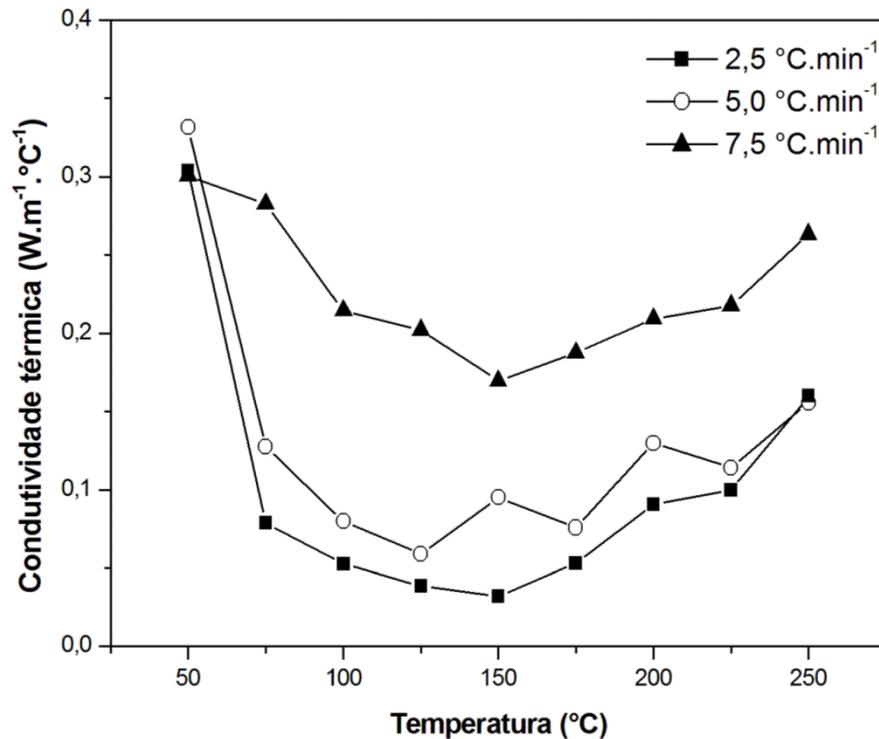


Figura 45. Condutividade térmica das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD na granulometria de $91,0 \mu\text{m}$, queimadas em 800°C , com taxas de aquecimento de $2,5$ e $5,0 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A condutividade térmica diminui com o aumento da porosidade (MÉAR *et al.*, 2006)b e aumenta com o aumento da massa específica (ATTILA *et al.*, 2013). As espumas queimadas com taxa de aquecimento de $2,5 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentaram maior expansão volumétrica (Figura 36), menor massa específica (Figura 40) e maior porosidade total (Figura 42). Deste modo, os melhores resultados obtidos para esta taxa de aquecimento podem ser explicados pela influência destas propriedades no comportamento da condutividade térmica.

A Figura 46 apresenta as micrografias por MEV das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD na granulometria de $91,0 \mu\text{m}$, queimadas em 800°C , com taxas de $2,5$ e $5,0 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

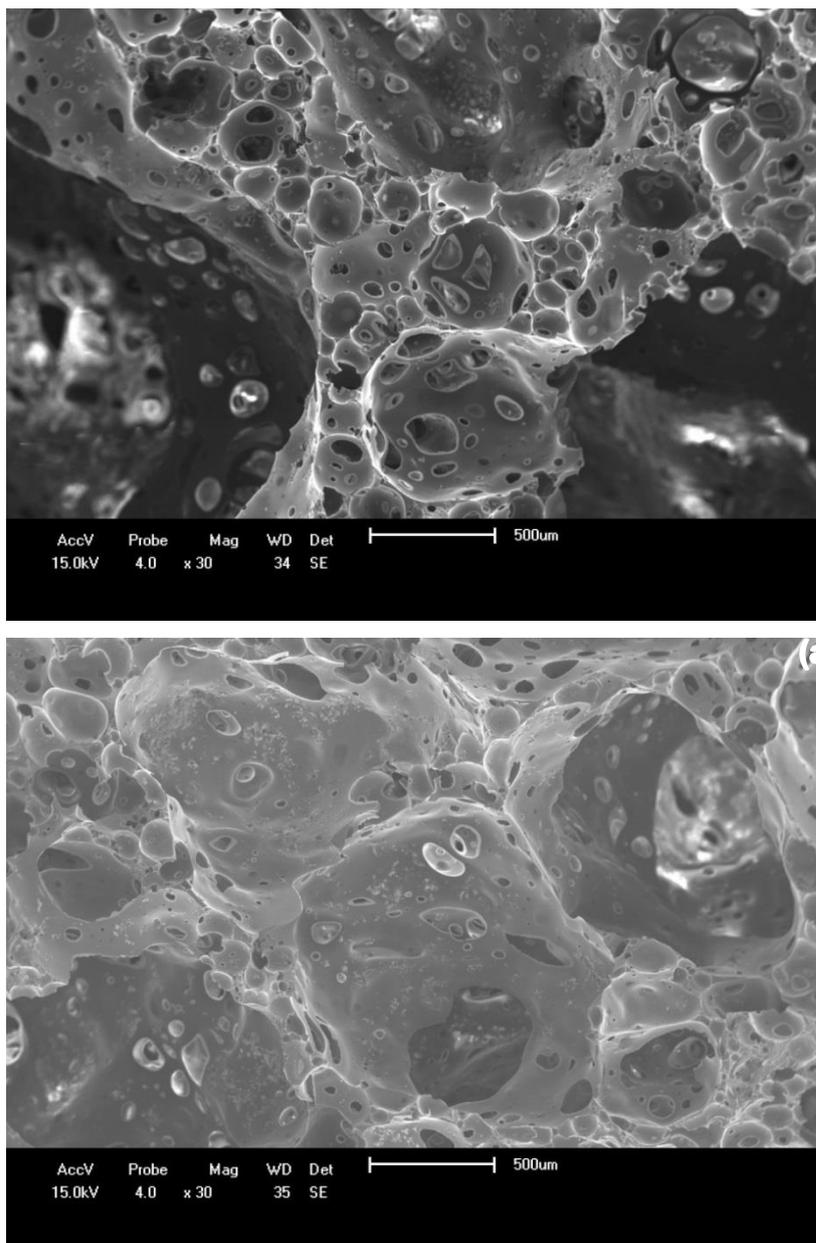


Figura 46. Micrografias das espumas vítreas V97.C3.P40, preparadas com PVD de granulometria 91,0 μm , queimadas em 800°C com taxas de aquecimento de (a) 2,5 e (b) 5,0 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Magnitude original: 30x).

As micrografias mostram ampla distribuição de poros nas paredes das células maiores. Resultados similares também foram obtidos por Mear *et al.* (2006)b e Attila *et al.* (2013).

De acordo com Bernardo e Albertini (2006) a presença de poros nas paredes das células das espumas vítreas contribui para a diminuição da condutividade do material. Sendo assim, os baixos valores de condutividade térmica alcançados podem ser atribuídos a esta porosidade presente nas paredes, como vista na Figura 46 (a) e (b), que geram descontinuidades na condução do calor pelo vidro, que possui condutividade mais elevada. Os poros presentes nas paredes são, em sua maioria, poros fechados, que segundo König *et al.* (2014), estão mais associados ao isolamento térmico do que ao acústico.

5.4 Análise de metais

A Tabela 15 apresenta os resultados da análise de metais presentes nas amostras de vidros de lâmpadas fluorescentes compactas e tubulares. A quantificação foi realizada por ICP-OES para cádmio, chumbo e mercúrio.

Tabela 15. Análise de metais dos vidros empregados na preparação das espumas vítreas

Tipo de lâmpada	Parâmetro (mg/kg)					
	Cádmio	LQ ¹²	Chumbo	LQ	Mercúrio ^{**}	LQ
Compacta	n.d.*	0,098	32,2	0,393	n.d.*	0,094
Tubular	n.d.*	0,094	6,42	0,378	n.d.*	0,098

* Não detectado.

** Com geração de hidretos.

Os resultados mostraram que não foi detectada a presença de cádmio, nem de mercúrio, para os dois vidros de lâmpadas empregados na preparação das espumas. A presença mais acentuada de chumbo foi detectada no vidro de lâmpadas fluorescentes compactas. De acordo com Santos *et al.* (2010) o chumbo está presente na constituição dos vidros de lâmpadas. O óxido deste metal é adicionado à composição devido à processabilidade exigida nesta aplicação (XIE *et al.*, 2012).

De acordo com o Anexo A da NBR 10.0004 (ABNT, 2004) lâmpadas de vapor de mercúrio após o uso (código de identificação F044) são caracterizadas como resíduo perigoso, portanto, Classe I. O processo de descontaminação térmica a que foram submetidos os resíduos separados destas lâmpadas tem como objetivo permitir a classificação destes como Classe II – não perigosos. A classificação de resíduos na Classe II como inerte ou não inerte exige a realização de ensaios de metais pela técnica de solubilização, de acordo com a NBR 10.006 (ABNT, 2004).

A Tabela 16 apresenta os resultados da análise de metais, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, do PVD e das espumas V97.C3.P40, queimada em 800°C , e V96.C4.P40, queimada em 850°C , obtidos após solubilização, quantificados por ICP-OES.

Os resultados mostraram que, tanto o PVD quanto as espumas vítreas não apresentaram solubilização de cádmio durante o ensaio. Em relação ao mercúrio, os resultados mostraram que ocorreu a liberação de $0,910 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a partir do PVD, enquanto não foram detectados traços deste metal no solubilizado das espumas vítreas. Em relação ao chumbo, a concentração mais elevada foi obtida a partir do PVD ($121 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Em

¹² LQ: limite de quantificação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

comparação ao PVD, a concentração de chumbo no solubilizado foi reduzida em 76,4% para a espuma V97.C3.P40, chegando a 28,6 mg·L⁻¹ e 98,7% para a espuma V96.C4.P40, que apresentou 1,26 mg·L⁻¹.

Tabela 16. Análise de metais do PVD e das espumas vítreas V97.C3.P40 e V96.C4.P40, queimadas em 800 e 850°C, respectivamente, com taxa de aquecimento de 5,0 °C·min⁻¹, preparadas com PVD de 91,0 µm

Amostra	Parâmetro (mg·L ⁻¹)					
	Cádmio	LQ*	Chumbo	LQ*	Mercúrio***	LQ*
PVD	n.d.**	0,178	121	0,714	0,910	0,178
V97.C3.P40.800	n.d.**	0,199	28,6	0,795	n.d.**	0,199
V96.C4.P40.850	n.d.**	0,194	1,26	0,776	n.d.**	0,194

* Limite de quantificação.

** Não detectado.

*** Com geração de hidretos.

Considerando que as espumas com 4% possuem 1% a menos de vidro em sua composição, a menor quantidade solubilizada de metal era esperada. No entanto, a razão de liberação entre as duas composições é superior a 22 vezes, indicando que, mesmo que a composição das espumas com 3% (queimada em 800°C) e 4% (queimada em 850°C) não seja a mesma, a temperatura de queima provavelmente influencia na quantificação de chumbo liberado na análise. Uma hipótese que pode auxiliar na explicação desta observação é a ocorrência de vitrificação do chumbo, dentro da estrutura da espuma vítrea.

Este fenômeno foi observado por Méar *et al.* (2006)b que prepararam espumas vítreas com vidros de tubos de raios catódicos que apresentaram alta concentração de PbO (20-22%). As espumas foram queimadas em 850°C e após análise por MEV, verificou-se a formação de partículas do metal isoladas no interior da matriz vítrea da espuma.

De acordo com Colombo *et al.* (2003) a vitrificação permite a incorporação, por meio de ligações químicas, de metais pesados que ficam aderidos dentro da estrutura amorfa dos vidros. A literatura também sugere que após a expansão de espumas preparadas com vidros com alto teor de chumbo a liberação do metal seja diminuída em função da vitrificação (YOT e MÉAR, 2011).

O mecanismo para a vitrificação do chumbo nas espumas vítreas pode ser descrito a partir da liberação de fumos do chumbo fundido que, de acordo com Moreira e Moreira (2004), ocorre em temperaturas entre 500 e 600°C. Como o chumbo possui ponto de fusão em 327,4°C (HOLZBACH *et al.*, 2012), o metal presente no vidro empregado na preparação da

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

espuma vítrea (antes da queima) provavelmente se fundiu durante a queima, a partir de 327,4°C e, entre 500 e 600°C reagiu com o oxigênio do ar, formando PbO.

O óxido de chumbo possui ponto de fusão em 888°C (SOARES, 2007). As temperaturas de queima praticadas neste trabalho, nas espumas analisadas, aproximam-se da temperatura de fusão do óxido, o que pode ter acarretado na formação de partículas isoladas de óxido dentro da estrutura da espuma vítrea, como observado por Méar *et al.* (2006)b.

Outra consideração a respeito da diminuição da concentração do chumbo solubilizado das espumas, em comparação ao teor de chumbo solubilizado do PVD, pode ser, provavelmente, devido à liberação de grande quantidade de chumbo, nas temperaturas entre 500 e 600°C, para fora da estrutura vítrea, durante a oxidação do metal. No entanto, para confirmar esta suposição, faz-se necessário analisar os gases produzidos e liberados durante o processo de queima.

A Tabela 17 apresenta os padrões de concentração para o ensaio de solubilização, estabelecidos no Anexo G da NBR 10.004 (ABNT, 2004) para os parâmetros cádmio, chumbo e mercúrio.

Tabela 17. Padrões para o ensaio de solubilização estabelecidos pela NBR 10.004 (Anexo G) (ABNT, 2004)

Parâmetro	Limite máximo no extrato (mg·L ⁻¹)
Cádmio	0,005
Chumbo	0,01
Mercúrio	0,001

A comparação dos dados da Tabela 16 com os apresentados na Tabela 17, permite a classificação dos possíveis resíduos das espumas vítreas, de acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004) como sendo Classe II – não inerte, devido à liberação de quantidades de chumbo superiores àquelas permitidas para o ensaio de solubilização.

6 CONCLUSÃO

Foi possível obter e caracterizar espumas vítreas a partir de vidros de lâmpadas fluorescentes descontaminado de mercúrio empregando carbonato de cálcio como agente espumante.

As principais conclusões deste trabalho encontram-se a seguir apresentadas:

Quanto à moagem do vidro de lâmpadas fluorescentes

- A compressão prévia dos vidros em prensa hidráulica reduz o tempo de operação, permitindo a obtenção de partículas finas com redução de até 50% do tempo necessário em comparação à operação com o vidro *in natura*;
- Para a obtenção de maior fração mássica de partículas com granulometria média de 91 μm , a melhor configuração para moagem é a cominuição durante 1 h, empregando vidro prensado;

Quanto à pressão de conformação das espumas vítreas

- Esta variável não apresentou relação significativa com o percentual de expansão observado nas espumas;

Quanto ao percentual de CaCO_3

- O percentual de CaCO_3 foi a variável determinante para os valores de percentual de expansão das espumas vítreas. O melhor valor encontrado foi com 3%, que promoveu expansão de 513,8%;
- O aumento no percentual de agente espumante para 8% não resultou em expansão volumétrica dos corpos de prova provavelmente devido ao aumento da viscosidade do vidro e à formação de fases cristalinas na fase vítrea. Estudos mais aprofundados devem ser realizados para comprovar estas afirmações;

Quanto à temperatura de queima das espumas vítreas

- Quando se praticou queima em temperatura menor que a temperatura de amolecimento do vidro (790°C), o processo de expansão não ocorreu satisfatoriamente, e em temperaturas acima deste valor, a obtenção de espumas com elevada expansão volumétrica é prejudicada devido à diminuição excessiva da viscosidade do vidro;

6 CONCLUSÃO

- O melhor valor encontrado para a temperatura de queima, considerando percentual de expansão, foi de 800°C;

Quanto à taxa de aquecimento e à granulometria do PVD

- A taxa de aquecimento e a granulometria do PVD apresentaram significância para a expansão das espumas vítreas;
- A diminuição da taxa de aquecimento para 2,5 °C·min⁻¹ e a elevação da granulometria do PVD para 91,0 µm resultaram em maiores percentuais de expansão, que promoveu expansão volumétrica de 593,6% para 3% de CaCO₃;

Quanto às propriedades físico-mecânicas das espumas vítreas

- O aumento do percentual de expansão apresentou relação inversamente proporcional à massa específica e à porosidade;
- Todas as espumas preparadas neste trabalho apresentaram massa específica dentro da faixa de valores de espumas vítreas comerciais (0,1-0,3 g·cm⁻³), com valor mínimo de 0,187 e máximo de 0,282 g·cm⁻³;
- A porosidade apresentou valor máximo de 92,8%, para a espuma de menor massa específica (V97.C3.P40, com granulometria de 91,0 µm e taxa de aquecimento de 2,5 °C·min⁻¹);
- Cerca de 66% das composições apresentaram porosidades superiores a 90%;
- As espumas vítreas apresentaram baixa resistência mecânica à compressão (0,14-0,83 MPa) em relação às espumas vítreas comerciais (0,4-6,0 MPa);
- Os valores de condutividade térmica apresentados pelas espumas vítreas (máximo de 0,160 W·m⁻¹·°C⁻¹), nas temperaturas de 75 a 250°C, classificam-nas como isolantes térmicos;

Quanto à presença de metais no PVD e nas espumas vítreas

- O processo de queima das espumas vítreas reduziu em até 98,7% o teor de chumbo solubilizado na análise de metais, em comparação à concentração de chumbo solubilizada na análise do PDV;
- Quanto ao mercúrio e ao cádmio, as análises mostram que as espumas vítreas obtidas não possuem contaminação com estes metais, ou possuem em quantidades abaixo dos limites de detecção da técnica.

A aplicação de vidros de lâmpadas fluorescentes descontaminados de mercúrio propõe uma destinação sustentável ao resíduo com provável economia energética e redução da emissão de metais para o ambiente. O emprego de vidro de lâmpadas fluorescentes para produção de espumas vítreas constitui um processo de interesse tecnológico, ambiental e econômico, resultando em um produto de interesse comercial, que colabora com o meio ambiente e para a implementação da logística reversa, criando uma rota efetiva de reaproveitamento do mesmo.

REFERÊNCIAS

AABØE, R.; OISETH, E., 2004. Foamed glass: an alternative lightweight and insulating material. In: INTERNACIONAL SYMPOSIUM ORGANIZED BY THE CONCRETE AND MASONRY RESEACH, 2004, Kingston University, London. **Proceedings...**, Sustainable Waste Management and Recycling: Glass waste, London, Thomas, Telfonrd Publishing, p. 167-176, 2004.

AKERMANN, 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: 04 de julho de 2012.

ALVES, O., GIMENEZ, I. d. F.; MAZALI, I. O, Vidros. **Cadernos temáticos de Química Nova na Escola**, Ed. Maio, p.13-24, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E1225-09: Standard Test Method for Thermal Conductivity of Solids by Means of the Guarded-Comparative-Longitudinal Heat Flow Technique**, 2009, 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004: Resíduos sólidos - classificação**. Rio de Janeiro, 2004, 71 p.

_____. **NBR 10.006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004, 7p.

ATILLA, Y.; MUSTAFA, G.; TASDERMICI, A., Foam glass processing using a polishing glass powder residue. **Ceramics International**, v. 39, p. 5869-5877, 2013.

AXINTE, E., Glasses as engineering materials: A review. **Materials and Design**, v. 32, p. 1717-1732, 2011.

AYADI, A.; STITI, N. BOUMCHEDDA, K.; RENNAI, H.; LERARI Y. Elaboration and characterization of porous granules based on waste glass. **Powder Technology**, v. 211, p. 423-426, 2011.

BENGLINI, G. A., BUSTO, M., FANTONI, M.; FINO, D., Eco-efficient waste glass recycling: Integrated waste management and green product development through LCA. **Waste Management**, v. 32, pp. 1000-1008, 2012.

BENTO, A. C.; KUBASKI, E.; SEQUINEL, T.; PIANARO, S.; VARELA, J. A.; TEBCHERANI, S. M. Glass foam of macroporosity using glass waste and sodium hydroxide as the foaming agent. **Ceramics International**, Volume 39, pp. 2423-2430, 2013.

BERNARDO, E.; ALBERTINI, F., Glass foams from dismantled cathode ray tubes. **Ceramics International**, v. 32, pp. 603-608, 2006.

BERNARDO, E., CEDRO, R., FLOREAN, M.; HREGLICH, S., Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams. **Ceramics International**, V. 33, p. 963-968, 2007.

REFERÊNCIAS

BOCCACCINI, A. R., ROSSETTI, M., ROETHER, J. A.; ZEIN, S. H. S. F. M., Development of titania coatings on glass foams. *Construction and Building Materials*, v. 23, p. 2554-2558, 2009.

BRASIL. Lei n.º 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei n.º 9.605 de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, n.º 147, 03 ago., 2010. Seção 1. pt 3.

BUSSI, J.; CABRERA, M. N.; CHIAZZARO, J.; CANEL, C.; VEIGA, S.; FLORENCIO, C. DALCHIELE, E. A.; BELUZZI, M. The recovery and recycling of mercury from fluorescent lamps using photocatalytic techniques. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 85, p. 478-484, 2010.

BYUNG IL, K (2003). Manufacture of foam glass using waste fluorescent lamp. 2003026078 Korean Patent.

CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Editora LTC, 7º Ed., 2008.

CARTER, C.B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**, Editora Springer, 2007.

CHEN, B., LUO, Z.; LU, A. Preparation of sintered foam glass with high fly ash content. *Materials Letters*, v. 65, p. 3555-3558, 2011.

CHEN, B., WANG, K., CHEN, X.; LU, A.. Study of foam glass with high content of fly ash using calcium carbonate as foaming agent. *Materials Letters*, v. 79, p. 263-265, 2012.

COLOMBO, O., BRUSATIN, G., BERNARDO, E.; SCARINCI, G. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Current opinion in Solid State and Materials Science*, v. 7, p. 225-239, 2003.

DAL BÓ, M., SILVA, L.; OLIVEIRA, V.. Fabricação de Vetrosas com a utilização de Resíduos de Vidro Plano e Vidro de Bulbos de Lâmpadas. *Cerâmica Industrial*, v. 14, p. 29-33, 2009.

DURÃO Jr., W. A.; WINDMÖLLER, C. C. A questão do mercúrio em lâmpadas fluorescentes. *Química Nova na Escola*, v. 25, pp. 15-19, 2008.

EPA, United States Environmental Agency, Mercury Lamp Drum-Top Crusher Study. Estados Unidos, 2006. Disponível em:

< <http://www.epa.gov/osw/hazard/wastetypes/universal/drumtop/index.htm>>. Acesso em: 27 de fevereiro de 2014.

FERNANDES, H. R., TULYAGANOV, D. U.; FERREIRA, J. M. F. Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents. *Ceramics International*, v. 35, p. 229-235, 2009.

FERNANDES, H. R. ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; LANCELLOTTI, I. PASCUAL, M. J.; FERREIRA, J. M. F. The use of egg shells to produce Chatode Ray Tubes (CRT) glass foams. *Ceramics International*, v. 39, p. 9071-9078, 2013.

REFERÊNCIAS

- FURLANI, E., TONELLO, G.; MASCHIO, S. Recycling of steel slag and glass cullet from energy saving lamps by fast firing production of ceramics. **Waste Management**, v. 30, p. 1714-1719, 2010.
- FURLANI, E.; TONELLO, G.; MASCHIO, S.; ANEGGI, E.; MINICHELLI, D.; BRUCKNER, S.; LUCCHINI, E. Sintering and characterization of ceramics containing paper sludge, glass cullet and different types of clayey materials. **Ceramics International**, v. 37, p. 1293-1299, 2011.
- GARKAVI, M. S., MEL'CHAEVA, O. K.; NAZAROVA, A. I. Effect of the process parameters of mix preparation on the properties of foam glass. **Glass and Ceramics**, v.1-2, p. 44-46, 2011.
- GEANKOPLIS, C. J., 1998. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. Conpañía Editorial de Continental, S.A. De C.V. 3º Ed. 1998.
- GODINHO, K. O., HOLANDA, J. N. F.; SILVA, A. G. P. da. Obtenção e avaliação de propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos à base de argila e vidros reciclados.. **Cerâmica**, v. 51, p. 419-427, 2005.
- GUO, H. W.; WANG, X. F.; GONG, Y. X.; LIU, X. N.; GAO, D. N. Improved mechanical property of foam glass composites toughened by glass fiber. **Materials Letters**, v. 64, p. 2725-2727, 2010.
- HASHEMINIA, S.; NEMATI, A.; YEKTA, E.; ALIZADEH, P. Preparation and characterization of diopside-based glass-ceramic foams. **Ceramics International**, v. 38, p. 2005-2010, 2012.
- HIRAJIMA, T.; BISSOMBOLO, A.; SASAKI, K.; NAKAYAMA, K; HIRAI, H.; TSUNEKAWA, M. Flotability of rare earth phosphors from waste fluorescent lamps. **International Journal of Mineral Processing**, v. 77, p. 187-198, 2005.
- HU, Y.; CHENG, H. Mercury risk from fluorescent lamps in China: Current status and future perspective. **Environment International**, v. 40, p. 141-150, 2012.
- HOLZBACH, J. C.; BARROS, E. I. T. M.; KRAUSER, M. O.; LEAL, P. V. B. Chumbo: uma introdução à extração e a fitorremediação. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 3, n° 4, p. 177-183, 2012.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**, 2010.
- JANG, M., HONG, S. M.; PARK, J. K. Characterization and recovery of mercury from spent fluorescent lamps. **Waste Management**, v. 40, p. 5-14, 2005.
- KÖNIG, J., PETERSEN, R. R.; YUE, Y. Influence of the glass-calcium carbonate mixture's characteristics on the foaming process and the properties of the foam glass. **Journal of European Ceramic Society**, v. 34, p. 1591-1598, 2014.
- KRISTOV, V.; WÄGER, P. A.; DACOMBE, P.; GILGEN, P. W.; HEAVEN, S.; HILTY, L. M.; BANKS, C. J. Analysis of energy footprints associated with recycling of glass and plastic-case studies for industrial ecology. **Ecological Modelling**, v. 174, p. 175-189, 2004.

REFERÊNCIAS

- LEBULLENGER, R.; CHENU, S.; ROCHURULLÉ, J.; MERDRIGNAC-CANANEC, O.; CHEVIRÉ, F.; TESSIER, F.; BOUZAZA, A.; BROSSILON, S. Glass foams for environmental applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2562-2568, 2010.
- LEE, C., Production of alumino-borosilicate foamed glass bofy from waste LCD. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, pp. 1916-1925, 2013.
- LIAO, Y.; HUANG, C. Glass foam from mixture of reservoir sediment and Na₂CO₃. **Ceramics International**, v. 38, pp. 4414-4420, 2012.
- LIMBACHIYA, M., MEDDAH, M. S.; FOTIADOU, S. Performance of granulated foam glass concrete. **Construction and Building Materials**, v 28, p. 759-768, 2012.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Operaciones Unitarias en Ingenieria Quimica**. Editora Mc.Graw-Hill, Madrid, 4° ed., 1998.
- MANEVICH, V. E.; SUBBOTIN, K. Y. Mechanism of foam-glass formation. **Glass and Ceramics**, v. 65, p. 5-6, 2008.
- MEAR, F.; YOT, P.; CAMBON, M.; RENAUD, C.; RIBES, M. Characterization of porous glasses prepared from Chatod Ray Tube (CRT). **Powder Technology**, v. 162, p. 59-63, 2006a.
- MEAR, F., YOT, P.; RIBES, M. Effects of the temperature, reaction time and reducing agent content on the synthesis of macroporous foam glasses from waste funnel glasses. **Materials Letters**, v. 60, p. 929-934, 2006b.
- MÉAR, F., YOT, P., VIENNOIS, R.; RIBES, M. Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass. **Ceramics International**, v. 33, p. 543-550, 2007.
- MICHELIS, I. D., FERELLA, F., VARELLI, E. F., VEGLIÒ, F. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses. **Waste Management**, v. 31, p. 2559-2568, 2011.
- MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especificação do chumbo em plasma para avaliação dos riscos à saúde. **Química Nova**, v.27, n°2, p. 251-260, 2004.
- MOULSON, A. J; HEBERT, J. M. **Eletroceraamics: Materials, Properties, Aplications**. Editora WILEY, 2° Ed., 2003.
- MOURÃO, R. F.; SEO, E. S. M. Logística reversa de lâmpadas fluorescentes. **Revista de Saúde, Meio ambiente e Sustentabilidade**, v. 7, p. 94-112, 2012.
- MUKHERJEE, A. B.; ZEVENHOVEN, R.; BRODERSEN, J.; HYLANDER, L. D.; BHATTACHARYA, P. Mercury in waste in the European Union: sources, disposal methods and risks. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 42, p. 94 – 112, 2004.
- NAIME, R.; GARCIA, A. C. Propostas para o gerenciamento dos resíduos de lâmpadas fluorescentes. **Espaço para a Saúde**, v. 6, p. 1-6, 2012.

NANCE, P.; PATTERSON, J.; WILLIS, A.; FORONDA, N.; DOURSON, M. Human health risks from mercury exposure from broken compact fluorescent lamps (CFLs). **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 62, p. 542-552, 2012.

POKORNY, A. **Obtenção e caracterização de espumas vítreas a partir de resíduos de vidro sodo-cálcico e calcário dolomítico como agente espumante**, 2006, 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

POKORNY, A., VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Influência da granulometria das matérias-primas na microestrutura e nas propriedades de espumas vítreas. In: CONGRESO SAM/CONAMET, 2007, San Nicolás, p. 1027-1032, 2007.

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

POKORNY, A., VICENZI, J. BERGMANN, C. P. Influence of heating rate on the microstructure of glass foams. **Waste Management**, v. 29, p. 172-179, 2011.

POLANCO, S. L. C. **A situação da destinação pós-consumo de lâmpadas de mercúrio no Brasil**, 2007. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Centro Universitário Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2007.

RAPOSO, C.; ROESER, H. M. Contamination of the environment by the current disposal methods of mercury-containing lamps in the state of Minas Gerais, Brazil. **Waste Management**, v. 21, p. 661-670, 2001.

REY-RAAP, N.; GALLARDO, A. Determination of mercury distribution inside spent compact fluorescent lamps by atomic absorption spectrometry. **Waste Management**, v. 32, p. 944-948, 2012.

RODRÍGUEZ, O., TAYUBI, I. P. H.; DELGADO, A. L. Concerns on liquid mercury and mercury-containing wastes: A review of the treatment technologies for safe storage. **Journal of the Environmental Management**, v. 101, p. 197-205, 2012.

ROSA, D. A. de la, VELASCO, A., ROSAS, A.; VOLKE-SEPÚLVEDA, T. Total gaseous mercury and volatile organic compounds measurements at five municipal solid waste disposal sites surrounding the Mexico City Metropolitan Area. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 2079-2088, 2006.

SANTOS, E. J. dos; HERMANN, A. B.; VIEIRA, F.; SATO, C. S.; CORRÊA, Q. B.; MARANHÃO, T. A.; TORMEN, L.; CURTIUS, A. J. Determination of Hg and Pb in compact fluorescent lamp by slurry sampling inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 27-31, 2010.

SCARINCI, G., BRUSATIN, G.; BERNARDO, E. **Glass Foams**. In: **Cellular Ceramics: Structure, manufacturing, properties and applications**. Editora WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 158-176.

SHAO, Y., LEFORT, T., MORAS, S.; RODRIGUEZ, D. Studies on concrete containing ground waste glass. **Cement and Concrete Research**, v. 30, pp. 91-100, 2000.

REFERÊNCIAS

- SHUTOV, A. I., YASHURKAEVA, L. I., ALEKSEEV, S. V.; YASHURKAEV, T. V. Study of the structure of foam glass with different characteristics. **Glass and Ceramics**, v. 64, p. 9-10, 2007.
- SOARES, M. Alguns compostos inorgânicos I40: Óxido de chumbo II PbO. Disponível em: <<http://www.mspc.eng.br/quim2/cpin140.shtml#pbo>> Acesso em: 18 jun. 2014. Ano: 2007.
- SPIRIDONOV, Y. A.; ORLOVA, L. A. Problems of foam glass production. **Glass and Ceramics**, v. 60, p. 9-10, 2003.
- STEINER, A. C. **Foam glass production from vitrified municipal waste fly ashes**, 2006, 223f. Tese (Doutorado) – Technische Universiteit Eindhoven, Dusseldorf, 2006.
- TAKAHASHI, F., KIDA, A.; SHIMAOKA, T. Statistical estimate of mercury removal efficiencies for air pollution control devices of municipal solid waste incinerators. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 5472-5477, 2010.
- VERESHCHAGIN, V. I.; SOKOLOVA, S. N. Formation of a porous structure in granulated glass ceramic material from zeolite-bearing rock with alkali additives. **Glass and Ceramics**, v. 63, p. 227-229, 2006.
- XIE, F., LIU, L.; LI, J. Recycling of leaded glass: scrap cathod ray glass and fluorescent lamp glass. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 585-589, 2012.
- YOT, P. G.; MÉAR, F. O. Characterization of lead, barium and strontium leachability from foam glasses elaborated using waste cathode ray-tube glasses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 236-241, 2011.

APÊNDICE 1. Análise granulométrica do vidro *in natura* e após compressão em prensa hidráulica

Tabela 18. Análise granulométrica da mistura de vidros de lâmpadas fluorescentes compactas e tubulares *in natura*.

Peneira	Abertura (mm)	Massa (g)			%
		Peneira	Peneira + vidro	Vidro	
3/8	9,51	497,7	523,1	25,4	1,7
4	4,76	454,1	918,7	464,6	31,0
10	2,00	455,5	1303,5	848,0	56,5
14	1,41	463,4	578,6	115,2	7,7
20	0,841	439,4	460,8	21,4	1,4
fundo	0,42	388,5	413,9	25,4	1,7
Σ			4198,6	1500,0	100,0

Tabela 19. Análise granulométrica da mistura de vidros de lâmpadas fluorescentes compactas e tubulares após compressão em prensa hidráulica.

Peneira	Abertura (mm)	Massa (g)			%
		Peneira	Peneira + vidro	Vidro	
3/8	9,51	497,7	497,7	0,0	0,0
4	4,76	454,1	472,0	17,9	1,2
10	2,00	455,5	1086,4	630,9	42,1
14	1,41	463,4	711,6	248,2	16,5
20	0,841	439,4	600,5	161,1	10,7
fundo	0,42	388,5	830,5	442,0	29,5
Σ			4198,6	1500,0	100,0

APÊNDICES

APÊNDICE 2. Análises granulométricas da mistura de vidros *in natura* e após compressãoTabela 20. Análise granulométrica do vidro *in natura* moído em moinho de bolas por 2h

Peneira	Peneira	Tamanho (mm)	Tamanho médio (mm)	Massa (g)										Total	%
				1		2		3		4		5			
				Peneira + Pó	Pó										
100	339,8	0,150	0,150	354,2	14,4	354,1	14,3	354,2	14,4	354,9	15,1	353,7	13,9	72,1	14,4
140	320,4	0,106	0,128	371,9	51,5	374,1	53,7	373,3	52,9	374,5	54,1	374,7	54,3	266,5	53,3
270	319,5	0,053	0,0795	345,2	25,7	343	23,5	343,6	24,1	342,9	23,4	343,6	24,1	120,8	24,2
fundo	441,5	-	0,0265	449,91	8,4	450	8,5	450,1	8,6	448,9	7,4	449,2	7,7	40,6	8,1
		Σ			100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	500,0	100,0

Tabela 21. Análise granulométrica do vidro *in natura* moído em moinho de bolas por 3h

Peneira	Peneira	Tamanho (mm)	Tamanho médio (mm)	Massa (g)										Total	%
				1		2		3		4		5			
				Peneira + Pó	Pó										
100	339,3	0,150	0,150	346,1	6,8	346,1	6,8	345,9	6,6	347,1	7,8	346,3	7,0	35,0	7,0
140	320,0	0,106	0,128	372,1	52,1	369,1	49,1	368,1	48,1	373,7	53,7	373,9	53,9	256,9	51,4
270	319,5	0,053	0,0795	350,3	30,8	352,1	32,6	353,7	34,2	347,4	27,9	348	28,5	154,0	30,8
fundo	441,5	-	0,0265	451,83	10,3	453	11,5	452,6	11,1	452,1	10,6	452,1	10,6	54,1	10,8
		Σ			100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	500,0	100,0

APÊNDICES

Tabela 22. Análise granulométrica do vidro *in natura* moído em moinho de bolas por 4h

Peneira	Peneira	Tamanho (mm)	Tamanho médio (mm)	Massa (g)										Total	%
				1		2		3		4		5			
				Peneira + Pó	Pó										
100	339,3	0,150	0,150	340,0	0,7	339,8	0,5	340,0	0,7	340,1	0,8	340,6	1,3	4,0	0,8
140	320,0	0,106	0,128	357,4	37,4	359,0	39,0	356,7	36,7	375,8	55,8	370,5	50,5	219,4	43,9
270	319,5	0,053	0,0795	366,7	47,2	366	46,5	370,1	50,6	355,3	35,8	357,9	38,4	218,5	43,7
fundo	441,5	-	0,0265	456,2	14,7	455,5	14,0	453,5	12,0	449,1	7,6	451,3	9,8	58,1	11,6
Σ					100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	500,0	100,0

Tabela 23. Análise granulométrica do vidro após compressão, moído em moinho de bolas por 1h

Peneira	Peneira	Tamanho (mm)	Tamanho médio (mm)	Massa (g)										Total	%
				1		2		3		4		5			
				Peneira + Pó	Pó										
100	339,3	0,150	0,150	376,6	37,3	377,1	37,8	377,7	38,4	377,7	38,4	375,9	36,6	188,5	37,7
140	320,0	0,106	0,128	364,3	44,3	364,3	44,3	363,2	43,2	346,2	26,2	350,3	30,3	188,3	37,7
270	319,5	0,053	0,0795	333,6	14,1	333,0	13,5	333,8	14,3	344,0	24,5	345,8	26,3	92,7	18,5
fundo	441,5	-	0,0265	445,8	4,3	445,9	4,4	445,6	4,1	452,4	10,9	448,3	6,8	30,5	6,1
Σ					100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	500,0	100,0

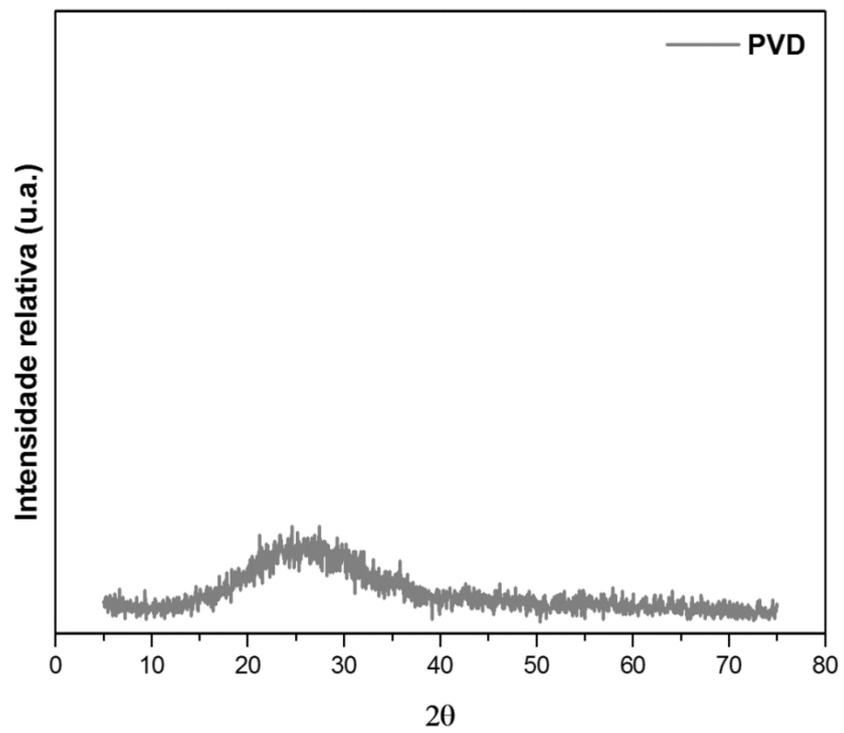
APÊNDICES

Tabela 24. Análise granulométrica do vidro após compressão, moído em moinho de bolas por 1,5 h

Peneira	Peneira	Tamanho (mm)	Tamanho médio (mm)	Massa (g)										Total	%
				1		2		3		4		5			
				Peneira + Pó	Pó										
100	339,3	0,150	0,150	355,7	16,4	356,2	16,9	356,1	16,8	355,0	15,7	354,2	14,9	80,7	16,1
140	320,0	0,106	0,128	373,2	53,2	376,1	56,1	377,1	57,1	358,8	38,8	364,5	44,5	249,7	49,9
270	319,5	0,053	0,0795	342,6	23,1	340,5	21,0	337,9	18,4	351,1	31,6	344,9	25,4	119,5	23,9
fundo	441,5	-	0,0265	448,8	7,3	447,5	6,0	449,2	7,7	455,4	13,9	456,7	15,2	50,1	10,0
Σ					100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	500,0	100,0

Tabela 25. Análise granulométrica do vidro após compressão, moído em moinho de bolas por 2 h

Peneira	Peneira	Tamanho (mm)	Tamanho médio (mm)	Massa (g)										Total	%
				1		2		3		4		5			
				Peneira + Pó	Pó										
100	339,3	0,150	0,150	346,3	7,0	347,5	8,2	347,8	8,5	346,9	7,6	347,0	7,7	39,0	7,8
140	320,0	0,106	0,128	374,3	54,3	372,8	52,8	371,4	51,4	359,6	39,6	361,9	41,9	240,0	48,0
270	319,5	0,053	0,0795	347,7	28,2	348,3	28,8	348,3	28,8	352,8	33,3	349,5	30,0	149,1	29,8
fundo	441,5	-	0,0265	452,0	10,5	451,7	10,2	452,8	11,3	461,0	19,5	461,9	20,4	71,9	14,4
Σ					100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	500,0	100,0

APÊNDICE 3. Difração de raios X do PVD**Figura 47.** Difração de raios X do CaCO_3 .