

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE QUEIMA NA MICROESTRUTURA DE ESPUMAS VÍTREAS OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE VIDRO

A. Pokorny, J. Vicenzi, C.P. Bergmann
Av. Osvaldo Aranha, 99/705C , andrea_pokorny@yahoo.com.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

Neste trabalho, espumas vítreas foram produzidas a partir de vidro sodocálcico moído e um carbonato sintético, utilizado como agente espumante, com composição semelhante à de um calcário dolomítico, aditivado com diferentes óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Na_2O , K_2O , TiO_2 e P_2O_5). O objetivo foi avaliar a influência da temperatura de queima na microestrutura das espumas vítreas. Além disso, avaliou-se a influência da adição dos óxidos na expansão dos corpos cerâmicos. Os corpos cerâmicos foram formulados com 3% em peso de carbonato sintético, conformados por prensagem uniaxial e queimados entre 700°C e 950°C, com uma taxa de aquecimento de 150 K/h. As espumas vítreas formadas foram avaliadas por sua expansão volumétrica, sendo sua microestrutura caracterizada por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que é possível obter espumas vítreas a partir de pó de vidro, utilizando carbonato sintético, com a introdução dos diferentes óxidos, como agente espumante.

Palavras-chave: espumas vítreas, temperatura de queima, vidro sodocálcico, microestrutura.

INTRODUÇÃO

O vidro está entre os materiais que atraem grande interesse na reciclagem. É um dos principais resíduos domésticos, impactando negativamente pela quantidade gerada. Cerca de dez milhões de toneladas de resíduos de vidro se acumulam no meio ambiente por ano⁽¹⁾. Diante deste contexto, evidencia-se a necessidade de buscar alternativas para a sua aplicação, como por exemplo, na fabricação de produtos com valor de mercado, tais como espumas vítreas.

Espumas vítreas são obtidas pela adição de um agente espumante ao vidro finamente moído e queimado em temperaturas acima do seu ponto de amolecimento. Esta temperatura é mantida até que o gás liberado pelo agente espumante seja capturado na estrutura do vidro, formando uma grande quantidade de poros.

A distribuição dos poros, tamanho e estabilidade é um fator importante para a qualidade da espuma vítrea. O tamanho inicial das bolhas pode ser ajustado pela granulometria do pó de vidro inicial. O tamanho final das bolhas depende da taxa de crescimento das mesmas e a coalescência destas a altas temperaturas e a baixas viscosidades⁽²⁾.

O conhecimento da composição química do vidro é necessário e fundamental para o planejamento da mistura vitrificável e consequentemente das características e propriedades dos produtos a base de vidros. A composição química pode possuir uma quantidade apropriada de agentes vitrificantes (SiO_2 , Al_2O_3 ,...), fundentes (Na_2O , K_2O ,...) e estabilizadores (CaO , MgO , ZnO , PbO ,...), que contribuem diferentemente na formação da estrutura vítrea final⁽³⁾.

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

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

No presente trabalho, utilizou-se como matérias-primas vidro sodo-cálcico oriundo de embalagens de vidro transparentes e um carbonato sintético, utilizado como agente espumante. A composição química do vidro foi determinada por fluorescência de raios X (Shimatzu XRF 1800), apresentada na Tabela I. Sua

composição é caracterizada basicamente pela presença predominante de SiO_2 , Na_2O e CaO , típica de um vidro sodo-cálcico.

Tabela I. Composição química do vidro e do calcário dolomítico (% em peso).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	PF
Vidro	71,25	2,12	0,15	0,03	1,62	11,58	12,38	0,75	0,07	0,05	-----

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

O carbonato sintético foi obtido misturando-se carbonatos de cálcio e magnésio puros grau P.A, ambos fornecidos pela SYNTH. Para a determinação dos teores de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio, tomou-se como referência um calcário dolomítico comercial anteriormente utilizado na produção de espuma vítrea⁽⁴⁾. Assim, empregou-se o equivalente em peso a 44,17% de MgCO_3 e 55,83% de CaCO_3 .

A análise mineralógica por difração de raios X do carbonato sintético após calcinação foi realizada em um difratômetro PHILIPS e apontou a presença das fases periclásio (MgO), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e óxido de cálcio (CaO).

O tamanho médio de partícula do carbonato sintético ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$) e do vidro sodocálcico obtido por difração a *laser* (equipamento CILAS 1180) foi 5,83 μm e 81,10 μm , respectivamente.

Os óxidos utilizados neste trabalho na aditivação do carbonato dolomítico sintético foram definidos em função da composição química do carbonato dolomítico comercial anteriormente utilizado na produção de espuma vítrea. Os óxidos foram os seguintes: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Na_2O , K_2O , TiO_2 e P_2O_5 , todos grau P.A. As formulações (e sua nomenclatura) do agente espumante utilizado na produção das espumas vítreas são apresentadas na Tabela II. Estas formulações foram definidas com base em um calcário dolomítico comercial anteriormente utilizado na produção de espuma vítrea⁽⁴⁾.

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

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

Os corpos-de-prova foram confeccionados com 3% em peso de carbonato sintético e 97% em peso de vidro sodocálcico. As nomenclaturas adotadas nas formulações estudadas foram: Si3, Al3, Fe3, Mn3, Na3, K3, Ti3, P3 e CD3.

Métodos

Os corpos cerâmicos foram preparados por prensagem uniaxial a 40 MPa utilizando uma matriz de aço com as dimensões 20 x 60 mm² e queimados em um forno elétrico nas temperaturas de 700°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°C e 950°C, com uma taxa de aquecimento de 150K/h e tempo de patamar de 30 minutos. Após a queima, determinou-se a expansão volumétrica pela inserção dos corpos cerâmicos dentro de uma proveta, no interior do volume pré-calculado de um material em pó – alumina eletrofundida na granulometria <180µm – onde, o acréscimo em altura, devido ao deslocamento do pó, forneceu dados para o cálculo do volume.

Para a determinação do tamanho médio dos poros foram feitas micrografias ópticas em uma lupa Olympus SZ-CTV no aumento de 6,7 vezes. A partir da micrografia utilizou-se o *software UTHSCSA Image Tool* versão 3.00, desenvolvido para determinar o tamanho médio de cada poro, adotando como medida de referência a distância equivalente a 1mm de um paquímetro cuja imagem foi obtida em uma lupa no mesmo aumento das imagens dos corpos cerâmicos (6,7 vezes).

A análise da morfologia das espumas vítreas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio HITACHE Tabletop Microscopy TM-3000, empregado basicamente na avaliação da porosidade das espumas vítreas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados da expansão volumétrica das espumas vítreas formuladas à base de vidro sodocálcico com 3% do carbonato sintético sem e com aditivação de diferentes óxidos, em função da temperatura de queima.

Os resultados obtidos mostram que as espumas vítreas só começaram a expandir a partir da temperatura de 700°C, e todas as formulações estudadas com a mistura de óxidos tendem a uma expansão progressiva até 750°C. A partir desta temperatura até 900°C, as formulações tiveram comportamentos distintos. A formulação sem aditivação de óxidos (CD3), a partir de 800°C, reduziu a expansão inicialmente obtida. Algumas formulações mantiveram acréscimo de expansibilidade até 900°C, como é o caso das espumas vítreas K3, Na3, Al3 e Ti3. Outras, como Si3, Fe3 e Mn3, somente até 850°C, e ainda, a espuma vítrea P3 não expandiu mais, a partir da queima a 800°C. Na faixa de temperatura de 900°C até 950°C, todas as formulações tiveram uma diminuição na expansão volumétrica.

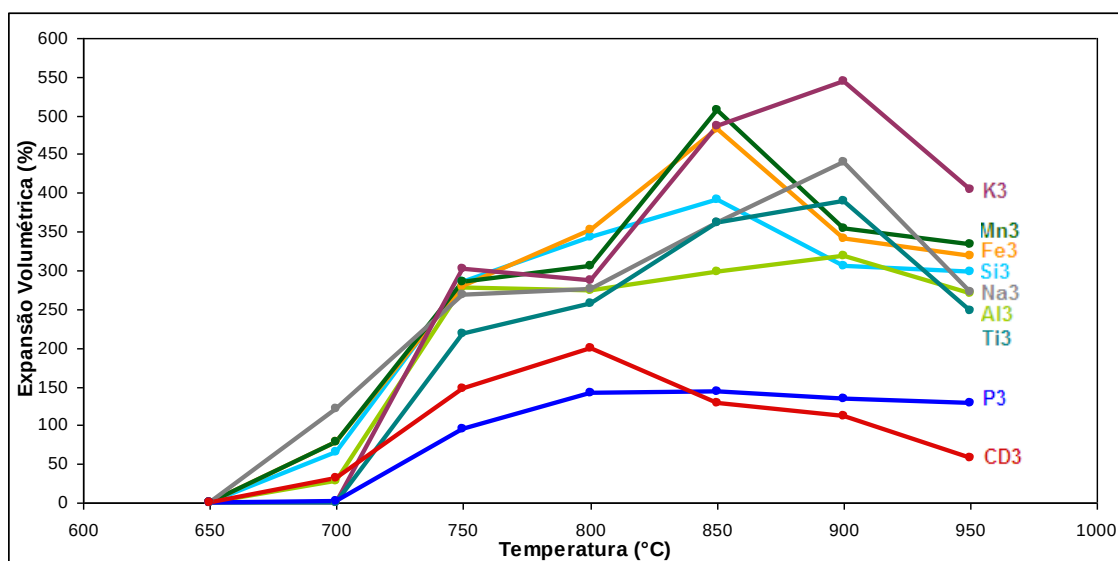


Figura 1. Variação da expansão volumétrica em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético, sem e com aditivação de diferentes óxidos.

A Figura 2 apresenta imagens por MEV da microestrutura das espumas vítreas Al3 e K3 que obtiveram menor e maior expansão volumétrica, respectivamente, para uma temperatura de queima de 900°C. Para comparação, na Figura 2, adicionou-se ainda uma imagem por microscopia eletrônica de varredura da espuma vítrea Fe3, queimada a mesma temperatura, porém com redução de expansão em relação a queima a 850°C.

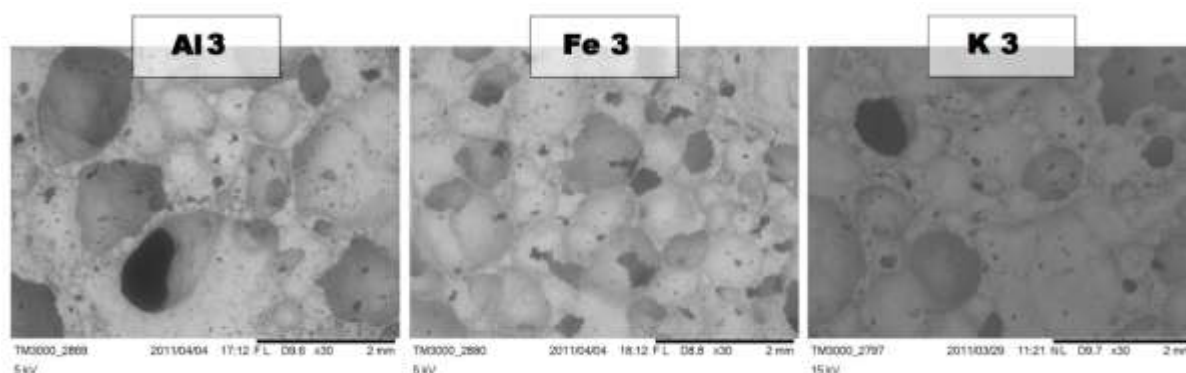


Figura 2. Imagens por microscopia eletrônica de varredura das espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato sintético com Al_2O_3 (Al3), Fe_2O_3 (Fe3) e K_2O (K3) queimadas a 900°C (Aumento: 30X).

Pela Figura 2, pode-se observar que Al3 e K3 apresentam paredes mais espessas e poros maiores e em menor número que Fe3. Esse aumento na espessura da parede também foi constatado por Pokorny⁽⁵⁾ que observou poros com paredes mais bem constituídas nos corpos cerâmicos formulados com um óxido refratário, a alumina. Sem este óxido, os corpos cerâmicos apresentam poros de morfologia mais irregular (menos esférica) e menores.

O aumento da espessura das paredes que aqui foi constatado também foi observado por Wu *et al.*⁽⁶⁾. Este autor relata que as paredes serão mais grossas conforme o número de poros diminui. Assim, os poros expandem mais, sem perder a fase gasosa pela ruptura da parede do poro. Como resultado, o poro tenderá a um formato mais esférico.

Como é de se esperar, a densidade das espumas vítreas é inversamente proporcional à expansão volumétrica, ou seja, quanto maior for a expansão volumétrica de uma amostra, menor será sua densidade. A Figura 4 apresenta as densidades dos corpos cerâmicos com 3% em peso de carbonato dolomítico sintético, aditivados com diferentes óxidos, separadamente.

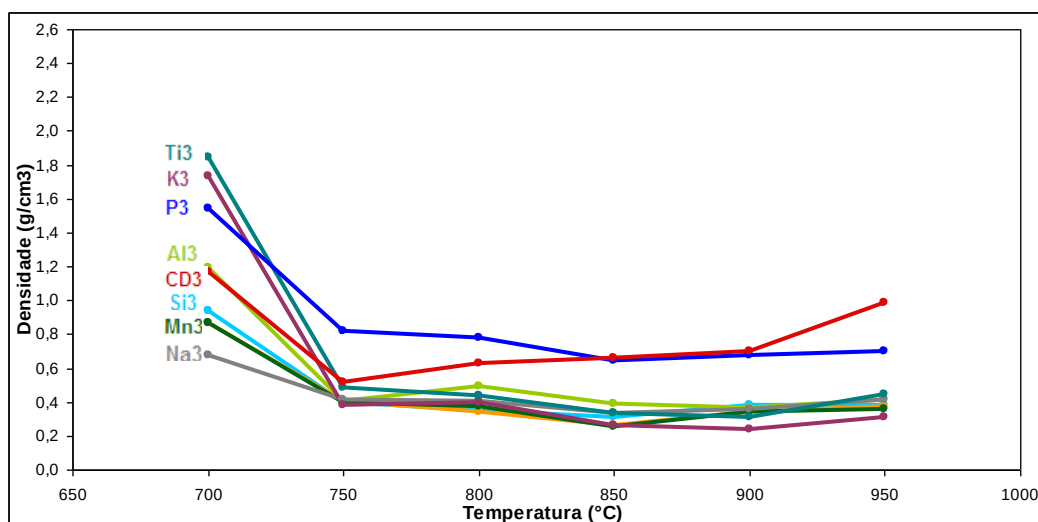


Figura 4. Variação da densidade em função da temperatura de queima de espumas vítreas formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético, sem e com aditivação de diferentes óxidos.

Pela Figura 4, constata-se que as espumas vítreas apresentaram os maiores valores de densidade em temperaturas mais baixas, entre 700°C e 750°C, cerca de 1,9 g/cm³. Estes valores de densidade foram diminuindo com aumento da temperatura, chegando 0,2 g/cm³ para as espumas vítreas K3, a 900°C.

Na avaliação da porosidade, três fatores dependentes da temperatura atuam decisivamente para a espumação dos corpos cerâmicos: a liberação (e expansão) de CO₂ pelo agente espumante, a viscosidade de fase vítrea e o transporte de massa (difusão) de gases dissolvidos. A Figura 5 apresenta a microestrutura dos corpos cerâmicos formulados com 3% de carbonato sintético com K₂O (K3) e sem nenhum óxido (CD3). K3 foi a formulação que obteve a expansão máxima e CD3 é a formulação que está sendo utilizada, neste estudo, como base para análise da influência da presença dos óxidos.

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

O processo de coalescência se intensifica com o aumento da temperatura de queima. Verifica-se também que há um aumento no tamanho dos poros que não coalesceram com o aumento da temperatura de queima. Méar *et al.*⁽⁷⁾ e Brusatin *et al.*⁽⁸⁾ constataram que altas temperaturas de queima provocam uma distribuição heterogênea do tamanho dos poros.

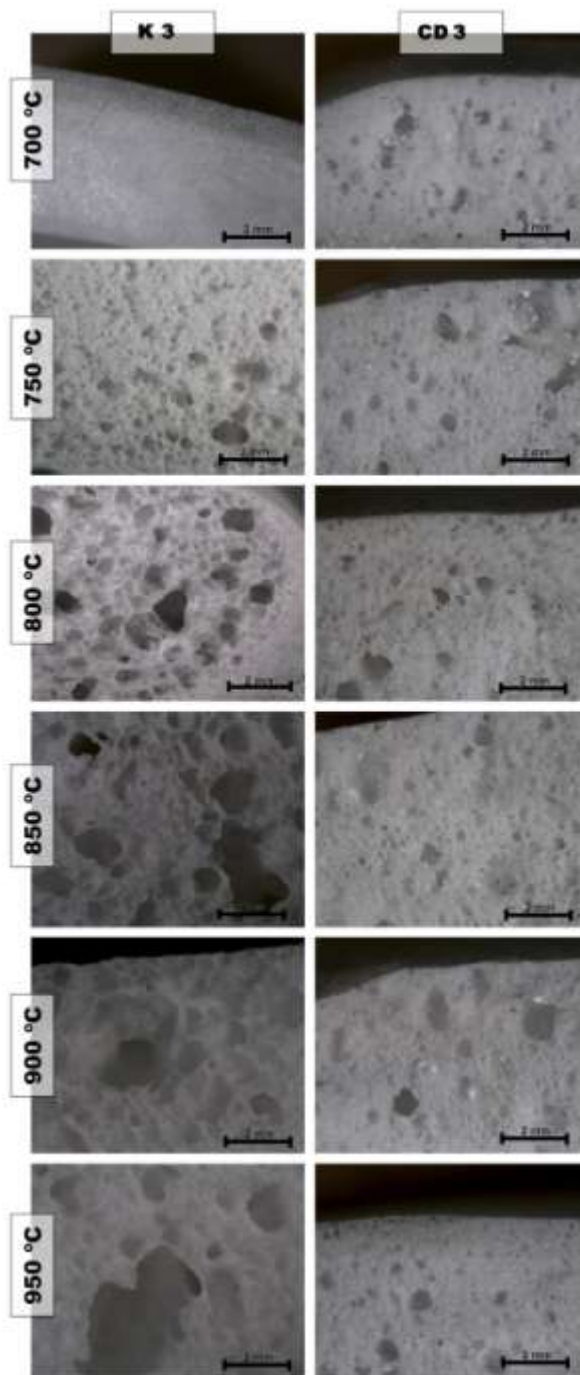


Figura 5. Imagem por microscopia óptica das espumas vítreas K3 e CD3, formuladas com 3% de carbonato dolomítico sintético nas diversas temperaturas de queima (Aumento: 6,7X).

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

Analisando-se as micrografias das espumas vítreas obtidas, observa-se que, no geral, os poros dos corpos cerâmicos ficaram disformes e heterogêneos, provavelmente pelo efeito mais intenso da coalescência dos poros. Wu *et al.*⁽⁶⁾ afirma que com o aumento da temperatura, a aglomeração ou coalescência dos poros ocorre assim como o tamanho dos poros aumenta, como mostrado nas imagens.

A Figura 6 apresenta os valores medidos de diâmetro médio dos poros das espumas vítreas produzidas com 3% de agente espumante, sem e com aditivação de óxidos, pelos quais é possível constatar uma significativa variação do diâmetro médio dos poros em função da temperatura de queima.

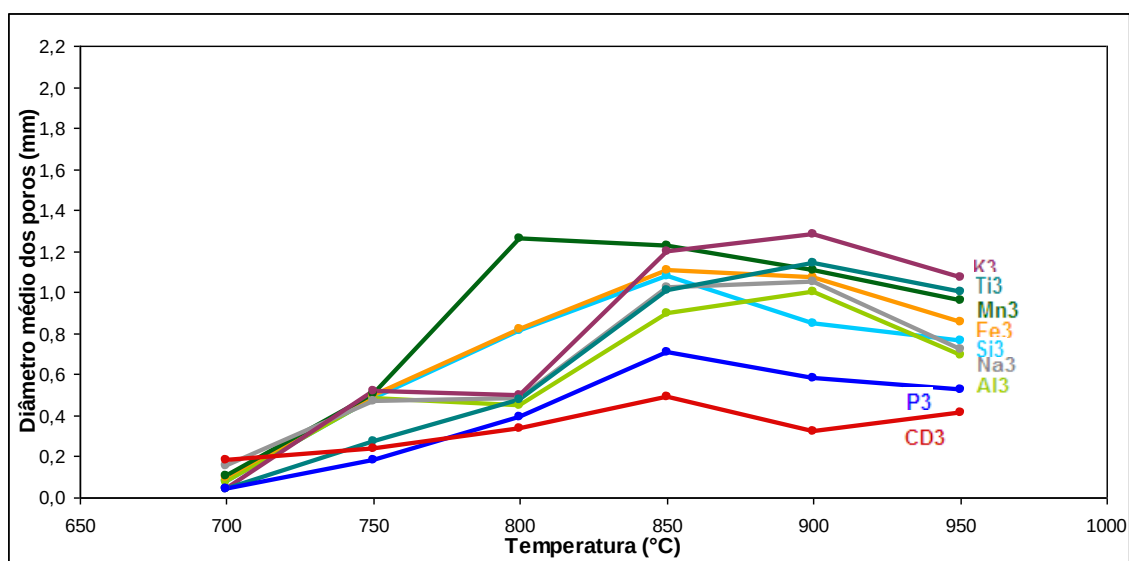


Figura 6. Diâmetro médio dos poros das espumas vítreas produzidas com 3% de agente espumante, sem e com aditivação de óxidos, em função da temperatura de queima.

As curvas da Figura 6 mostram um comportamento semelhante ao da expansão volumétrica, mostrado na Figura 1. Verifica-se que o diâmetro médio não foi crescente até a temperatura de 850°C para todas as formulações. No intervalo entre 750°C e 800°C o diâmetro médio dos poros de Al₃, Na₃ e K₃ permaneceram constantes, ou seja, o aumento da temperatura não alterou o tamanho dos poros

O corpo cerâmico Mn₃, no intervalo entre 750°C e 800°C, apresentou um aumento significativo no diâmetro médio dos poros, de 0,50 mm para 1,26 mm. Apesar de este corpo cerâmico apresentar poros grandes, a sua expansão volumétrica não foi tão expressiva. O mesmo ocorreu com P3 que apresentou poros grandes, mas sua expansão foi a menos significativa. Com isso, pode-se inferir que a expansão volumétrica não necessariamente está relacionada ao tamanho dos poros.

Na medição dos poros, observou-se ainda que, na temperatura de 700°C, apesar da espuma vítrea CD3 não ter apresentado uma expansão volumétrica significativa, seus poros eram grandes e com formatos arredondados. Alguns poros não apresentaram este formato, provavelmente pelo efeito da coalescência. Já a 750°C, 800°C e 850°C, os poros ficaram menores e mais arredondados.

CONCLUSÕES

Foi possível obter espumas vítreas a partir do carbonato dolomítico sintético obtido com carbonatos de grau P.A. e os demais óxidos que compõem um calcário dolomítico comercial. A expansão variou em função da temperatura de queima e do óxido adicionado em cada formulação.

A expansão foi mais intensa até a temperatura de 900°C. A partir desta temperatura todas as formulações tiveram uma diminuição na expansão volumétrica. Em temperaturas muito altas, a viscosidade do vidro será muito baixa e os poros crescem muito rápido, o que pode causar a ruptura ou colapso dos mesmos. Quando isso ocorre na superfície externa da espuma vítrea, poros grandes podem romper e o gás contido neles pode ser perdido.

Para cada formulação, os valores mínimos de densidade aparente observados dependem de um equilíbrio entre a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, o que favorece a expansão da massa fundida sob a pressão interna do gás, e a liberação de gás acompanhada pela queda gradual da espuma vítrea. A expansão volumétrica não necessariamente está relacionada ao tamanho dos poros.

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

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KETOV, A.A. An Experience of Reuse of a Glass Cullet for Production of Foam Structure Material. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM, RECYCLING AND REUSE OF GLASS CULLET, University of Dundee, Russia, 2001. Anais.... Disponível em: <http://ced01.pstu.ac.ru/en/dept/tnv/pers/ketov/lit/article2001.doc>. Acesso em: 15 de maio de 2005.
2. STEINER, A.; BEERKENS, R.G.C. Foam glass from fly ash melts. In: ICG ANNUAL MEETING, Edinburgh, Scotland, 2001. Anais..., p. 1-6. Disponível em: http://www.tno.nl/industrie_en_techniek/productieoptimalisatie_in/glas_en_keramisch_e_techno/tno_glass_publications/Steiner_ICG_2001.pdf. Acesso em: 03 de setembro de 2005.
3. SCARINCI, G. *et al.* Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibres. J Eur. Ceram. Soc., v. 20, p. 2485 – 2490, 2000.
4. POKORNY, A; BERGMANN, C. P.; VICENZI, J. Influência da adição de alumina na microestrutura da espuma vítrea. Cerâmica, v. 54, p. 97-102, 2008.
5. POKORNY, A. Obtenção e caracterização de espumas vítreas a partir de resíduos de vidro sodocálcico e calcário dolomítico como agente espumante, 2006. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
6. WU, J. P. *et al.* Glass ceramic foams from coal ash and waste glass: production and characterization. Adv. Appl. Ceram., v. 105, n. 1, p. 32 – 39, 2006.
7. MÉAR, F., YOT, P., CAMBON, M., CAPLAIN, R., RIBES, M., Characterization of porous glasses prepared from cathode ray tube. Powder Technol., v. 162, p. 59 – 63, 2005.
8. BRUSATIN, G.; BERNARDO, E.; SCARINCI, G. Production of foam glass from glass waste. In: INTERNATIONAL ORGANIZED BY THE CONCRETE AND MASONRY RESEARCH, Kingston University, London, 2004. Anais... Sustainable Waste Management and Recycling: Glass Waste, London, Thomas Telford Publishing, p. 67 – 82.

INFLUENCE OF THE SINTERING TEMPERATURE IN THE MICROSTRUCTURE OF FOAM GLASS OBTAINED FROM WASTE GLASS

ABSTRACT

In this work, foam glasses were produced from grounded soda-lime glass and a synthetic carbonate, used as a foaming agent, with a similar composition to a dolomite lime, added with different oxides (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Na_2O , K_2O , TiO_2 and P_2O_5). The objective was to evaluate the influence of sintering temperature on the properties and microstructure of the obtained material. In addition, the effect of addition of the oxides in the expansion of the ceramic bodies was evaluated. The ceramic bodies were formulated with 3 weight percent of synthetic carbonate, uniaxially pressed and fired within the temperature range from 700°C to 950°C, with a heating rate of 150K/h. The technological characterization of the ceramic bodies involved the determination of the volumetric expansion and their microstructures have been characterized by optical microscopy and scanning electron microscopy. The experimental results have shown foam glass can be obtained from grounded soda-lime glass, using synthetic carbonate, with the introduction of the different oxides, as foaming agent.

Keywords: Foam glass, sintering temperature, soda-lime glass, microstructure.