

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO – PRPPG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**ESPUMAS VÍTREAS OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS: GARRAFAS
DE VIDRO DESCARTADAS E PAPEL LINER PÓS USO**

MILENA DE FRANÇA

Joinville – SC

2023

MILENA DE FRANÇA

**ESPUMAS VÍTREAS OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS: GARRAFAS
DE VIDRO DESCARTADAS E PAPEL LINER PÓS USO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE – como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos.

Orientadora: Profa. Dra. Bianca Goulart de Oliveira Maia.

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira.

Joinville – SC

2023

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

F814e França, Milena de
Espumas vítreas obtidas a partir de resíduos sólidos: garrafas de vidro descartadas e papel liner pós uso/ Milena de França; orientadora Dra. Bianca Goulart de Oliveira Maia; coorientador Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira. – Joinville: UNIVILLE, 2023.

98 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Isolamento acústico. 2. Isolamento térmico. 3. Materiais porosos. 4. Resíduos de vidro – Reaproveitamento. 5. Resíduos de papel – Reaproveitamento. I. Maia, Bianca Goulart de Oliveira (orient.). II. Oliveira, Antônio Pedro Novaes de (coorient.). III. Título.

CDD 628.4

Termo de Aprovação

“Espumas Vítreas Obtidas a partir de Resíduos Sólidos: Garrafas de Vidro Descartadas e Papel Liner Pós Uso”

por

Milena de França

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Bianca Goulart de Oliveira
Orientadora (UNIVILLE)

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Coorientador (UFSC)

Profa. Dra. Sabrina Arcaro
(UNESC)

Profa. Dra. Noeli Sellin
(UNIVILLE)

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Desenvolvimento e Gestão de Processos e Produtos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.



Profa. Dra. Bianca Goulart de Oliveira
Orientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

Joinville, 26 de maio de 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE pelo apoio financeiro e bolsa de estudos, aos professores pelos conhecimentos transmitidos e aos meus colegas de curso pelo conhecimento compartilhado. Agradeço também a Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, pelo apoio com análises essenciais para execução deste trabalho e disponibilidade de laboratórios.

À professora Dra. Bianca Goulart de Oliveira Maia, pela oportunidade de ingressar numa área tão fascinante, pela orientação, conhecimentos transmitidos e principalmente por sua amizade, atenção comigo e incentivo. Ao professor Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, pela coorientação e pelos ensinamentos.

Agradeço a aluna de Iniciação Científica, Carol, pelo auxílio nas atividades experimentais, companheirismo e parceria, sem dúvidas foi de grande valia sua ajuda. Também agradeço às amigas Leticia, Emanuely e Amanda, pelo auxílio em testes experimentais e pelo suporte dado, sempre sem hesitar. À amiga Aline, que sempre me atendeu com prontidão e prestou apoio quando precisei.

A Deus, por sempre me conceder sabedoria nas escolhas dos melhores caminhos e pela oportunidade de realizar mais este grande sonho.

Ao meu pai, Fabio (in memoriam), que sempre me incentivou e acreditou em mim.

Minha profunda gratidão à minha mãe, Angela de França, que sempre acreditou em mim, por todos os seus esforços, para que os meus sonhos pudessem se concretizar. Meu exemplo de mulher, guerreira e persistente. Ao meu padrasto, Anderson, que sempre que precisei me auxiliou e prestou seu apoio, ajudando em tudo que esteve a seu alcance. Aos meus avós, Erna e José, pelo apoio e incentivo ao longo de toda a minha caminhada.

Ao meu noivo, Luiz, pelo apoio, incentivo e compreensão que sempre teve comigo. Aos meus sogros que colaboraram com este trabalho.

À amiga Leticia Aimi, pelo ombro amigo, pelos momentos de desabafo, sem dúvida sua amizade fez a diferença durante esta jornada de mestrado.

A todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Aos membros da banca examinadora, agradeço por aceitarem avaliar este trabalho, certamente acrescentando valiosas contribuições.

RESUMO

ESPUMAS VÍTREAS OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS: GARRAFAS DE VIDRO DESCARTADAS E PAPEL LINER PÓS USO

Espumas vítreas são materiais empregados para a fabricação de sistemas para isolamento térmico e/ou acústico e suportes catalíticos já que eles apresentam baixa condutividade térmica e porosidade média maior que 70%. São obtidas a partir de uma matriz vítrea e de um agente porogênico (formador de poros). Neste trabalho, foram investigados corpos cerâmicos produzidos a partir de dois resíduos, isto é, vidro, proveniente de garrafas descartadas e papel liner (10 – 50% em massa) como agente formador de poros. O papel liner possui vida longa pós uso, devido ao recobrimento de silicone, o que o torna não biodegradável. Não se tem notícias, até o momento, da utilização do papel liner como agente porogênico evidenciando assim o caráter inovador deste trabalho e a sua contribuição para com a redução da exploração de recursos naturais. Para obtenção das espumas vítreas, as garrafas de vidro foram trituradas e moídas a seco e o papel liner passou por uma queima primária para a produção e a obtenção de um pó com características apropriadas. Os pós obtidos foram homogeneizados a úmido e então colocados em molde cilíndrico de silicone. Os corpos de prova obtidos após a evaporação da água, foram queimados (800 °C a 950 °C por 30 a 120 min) e, posteriormente, caracterizados do ponto de vista de suas propriedades químicas, físicas, estruturais e morfológicas. A decomposição do agente porogênico em intervalos de temperatura e tempo específicos promoveu o aprisionamento dos gases gerados, resultando na expansão das espumas. As análises térmicas e o teste inicial realizados indicaram que as formulações contendo 10 e 20 % em massa de papel liner (PL10 e PL20) apresentaram a melhor relação entre as quantidades de matérias-primas e a porosidade resultante. As espumas vítreas obtidas com papel liner apresentaram porosidade entre 72 e 81% com condutividade térmica entre 0,040 e 0,046 W/m.K e resistência à compressão entre 0,53 e 4,07 MPa. Os valores de condutividade térmica obtidos para PL10 e PL20 foram similares. Por outro lado, a resistência mecânica e a porosidade resultantes (amostra PL10) foram melhores quando comparados aos das espumas vítreas comerciais. As espumas vítreas obtidas apresentaram propriedades com valores de acordo com os limites usuais das espumas vítreas comerciais, indicando a possibilidade de obtenção de materiais com porosidade controlada a partir de matérias-primas alternativas, para aplicações, nas quais o isolamento térmico e/ou acústico e a não inflamabilidade são os principais requisitos técnicos.

Palavras-chave: *Espumas vítreas, Papel liner, Isolantes térmicos, Materiais porosos, Resíduos.*

ABSTRACT

GLASS FOAMS OBTAINED FROM SOLID WASTE: GLASS FROM DISCARDED BOTTLES AND POST-USE LINER PAPER

Glass foams are materials used to manufacture systems for as thermal and/or acoustic insulation and catalytic supports, as they have low thermal conductivity and average porosity exceeding 70%. They are obtained from a glass matrix and a porogenic agent (pore former). In this work, ceramic bodies were produced by investigating two residues: glass from discarded bottles and liner paper (10 – 50% by mass), used as a pore-forming agent. The liner paper has a long lifespan after use due to its silicone coating, making it non-biodegradable. So far, there is no news of the use of liner paper as a porogenic agent, thus evidencing the innovative nature of this work and its contribution to reducing the exploitation of natural resources. To obtain the glass foams, the glass bottles were crushed and dry ground, while the liner paper underwent primary burning to produce a powder with appropriate characteristics. The powders obtained were wet homogenized and then placed in a cylindrical silicone mold. The specimens obtained after water evaporation were fired (800 °C to 950 °C for 30 to 120 min) and subsequently characterized regarding their chemical, physical, structural, and morphological properties. The decomposition of the porogenic agent at specific temperature and time intervals promoted the entrapment of the generated gases, resulting in the expansion of the foams. The thermal analyzes and the initial test carried out indicated that the formulations containing 10 and 20% by mass of liner paper (PL10 and PL20) showed the best relationship between the amounts of raw materials and the resulting porosity. The glass foams obtained with liner paper showed porosity between 72 and 81% with thermal conductivity between 0.040 and 0.046 W/m.K and compressive strength between 0.53 and 4.07 MPa. The thermal conductivity values obtained for PL10 and PL20 were similar. On the other hand, the resulting mechanical resistance and porosity (sample PL10) were better when compared to commercial glass foams. The glass foams obtained showed properties with values in accordance with the usual limits of commercial glass foams, indicating the possibility of obtaining materials with controlled porosity from alternative raw materials, for applications in which thermal insulation and /or acoustic and non-flammability are the main technical requirements.

Keywords: *Glass foams, Liner paper, Thermal insulators, Porous materials, Wastes.*

RESUMEN

ESPUMAS VÍTREAS OBTENIDAS A PARTIR DE RESIDUOS SÓLIDOS: VIDRIO DE BOTELLAS DESECHADAS Y PAPEL LINER POST USO

Las espumas vítreas son materiales utilizados para la fabricación de sistemas de aislamiento térmico y/o acústico, y soportes catalíticos, ya que presentan baja conductividad térmica y porosidad media superior al 70%. Se obtienen a partir de una matriz vítrea y un agente porogénico (formador de poros). En este trabajo, se investigaron cuerpos cerámicos producidos a partir de dos residuos: vidrio de botellas desechadas y papel liner (10-50% en masa) como agente formador de poros. El papel liner tiene una larga vida después de su uso debido al revestimiento de sílica, lo que lo hace no biodegradable. Hasta el momento, no hay noticias del uso del papel liner como agente porógeno, lo que evidencia el carácter innovador de este trabajo y su contribución a la reducción de la explotación de los recursos naturales. Para obtener las espumas vítreas, las botellas de vidrio fueron trituradas y molidas en seco, y el papel liner se sometió a una quema primaria para producir y obtener un polvo con las características adecuadas. Los polvos obtenidos se homogeneizaron en húmedo y luego se colocaron en un molde cilíndrico de silicona. Los especímenes obtenidos después de la evaporación del agua fueron cocidos (800°C a 950°C durante 30 a 120 min) y posteriormente caracterizados desde el punto de vista de sus propiedades químicas, físicas, estructurales y morfológicas. La descomposición del agente porogénico a temperatura e intervalos de tiempo específicos promovió el atrapamiento de los gases generados, lo que resultó en la expansión de las espumas. Los análisis térmicos y la prueba inicial realizada indicaron que las formulaciones que contenían 10 y 20% en masa de papel liner (PL10 y PL20) presentaron la mejor relación entre las cantidades de materias primas y la porosidad resultante. Las espumas vítreas obtenidas con papel liner presentaron porosidad entre 72 y 81% con conductividad térmica entre 0.040 y 0.046 W/m.K y resistencia a la compresión entre 0.53 y 4.07 MPa. Los valores de conductividad térmica obtenidos para PL10 y PL20 fueron similares. Por otro lado, la resistencia mecánica y la porosidad resultantes (muestra PL10) fueron mejores en comparación con las espumas vítreas comerciales. Las espumas vítreas obtenidas mostraron propiedades con valores acordes a los límites habituales de las espumas vítreas comerciales, indicando la posibilidad de obtener materiales con porosidad controlada a partir de materias primas alternativas para aplicaciones en las que se requiera aislamiento térmico y/o acústico y no inflamabilidad. Los principales requisitos técnicos.

Palabras clave: Espumas vítreas, Papel liner, Aislamiento térmico, Materiales porosos, Residuos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de estruturas porosas: a) espuma com porosidade aberta, b) espumas com porosidade fechada.....	19
Figura 2 - Diagrama de Ashby de resistência à compressão em função da densidade para diferentes materiais.	20
Figura 3 – Fotografias mostrando espumas cerâmicas obtidas por diferentes métodos de processamento. a) Réplica polimérica; b) Incorporação de agente porogênico; c) Gelcasting.	24
Figura 4 - Diagrama de tensão-deformação mostrando os estágios da resistência mecânica à compressão em espumas cerâmicas.....	31
Figura 5 - Comparativo de resultados.	34
Figura 6 - Curva de viscosidade de vidro sódico-cálcico em função da temperatura.	39
Figura 7 - Camadas constituintes de “Papel liner”.....	42
Figura 8 – Cadeia produtiva de etiquetas autoadesivas.....	42
Figura 9 - Fluxograma simplificado da metodologia adotada.	46
Figura 10 – Fotografia mostrando as garrafas de vidro utilizadas neste trabalho.	47
Figura 11 - Vidro após moagem primária e após moagem em moinho de bolas.	47
Figura 12 – Fluxograma dos procedimentos para obtenção do pó de vidro.....	48
Figura 13 - Fotografias mostrando papel liner (PL): a) no estado de fornecimento e b) após a trituração durante, aproximadamente, 10 min.	49
Figura 14 – Fluxograma mostrando as etapas para a obtenção de pó de papel liner.	50
Figura 15 – Fluxograma mostrando as etapas para a obtenção da espuma vítrea...51	
Figura 16 – TGA e DTG Papel Liner in natura.	61
Figura 17 – Análise térmica gravimétrica (ATG) de PL exposto as temperaturas e tempos descritos na Tabela 05.	61
Figura 18 – DTG PL exposto as temperaturas e tempos descritos na Tabela 05.	62
Figura 19 – Fotografia do pó de PL obtida após exposição a temperatura de 400 °C durante 30 min e análise térmica gravimétrica (ATG) e derivada primeira (DTG) de PL nesta condição.	63
Figura 20 - Distribuição de tamanhos de partículas dos pós de PL e VG.	65

Figura 21 - Difratoograma de Raios X do papel liner em pó, após tratamento térmico a 400 °C durante 30 min.	66
Figura 22 – Fotografias mostrando corpos de prova de espumas com 10% de papel liner queimados a diferentes temperaturas e tempos.....	68
Figura 23 – Distribuição da porosidade de amostras de vidro e papel liner calcinado (PL10, PL20, PL30, PL40 e PL50) queimadas a 950°C por 90 min, 10°C/min.	70
Figura 24 - Distribuições de tamanho de poros de tamanhos de poros das espumas contendo 10% e 20% de Papel Liner.	72
Figura 25 - Micrografias (MEV) de espumas vítreas queimadas a 950 °C por 90 min: a) PL10 b) PL20.	74
Figura 26 - Difratoograma da espuma vítrea queimada a 950 °C por 90 min contendo PL10.....	75
Figura 27 - Efeito da porosidade sobre a condutividade térmica das amostras.	77
Figura 28 - Efeito da porosidade na resistência mecânica das amostras.	78
Figura 29 - Fotografias da espuma de vidro com 10% de PL (950°C, 90 min), com detalhe da estrutura porosa.....	80
Figura 30 - Fotografias da espuma de vidro com 20% de PL (950 °C, 90 min), com detalhe da estrutura porosa.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos sólidos celulares obtidos por diferentes metodologias de processamento.....	23
Tabela 2 - Propriedades das espumas vítreas comerciais.....	31
Tabela 3 - Propriedades físicas de materiais utilizados como isolantes térmicos.	34
Tabela 4 - Composição típica do vidro sodo-cálcico.	40
Tabela 5 – Temperaturas e tempos de exposição do PL.	49
Tabela 6 – Composição das espumas vítreas.....	51
Tabela 7 – Composição química do vidro de garrafas descartadas utilizadas como matéria-prima.	57
Tabela 8 – Composição química do papel liner queimado utilizado como agente porogênico.....	58
Tabela 9 – Análise química aproximada do papel liner queimado (PL).....	59
Tabela 10 - Efeito da temperatura de queima e do tempo sobre a porosidade das espumas.....	68

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Estudos referentes à espumas vítreas obtidas a partir de resíduos sólidos.	21
Quadro 2 - Características, vantagens e benefícios do papel liner.	43

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 Espumas Cerâmicas	18
3.1.1 Processamento	22
3.1.2 Propriedades e características	26
3.1.3 Aplicações	36
3.2 Resíduos	37
3.2.1 Vidros de embalagens.....	38
3.2.2 Papel Liner	41
3.3 Relevância do trabalho	44
4 METODOLOGIA	46
4.1 Obtenção e preparação das matérias-primas	46
4.2 Preparação das formulações e obtenção das espumas vítreas	51
4.2.1 Definição de temperatura e tempo de exposição	52
4.2.2 Técnicas de caracterização utilizadas.....	53
4.4.1 Análise química e química aproximada.....	53
4.4.2 Análises térmicas	55
4.4.3 Análises físicas e morfológicas	55
4.4.4 Análise estrutural.....	56
4.4.5 Determinação de propriedades	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 Caracterização das matérias-primas	57
5.1.1 Análise química e química aproximada.....	57
5.1.2 Análises térmicas	60
5.1.3 Análise granulométrica e densidade real dos pós	64
5.1.4 Análise estrutural – PL	66
5.2 Caracterização das espumas vítreas produzidas	68
5.2.1 Porosidade	68
5.2.2 Análises morfológicas.....	72

5.2.3 Análise estrutural (DRX).....	74
5.2.4 Condutividade térmica.....	76
5.2.5 Resistência mecânica à compressão	78
6. CONCLUSÃO	82
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
REFERÊNCIAS.....	85

1 INTRODUÇÃO

As espumas vítreas são empregadas como isolantes térmicos e acústicos em construções industriais e estruturas comerciais (POKORNY, 2006). As vantagens do uso deste material para aplicações como isolantes térmicos estão relacionadas as suas principais propriedades tais como baixa condutividade térmica, baixa densidade aparente, excelentes estabilidades térmicas e química, melhores que as dos materiais isolantes convencionais, como espumas poliméricas orgânicas, fibras de vidro ou fibras de lã mineral (LOW, 1981).

Um dos métodos mais utilizados na produção de espumas cerâmicas consiste na adição de um agente formador de poros (agente porogênico) a uma matriz vítrea que em seguida é queimada em temperaturas acima do seu ponto de amolecimento. Esta temperatura é mantida até que o gás liberado pelo agente porogênico seja aprisionado na matriz vítrea (o gás gerado permanece no interior de poros fechados), formando uma grande quantidade de poros, o que se traduz em um aumento da porosidade (80 a 95%). A incorporação do agente porogênico é feita a partir da mistura de pós (a seco ou a úmido) com posterior incorporação em um pré-cerâmico ou suspensão cerâmica. As vantagens deste método são a facilidade de adequação da morfologia, tamanho dos poros e porosidade, sendo que a maior desvantagem é o elevado tempo necessário para a eliminação dos agentes porogênicos (STUDART *et al.*, 2006).

A matriz vítrea utilizada para a produção de espumas pode ser obtida a partir de vidros sódico-cálcicos, tipicamente empregados nas diversas embalagens utilizadas no dia a dia, inclusive as embalagens que são descartadas. Assim, espumas vítreas representam uma aplicação interessante para resíduos de vidros de um ponto de vista econômico e ambiental (POKORNY, 2006).

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Vidro - ABIVIDRO (2019), no país, o mercado produz mais de 8,6 bilhões de unidades por ano, o que equivale a 1,3 milhões de toneladas do material. A quantidade de resíduo de vidro reciclado vem aumentando ao longo dos anos, mas a maior parte é descartada em aterros sanitários. A desvantagem do vidro como um material de descarte é que ele não é biodegradável,

sendo considerado um passivo ambiental inadequado ao ambiente (LIOTTO e SANTANA, 2020).

Usar cacos de vidro nos fornos de produção de novas garrafas traz grandes benefícios ambientais, entre eles a redução do consumo de recursos naturais, como areia, barrilha e calcário. Além disso, reciclar vidro demanda menos energia no processo de fusão, e também reduz a emissão de CO₂ (ABIVIDRO, 2020). Entretanto, entre os problemas que dificultam a reciclagem do vidro no país estão o valor de venda do material mais baixo comparado aos outros tipos de resíduo e a indústria de reciclagem que está concentrada em poucas regiões, exigindo deslocamentos maiores. Uma carga de Manaus, por exemplo, precisa percorrer mais de 3,8 mil km para chegar na cidade de São Paulo. Quando há união destas dificuldades, o custo-benefício fica prejudicado, já que o valor do frete ultrapassa o de venda, tornando o processo economicamente inviável. Além dessas questões, ainda há outro problema, esse resíduo demanda grande cuidado no manuseio, para evitar acidentes (EURECICLO, 2022).

Para a produção das espumas vítreas, além da matriz vítrea é necessário também a utilização do agente formador de poros, responsável pela porosidade que a espuma apresentará.

O papel liner é a base do autoadesivo, usados nas rotulagens em diversas indústrias e amplamente utilizado em aeroportos para identificação de bagagens. Conforme pesquisa de mercado realizada em 2020 pela empresa detentora do papel liner utilizado neste trabalho, a maior parte deste resíduo é enviada para aterros sanitários, pois empresas de reciclagem de papel comum não reciclam este tipo de papel, devido a presença de revestimento com silicone, que os torna não biodegradáveis, representando um impacto ao meio ambiente e desperdício de matéria-prima.

A possibilidade de utilizar este resíduo como agente porogênico na produção de espumas cerâmicas é uma opção atrativa para o cenário atual brasileiro, que conta com apenas uma empresa, localizada em São Paulo, que realiza a reciclagem deste resíduo em grande escala. Estudo da AWA - Alexander Watson Associates relata que o consumo mundial de liners é por volta de 30 bilhões m²/ano por ser largamente utilizado na área industrial, em segmentos específicos (embalagens de incontáveis produtos, automóveis, brinquedos etc.), o que pode facilitar em muito um possível trabalho de segregação, visando sua reutilização.

Segundo Ribeiro (2009), desde a última década alguns trabalhos foram realizados com a finalidade de reciclagem do liner, mas sem sucesso, pois os processos

demonstraram-se onerosos, pois envolvem etapas para a retirada da camada de silicone que recobre o papel. Compósitos poliméricos, materiais compostos por uma matriz polimérica e um agente de reforço, objetivando uma melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e às vezes até mesmo de barreira da resina, têm recebido grande atenção por parte de pesquisadores e da indústria.

O liner considerado neste trabalho é o de papel revestido, usado em películas autoadesivas para impressão a jato de tinta ou eletrostática, obtidos em uma indústria de Joinville/SC, que gera cerca de 10 t/ano deste resíduo. O liner passa a ser considerado um resíduo a partir do momento que cumpre seu objetivo como base do autoadesivo. Após a utilização do adesivo, resta apenas o liner, sem outra utilidade. Vale ressaltar, que conforme classificação da NBR 10004:2004, o papel liner é um resíduo sólido não perigoso e não inerte (Classe IIA). O papel liner possui vida longa pós uso, devido ao revestimento com silicone. A utilização do papel liner como agente porogênico até o momento não havia sido relatada na literatura, evidenciando o caráter inovativo deste trabalho e contribuindo para a redução da exploração de recursos naturais.

Sendo assim, a reutilização de resíduos e a otimização de processos visando o seu reaproveitamento apresentam impactos positivos sobre o meio ambiente e sobre a sociedade. Um exemplo disto é o desvio de resíduos do aterro por meio da reciclagem, que pode agregar valor e viabilizar novas fontes de renda para diversos trabalhadores.

A discussão em torno da destinação, redução e do reaproveitamento de resíduos tem aumentado. A economia circular traz esta preocupação. Segundo Geissdoerfer *et al* (2017) economia circular é definida como um sistema regenerativo no qual a entrada de recursos e o desperdício, a emissão e o vazamento de energia são minimizados pela desaceleração, fechamento e estreitamento do fluxo de material e energia. O objetivo da economia circular é retardar a extração de matérias-primas e maximizar a reutilização de materiais, além de promover a melhoria da produção e desenvolvimento de produtos, buscando um uso menos intensivo dos recursos (COSENZA *et al.*, 2020). Portanto, este trabalho vai ao encontro do objetivo da economia circular, visto o desenvolvimento de um novo produto através de dois resíduos, reduzindo a extração de matérias-primas e o impacto ao meio ambiente.

Neste contexto e com o intuito de desenvolver um produto que utiliza matérias-primas alternativas que contribuem com desenvolvimento sustentável, esta proposta

está relacionada à produção (em escala laboratorial) e caracterização de espumas vítreas a partir de resíduos sólidos (vidros de garrafas descartadas e papel liner pós uso, como agente formador de poros) para aplicações que requerem, principalmente, elevado isolamento térmico a temperaturas não superiores a 500 °C.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar espumas vítreas a partir do reaproveitamento de vidros de garrafas descartadas com a adição de papel liner como agente porogênico alternativo.

2.2 Objetivos específicos

- Obter informações sobre a composição química e comportamento térmico dos resíduos (vidro e papel liner), para definir as melhores condições de processamento de espumas vítreas;
- Avaliar a quantidade de papel liner a ser utilizada na produção de espumas vítreas, bem como avaliar a influência da temperatura e tempo de tratamento térmico nas propriedades finais;
- Caracterizar as espumas vítreas obtidas (porosidade, estrutura, microestrutura, condutividade térmica e resistência mecânica) em condições otimizadas, comparando os resultados obtidos com os resultados normalmente encontrados em espumas vítreas comerciais e com resultados da literatura.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Espumas Cerâmicas

As espumas são materiais celulares que se destacam por sua elevada porosidade, a qual confere propriedades de grande interesse industrial como baixo peso, diferentes graus de permeabilidade, capacidade de absorção sonora e isolamento térmico. Comumente são produzidas a partir de materiais poliméricos, como o poliuretano (PU) e o polipropileno (PP), ou de materiais de origem cerâmica. Nesse último caso, quando produzidas a partir de fases cristalinas são chamadas de espumas cerâmicas, porém também podem ser formadas com a presença de fases cristalinas em uma matriz vítrea, denominadas de espumas vitrocerâmicas, ou produzidas a partir de vidros, mantendo sua estrutura amorfa, referenciadas de espumas de vidro (SILVA, 2019).

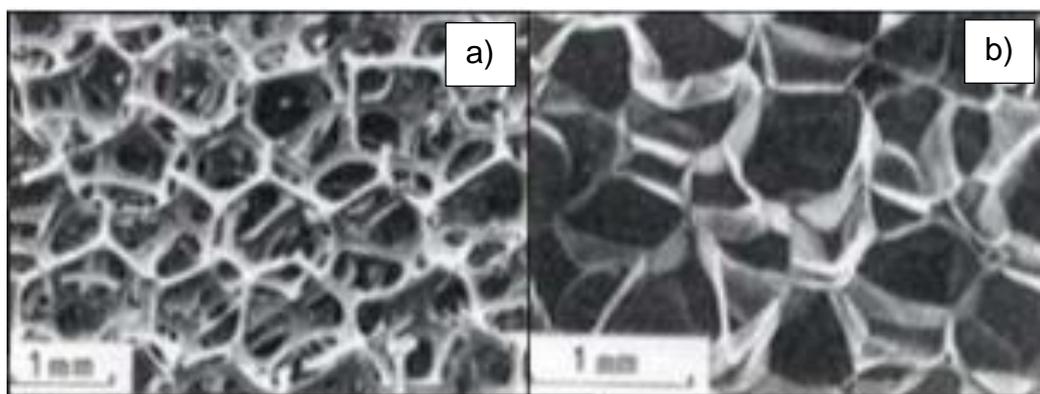
As espumas cerâmicas apresentam uma densidade extremamente baixa, constituídas de uma fase sólida, que é a estrutura rígida do material, e diversas células que comportam fases gasosas, chamadas de poros. Devido a esse aspecto, além das espumas terem baixo peso, combinam outras importantes propriedades, tais como, a baixa condutividade térmica, a incombustibilidade, a elevada área superficial, a possibilidade de alta permeabilidade a gases e líquidos, a resistência a choque térmico e a elevada absorção sonora (PETERSEN *et al.*, 2014).

Os materiais isolantes térmicos são caracterizados, principalmente, pela baixa condutividade térmica, sendo, em sua maioria, materiais cerâmicos. Uma maneira eficiente de promover o isolamento térmico entre dois sistemas ou corpos ocorre quando estes estão no vácuo, que é o melhor isolante térmico que se tem conhecimento. Contudo, devido às dificuldades de obter e manter o vácuo, a solução prática para promover o isolamento é através da inserção de ar nos sistemas, visto que o ar também possui baixa condutividade térmica, com valor de 0,026 W/m.K, a 27 °C. Para isto, são utilizados materiais com elevada quantidade de poros, chamados de sólidos celulares, com porosidade usual acima de 70% (HOLMAN, 1983; GIBSON; ASHBY, 1997). Para que um material apresente porosidade superior a 50%, este deve possuir poros dentro e entre as partículas, pois somente com a presença de poros entre partículas não é possível atingir valores superiores a 52% de porosidade (RICE, 1996).

Segundo Yang (2017), as propriedades das espumas estão diretamente relacionadas com a morfologia, quantidade e tipos de poros presentes na estrutura e de acordo com seus respectivos tamanhos de poros são classificadas como micro (< 2 nm), meso (2-50 nm) e macroporosas (>50 nm). A distribuição e tamanho dos poros, bem como estabilidade, são fatores importantes para a qualidade das espumas (POKORNY, 2006).

As espumas podem ser produzidas com a presença de poros abertos (porosidade aparente) e poros fechados, conforme Figura 1. Os primeiros possuem interconexão, sendo responsáveis pela absorção e permeabilidade a gases ou líquidos e são os principais responsáveis por uma menor resistência mecânica das espumas. Os segundos não se comunicam entre si, tendo um efeito menor na perda de resistência mecânica e são fundamentais para propriedades como isolamento térmico (VAN GARDEREN, 2012; HESKY, 2015).

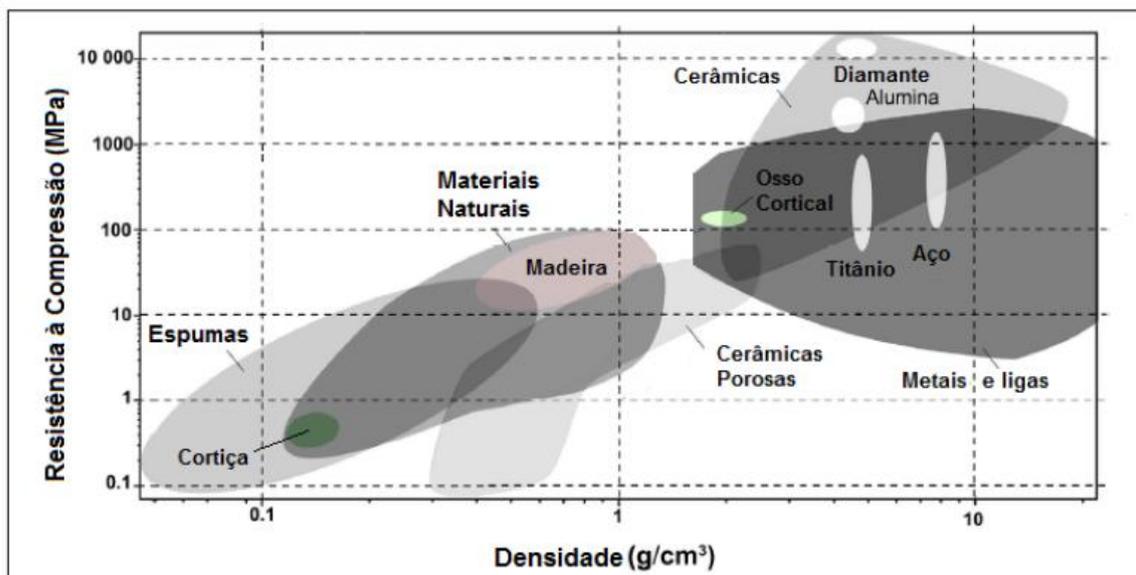
Figura 1 - Exemplo de estruturas porosas: a) espuma com porosidade aberta, b) espumas com porosidade fechada.



Fonte: Adaptado de Gibson; Ashby (1997).

As espumas cerâmicas apresentam uma razoável resistência mecânica à compressão quando comparadas com outros materiais que desempenham a mesma função como espumas poliméricas, cortiças e algumas outras cerâmicas porosas. Exemplo disso, é dado em um diagrama de Ashby de resistência à compressão em função da densidade para diversas classes de materiais (Figura 2), no qual a resistência para as espumas pode chegar a valores de 10 MPa para densidades inferiores a $0,2$ g/cm³ (ROOHANI-ESFAHANI, 2016).

Figura 2 - Diagrama de Ashby de resistência à compressão em função da densidade para diferentes materiais.



Fonte: Adaptado de Roohani-Esfahani, P. *et al.* (2016).

Os materiais normalmente utilizados na obtenção de cerâmicas celulares são alumina, mulita, carbetto de silício, zircônia parcialmente estabilizada, hidroxiapatita e alguns sistemas compósitos, tais como carbetto de silício-alumina, alumina-zircônia, alumina-mulita, mulita- zircônia (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; ZHU; JIANG; TAN, 2002; LIU, 1997). É também possível obter cerâmicas celulares a partir de materiais vítreos ou parcialmente cristalinos, tais como vidros e vitrocerâmicas, com possibilidade de utilização de resíduos sólidos como fonte alternativa de vidro.

As espumas vítreas foram as primeiras espumas artificiais a serem produzidas e comercializadas, sendo que as primeiras patentes do material datam de 1930. As primeiras indústrias que promoveram pesquisas para o desenvolvimento de espumas vítreas foram a Saint Gobain - França e Pittsburg Plate Glass - EUA e Corning Glass Works - EUA (que posteriormente se fundiram em Pittsburg Corning Corporation, primeira indústria a produzir espumas vítreas), sendo que as pesquisas se intensificaram durante a Segunda Guerra Mundial (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

As primeiras formulações de espumas vítreas continham apenas vidros novos especialmente formulados para tais aplicações. Contudo, as formulações vêm sendo preparadas com percentuais de até 98% de vidro reciclado (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005) trazendo assim um benefício ambiental para esse tipo de material.

Estudos no Brasil envolvendo processamento, caracterização e obtenção de espumas vítreas se intensificaram no final da década de 90 e continuaram em crescimento durante os anos 2000 como pode ser observado nos dados do Quadro 01, que traz alguns estudos nessa área. Os estudos demonstram que ao longo dos anos foram utilizados diferentes resíduos como agente porogênico na composição das espumas cerâmicas.

Quadro 1 - Estudos referentes à espumas vítreas obtidas a partir de resíduos sólidos.

Autores/ano	Estudos	Resíduo (s) utilizado (s)
Pokorny (2006)	Obtenção e caracterização de espumas vítreas a partir de resíduos de vidro sodo-cálcico e calcário dolomítico como agente espumante	Garrafas de vidro
Magalhães (2011)	Desenvolvimento de material vitrocêramico utilizando diferentes cinzas de bagaço de cana-de-açúcar	Bagaço de cana-de-açúcar
Arcaro <i>et al.</i> , (2014)	Desenvolvimento de materiais celulares a partir de resíduos de vidro e folhas de bananeira	Garrafas de vidro e folhas de bananeira
Zilli <i>et al.</i> , (2015)	Produção e Caracterização de espumas cerâmicas de resíduos sólidos industriais	Garrafas de vidro e lodo de Estação de Tratamento de efluentes de indústria cerâmica
Souza <i>et al.</i> , (2017)	Espumas de vidro produzidas a partir de garrafas de vidro e resíduos de casca de ovo	Garrafas de vidro e casca de ovo
Teixeira <i>et al.</i> , (2017)	Espumas vitrocristalinas produzidas a partir de garrafas de vidros descartadas e conchas de ostra.	Garrafas de vidro e conchas de ostra
Teixeira <i>et al.</i> , (2017)	Produção e caracterização de espumas vitrocristalinas a partir de resíduos sólidos	Garrafas de vidro e casca de arroz
Stochero <i>et al.</i> , (2021)	Espumas vítreas produzidas a partir de resíduos para aplicação como isolante térmico	Garrafas de vidro e serragem de pinus

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

3.1.1 Processamento

Existem diversas técnicas de processamento utilizadas para a obtenção de cerâmicas celulares, as quais basicamente compreendem três etapas: preparação de uma suspensão de um pó cerâmico, conformação e tratamento térmico (queima) (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

As diversas técnicas de processamento promovem diferentes estruturas porosas e porosidades, sendo que estes fatores determinam suas propriedades e estas, por sua vez, condicionam a aplicação do sólido celular obtido (COLOMBO, 2006). As principais técnicas de processamento de espumas cerâmicas são descritas a seguir.

O método da réplica polimérica, consiste na impregnação de uma suspensão cerâmica numa esponja, geralmente de poliuretano, com posterior secagem, remoção (pirólise) do polímero e sinterização do material cerâmico, a partir do qual obtém-se uma cerâmica celular com estrutura de poros correspondente a uma réplica da esponja polimérica precursora (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006). Os gases gerados na pirólise são tóxicos e esta etapa deve ser bem controlada de modo a evitar trincas e quebras na estrutura porosa, sendo estas as principais desvantagens desse método (STUDART *et al.*, 2006).

Outro método é o do *gelcasting*, uma técnica de espumação direta, no qual a suspensão cerâmica com agente espumante é submetida à agitação intensa, promovendo incorporação de ar e resultando, conseqüentemente, em porosidade. Para estabilizar a estrutura porosa são adicionados monômeros orgânicos que polimerizam *in situ*, consolidando o material (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006; SEPULVEDA; BINNER, 1999). Os gases originados na eliminação dos aditivos utilizados também são tóxicos, o que constitui sua principal desvantagem (ORTEGA; SEPULVEDA; PANDOLFELLI, 2002).

O método utilizado neste trabalho se baseia na técnica de incorporação de um agente porogênico, ou agente de sacrifício, que é também o mais utilizado na produção de espumas cerâmicas e consiste na incorporação destes agentes formadores de poros na matriz cerâmica, os quais são removidos por pirólise, evaporação, sublimação ou processos químicos (STUDART *et al.*, 2006; ROMANO; PANDOLFELLI, 2006).

Os agentes porogênicos podem ser sintéticos (como os polímeros) ou naturais (como os resíduos vegetais e minerais), com tamanho, forma e quantidade de poros dependentes da granulometria e percentual do agente porogênico (SOUSA *et al.*,

2006; COLOMBO, 2006). Em sua maioria, a incorporação do agente porogênico é feita pela mistura de pós (a seco ou a úmido) com posterior conformação ou incorporação em um pré-cerâmico ou suspensão cerâmica (STUDART *et al.*, 2006). As principais vantagens do método de incorporação de agente porogênico são a facilidade de adequação da morfologia e tamanho dos poros e porosidade, sendo que a maior desvantagem é o elevado tempo geralmente necessário para a eliminação dos agentes porogênicos (STUDART *et al.*, 2006).

Por meio da Tabela 01 é possível verificar as características usualmente apresentadas pelas espumas cerâmicas obtidas pelas três metodologias mencionadas anteriormente.

Tabela 1 - Características dos sólidos celulares obtidos por diferentes metodologias de processamento.

Técnica	Porosidade (%)	Conectividade dos poros	Diâmetro dos Poros
Réplica polimérica	40 – 95	Aberta	300 µm – 3 mm
<i>Gelcasting</i>	40 – 97	Aberta	100 µm – 2 mm
Incorporação de agentes porogênicos	20 – 90	Aberta, fechada ou mista	1 µm – 700 µm

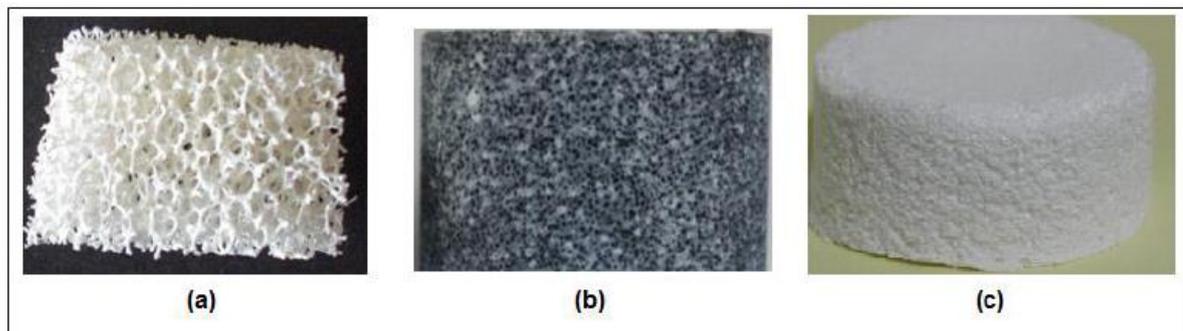
Fonte: Studart *et al.* (2006), Romano e Pandolfelli (2006).

Nas espumas vítreas obtidas por meio da técnica de incorporação de agentes porogênicos a formação da porosidade ocorre, geralmente, na faixa de temperatura entre 800 e 900 °C. As decomposições e eliminações provenientes dos agentes porogênicos, bem como contaminações com matéria orgânica, metais ou o próprio refratário do forno, podem provocar o desprendimento de gases, que quando incorporados na estrutura vítrea resultam na expansão da espuma.

As primeiras espumas vítreas produzidas eram obtidas tanto por esta técnica quanto pela introdução direta de gases no vidro fundido. Contudo, este processamento se mostrou mais oneroso e de difícil controle, sendo totalmente substituído pela técnica de incorporação de agentes porogênicos (CHINANN *et al.*, 2013; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Por meio da Figura 3 é possível verificar que os métodos citados são capazes de produzir espumas bem definidas.

Figura 3 – Fotografias mostrando espumas cerâmicas obtidas por diferentes métodos de processamento. a) Réplica polimérica; b) Incorporação de agente porogênico; c) Gelcasting.



Fonte: Silva, 2019.

Diversos agentes de expansão são reportados na literatura para obtenção de espumas de vidro, destacando-se os carbonatos e sulfatos que liberam gases pelo mecanismo de decomposição, além do nitreto de alumínio, do carbeto de silício e de outras fontes de carbono como negro de fumo, grafite, cinzas e carvão, os quais formam gases por mecanismos de oxirredução (SILVA, 2019).

Os agentes porogênicos a base de carbono sofre oxidação do monóxido em dióxido de carbono, em temperaturas entre 650 e 1000 °C, gerando gases que podem promover a expansão e tal evento é caracterizado por um pico exotérmico na análise térmica diferencial (CHI *et al.*, 2004).

A pressão originada na decomposição dos agentes porogênicos não deve ser muito elevada de modo a superar a tensão superficial e provocar o desprendimento completo dos gases, nem muito baixa de modo a não provocar a formação de bolhas. Inicialmente, as bolhas formadas são esféricas, mas dependendo da estabilidade da matriz, podem resultar em outras geometrias. Existe uma tendência de coalescimento das bolhas, uma vez que estas se atraem pela força de Van der Waals, sendo que as menores se unem formando uma bolha maior, com menor espessura de parede. Caso a viscosidade da matriz durante este processo esteja menor do que a adequada, é provável a eliminação destas bolhas maiores, de modo que a porosidade final fique menor. Para melhor estabilizar este processo de formação da espuma, aditivos como surfactantes (para controlar a tensão superficial) podem ser adicionados (COLOMBO, 2006; SOUSA *et al.*, 2006).

Os parâmetros de processamento que exercem grande influência sobre as condições termodinâmicas de formação de espumas vítreas são:

- Tamanho inicial das partículas dos pós de vidro e do agente porogênico: A granulometria do pó de vidro a ser utilizada, de modo a facilitar a formação da espuma, é inferior a 4 mm (4000 μm). A similaridade de granulometrias entre os pós utilizados e a mistura a úmido dos pós facilita a homogeneização, resultando em distribuição de tamanhos de poros mais homogêneas (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005);
- Taxa de aquecimento: A utilização de taxas de aquecimento entre 5 e 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ é comum nos processos produtivos, pois são adequadas à não formação de defeitos nos compactos de baixa condutividade térmica (resultado da pequena granulometria das partículas dos pós utilizados). Taxas acima de 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ promovem a eliminação brusca do agente porogênico, resultando em trincas e quebra das peças durante o tratamento térmico. Taxas inferiores a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ promovem a eliminação do agente porogênico em temperaturas, nas quais a expansão não é facilitada (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005);
- Temperatura de formação da espuma: O intervalo de viscosidade mais adequado para que esta etapa ocorra está compreendido entre 10^5 e 10^3 Pa.s, o que corresponde a temperaturas entre 800 e 1000 $^{\circ}\text{C}$ para vidros sódico-cálcicos. Caso a queima ocorra em temperaturas muito elevadas, a baixa viscosidade da fase vítrea facilita a eliminação dos gases gerados e, conseqüentemente, não há formação de porosidade nos volumes esperados. Temperaturas muito baixas promovem o efeito inverso (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005);
- Tempo de permanência a uma temperatura: As reações do agente porogênico (expansão) ocorrem durante certo intervalo de tempo e, caso a temperatura seja mantida por mais tempo, a energia superficial começa a diminuir, diminuindo a área superficial devido ao coalescimento dos poros e, conseqüentemente, diminuindo a porosidade. A temperatura e tempo de permanência variam conforme o resíduo ou material utilizado. (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).
- Taxa de resfriamento: Industrialmente, para aprisionar os gases gerados pelo agente porogênico, a temperatura é diminuída rapidamente, promovendo elevação brusca da viscosidade, até uma temperatura levemente superior à de recozimento do vidro. Este processo pode gerar tensões residuais na peça,

comprometendo sua utilização, sendo necessária uma etapa de alívio de tensões em temperatura ligeiramente superior à de transição vítrea (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Para balancear a formação de poros e a recuperação elástica da estrutura, faz-se necessário conhecer o teor adequado de agente porogênico para a obtenção da porosidade desejada, uma vez que a reação (expansão) deste é o fator determinante na formação de espuma, quando as condições de tempo e temperatura são atendidas (FERNANDES *et al.*, 2014).

Gong *et al* (2016) utilizaram em seu estudo ossos de suínos, que permitiu a obtenção de espumas de vidro pela expansão de resíduos de vidro de garrafas a partir da decomposição da hidroxiapatita.

Cinzas com alumina propiciaram a formação de uma espuma com elevada resistência a ataques químicos e ao fogo (HLAVÁČEK, 2015). Já Silva (2019) reporta a obtenção de espumas utilizando polímeros e amido como agentes de expansão, nos quais foram produzidas espumas com até 90% de porosidade.

O carbonato de sódio é o agente de expansão, a partir do qual ocorre a liberação do CO₂ como o gás que provoca a espumação, concomitante com os efeitos do Na₂O na rede de silicato do vidro, que leva à redução da viscosidade e da temperatura de transição vítrea do material. Em estudos de Medri e Ruffini (2012), o CO₂ proveniente de diversas proporções de carvão de silício permitiu a obtenção de espumas que apresentaram porosidades entre 78 e 87%.

Alguns trabalhos reportam a substituição do convencional carbonato de cálcio por cascas de ovo e comprovam que estas permitem obter espumas com as mesmas características (SILVA, 2019).

3.1.2 Propriedades e características

Existem seis grandes grupos de propriedades de acordo com o estímulo sofrido: mecânica, térmica, elétrica, magnética, óptica e deteriorativa, sendo os dois primeiros grupos os mais importantes para os sólidos celulares (CALLISTER, 2011; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Das propriedades térmicas mais importantes dos sólidos celulares, destacam-se a condutividade térmica, capacidade calorífica e expansão térmica (CALLISTER, 2011).

A condutividade térmica é uma propriedade que está relacionada com a facilidade com que o calor é transportado de uma região mais quente para uma mais fria ao longo de um material. Esse transporte de calor é feito através de vibrações de elétrons livres (predominante em metais) ou por difusão de ondas de energia térmica chamadas de fônons (predominantes em não metais) (CALLISTER, 2011). Em relação aos materiais cerâmicos, a condutividade térmica tende a ser maior em fases cristalinas (entre 15 e 40 W/m.°C) que em relação às amorfas (inferior a 1,7 W/m.°C em vidros planos comerciais). Isso ocorre devido à maior irregularidade da estrutura promover um maior espalhamento dos fônons atrapalhando o transporte de calor (PETERSEN, 2015; BOURRET, 2013; INCROPERA, 2003). Essa característica torna-se outra vantagem do uso de resíduos de vidro para obtenção das espumas para aplicação em isolamento térmico.

O transporte de calor por condução corresponde à soma da vibração dos elétrons (maior eficiência) e da vibração dos fônons. Como os materiais cerâmicos, em sua maioria, possuem poucos elétrons livres, a condução apresenta maior participação dos fônons, mas que se traduz em baixos valores característicos de k (condutividade térmica) (CALLISTER, 2011). Na Equação 1, q_k (W/m²) é a taxa de transferência de calor na direção x , k (W/m.K) é a condutividade térmica e dT/dx (K/m) é o gradiente de temperatura.

$$q_k = -k \cdot \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

Na convecção, a transferência do calor ocorre tanto de maneira microscópica, devido à agitação molecular, quanto de maneira macroscópica, através do movimento global do fluido, que pode ser natural (devido somente à diferença de temperatura) ou forçado (quando algum equipamento é utilizado para induzir a movimentação). A equação que caracteriza este mecanismo é chamada de lei de resfriamento de Newton (Equação 02), onde q_c (W/m²) é o fluxo térmico obtido na convecção, T_s (K) e T_∞ (K) são as temperaturas de superfície e do fluido, respectivamente e h (W/m². K) é o coeficiente de transferência de calor por convecção (MORAN *et al.*, 2005).

$$qc = h (Ts - T\infty) \quad (2)$$

A condução é a principal fonte de transmissão de calor. Porém, as espumas são diferentemente consideradas materiais bifásicos, ou seja, são compostas por uma fase sólida densa e ar. Nesse caso, a elevada incidência de poros é a principal barreira para a movimentação dos fônons. Assim, a convecção passa a ter influência no isolamento térmico, visto que esse material apresenta proporções elevadas de ar na sua estrutura. Com isso, a condutividade pode ser rearranjada em função da porosidade (SILVA, 2019).

Verifica-se que à medida que se eleva a porosidade no material, tem-se uma menor condução devido à menor proporção de fase sólida presente na estrutura. Nesta situação, é percebida uma maior influência da fase gasosa na transferência de calor. Em resumo, a substituição da fase sólida por fase gasosa reduz a condutividade térmica dos materiais. Isso possibilita uma grande capacidade de isolamento térmico para os materiais altamente porosos, como no caso das espumas (LIU *et al.*, 2016, LI *et al.*, 2015). Verificou-se que, quando se tem uma porosidade superior a 67%, chega-se à porosidade crítica, na qual o material poroso não conduz calor a longo alcance devido à fase sólida se tornar descontinuada (PABST; GREGOROVÁ, 2014).

A radiação corresponde à energia que todos os corpos emitem por meio de ondas eletromagnéticas, devido à sua temperatura, não sendo necessário um meio material de propagação, ao contrário dos outros dois mecanismos citados. A transferência de calor por radiação é intensificada em temperaturas acima de 500°C. Tal emissão ocorre devido às modificações eletrônicas da matéria e o mecanismo é descrito pela lei de Stefan-Boltzman (Equação 03, neste formato quando o corpo transmite toda a energia recebida), onde qr (W/m^2) é o poder emissivo, ou a taxa de energia liberada na radiação por unidade de área, T_s (K) é a temperatura da superfície e k_{SB} é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} W/m^2.K$) (MORAN *et al.*, 2005; PFAENDER, 1992). ^{SB}

$$qr = k_{SB} T_s^4 \quad (3)$$

A força motriz da condução e da radiação é a variação da temperatura em dois locais, sendo que na convecção é necessária também a existência de um escoamento de massa (MORAN *et al.*, 2005).

A condutividade térmica dos sólidos celulares é resultado do somatório da condução através da parte sólida e através do gás (contido no interior dos poros), da convecção no interior das células e da radiação que ocorre através das células e seus vazios. A maior contribuição vem da condução do ar, mas como k_{ar} , condutividade térmica do ar, é muito baixa, o valor da condutividade térmica encontrada nos sólidos celulares é geralmente muito pequeno (GIBSON; ASHBY, 1997; CALLISTER, 2011). Em sólidos celulares com diâmetro de poros inferiores a 4 mm, tanto a convecção quanto a radiação apresentam valores que podem ser desprezados (GREEN; COLOMBO, 2003; COLLISHAW; EVANS, 1994).

Outra propriedade importante dos materiais isolantes térmicos refere-se à elevada quantidade de energia necessária para promover a elevação de sua temperatura. Esta propriedade é chamada de capacidade calorífica (C) com unidades no sistema internacional (SI) de J/K, sendo que um sólido celular possui o mesmo valor de C que o sólido que o forma (VARSHNEYA, 2006; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). A energia necessária para a elevação de uma unidade de temperatura de uma unidade de massa de um corpo é chamada de calor específico (C_p – unidade no SI: J/kg.K), com dependência da composição química, da temperatura e da porosidade do material (NAVARRO, 2003).

A elevação da temperatura de um corpo promove o aumento da intensidade vibracional de seus elétrons, resultando em aumento da distância média entre eles, o que se traduz macroscopicamente na expansão térmica linear. Por meio da Equação 04 é possível verificar este comportamento, onde ΔL é a variação do comprimento (m), α é o coeficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}\text{C}^{-1}$ ou K^{-1}), L_0 é o comprimento inicial (m) e ΔT é a variação da temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K) (CALLISTER, 2011).

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T \quad (4)$$

A dilatação apresentada pelos materiais é diretamente dependente do tipo e da intensidade da ligação química que o constitui, sendo que quanto mais fraca for a ligação, maior é a dilatação apresentada. Como os materiais cerâmicos são constituídos predominantemente por ligações iônicas e/ou covalentes, que apresentam forte intensidade de ligação, os valores típicos são muito baixos, isto é, na ordem de 10^6 $^{\circ}\text{C}^{-1}$ (CALLISTER, 2011). Para a maioria dos sólidos celulares, o valor do coeficiente de expansão térmica é aproximadamente o mesmo do material que o compõe, porém

devido ao menor stress térmico provocado pela variação da temperatura, o módulo é menor (GIBSON; ASHBY, 1997).

As propriedades mecânicas representam o comportamento do sólido quando a este é imposta uma carga externa e, nas cerâmicas celulares, são limitantes de sua aplicação, mesmo está não sendo estrutural, pois condicionam outras propriedades.

A resistência mecânica, (RM) que corresponde à carga compressiva que o material suporta antes de deformar e romper, juntamente com as propriedades térmicas de condutividade e dilatação, são os condicionantes da resistência ao choque térmico do material, como indicado na Equação 05, onde RCT é a resistência ao choque térmico (W/m) e E é o módulo de elasticidade (MPa) (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005, CALLISTER, 2011).

$$RCT = \frac{RMk}{E\alpha} \quad (5)$$

As propriedades mecânicas não dependem unicamente do valor da porosidade em si (como a diminuição da resistência mecânica com o aumento do valor da porosidade), mas são influenciadas pelo tamanho e distribuição dos poros (como, por exemplo, para um mesmo valor de porosidade, menores diâmetros de poro promovem maior resistência mecânica) (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

O formato dos poros influencia na resistência mecânica, pois possíveis concentrações de tensão a diminuem. Os modelos matemáticos existentes para prever este comportamento tem como limitação a correta determinação destes parâmetros (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; GIBSON; ASHBY, 1997).

Três regimes caracterizam o comportamento mecânico de espumas obtidas com materiais frágeis, como os cerâmicos, submetidas à compressão, apresentados na Figura 4. No primeiro regime, chamado de linear elástico, ocorre a deformação elástica da estrutura porosa, correspondente à flexão das arestas das células/alongamento das faces. No segundo regime, chamado de platô, ocorre uma queda acentuada do valor da tensão no gráfico do ensaio, o que está relacionado à fratura da espuma, com variações dos valores, correspondendo ao colapso progressivo das células (esmagamento). O terceiro e último regime é a densificação que ocorre devido ao colapso da estrutura porosa e subsequente aumento abrupto da carga (GIBSON; ASHBY, 1997).

Figura 4 - Diagrama de tensão-deformação mostrando os estágios da resistência mecânica à compressão em espumas cerâmicas.



Fonte: Pozzobom, 2015

Quando se fala sobre as principais características das espumas vítreas, as que se destacam são: baixa densidade, isolamento térmico, resistência ao congelamento, não toxicidade, não inflamabilidade, inércia química, fácil manuseio e instalação, bem como excelente compatibilidade com o concreto. A Tabela 2 apresenta as principais propriedades das espumas vítreas comerciais (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Tabela 2 - Propriedades das espumas vítreas comerciais.

Propriedades	Valor
Densidade (g/cm ³)	0,1 – 0,3
Porosidade (%)	85 – 95
Resistência à compressão (MPa)	0,4 – 6,0
Resistência à flexão (MPa)	0,3 – 1,0
Coefficiente de expansão térmica (K ⁻¹)	8,9 x 10 ⁻⁶
Condutividade térmica (W/m.K)	0,04 – 0,08
Calor específico (kJ/kg.K)	0,84

Fonte: Scheffler e Colombo, 2005.

Segundo Spiridonov e Orlova (2003), Aaboe *et al.*, (2004) e Ketov (2001) outras propriedades são resistência à água, tanto na forma líquida quanto na forma de vapor, resistência à maioria dos reagentes industriais, estabilidade dimensional sob variações de temperatura e umidade, resistência a bactérias e livre de fibras e clorofluorcarbonetos (CFC).

A reciclabilidade da espuma vítrea é outra característica importante. Dificilmente ocorre a degradação das espumas causada pelo tempo ou pela temperatura. Na maioria dos casos, os danos mecânicos são insignificantes, e o material pode ser usado outra vez (KETOV, 2001).

Trabalhos utilizando diferentes tipos de agentes porogênicos e a relação deste com as propriedades das espumas vítreas são apresentados na literatura. Cerâmicos porosos de SiO₂ e carbono, utilizando cascas de arroz (CA) em diferentes granulometrias (74 µm a 300 µm), como fonte de sílica (prensadas entre 10 e 30 MPa, queimadas entre 800 e 1150°C por 2 h, com taxa de 20°C/min), apresentaram porosidades entre 55 e 90%. A porosidade diminuiu com o aumento da pressão de compactação e temperatura de queima. Tais materiais apresentaram resistência mecânica entre 0,5 e 3,5 MPa, nos quais o aumento da porosidade diminuiu a resistência mecânica (WATARI *et al.*, 2006).

Tijolos isolantes térmicos de argila foram obtidos com a introdução de CA (casca de arroz), em diferentes granulometrias, em proporções de 5 a 15%, os quais foram extrudados (a 0,6 MPa), secos e posteriormente queimados em temperaturas entre 700 e 1000 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 2,5°C/min. As porosidades obtidas variaram entre 25 e 50%, com aumento de intensidade proporcional ao incremento do teor de CA. A condutividade térmica de tais amostras apresentaram valores entre 0,15 e 0,55 W/m.K, aumentando com o incremento da temperatura e diminuindo com o aumento do percentual de CA. Os valores de resistência mecânica à compressão variaram entre 1 e 18 MPa, sendo que o aumento do percentual de CA promoveu a diminuição da resistência mecânica e o aumento da temperatura de queima resultou em incremento da resistência mecânica (GÖRHAN; ŞİMŞEK, 2013).

Alumina celular foi obtida com CA (granulometrias de até 600 µm e percentuais de até 30%) e sucrose (solução de 20% de sucrose com 12% em base mássica seca), prensagem a 100 MPa, queima com três patamares (inicial entre 200 e 500°C, com patamar de 1 h; segundo patamar a 800°C e patamar final a 1700 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 3°C/min). Os valores de porosidade obtidos variaram entre 15 e 70%, e o aumento do teor de CA promoveu o acréscimo na porosidade. A resistência mecânica à compressão apresentou valores entre 10 e 180 MPa. O acréscimo de CA na composição proporcionou a diminuição da resistência mecânica (MOHANTA *et al.*, 2014).

Espumas vítreas compostas por vidro soda-cal, hidróxido de sódio e bórax pentahidratado apresentaram porosidade de 92,37%, sendo a temperatura utilizada de 750°C, com densidade geométrica de 0,135 g/cm³. A condutividade térmica medida variou entre 0,046 e 0,061 W/m.K.. Assim, os resultados demonstraram que o vapor de água é o único gás envolvido na espumação, corroborando com o caráter ecologicamente correto do desenvolvimento. Finalmente, permitiu-se inferir que as espumas de vidro a partir de resíduos de vidro e hidróxido de sódio apresentam potencial para aplicação como isolantes térmicos (SILVA, 2019).

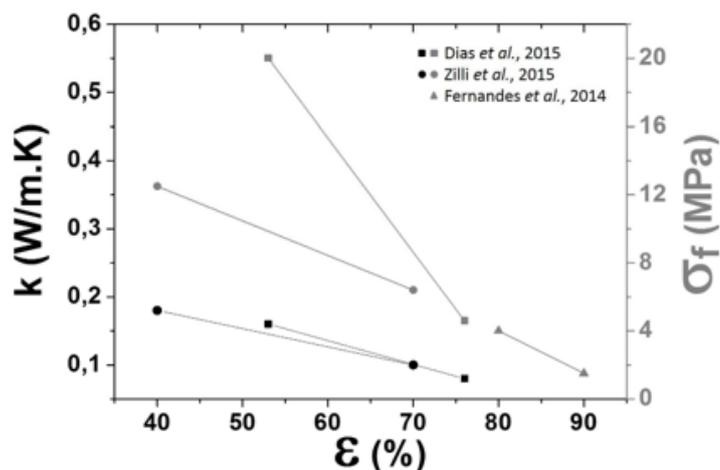
Espumas vítreas utilizando resíduo de tubos de raios catódicos e cascas de ovos, além de calcita e/ou dolomita (formulações com apenas um agente porogênico ou misturas, em proporção de 3%), com prensagem a 40 MPa e queimas entre 650 e 750°C apresentaram valores de porosidade entre 80 e 90%. Os resultados da resistência mecânica de tais espumas vítreas variaram entre 1,5 e 4 MPa, valores dentro dos limites comerciais (FERNANDES *et al.*, 2014).

Em pesquisa realizada pelo grupo VITROCER para a obtenção de espumas vítreas com grafite (10% em volume) como agente porogênico, preparadas sob condições de processamento semelhantes às utilizadas nesta pesquisa, os valores de porosidade obtidos encontram-se entre 53 e 76%, valores abaixo dos comerciais. As condutividades térmicas apresentadas foram relativamente elevadas, de 0,08 a 0,16 W/m.K, não correspondendo aos valores comerciais para tais materiais. Os valores de resistência mecânica à compressão obtidos ficaram entre 4,6 e 20 MPa, valores bastante acima dos normalmente encontrados espumas vítreas comerciais (DIAS *et al.*, 2015).

Em outro estudo realizado pelo grupo para a obtenção de espumas vítreas com resíduos da estação de tratamento de efluentes (5 a 30% em volume) e grafite (até 10% em volume) como agentes porogênicos, obtidas novamente a partir de condições de processamento semelhantes à desta pesquisa, apresentaram valores de porosidade entre 40 e 70%, sendo que estes valores também se encontram abaixo dos comerciais. Tais espumas também apresentaram elevados valores de condutividade térmica, de 0,101 a 0,175 W/m.K, ou seja, maiores ainda que aqueles obtidos por DIAS *et al.*, e superiores aos valores comerciais de produtos mesma natureza. Com relação à resistência mecânica, os valores encontrados variaram entre 6,4 e 12,5 MPa, valores bastante acima do valor mínimo apresentado pelas espumas vítreas comerciais (ZILLI *et al.*, 2015).

Os resultados apresentados anteriormente estão representados na Figura 5, a fim de facilitar a compreensão. Considerando as propriedades apresentadas na Tabela 2, percebe-se que, em meio as pesquisas apresentadas, apenas os resultados obtidos por Fernandes *et al* (2014) estão de acordo com os limites comerciais usualmente verificados em espumas vítreas.

Figura 5 - Comparativo de resultados.



Fonte: Adaptado de Dias *et al.* (2015), Zilli *et al.* (2015) e Fernandes *et al.* (2014).

Do ponto de vista do desenvolvimento de materiais com elevada capacidade de isolamento térmico é algo desejável que se consiga limitar as perdas de calor e aumentar o conforto térmico nas residências, o que está diretamente relacionado com um menor consumo de energia (SILVA, 2019).

Por meio da Tabela 3 é possível comparar algumas propriedades físicas entre os materiais utilizados convencionalmente como isolantes térmicos, como lã mineral, espuma polimérica e a espuma de vidro, foco neste trabalho.

Tabela 3 - Propriedades físicas de materiais utilizados como isolantes térmicos.

Propriedade	Lã Mineral	Espuma polimérica	Espuma de vidro
Densidade (g/cm ³)	0,200	0,020 – 0,040	0,120 – 0,200
Resistência à compressão (kPa)	40 – 120	50 – 150	>700
Condutividade térmica (W/m.K)	0,066 – 0,060	0,038	0,050 – 0,080
Temperatura máxima de uso (°C)	N.d	70	450
Inflamabilidade	Baixa (tóxico quando queimado e inalado)	Alta (emissão de gases tóxicos quando queimado)	Não inflamável

Fonte: Adaptado de Manevich, V.E. and K.Y, 2008.

De acordo com os dados apresentados, é notável a maior eficiência da espuma vítrea quanto às propriedades, inflamabilidade, temperatura máxima de uso, condutividade térmica e resistência à compressão e a densidade próxima do valor obtido com o uso de lã mineral.

As lãs de rocha e de vidro são muito utilizadas como isolantes térmicos. Elas possuem uma estrutura fibrosa que podem trazer grandes problemas à saúde, desde irritação cutânea a riscos ao sistema respiratório quando inaladas. As espumas poliméricas, utilizadas como alternativa, apesar de apresentarem sua flexibilidade como uma vantagem, possuem o inconveniente de serem inflamáveis causando sérios riscos relacionados a incêndios (toxicidade quando queimada) além de possuírem uma pequena vida útil (ZHU *et al.*, 2016).

Devido a isso, as espumas a partir de matérias-primas cerâmicas, incluindo as espumas de vidro, apresentam propriedades que as colocam com grande potencial para essa aplicação podendo em alguns casos atuar como os principais substitutos para os outros isolantes que já foram mencionados (SILVA, 2019).

Outra vantagem das espumas a partir de materiais cerâmicos está na possibilidade de serem fabricadas com baixa permeabilidade, visto que a presença de umidade eleva a condutividade térmica do material de maneira linear (NAIT-ALI *et al.*, 2013).

3.1.3 Aplicações

Dentre as principais aplicações para sólidos celulares encontra-se o isolamento térmico (principalmente polímeros e espumas vítreas), uso como embalagem (principalmente os polímeros), uso estrutural (como os implantes ósseos de cerâmicas celulares), filtração (principalmente as cerâmicas celulares) e uso para promover a flutuação do material (principalmente, os polímeros) (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; GREEN; COLOMBO, 2003).

A porosidade é um fator determinante para as propriedades das espumas. Diante disso, espumas com diferentes características são obtidas de acordo com o tipo e a morfologia de seus poros e direcionam suas diferentes aplicações, tais como, componentes de catálise e fotocatálise (XU *et al.*, 2016), na adsorção e separação de processos de filtragem (YANG *et al.*, 2017), para serem aplicados como biomateriais (CHEN *et al.*, 2014), nos agregados leves para construção civil (ARULRAJAH, 2015), para isolamento acústico (MEDRI *et al.*, 2014) e isolamento térmico (VAISMAN; KETOV, 2016).

De um modo geral, as espumas contendo porosidade aberta com tamanhos de poros na faixa dos macroporosos são direcionadas para operações de filtragem, enquanto para faixas dos microporos são preferencialmente utilizadas na catálise (HAN, 2013).

Os sólidos celulares com microporos têm como principais aplicações a nanofiltração e a osmose reversa. Os mesoporosos possuem aplicações em ultrafiltração, absorção, suportes catalíticos, troca iônica, sensores, eletrodos, isolantes térmicos e refratários. Já os macroporosos, possuem como principais aplicações a filtração, suporte catalítico, sensores, eletrodos, isolamento térmico, refratários e biocerâmicas (OHJI; FUKUSHIMA, 2012).

A excelente compatibilidade das espumas de vidro com o concreto e a baixa densidade deste material facilitam a construção de forma rápida e com baixos custos de transporte. Esta combinação de propriedades é de grande interesse na construção civil, sendo as espumas vítreas utilizadas, por exemplo, em isolamento de telhados, paredes, pisos, tetos, lareiras e churrasqueiras (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). Porém, apresentam limitação quanto a temperatura máxima de trabalho, sendo esta próxima ao valor da transição vítrea (T_g , temperatura em torno de 500 °C), pois, acima

desta, o material apresenta deformação e perda/modificação de sua estrutura porosa (BERNARDO *et al.*, 2007; NAVARRO, 2003).

A influência da estrutura dos poros de espumas de vidro na absorção de sons também é relatada (KYAW OO D'AMORE *et al.*, 2017). Foram verificados bons resultados para altas frequências (1250 Hz a 3150 Hz) em função da porosidade aberta e da tortuosidade no estudo de espumas e, os valores obtidos foram superiores aos da lã de rocha e comparáveis às espumas de poliuretano comerciais. Em outra pesquisa (JI *et al.*, 2014), o coeficiente de absorção de som das espumas foi de 0,2 a 0,6 em frequências entre 630 e 2000 Hz.

Quanto à aplicabilidade das espumas em isolamento térmico, o entendimento dessa propriedade está associado aos conceitos de condutividade térmica dos materiais e do mecanismo de transferência de calor ao longo das espumas em função da porosidade (SILVA, 2019).

Segundo Ketov (2001), caso ocorram danos na espuma vítrea, o material pode ser utilizado para drenagem do solo devido à estabilidade química da espuma vítrea; e/ou para a reutilização como matéria-prima na fabricação de um produto novo.

3.2 Resíduos

Existem quatro fontes principais para a obtenção de matérias-primas: extração direta da natureza, sobras do processo produtivo, materiais recicláveis e materiais recuperados após descarte no meio ambiente (WORRELL; VESILIND, 2010).

Diferente do cenário do século passado, onde os recursos naturais eram abundantes, tem-se atualmente uma cultura mundial de consumo acelerado de bens e serviços devido ao crescimento da população e aos avanços tecnológicos. Cria-se assim a geração de uma grande concorrência entre as indústrias para se manterem atualizadas e competitivas. Porém, isso também traz grandes adversidades: a escassez de energia, a geração de uma enorme quantidade de produtos descartáveis e resíduos de processo que se tornam passivos ambientais e o esgotamento dos recursos naturais. Com isso, é cada vez mais importante que o processo de inovação tecnológica considere o aspecto ambiental. Fatores importantes como as fontes de matérias-primas, a quantidade de energia necessária para fabricação, os passivos gerados na produção, o tempo de vida do produto e a maneira que esse material será descartado

após sua vida útil devem agora fazer parte dos estudos em PDI - Pesquisa, desenvolvimento e inovação (SILVA, 2019).

Os processos produtivos de materiais cerâmicos são exemplos, nos quais a utilização de resíduos (matérias-primas alternativas) é bastante frequente, como fonte de matriz cerâmica ou como agente formador de poros (SANTOS, 1997; RAUPP-PEREIRA, 2006; BERNARDO *et al.*, 2007).

Como exemplo de resíduos que podem ser utilizados em processos cerâmicos, a encontro deste trabalho, podem-se citar as garrafas de embalagens descartadas de vidro, abundantes em todo o território nacional, e papel liner, resíduo com expressiva geração desde pequenas a grandes indústrias, aeroportos, entre outros locais que utilizam etiquetas autoadesivas que são fornecidas em papel liner, estas por sua vez são usualmente descartados em aterros sanitários, representando um grande impacto no meio ambiente e desperdício de matéria-prima.

3.2.1 Vidros de embalagens

Conforme classificação da NBR 10004:2004, os vidros são resíduos sólidos não perigosos e inertes (Classe IIB). As duas principais características desses materiais são a transparência ótica e a relativa facilidade com a qual podem ser fabricados (POKORNY, 2006).

Os resíduos de vidro são utilizados em diversos produtos, tais como: nas cerâmicas, nas espumas, nas lãs de vidro, nos abrasivos e nos concretos (ZOLFAGHARIANIA; KOUKABI; KOLVARI, 2016).

Segundo Silva (2019), as vantagens do uso de resíduos de vidro, como é o caso das embalagens descartadas que são tema deste trabalho, estão relacionadas ao fato de se tratar de um material inerte, o qual emitirá uma quantidade insignificante de gás poluente na atmosfera em um novo processamento, o que é importante em relação ao impacto ambiental do desenvolvimento. A possibilidade de se retirar esse passivo dos aterros sanitários, contribui para evitar e prevenir dessa forma acidentes. A grande quantidade de óxidos que tornam esses materiais mais baratos que as matérias-primas naturais, gera ganhos econômicos.

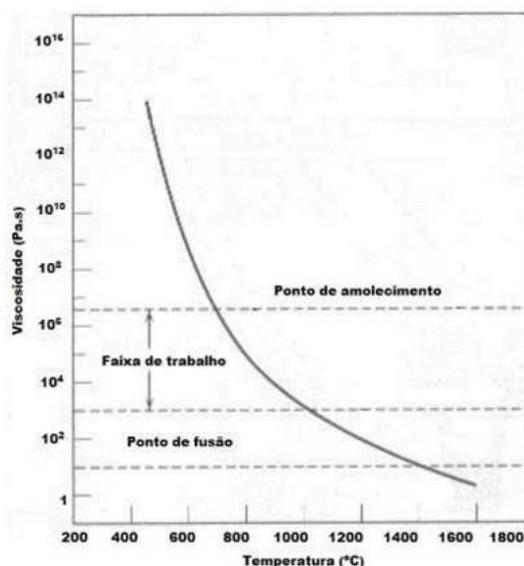
Uma característica do vidro é o fato de que seu reprocessamento não altera significativamente as propriedades, sendo que a refusão de uma tonelada do vidro moído

representa uma economia de 70% de energia e 50% da quantidade de água consumida, bem como uma redução de 20% das emissões gasosas. Uma vez que é mais comum encontrar a mistura de colorações como resíduo, a separação das embalagens com diferentes cores aumenta o custo da sua reciclagem (ASSIS, 2006; ROGOFF; WILLIAMS, 1994).

O vidro utilizado neste trabalho que compõe a espuma vítrea sofre exposição a altas temperaturas. Por meio da Figura 6 é possível verificar o comportamento típico de viscosidade de um vidro sódico-cálcico com o incremento da temperatura.

O intervalo de temperatura mais adequado para que ocorra a decomposição dos agentes porogênicos, no qual a viscosidade é suficientemente baixa para retê-los na estrutura, é de 800 a 1000°C, para tais vidros (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Figura 6 - Curva de viscosidade de vidro sódico-cálcico em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de NAVARRO, 2003.

O vidro mais largamente produzido para fins comerciais é o sodo-cálcico, cuja aplicação abrange a produção de garrafas, potes e frascos e no processamento dos vidros planos empregado na indústria automobilística, construção civil e eletrodoméstica. Os vidros sódico-cálcicos possuem uma composição típica, conforme apresentado na Tabela 04.

Tabela 4 - Composição típica do vidro sodo-cálcico.

Matéria-prima	Óxido	Função	Composição
Areia	SiO ₂	Formador	70%
Calcário	CaO	Estabilizante	10%
Dolomita	MgO	Estabilizante	2%
Feldspato	Al ₂ O ₃	Estabilizante	2%
Barrilha	Na ₂ O	Fundente	15%
Sulfato de sódio	Na ₂ S ₄	Afinante	0,2%
Fe, Cr, Co e Se		Corantes	0,2%

Fonte: SAINT-GOBAIN, 2022.

Os três principais fatores que influenciam na viscosidade de um vidro em fusão são temperatura, tempo e composição química. O aumento da temperatura aumenta a agitação molecular com conseqüente diminuição da força de ligação entre elas, resultando na diminuição da viscosidade (CANCIAM, 2012). De maneira geral, a temperatura constante, a viscosidade torna-se mais elevada com o passar do tempo, principalmente em temperaturas baixas (NAVARRO, 2003).

Reciclar e utilizar vidros contribui com a matriz energética nacional, com a economia de grande quantidade de energia (para a obtenção de 1 kg de vidro novo são necessários 4.500 kJ, enquanto para a obtenção de 1 kg de vidro reciclado são necessários apenas 500 kJ). Dos aproximadamente 3.400.000 t artefatos de vidro produzidos no Brasil em 2011, 49,2% foram vidros planos, 38,3% foram vidros de embalagens, 7,1% foram utensílios domésticos e 5,4% foram vidros especiais (lãs e fibras de vidro, bulbos de lâmpadas, tubos de imagem entre outros). O índice de reciclagem de embalagens de vidro no Brasil é de 50%, enquanto a média europeia supera os 70% (MME, 2021; ALMEIDA, 2021; ABIVIDRO, 2021).

Os resíduos de vidros provenientes da indústria vidreira e de embalagens de vidro são descartados juntamente com o lixo doméstico, constituindo cerca de 3,4% do total dos resíduos produzidos em Santa Catarina (equivalente a aproximadamente 4.380 t/mês) (ABES, 2013).

3.2.2 Papel Liner

Os materiais com propriedade antiaderente utilizados para proteger a(s) face(s) adesiva(s) de uma fita adesiva são chamados de “liners”. A maior parte dos “liners” são constituídos de fibras de celulose, mas devido ao revestimento com silicone, se tornam não biodegradáveis, possuindo assim vida longa pós-uso. “Liners” descartados são abundantes, uma vez que são dispensados, sendo assim resíduos de baixo custo, que apresentam potencial para servir como um agente de reforço em polímeros. O papel liner é extensamente utilizado em todo material adesivo que necessite proteção até o momento do uso do mesmo (RIBEIRO; PERES, 2009).

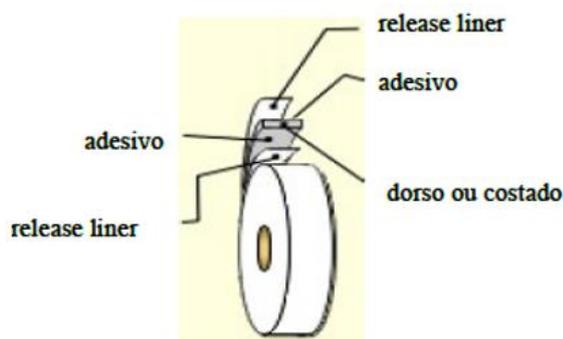
De acordo com Ribeiro (2009), mundialmente, há muita atividade acontecendo no mercado de liners, pois são considerados como “vilões necessários”, também devido ao alto percentual de custo que agregam ao produto adesivo. Devido à atenção do mundo estar voltada para sustentabilidade ambiental, a reciclagem do liner tem se tornado imperativa.

A reciclagem do papel liner oferecida por apenas por uma empresa localizada no estado de São Paulo, consiste na desagregação química, o material, através de um processo químico, é transformado em polpa celulósica. A polpa celulósica é branqueada (cor natural, sem clareantes), semi-depurada e refinada, com baixíssimo teor de pintas, impurezas e cargas minerais. Vendetti *et al* (2000), em um estudo sobre a reciclagem verificaram que o papel reciclado preparado com a celulose obtida da reciclagem de uma mistura de 25% de liner e 75% de papel off set para impressão, apresentou uma queda de 12% na resistência à tração, 7% na resistência ao rasgamento e 38% na tensão de ruptura, quando comparado com o papel reciclado preparado a partir de 100% de papel off set para impressão. O papel reciclado preparado a partir do liner apresentou superfície irregular, que somada à diminuição das propriedades mecânicas, sugere que a ligação fibra-fibra foi perturbada pela presença do “release liner”. Isso resulta em menor densidade e, portanto, maior permeabilidade ao ar, consequentemente gerando um papel de menor qualidade para impressão.

O papel liner utilizado neste trabalho é composto de um filme de polipropileno branco brilhante de 0,075 mm, com tratamento especial em um dos lados para receber impressão pôr termo transferência e adesivo a base de resina e borrachas sintéticas, sensível à pressão do outro lado. A característica principal desta etiqueta é ser impr-

mível pelo processo de termo transferência (ribbon). Com o ribbon de termo transferência, obtém-se etiqueta de alta qualidade e definição, principalmente para leitura de código de barras (escaneabilidade), textos e imagens gráficas entre outras alternativas. O adesivo é protegido por um liner transparente de polipropileno (BOPP) especialmente tratado, facilitando o dispensamento automático. Por meio da Figura 7 é possível visualizar as camadas citadas anteriormente.

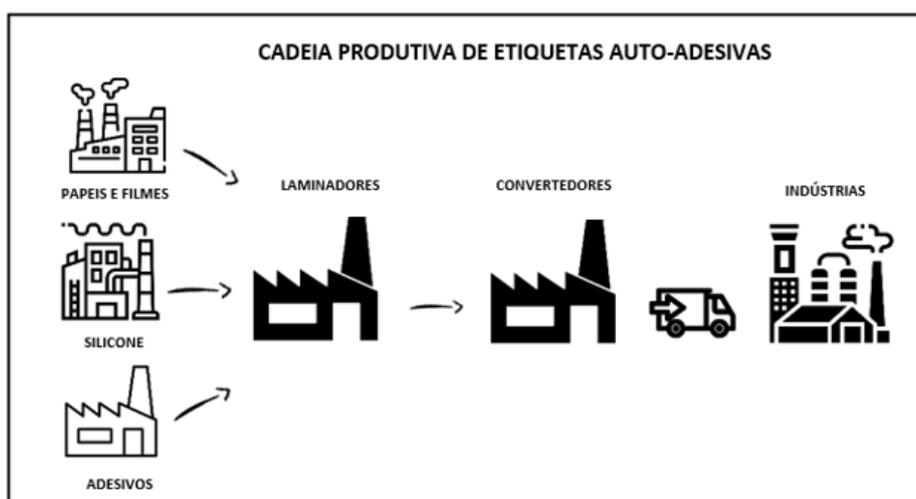
Figura 7 - Camadas constituintes de “Papel liner”.



Fonte: Ribeiro (2009)

A estrutura da cadeia produtiva de etiquetas e rótulos autoadesivos é simples, formada basicamente por laminadores e convertedores e é apresentada na Figura 08.

Figura 8 – Cadeia produtiva de etiquetas autoadesivas.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Os laminadores são as indústrias que produzem o autoadesivo a partir das seguintes matérias-primas: papéis, filmes, adesivos e silicones. São chamados de lami-

nadores devido ao processo de laminação ser a principal etapa na fabricação do autoadesivo. Os convertedores adquirem o autoadesivo das indústrias laminadoras sob duas formas básicas de apresentação: o autoadesivo cortado em folhas e o autoadesivo na forma bobinas, sendo que o formato de bobina representa cerca de 90% do volume comercializado (GEORGES, 2006).

Estudo da AWA - Alexander Watson Associates (2008) reporta que o consumo mundial de liners é em torno de 30 milhões m²/ano. Trabalhos envolvendo a reciclagem do papel liner estão sendo desenvolvidos, mas são onerosos, pelo fato de envolverem processos para a retirada da camada de silicone que recobre o papel (RIBEIRO; PERES, 2009).

De acordo com o Boletim Técnico disponibilizado pelo fabricante do papel liner utilizado neste trabalho a etiqueta possui uma espessura de 0,070 a 0,084 mm e o liner apresenta 0,038 a 0,042 mm de espessura, totalizando em uma espessura total que varia de 0,108 a 0,126 mm.

As características, bem como vantagens e benefícios do papel liner deste trabalho podem ser observadas por meio da Quadro 02.

Quadro 2 - Características, vantagens e benefícios do papel liner.

Características	Vantagens	Benefícios
Filme de polipropileno branco brilhante	Alta resistência ao rasgamento e quebra	Economiza tempo na impressão e no processo de aplicação
Adesivo de resina e borracha sintéticas sensível à pressão	Adere muito bem numa grande variedade de superfícies	Assegura boa adesão em todo tipo de caixa de papelão
Excelente ancoragem da impressão (ribbon) ao filme	Excelente resistência à fricção	Alta qualidade no escaneamento de código de barras e em todos os pontos distribuídos na impressão

Fonte: Ficha Técnica 3M.

Ribeiro e Peres (2009) utilizaram em seus estudos os “Release liners”, materiais com propriedades antiaderentes utilizados para proteger as faces adesivas de uma fita adesiva, sendo compostos basicamente de papéis revestidos de uma camada de silicone. Neste caso, foi desenvolvida uma alternativa de reciclagem deste material, isto é, a produção de um material compósito baseado em “liner” triturado incorporado

a uma matriz polimérica de poli (cloreto de vinila) (PVC). Os resultados obtidos mostraram uma melhor resistência à abrasão do compósito quando comparado com o PVC puro, o que indica uma possível aplicação em revestimentos e a viabilidade da reciclagem do “liner” sem prévia separação em silicone e fibras de celulose.

Reardon (2007) aconselha os empreendedores no mercado que têm dificuldades na disposição ambiental de “liners” descartados, para que não desistam em investir em novas tecnologias para agregar valor a estes materiais e desenvolver expertise em reutilizá-los, embora o investimento tenha um retorno um pouco demorado, pois aqueles que investirem mais cedo terão adquirido experiências e poderão oferecer serviços, que outros terão dificuldade em alcançar no curto prazo, melhorando sua lucratividade

3.3 Relevância do trabalho

Na concepção da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010), a qual aborda 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. Uma das ferramentas para identificar os principais impactos ambientais dos processos e produtos de uma empresa é a análise do ciclo de vida. As fases abordadas na análise garantem que todo o ciclo de vida do produto seja contemplado, gerando muito mais oportunidades de melhorias do que apenas a introdução de um novo produto no mercado até o seu declínio (EURECICLO, 2019). Em linha, pode-se citar também a economia circular, que associa desenvolvimento econômico a um melhor uso de recursos naturais, por meio de novos modelos de negócios e da otimização nos processos de fabricação com menor dependência de matéria-prima virgem, priorizando insumos mais duráveis, recicláveis e renováveis.

A produção de espumas vítreas empregando resíduos de vidro e papel liner 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 a destinação aos aterros industriais ou sanitários, permitindo a inserção em uma nova cadeia produtiva.

Segundo Ribeiro (2009) o liner é um elemento crítico em um produto construído com adesivo sensível à pressão, muitas vezes ele é tão importante quanto o próprio

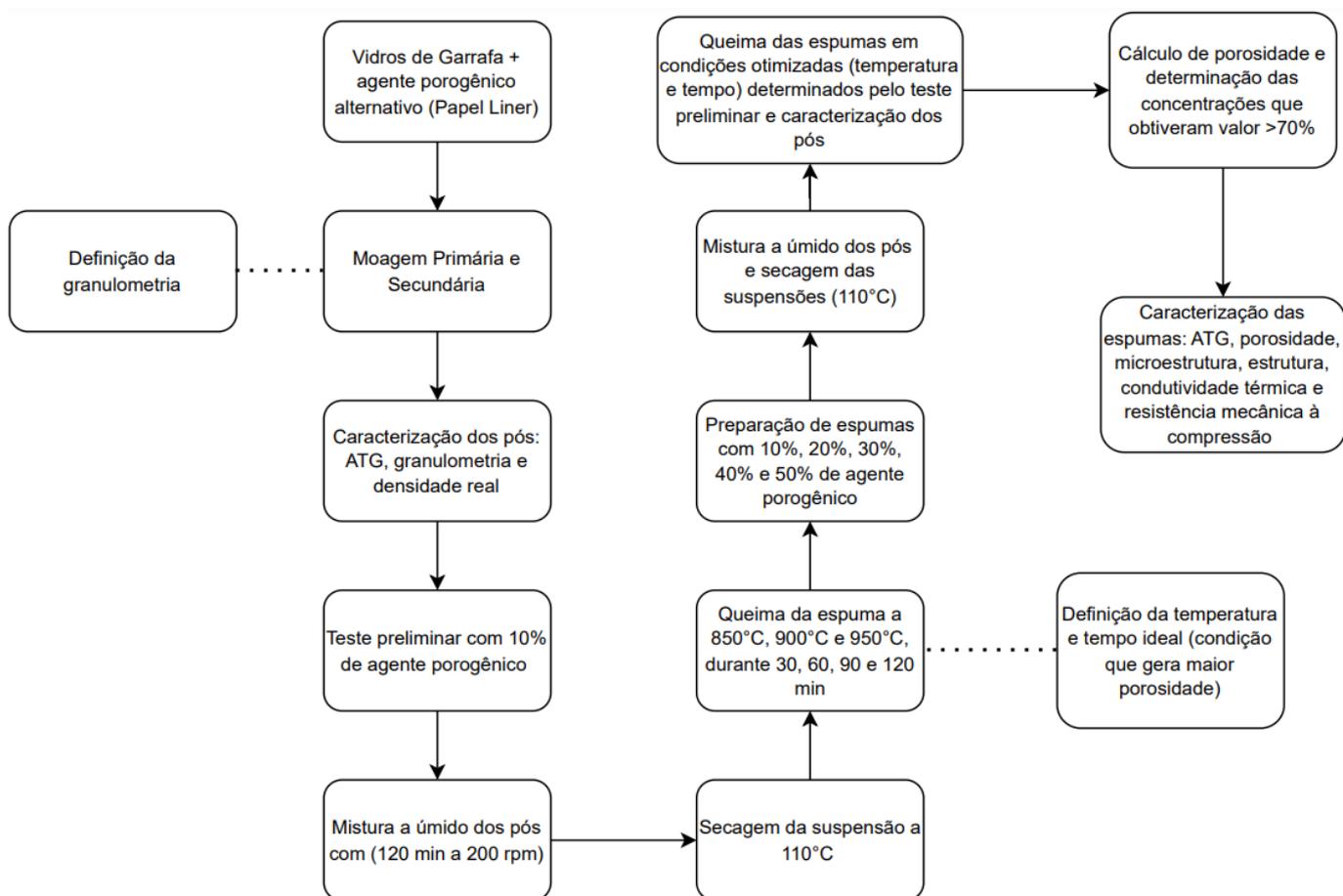
adesivo. Sem o liner muitos produtos de adesivo sensíveis à pressão não poderiam ser produzidos, portanto, a sua fabricação e utilização continua sendo necessária no mercado.

Sendo assim, a importância desse trabalho está na confirmação de que o uso de fontes alternativas de matérias-primas é viável para a produção da espuma vítrea, o qual resultou numa formulação utilizando papel liner como agente porogênico ainda não relatada na literatura evidenciando o seu caráter inovativo e ainda contribuindo para a diminuição da exploração de recursos naturais para produção de isolantes térmicos e acústicos, reduzindo os impactos ambientais decorrentes do envio de resíduos para aterro. Além disso, o uso de matérias-primas alternativas e aditivos renováveis na indústria cerâmica, contribui com o 9º, 12º e 15º objetivos do desenvolvimento sustentável (ODS) promovidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), visto a busca pela inovação, redução na geração de resíduos por meio da reciclagem e o desvio de resíduos de aterros sanitários, respectivamente.

4 METODOLOGIA

Para uma melhor compreensão da metodologia adotada no trabalho, na Figura 9 é apresentado o fluxograma simplificado e nas sessões posteriores o detalhamento de cada etapa.

Figura 9 - Fluxograma simplificado da metodologia adotada.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

4.1 Obtenção e preparação das matérias-primas

Foram utilizadas, como matérias-primas, neste trabalho, vidros de garrafa (VG) com diferentes colorações, e papel liner (PL) como agente porogênico alternativo.

As garrafas de vidro de diferentes colorações utilizadas neste trabalho foram coletadas de um condomínio residencial localizado na cidade de Joinville e trata-se de garrafas pós consumo dos moradores do condomínio.

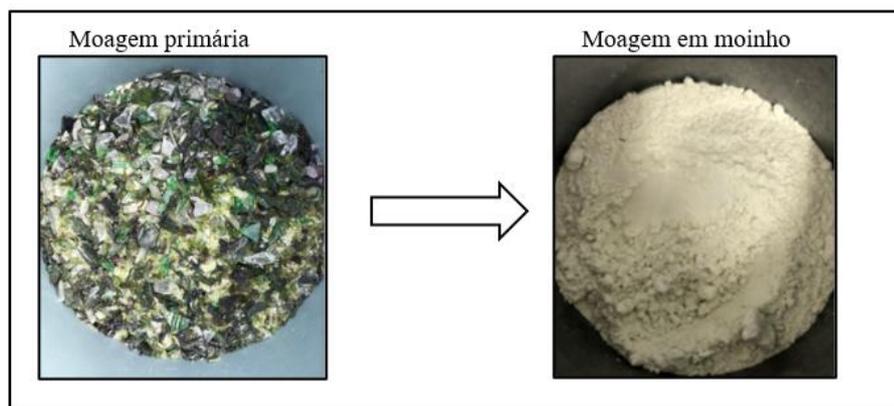
Figura 10 – Fotografia mostrando as garrafas de vidro utilizadas neste trabalho.



A coloração das garrafas e a proporção utilizada de cada uma não influencia no desempenho das espumas vítreas. A partir da análise de retração linear, Teixeira (2016) verificou que o comportamento dilatométrico das amostras de vidros coloridos e da mistura é semelhante, ou seja, a utilização de garrafas com apenas uma das colorações proporcionaria resultados semelhantes. Contudo, como os materiais isolantes térmicos, de maneira geral, não apresentam requisitos quanto à sua estética e visando promover maior disponibilidade (maior abundância de matéria-prima) das amostras de garrafas de vidro, foi utilizada a mistura em iguais proporções (VG). Diante disso, a cor das garrafas de vidro não foi tema de discussão neste trabalho.

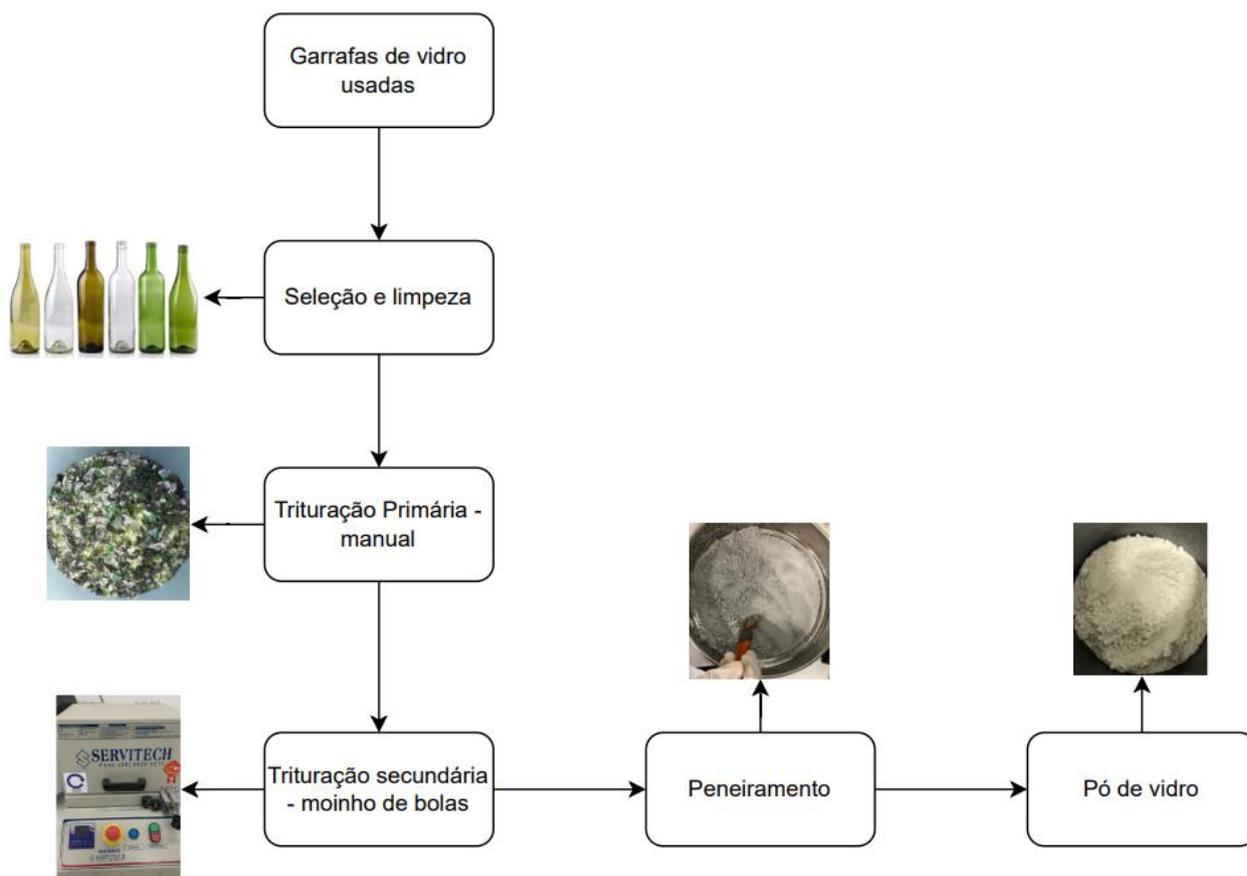
As garrafas de vidro coletadas foram lavadas e secas em estufa laboratorial (SP LABOR) a 100 ± 15 °C por 120 min, em seguida foram fragmentadas manualmente e então os cacos foram moídos (fragmentos resultantes da primeira etapa) em moinho rápido (Servitech, CT-241). A moagem foi realizada com bolas de alumina (diâmetros entre 10 e 20 mm), de modo que o volume ocupado pelas bolas correspondesse a 50% do volume útil do moinho utilizado. A quantidade de amostra a moer foi calculada de modo a promover ocupação de 75% do volume útil (aparente) com a carga de bolas e a amostra. A Figura 11 mostra o aspecto geral dos pós dos vidros de garrafas obtidos após moagem por 60 min.

Figura 11 - Vidro após moagem primária e após moagem em moinho de bolas.



Após a trituração em moinho de bolas, o pó obtido do vidro foi passado em peneira de 63 μm . O fluxo completo dos procedimentos adotados para a obtenção do pó de vidro pode ser observado na Figura a seguir.

Figura 12 – Fluxograma dos procedimentos para obtenção do pó de vidro.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

O papel liner (PL) utilizado neste trabalho foi coletado de uma indústria localizada em Joinville – SC. Foi necessário realizar a seleção dos papéis e a sua trituração. A

Figura 13 ilustra o papel liner (a) como foi recebido e (b) após a trituração em liquidificador industrial (Metvisa, Modelo-LAR.2-220v).

Figura 13 - Fotografias mostrando papel liner (PL): a) no estado de fornecimento e b) após a trituração durante, aproximadamente, 10 min.



Após a trituração ainda não foi possível obter o pó do papel liner, mas sim pedaços em dimensões menores. Como para a obtenção das espumas vítreas se faz necessária a mistura de pós, os papéis triturados foram colocados então em mufla (W-One EDG) a 400 °C por 30 min.

Posteriormente, com a ajuda de um pistilo e um almofariz obteve-se o pó de liner. A temperatura e o tempo foram pré-determinados após a exposição do papel liner em diferentes temperaturas e tempos (Tabela 05) com o objetivo de selecionar a temperatura que promovesse a obtenção do pó do papel liner sem ocorrer a liberação de todo o gás que é gerado na decomposição do papel, pois este gás é essencial para a formação dos poros na espuma vítrea.

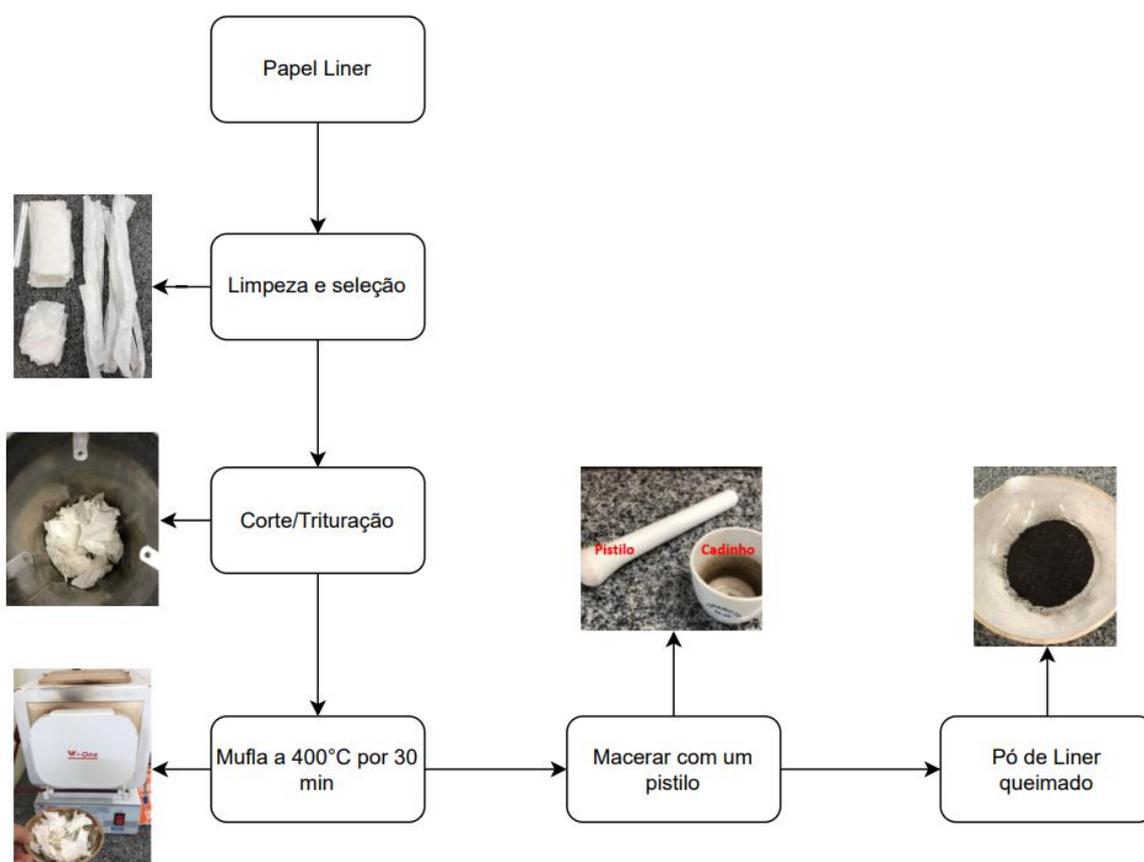
Tabela 5 – Temperaturas e tempos de exposição do PL.

Temperatura (°C)	Tempo (min)
400	30
400	60
350	30
350	60
300	60
250	120
200	180

Além disso, foram testados mais de um tempo para determinadas temperaturas a fim de otimizar o processo e reduzir o gasto energético. Para as temperaturas em que não foram realizadas variações de tempos, o motivo é que não foi possível obter o pó em tempo inferior ao apresentado. Foi realizada também a análise termogravimétrica do papel liner in natura, a qual auxiliou na definição da condição de processamento mencionada.

Os pós do papel liner queimado obtidos em cada temperatura foram submetidos à análise termogravimétrica (ATG) para identificar o comportamento térmico da amostra. O fluxo para obtenção do pó de papel liner pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma mostrando as etapas para a obtenção de pó de papel liner.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

4.2 Preparação das formulações e obtenção das espumas vítreas

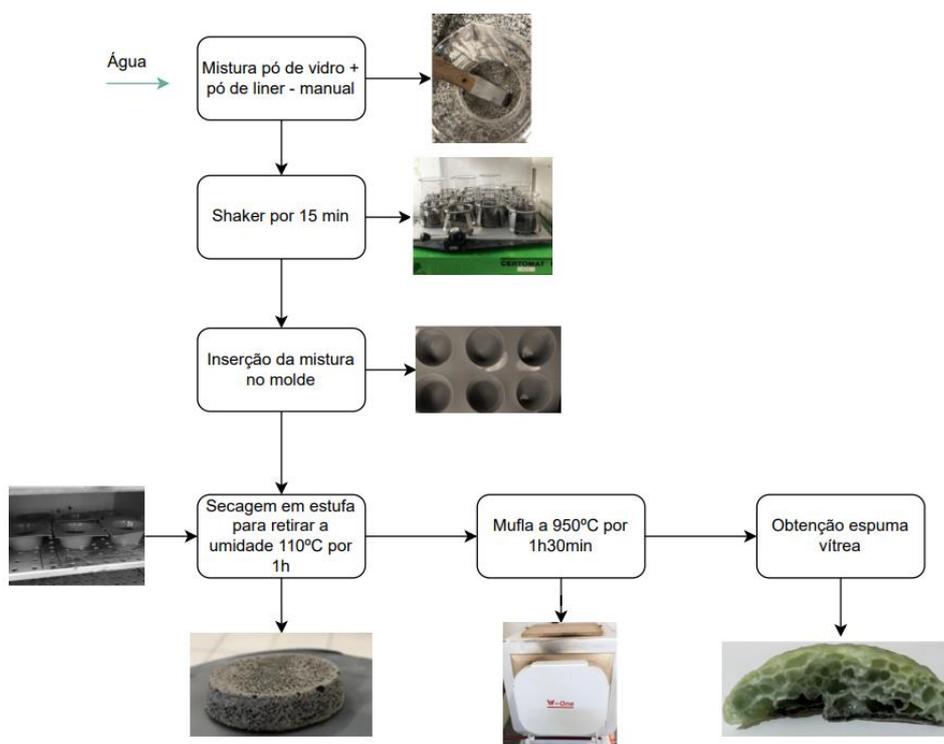
Para a formulação das espumas vítreas, utilizou-se o pó de vidro (VG) e o pó do papel liner queimado (PL) preparados conforme o item 4.1, com composições variando as concentrações dos pós de 10 a 50% de PL e 90 a 50% de VG (em massa), totalizando 5 composições de espumas (PL10, PL20, PL30, PL40 e PL50) conforme pode ser observado na Tabela 06.

Tabela 6 – Composição das espumas vítreas.

Identificação Espumas	Teor de VG (% em massa)	Teor de PL (% em massa)
PL10	90	10
PL20	80	20
PL30	70	30
PL40	60	40
PL50	50	50

Na Figura 15 é possível verificar o fluxo operacional para obtenção das espumas.

Figura 15 – Fluxograma mostrando as etapas para a obtenção da espuma vítrea.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Conforme pode ser visualizado na Figura 15, primeiramente, os pós das matérias-primas, vidro e papel liner queimado, foram misturados a seco manualmente (30 gramas). Em seguida as misturas foram hidratadas (25% de água) e homogeneizadas a úmido em um agitador mecânico (Certomat U) por 20 min a 200 rpm formando uma suspensão. É importante ressaltar, que esta quantidade de água utilizada (10 gramas) possui um impacto ambiental consideravelmente pequeno, quando comparado a extração de matéria-prima necessária para fabricação de um isolante térmico e/ou acústico comercial. A adição de água mencionada (25%) foi a quantidade mínima necessária para promover a mistura a úmido da amostra. Posteriormente, as suspensões foram colocadas em molde de silicone para obtenção de corpos de prova com 30 mm x 10 mm. As suspensões foram secas em estufa (Odontobras) a 110 °C por aproximadamente 1h. A água foi removida por evaporação resultando em uma mistura de pós compactada com resistência mecânica mínima para manipulação, possibilitando, desta forma, a remoção do corpo de prova do molde e a sequência na queima e obtenção da espuma. Vale ressaltar, que não foi utilizada a pressão de compactação para obtenção da espuma, sendo um ponto inovador neste trabalho, pois referências como Waltari *et al* (2006), Souza (2017), Teixeira (2016) entre outros autores que obtiveram espuma vítrea, utilizaram da pressão de compactação em seus estudos. Souza (2017), por exemplo, relata que as amostras pré-compactadas têm sempre uma estrutura muito mais uniforme do que as misturas de pó solto, provavelmente, devido ao início precoce da porosidade fechada. Por outro lado, Waltari *et al* (2006) relata em seu estudo que a porosidade diminuiu com o aumento da pressão de compactação.

Com base nas análises realizadas no item 4.3, os corpos de prova foram então queimados em forno mufla laboratorial (W-One EDG) a 950°C durante 90 min, com taxa de aquecimento de 10°C/min, conforme sugerido pela literatura, e resfriamento natural (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). Após a obtenção das amostras de espumas, diferentes medidas e análises foram realizadas para caracterizá-las.

4.2.1 Definição de temperatura e tempo de exposição

Para definição do tempo e temperatura de exposição das espumas vítreas foi realizada uma amostra padrão com 10% em massa de PL e 90% em VG. A exposição ocorreu nas seguintes temperaturas: 850°C, 900°C e 950°C, variando em quatro diferentes tempos, 30 min, 60 min, 90 min e 120 min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, conforme indicado por Teixeira (2016). Em temperaturas inferiores a 850 °C foi constatado que não ocorreu vitrificação. Para a determinação da faixa de temperatura a ser testada, levou-se em consideração que nas espumas vítreas obtidas por meio da técnica de incorporação de agentes porogênicos, a formação da porosidade ocorre, geralmente, na faixa de temperatura entre 800 e 900°C (CHINANN et al., 2013; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). Já para Scheffler e Colombo (2005), as temperaturas para obtenção de espumas varia entre 800 e 1000°C para vidros sódico-cálcicos.

Para definição da temperatura e tempo ideal calculou-se a porosidade das espumas, a fim de selecionar a que obteve maior porosidade por se tratar de uma das principais características exigíveis para as espumas vítreas. Os resultados serão apresentados e discutidos no item 5.2.2.

4.2.2 Técnicas de caracterização utilizadas

Esta seção descreve as técnicas utilizadas para a caracterização das matérias-primas e formulações de espumas desenvolvidas.

Dentre as 5 formulações realizadas no item 4.3, as análises que serão apresentadas a seguir foram aplicadas em amostras de espumas vítreas contendo 10% e 20% de PL, e 90% e 80% em massa de VG, respectivamente PL10 e PL20. Esta definição ocorreu, pois, a porosidade, um dos principais parâmetros a ser obtido, foi inferior ao esperado nas demais concentrações testadas.

4.4.1 Análise química e química aproximada

A análise química das amostras de vidro e de papel liner queimado (PL) foi obtida por Fluorescência de Raios X (Equipamento Shimadzu, modelo EDX-720), das amostras previamente moídas e em pó. Para a amostra de PL, também foi realizada

a análise química aproximada, para a determinação do carbono fixo, conforme procedimentos descritos nas normas ASTM E1871-82 (2006), ASTM E1756-08 (2008), ASTM E1871-82 (2006) e ASTM E1756-08 (2008).

A umidade (U) foi determinada para PL em amostras secas em estufa laboratorial (Odontobrás) por 180 min a 105 °C, analisando a diferença da massa da amostra antes (m_o) e depois da secagem (m_{sc}). O teor de cinzas (TC, fração inerte), o teor de carbono fixo (TCF, fração mássica resultante da liberação dos compostos voláteis) e o teor de sólidos voláteis (SV, fração que entra primeiro em combustão na queima) foram obtidos pela calcinação das amostras a 575°C, durante 180 min, com aquecimento a 10 °C/min, calculando-se as diferenças das massas da amostra seca e calcinada (m_{cal}). As análises descritas foram realizadas em triplicata e os cadinhos utilizados foram limpos adequadamente. Os resultados foram obtidos a partir das Equações 06, 07, 08 e 09 (GARCIA *et al.*, 2012; NOGUEIRA, 2008).

$$\%U = \frac{m_{ac} - m_{sc}}{m_o} \times 100 \quad (6)$$

Em que, m_{ac} representa a massa da amostra com o peso do cadinho, m_{sc} é a massa da amostra após a secagem a 105°C mais o peso do cadinho e m_o é a quantidade de amostra inicialmente colocada no cadinho.

$$\%SV = \left(\frac{m_{ac} - m_{cal}}{m_o} \times 100 \right) - U \quad (7)$$

Em que, m_{ac} é a massa inicial da amostra mais a massa do cadinho, m_{cal} representa a massa da amostra calcinada após queima em mufla a 575°C por 3 horas, e m_o é a massa inicial da amostra.

$$\%TC = \left[\frac{m_{cal} - m_c}{m_{sc} - m_c} \right] \times 100 \quad (8)$$

Em que, m_{cal} representa a massa de amostra calcinada com a massa do cadinho, m_c é o valor da massa do cadinho e m_{sc} representa a massa seca inicialmente

utilizada mais a massa do cadinho. Por fim, o teor de Carbono Fixo (TCF) foi obtido por meio da Equação 9:

$$\%TCF = 100 - (SV + TC) \quad (9)$$

Onde SV e TC são os valores obtidos nas equações 7 e 8, respectivamente.

4.4.2 Análises térmicas

O comportamento térmico durante queima das matérias-primas (10 mg de amostra moída) e das formulações PL10 e PL20 foram estudados por meio de análise termogravimétrica (ATG), em um analisador modelo SDTQ-600 da TA Instruments, a 10 °C/min (com fluxo de ar sintético: 20% O₂ e 80% de N₂) e com utilização de cadinhos de platina. Em uma faixa de temperatura de 10 °C/min a 1000°C.

4.4.3 Análises físicas e morfológicas

As granulometrias das matérias-primas em pó foram determinadas em um analisador de tamanho de partículas a laser (CILAS 1190). Neste equipamento três lasers são usados para medir a ampla gama de partículas com um nível excepcionalmente alto de precisão e reprodutibilidade, permitindo o mais alto nível de exatidão e precisão para toda a faixa de medição entre 0,04 e 2.500 microns. Os resultados foram obtidos pelo software Size Expert Versão 9.

Para observar o tamanho e a morfologia dos poros das espumas vítreas PL10 e PL20 obtidas a 950 °C durante 90 min, as análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Hitachi T3000. Com o auxílio da ferramenta de medição do software TM3000, foram realizadas as medições do tamanho dos poros para um conjunto de seis imagens das superfícies de fratura das espumas obtidas (PL10 e PL20). Os diâmetros dos poros foram mensurados um a um, de um ponto da extremidade até o outro, de todos os poros visíveis nas imagens 2D. As imagens possuem efeito de profundidade, facilitando a identificação dos poros.

A porosidade (ε) das espumas vítreas obtidas foram calculadas por meio da Equação 10, a partir das medidas de densidade aparente, ρ_a (obtida a partir da razão massa/ volume das amostras, utilizando-se um paquímetro Mitotoyo e uma balança analítica Mettler Toledo) e densidade real, ρ_r (valor obtido da literatura).

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}\right) \times 100 \quad (10)$$

4.4.4 Análise estrutural

A fim de investigar a possível cristalização das espumas vítreas e a sua natureza amorfa, foi utilizado um difratômetro de raios X, marca Philips, modelo X'Pert. Os parâmetros analíticos utilizados foram: radiação, $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, tensão = 40 kV, corrente elétrica = 30 mA, passo = $0,02^\circ$, tempo por passo = 2 s e ângulo de varredura (2θ) = $03 - 80^\circ$. O pó obtido das espumas vítreas utilizadas nesta análise foi peneirado em malha de $45 \mu\text{m}$, de modo a facilitar a identificação das fases pelo equipamento.

A área abaixo do difratograma, em percentual, corresponde ao teor de fase amorfa. Esta verificação, bem como a identificação das fases formadas, foi feita com o software X'PERT Highscore Plus.

4.4.5 Determinação de propriedades

A condutividade térmica das espumas vítreas PL10 e PL20 foi determinada em um equipamento TCL Thermal Conductivity Analyzer, C-THERM TECHNOLOGIES (faixa de medição de 0 a 100 W/m.K), em amostras com dimensões nominais de $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$. Para a obtenção destas amostras foi utilizado um novo molde de silicone com estas dimensões específicas. Foram realizadas três medições em cada uma das duas faces da amostra, sendo apresentado o valor médio.

O comportamento mecânico das espumas PL10 e PL20 queimadas em temperaturas 950°C durante 90 min, foi determinado por meio de ensaios de resistência à compressão uniaxial (EMIC, modelo DL 10000), de acordo com a norma ASTM C133-97, com velocidade de carregamento de 1 mm/min e célula de carga de 5kN. Três amostras com dimensões nominais de ($d=30 \text{ mm} \times e=10 \text{ mm}$) foram testadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas, vidro de garrafas descartadas e papel liner queimado, foram caracterizadas por meio de análises química e química aproximada, térmicas e granulométricas. Além disso, o papel liner foi caracterizado quanto a sua estrutura. Os resultados estão apresentados nas próximas seções bem como suas considerações.

5.1.1 Análise química e química aproximada

Por meio da Tabela 07 é possível verificar a composição química das amostras de vidros de garrafa (VG), de diferentes colorações misturadas.

Tabela 7 – Composição química do vidro de garrafas descartadas utilizadas como matéria-prima.

Óxidos constituintes	% em massa
SiO ₂	70,80
Na ₂ O	11,30
CaO	12,10
Al ₂ O ₃	2,00
Fe ₂ O ₃	0,50
K ₂ O	0,50
TiO ₂	0,10
P ₂ O ₅	<0,1
MgO	0,90
Cr ₂ O ₃	0,10
SO ₃	0,10
SrO	<0,1
ZrO ₂	<0,1
PbO	<0,1
Rb ₂ O	<0,1

A partir dos resultados apresentados na Tabela 07, é possível observar que as garrafas de vidro são compostas principalmente pelos óxidos de silício, sódio e cálcio e por outros óxidos em quantidades menores. A amostra contém 2% de alumina. Este

óxido atua como estabilizador de estrutura vítrea (evitando a devitrificação) e aumentando a resistência química. Os óxidos de titânio e óxido de ferro, elementos cromóforos, apresentaram valores de 0,10 e 0,50%, respectivamente. Estas composições químicas são típicas de vidros sódico-cálcicos usados, por exemplo, em janelas e embalagens (NAVARRO, 2003).

A composição química de amostras do papel liner queimado pode ser observada por meio da Tabela 08.

Tabela 8 – Composição química do papel liner queimado utilizado como agente porogênico.

Óxidos constituintes	% em massa
SiO ₂	19,30
Al ₂ O ₃	12,60
Fe ₂ O ₃	0,50
TiO ₂	0,20
CaO	0,20
SO ₃	0,10
K ₂ O	<0,1
CuO	<0,1
ZrO ₂	<0,1
Na ₂ O	0,40
Cr ₂ O ₃	<0,1
K ₂ O	<0,1
P ₂ O ₅	<0,1
ZnO	<0,1
Perda ao fogo	29,18

Por meio da tabela 08 é possível observar que o PL é caracterizado pela elevada quantidade de sílica, SiO₂ e alumina, Al₂O₃, que combinados formam a estrutura da caulinita. Já o CaO está associado à calcita. O carbono está associado à presença de celulose no PL e à perda ao fogo encontrada de 29,18%, a qual evidencia a quantidade de carbono que ficou retida no material após a queima. Os demais óxidos presentes, TiO₂, Fe₂O₃ e SO₃, são possivelmente impurezas presentes no caulim e na calcita. Pinheiro *et al.*, (2007) em seu estudo a partir da caracterização de resíduo gerado na forma de lama durante a fabricação de papel, para sua possível aplicação na indústria de cerâmica vermelha, conclui a partir de seus ensaios de caracterização que o resíduo de papel é constituído predominantemente de celulose, calcita e caulinita, principais constituintes das aparas de papel, utilizadas no processo industrial da

indústria de papel. A celulose fornece calor adicional na etapa de queima, podendo contribuir para redução de gasto energético. Por outro lado, excessiva quantidade de celulose pode acarretar um aumento significativo na porosidade da cerâmica comprometendo sua qualidade final. A caulinita durante a queima transforma-se em metacaulinita, um aluminossilicato amorfo, também presente na massa argilosa e que se constitui como a principal fase da cerâmica queimada na faixa de temperatura normalmente compreendida entre 450 e 950°C. Já a calcita se decompõe em gás carbônico, CO₂ e cal, CaO.

Os resultados obtidos da análise química aproximada para o PL (em pó, 400°C, 30 min), bem como os resultados encontrados na literatura, nos quais foram utilizados o mesmo procedimento normatizado estão apresentados por meio da Tabela 09. É importante salientar que não foi encontrada na literatura análise química aproximada do papel liner. Desta forma, considerou-se a análise química de casca de arroz por possuir uma quantia elevada de sílica em sua formulação, que vai ao encontro ao resíduo PL.

Tabela 9 – Análise química aproximada do papel liner queimado (PL).

Componentes	PL (%)
Umidade	4,09
Sólidos Voláteis	3,73
Teor de Cinzas	67
Teor de Carbono Fixo	29,18

Conforme observado na Tabela 09, a umidade encontrada nas amostras de PL foi de aproximadamente 4%. O valor de umidade é relativamente baixo visto que a amostra se trata de um pó obtido a partir da queima do PL a 400°C durante 30 min, a fim de viabilizar a utilização do papel para desenvolvimento das espumas vítreas.

A fração inicial que entra em combustão, chamada de sólidos voláteis, corresponde a aproximadamente 4% do papel liner. O teor de sólidos voláteis expressa a quantidade mássica dos componentes da biomassa que primeiramente entram em combustão. Em biomassas de origem vegetal, representam as frações lignocelulósicas e de carbono presentes. Esses componentes, formados por hidrocarbonetos, são vaporizados da biomassa e facilmente entram em combustão (BARRETO, 2008; GARCÍA *et al.*, 2012). O valor baixo de sólidos voláteis está relacionado à queima

primária feita a 400°C durante 30 min para a obtenção do pó, os maiores teores de voláteis se desprenderam durante esta queima.

O teor de carbono fixo verificado no PL corresponde a 29,18%. O teor de carbono fixo representa a massa restante após a liberação de compostos voláteis, excluindo as cinzas e teores de umidade (MOERS *et al.*, 2011; GARCÍA *et al.*, 2012). O valor obtido para o papel liner foi próximo ao encontrado na literatura quando comparado com casca de arroz e outros resíduos lignocelulósicos, já que o carbono apresenta expansão entre 650 e 1000 °C (Teixeira *et al.*, 2017), portanto, este valor verificado a partir da análise química aproximada é significativo para propiciar a formação dos poros na espuma.

Após a combustão do papel liner, o material remanescente corresponde ao teor de cinzas de 67%. Este valor elevado está associado à composição química predominantemente formada por sílica (~20% em massa), que apresenta temperatura de fusão a 1725 °C e alumina (~13% em massa) que tem alto ponto de fusão, baixa capacidade calorífica, podendo ser aquecido a temperaturas muito altas em ar sem perda de massa por oxidação.

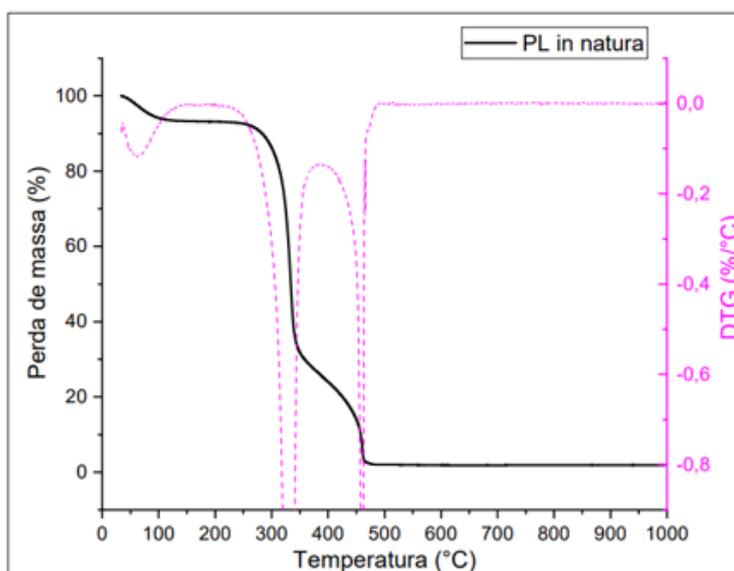
Os resultados obtidos com o papel liner são justificáveis por sua composição química e são positivos para o desenvolvimento de espumas vítreas, visto a presença de caulinita, muito utilizada na produção de cerâmicas de alta qualidade e devido à presença de carbono.

5.1.2 Análises térmicas

Como mencionado durante o capítulo anterior, foi realizada a análise termogravimétrica do papel liner in natura, antes de qualquer queima. Por meio da Figura 16 é possível verificar que PL in natura apresenta três estágios de degradação térmica, onde o primeiro estágio ocorre de 100 até 310 °C. Até a temperatura de 150 °C ocorre a perda de umidade, representando 10% de perda de massa, após esta temperatura o comportamento permanece estável até 310 °C. O segundo estágio de 310 a aproximadamente 470 °C, foi onde ocorreu a maior perda de massa, resultado da degradação da hemicelulose, celulose e parte da lignina, além da degradação do silicone presente, que ocorre por volta de 315 °C, resultando em uma perda mássica de 95%. Acima de 470 °C, no terceiro estágio, ocorreram perdas de massa menos significativas

de aproximadamente (2%), que representa a cinza resultante da degradação da celulose e da lignina remanescentes, além da sílica amorfa resultante da incineração do silicone que como dito no tópico anterior possui um ponto de fusão de 1725 °C. Dessa forma, restando aproximadamente 3% em massa do material. Os picos da curva DTG (1ª derivada) correspondem exatamente à temperatura na qual a velocidade da reação é máxima. O papel liner apresentou pico significativo a aproximadamente 350°C e 470 °C.

Figura 16 – TGA e DTG Papel Liner in natura.



Conforme Tabela 05 o papel liner queimado (PL) foi exposto a diferentes tempos e temperaturas para determinar a melhor condição de obtenção do papel em pó. Estas mesmas amostras foram então submetidas à análise termogravimétrica (Figura 17) para melhor compreensão do comportamento térmico.

Figura 17 – Análise térmica gravimétrica (ATG) de PL exposto as temperaturas e tempos descritos na Tabela 05.

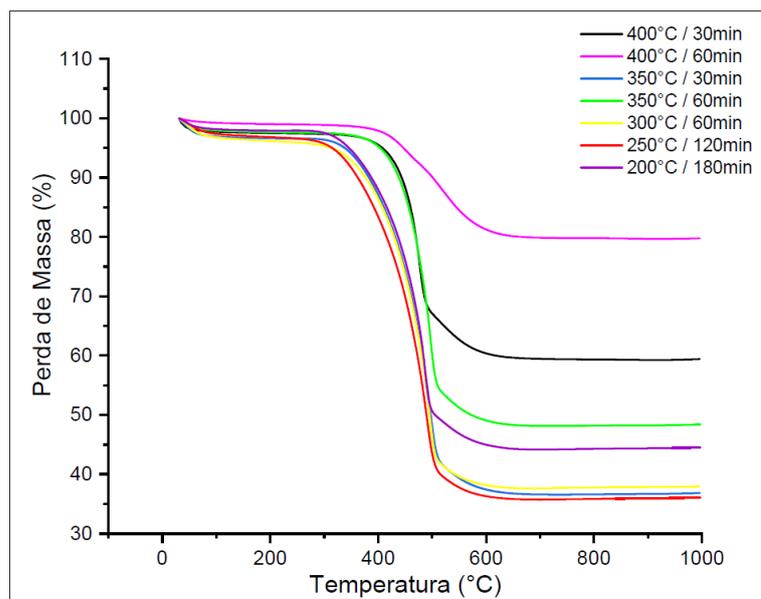
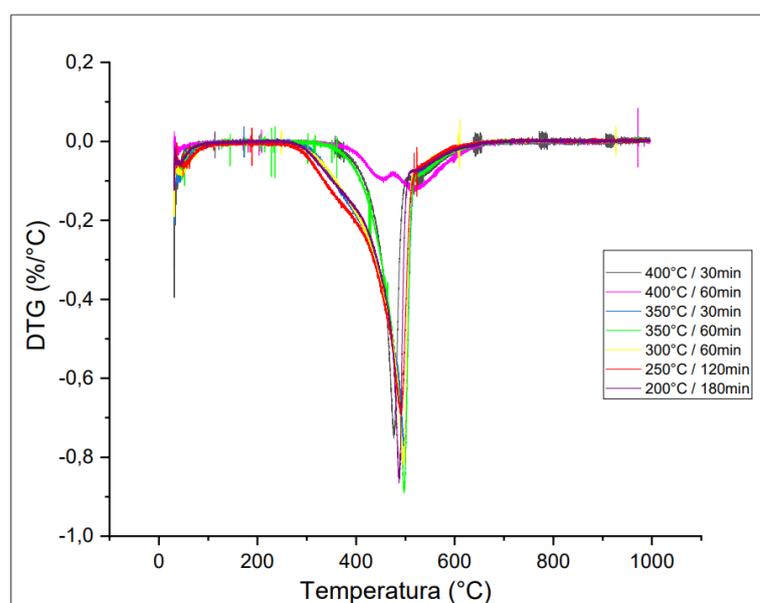


Figura 18 – DTG PL exposto as temperaturas e tempos descritos na Tabela 05.



A partir da análise da Figura 17, é possível verificar que as amostras de papel liner (PL) expostas às temperaturas de 200, 250, 300 e 350 °C (30 min) apresentaram maior perda de massa entre 300 e 350 °C. Para o papel liner exposto a 350 °C (60 min) e 400 °C (30 e 60 min), a perda de massa iniciou em aproximadamente 400 °C. Além disso, todas as amostras de PL atingiram estabilidade em aproximadamente 500°C, a partir disso não há mais perda de massa.

A temperatura máxima de exposição do papel liner foi a 400 °C devido à decomposição dos materiais orgânicos presentes no papel, como celulose a 350 °C (RIBEIRO, 2009), hemicelulose e lignina, que normalmente sofrem degradação entre 200

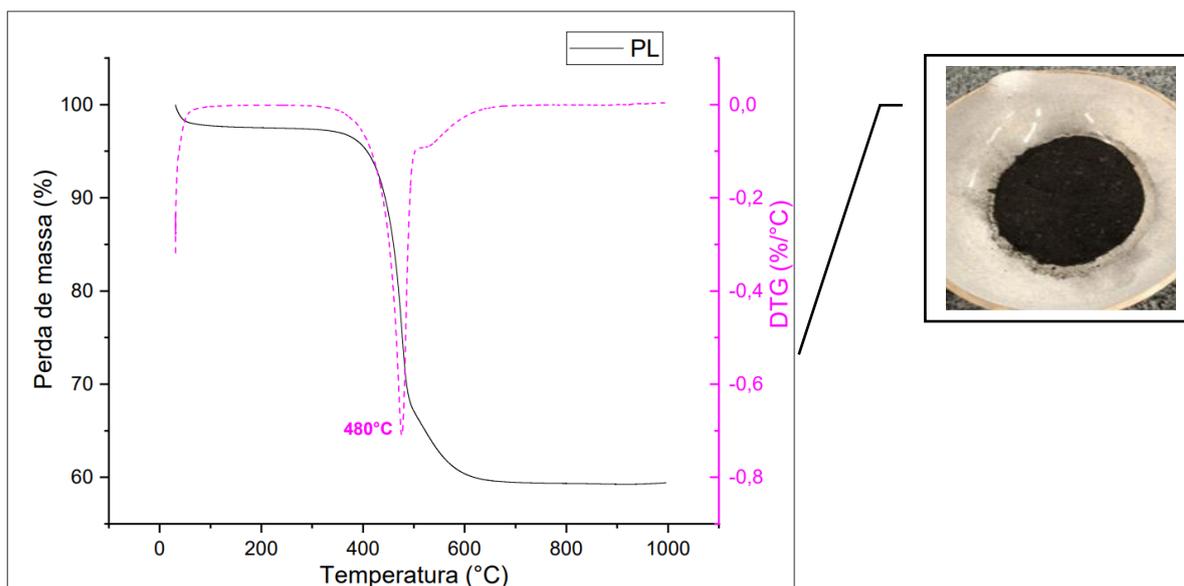
a 500 °C (TEIXEIRA, 2016). Acima de 500 °C ainda pode restar lignina a ser decomposta além dos demais constituintes do papel liner.

Para a obtenção das espumas vítreas é necessário que o agente porogênico libere gases para a formação dos poros, optou-se por não expor o PL a temperaturas acima de 400 °C para preservar a liberação de gases e a formação de poros na espuma vítrea. De acordo com Ribeiro (2009), o papel liner têm sua principal decomposição a 350 °C, devido à celulose.

A temperatura e tempo selecionados para prosseguir com a preparação das espumas vítreas foi o PL exposto a 400 °C durante 30 min. O principal fator para tomada de decisão, foi viabilizar o processo produtivo, selecionando a temperatura que ofereceu em menor tempo a obtenção do pó, bem como reduzir o gasto energético. Tendo em vista que Tonset (temperatura que indica o início do processo de degradação) e o T_f (temperatura final) foram muito próximos em todas as curvas. Além disso, por meio da Figura 18, pode-se observar o pico da curva DTG (1ª derivada), que corresponde exatamente à temperatura na qual a degradação máxima do material ocorre. Em todas as temperaturas, o papel liner apresentou pico significativo a aproximadamente 500 °C.

Na Figura 19 pode-se observar o pó de PL obtido a 400 °C durante 30 min e ao lado é possível visualizar o comportamento térmico gravimétrico desta condição selecionada para obtenção do PL em pó.

Figura 19 – Fotografia do pó de PL obtida após exposição a temperatura de 400 °C durante 30 min e análise térmica gravimétrica (ATG) e derivada primeira (DTG) de PL nesta condição.



É possível verificar por meio da análise termogravimétrica que o PL nas condições selecionadas (400 °C, 30 min) apresenta três estágios de degradação térmica, sendo o primeiro estágio até 400 °C, relacionado com a perda de umidade, com perda de massa de aproximadamente 4%. Valor este consideravelmente baixo devido à amostra ter passado por uma queima primária, indo ao encontro do resultado obtido na análise química aproximada de PL; o segundo de 400 até 600 °C, relacionado à decomposição dos materiais orgânicos, como hemicelulose, celulose e lignina, com maior perda mássica (aproximadamente 35%) e o terceiro, acima de 600 °C, correspondendo à decomposição de parte da lignina que ainda não havia sido decomposta (aproximadamente 2%), restando aproximadamente 60% em massa do material (PL), podendo-se relacionar ao percentual de cinzas encontrado na análise química aproximada, na qual o resultado obtido foi de 67%, calcinado a 575 °C. Este valor elevado de cinzas pode estar relacionado a sílica amorfa resultante da queima do silicone, que possui elevado ponto de fusão de 1725 °C.

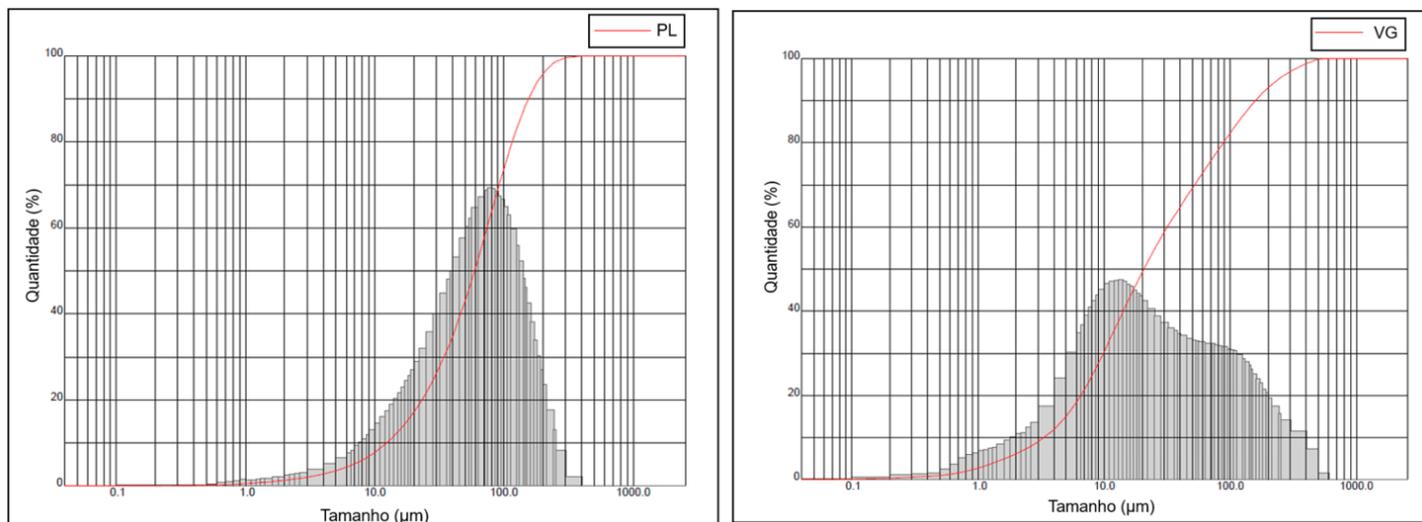
O PL não apresenta o pico de expansão do carbono na faixa de temperatura entre 650 e 1000°C, o que poderia ser interpretado como o fato de que a fração de carbono no PL não é significativa de modo a ser a responsável pela expansão da espuma. Apesar deste fato, testes preliminares comprovaram a existência de expansão significativa em formulações com PL como agente porogênico. A hipótese levantada é de que a amostra utilizada em tal análise térmica é pequena e o equipamento não possui sensibilidade suficiente para apresentar tal pico característico, em linha com o resultado encontrado também por Teixeira (2016).

O pico da curva DTG (1ª derivada) corresponde exatamente à temperatura na qual a degradação máxima do material ocorre. O papel liner apresentou pico significativo a aproximadamente 480 °C, próximo ao valor obtido por Oliveira (2012) em seu estudo com casca de arroz.

5.1.3 Análise granulométrica e densidade real dos pós

Após a moagem secundária e homogeneização das amostras de vidro e a obtenção do pó de papel liner pós queima, estas matérias-primas foram caracterizadas quanto à sua granulometria. Por meio da Figura 20 é possível visualizar a distribuição granulométrica das amostras de pós de vidros (VG) e papel liner (PL).

Figura 20 - Distribuição de tamanhos de partículas dos pós de PL e VG.



Os VG moídos apresentaram uma distribuição monomodal de tamanho de partícula, com valores entre $d_{10} = 3,28 \mu\text{m}$ (ou seja 10% das amostras é menor do que $3,28 \mu\text{m}$), $d_{50} = 20,57 \mu\text{m}$ e $d_{90} = 157,63 \mu\text{m}$. O diâmetro médio foi de $56,45 \mu\text{m}$, correspondendo dessa forma a peneira passante de $63 \mu\text{m}$ utilizada e atendendo assim o indicado pela literatura, a qual relata que a granulometria do pó de vidro a ser utilizada, de modo a facilitar a formação da espuma, deve ser inferior a 4 mm ($4000 \mu\text{m}$) (SCHEFFLER; COLOMBO,2005).

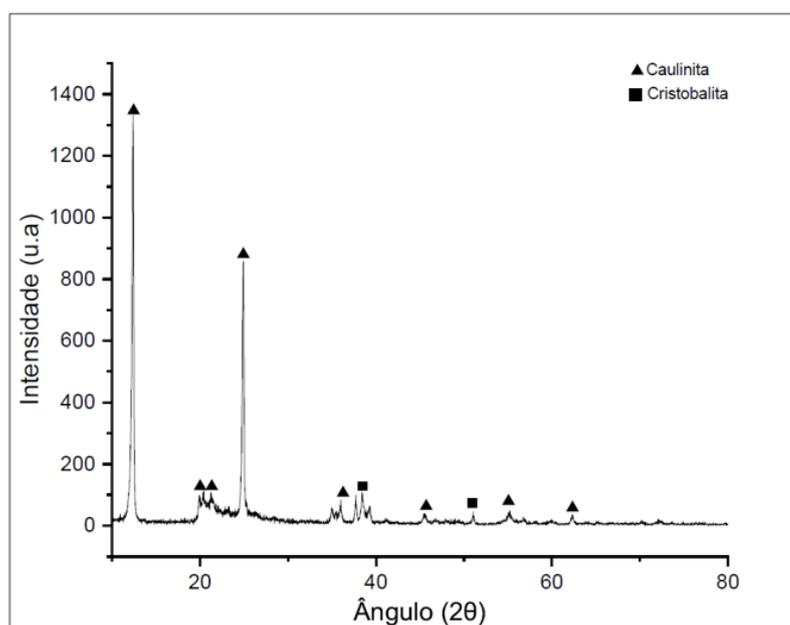
O agente porogênico PL apresentou uma distribuição monomodal de tamanho de partículas, conforme é possível observar por meio do histograma apresentado na Figura 20, com tamanhos de partícula entre $d_{10} = 12,28 \mu\text{m}$, $d_{50} = 58,99 \mu\text{m}$ e $d_{90} = 154,24 \mu\text{m}$. Resultando em um diâmetro médio de $73,45 \mu\text{m}$. Apesar do peneiramento prévio, a amostra de PL apresentou d_{90} acima de $63 \mu\text{m}$. A fibrosidade de PL foi o provável fator que não permitiu o arredondamento dos pós pelos mecanismos de atrito, na técnica de almofariz que foi utilizada (RING, 1996), pois a maior parte do liner é constituída de fibras de celulose (RIBEIRO, 2009). Durante a produção do papel, a pasta de celulose aplicada desenvolve tiras no sentido do movimento da esteira de produção. As fibras tendem a se arranjar na direção de movimentação da tela formadora da máquina, desta forma pode-se dizer que o papel quanto ao sentido de fibra se distingue em duas direções: Longitudinal e Transversal. Ribeiro (2009) em seu trabalho verificou por meio de microscopia óptica com aumento de $40\times$ que é possível ver as fibras de papel nitidamente após triturar papel liner para utilização em compósitos com PVC.

Os valores de densidade real dos pós moídos obtidos por picnometria foram de 2,42 g/cm³ para VG e 1,52 g/cm³ para o PL. Para o papel liner (PL) não foi encontrado na literatura resultado para densidade real. Já o resultado obtido para VG foi próximo ao encontrado por Teixeira (2016) de 2,50 g/cm³. Os valores de densidade real são utilizados para cálculo da porosidade da espuma.

5.1.4 Análise estrutural – PL

A partir da análise da Figura 21, verifica-se a presença de duas fases cristalinas, a cristobalita (identificada como JCPDS-01.085-0621) e caulinita (identificada como JCPDS-01-089-6538). Pode-se perceber que a caulinita se faz mais presente na estrutura do papel liner queimado.

Figura 21 - Difratoograma de Raios X do papel liner em pó, após tratamento térmico a 400 °C durante 30 min.



Cristobalita é a forma livre da sílica em corpos cerâmicos. A transformação de quartzo em cristobalita, via tridimita, é muito lenta, e a temperatura de inversão é bastante elevada (1470°C). Por isso, a cristobalita é usualmente obtida de forma industrial pelo aquecimento da matéria-prima silicosa (geralmente quartzo ou areias quartzíticas) contendo catalisadores naturais ou adicionados. A cristobalita (low) tem pico de difração de raios X (DRX) característico de 4,04 Å, que a diferencia de tridimita e quartzo.

A elevada mudança de volume da cristobalita pode comprometer a resistência mecânica, devido à possível formação de trincas durante o resfriamento. A estrutura cristalina da cristobalita é formada por tetraedros de sílica, nos quais cada átomo de silício (localizado no centro do tetraedro) está ligado a quatro átomos de oxigênio (localizados nos vértices do tetraedro) (CALLISTER, 2011; TAURINO *et al.*, 2014).

A caulinita é um argilo-mineral de alumínio hidratado. Os argilominerais possuem área superficial específica elevada, estabilidade química e mecânica, estrutura em camadas, alta capacidade de troca iônica, acidez de Brønsted-Løwry e Lewis, conferindo-os grande potencial de adsorção (ZHOU e KEELING, 2013).

Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas e refratários (INDUSTRIAL MINERALS, 2001). A indústria de papel apresenta-se, hoje, como a maior consumidora de caulim (IMA, 2004). Destaca-se pelas suas características tecnológicas, como compatibilidade com, praticamente, todos os adesivos (proteína, caseína), devido à sua insolubilidade e inércia química; baixa condutividade térmica e elétrica; maciez e pouca abrasividade (MURRAY, 1986).

Na produção do papel, o caulim pode ser utilizado tanto como carga, na produção de papéis comuns, quanto nas tintas utilizadas para revestir os papéis (coating). Como carga, o caulim é utilizado para a reduzir a quantidade de polpa de celulose necessária para produção do papel, além de proporcionar melhorias nas características de impressão do papel, bem como impermeabilidade e receptividade à tinta (LOUGHBROUGH, 1993).

Para a indústria cerâmica, o caulim é um suporte fundamental de óxido de alumínio (Al_2O_3), o qual, durante a fase de vitrificação da peça, regula a reação de equilíbrio. Na verdade, durante a queima a temperaturas superiores a 1000°C , o caulim se converte para mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), formando uma fase vítrea que, devido à sua estrutura, atua como esqueleto para os produtos resultantes, além de contribuir para o aumento da resistência mecânica e redução da deformação piropástica durante o processo de queima (TANO; MOTTA, 2000). Dessa forma, entende-se que a presença da caulinita para a fabricação de espuma vítrea é um grande aliado quanto às características de vitrificação, resistência mecânica e condutividade térmica. Além disso, neste processamento em especial, pode ser um aliado para a formação de um compacto estável.

5.2 Caracterização das espumas vítreas produzidas

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos e discussões referentes às formulações estudadas: porosidade, análises morfológicas, condutividade térmica e resistência mecânica à compressão, bem como o comparativo com resultados de pesquisas semelhantes.

5.2.1 Porosidade

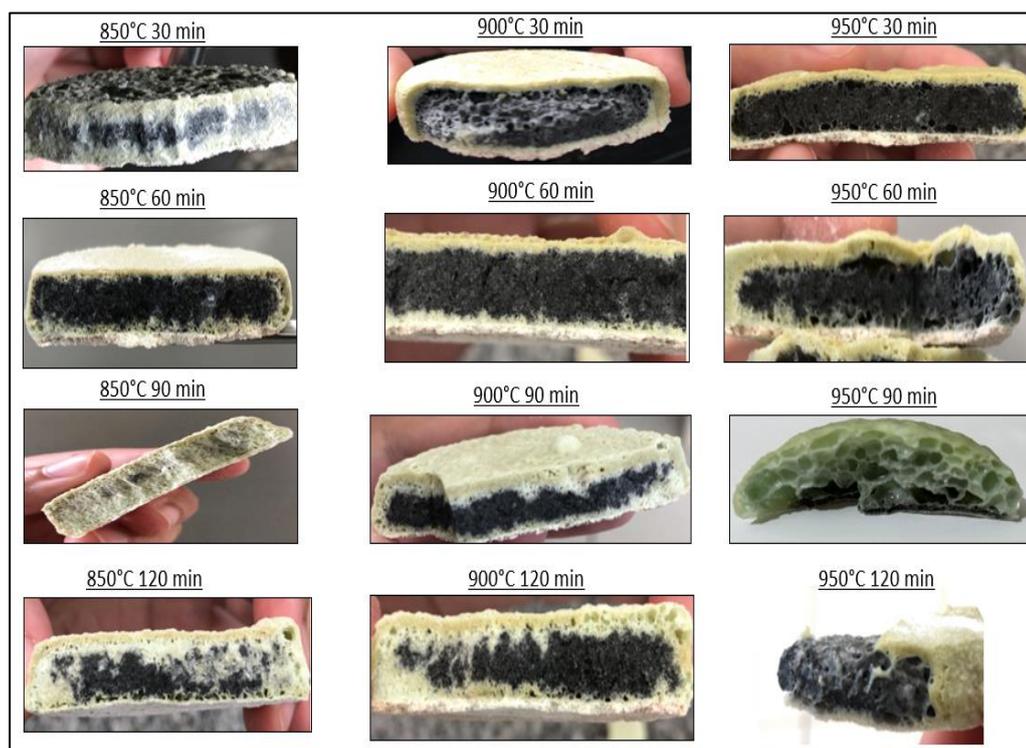
Na Tabela 10 é apresentada a influência da temperatura de queima e do tempo de permanência nas temperaturas estudadas na porosidade das espumas com 10% de PL.

Tabela 10 - Efeito da temperatura de queima e do tempo sobre a porosidade das espumas.

Tempo de patamar (min)	Temperatura de queima (°C), taxa de aquecimento 10°C/min		
	850	900	950
	Porosidade (%)		
30	22,51±0,2	31,14± 0,4	60,40± 0,5
60	40,97± 0,7	39,82± 0,3	63,16± 0,2
90	43,35± 0,2	51,37± 0,3	80,70± 0,2
120	50,66± 0,6	40,59± 0,5	45,15± 0,3

Na Figura 22 são apresentadas fotografias de cada espuma obtida nas diferentes temperaturas e tempos de queima estudados.

Figura 22 – Fotografias mostrando corpos de prova de espumas com 10% de papel liner queimados a diferentes temperaturas e tempos.



Por meio da Tabela 10 pode-se observar que espumas vítreas com 10% de PL e 90% de VG apresentaram um aumento da porosidade conforme o aumento da temperatura. Este resultado mostra que a porosidade é formada e intensificada acima de 900 °C, mesmo que a decomposição do agente porogênico já tenha ocorrido a esta temperatura, uma vez que a expansão da espuma é obtida majoritariamente pela expansão do carbono. Entretanto, quando ocorre a exposição em temperaturas de 900 e 950 °C por 120 min o efeito é o inverso, a porosidade diminui. Este fato está relacionado com as reações do agente porogênico, que ocorrem durante certo intervalo de tempo e, caso a temperatura seja mantida por mais tempo, a energia superficial começa a diminuir, diminuindo a área superficial, devido ao coalescimento dos poros e, conseqüentemente, diminuindo a porosidade (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005);

Conforme estudo de Teixeira (2016), o aumento do tempo de patamar em uma mesma temperatura, na maioria dos casos, promove aumento da porosidade para tempos de até 90 min, com diminuição acima deste. Isto indica que, provavelmente 90 min é o tempo necessário para que a reação de decomposição do agente porogênico ocorra completamente. A diminuição da porosidade para um tempo maior está relacionada com as reações do agente porogênico, que ocorrem durante certo intervalo de tempo e, caso a temperatura seja mantida por mais tempo, a energia superficial começa a diminuir, diminuindo a área superficial, devido ao coalescimento dos

poros e, conseqüentemente, diminuindo a porosidade (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005);

Dessa forma, por meio da análise da Tabela 10, foi possível selecionar a condição de temperatura e tempo ideais, 950 °C e 90 min, respectivamente, pois foi a única que atingiu porosidade acima de 70%, valor mínimo indicado pela literatura (HOLMAN, 1983; GIBSON; ASHBY, 1997). Com base nesta determinação, foi dada seqüência na variação da concentração do agente porogênico.

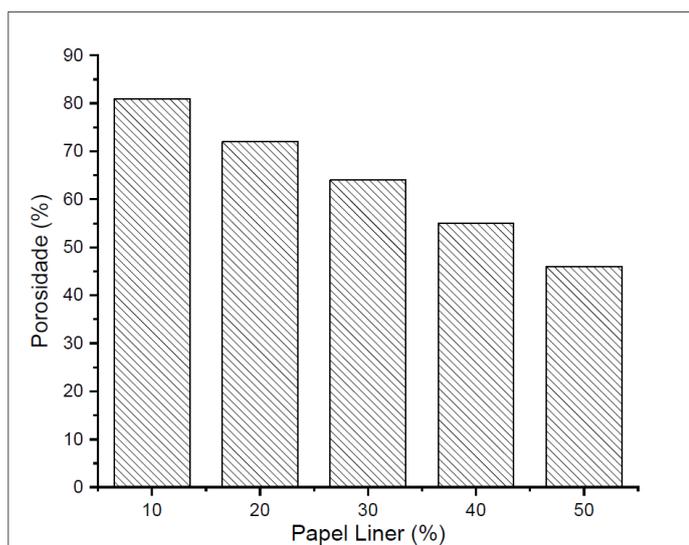
Por meio da Figura 22 é possível visualizar a existência do chamado coração negro. Segundo Damiani (2001) a presença de coração negro em peças cerâmicas é relativamente comum. O coração negro consiste em uma região escura que se estende, paralelamente à face e próxima a meia altura da espessura ao longo da peça. A região escura geralmente desaparece nas proximidades das bordas da peça. Algumas das principais conseqüências danosas da presença do coração negro são: inchamento das peças, deformações pirolásticas, deterioração das características técnicas e deterioração das características estéticas.

A origem do coração negro está associada à presença de compostos de carbono (matéria orgânica). A matéria orgânica sofre uma carbonização ou pirólise, catalisadas pelo silicato de alumínio e se transforma em coque (C). Assim sendo, a fusibilidade da massa é maior do que no restante da peça e isso dificulta a saída dos gases liberados (DAMIANI *et al.*, 2001).

A condição selecionada de temperatura e tempo (950 °C, 90 min), com base na porosidade calculada, conforme Tabela 10, foi a que apresentou a espuma com menor quantidade de coração negro, servindo dessa forma, para reforçar a condição de processamento escolhida, visto os impactos negativos que o coração negro pode causar, além da parte estética. Vale ressaltar, que o aspecto visual não impacta na utilidade/finalidade do produto como isolante térmico e/ou acústico, visto que ficará na camada interna do local que se pretende isolar.

Na Figura 23 são apresentadas as variações de porcentagem de agente porogênico (10 a 50%) e a porosidade encontrada.

Figura 23 – Distribuição da porosidade de amostras de vidro e papel liner calcinado (PL10, PL20, PL30, PL40 e PL50) queimadas a 950°C por 90 min, 10°C/min.



A variação ocorreu em quatro novas concentrações, 20%, 30%, 40% e 50%, além de 10%, a qual já foi avaliada anteriormente. Optou-se por elevar as concentrações do agente porogênico, visto que quanto maior a quantidade de resíduo de papel liner utilizado para compor a espuma vítrea ambientalmente melhor será, contribuindo para evitar a destinação deste resíduo ao aterro sanitário.

Por meio da Figura 23 é possível visualizar que apenas PL10 e P20 atingiram porosidade maior que 70%, 81 e 72% respectivamente, sendo estas composições selecionadas para os testes subsequentes, visto que a porosidade é um fator determinante para as propriedades das espumas. Diante disso, espumas com diferentes características são obtidas de acordo com o tipo e a morfologia de seus poros e direcionam suas diferentes aplicações (XU *et al.*, 2016).

Teores maiores de agente porogênico diminuiram gradativamente a porosidade, corroborando com o obtido por Teixeira (2016) em seu estudo, no qual constatou que para quantidades maiores que 9% de CO (conchas de ostras) na composição da espuma vítrea, a expansão das formulações diminuiu como resultado provável do aumento excessivo de gases gerados, aumentando a pressão interna e consequentemente rompendo as paredes da estrutura porosa. Esta ruptura permite o escape dos gases gerados, com consequente densificação das amostras, reduzindo a porosidade como ocorreu neste trabalho para maiores quantidades de PL.

Silva (2019) relata em seu estudo de desenvolvimento de espumas vítreas, que o aumento na proporção de bórax provocou redução na porosidade em 18,16%. Esse efeito ocorre porque o óxido de boro tende a reduzir a viscosidade do fundido, o que favorece o fechamento dos poros. O Na₂O oriundo tanto do NaOH quanto do bórax, provoca o surgimento de oxigênios não ligantes na rede de silicato promovendo a

despolimerização da rede amorfa de SiO_4 , conseqüentemente, também reduzindo a viscosidade do fundido. Ao final obteve porosidade de 92,37%.

Teixeira (2016) em seu estudo obteve espumas vítreas com casca de arroz e estas apresentaram porosidade entre 80 e 85%.

Ribeiro (2018) obteve espumas vítreas a partir de erva mate que apresentaram resultados similares as espumas vítreas comerciais com porosidade variando de 65,3 a 88,3%.

Souza (2017) obteve resultados de porosidade entre 60 e 95% para suas espumas vítreas utilizando casca de ovo como agente porogênico.

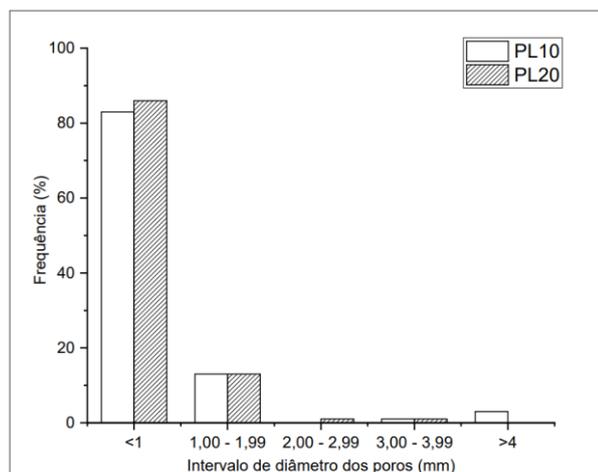
Nunes (2015) produziu espumas vítreas a partir de vidros de lâmpadas fluorescentes descontaminado de mercúrio empregando carbonato de cálcio como agente porogênico e obteve valor máximo de porosidade de 92,8%.

. A utilização do papel liner como agente porogênico para obtenção de espumas vítreas até o momento não havia sido relatada na literatura, conseqüentemente não há um trabalho com propriedades similares para confrontar o resultado obtido, todavia, é possível observar que as porosidades de PL10 e PL20 se encaixam nos percentuais encontrados por Teixeira, Ribeiro e Souza.

5.2.2 Análises morfológicas

Na Figura 24 são apresentadas as distribuições de tamanho de poros das espumas vítreas contendo 10% e 20% de papel liner em sua composição, para a temperatura de 950 °C durante 90 min.

Figura 24 - Distribuições de tamanho de poros de tamanhos de poros das espumas contendo 10% e 20% de Papel Liner.



É possível verificar a partir da Figura 24 que as espumas PL20 apresentaram 86% da distribuição dos poros com diâmetro abaixo de 1 mm. PL10 obteve 83% de seus poros com diâmetro menor que 1 mm, portanto para PL10 e PL20 há predominância em tamanhos de poros menores que 1 mm. Teixeira (2016) verificou em seu estudo com casca de arroz que o diâmetro médio dos poros aumenta até a temperatura de 900°C, com diminuição a 950 °C, para um mesmo tempo de patamar. Este fato está associado à proximidade da temperatura de fusão, que promove diminuição da viscosidade e consequente eliminação das bolhas formadas.

A segunda faixa atingida, semelhante para PL10 e PL20 foi entre 1 e 1,99 mm de diâmetro, representando 13% da sua composição.

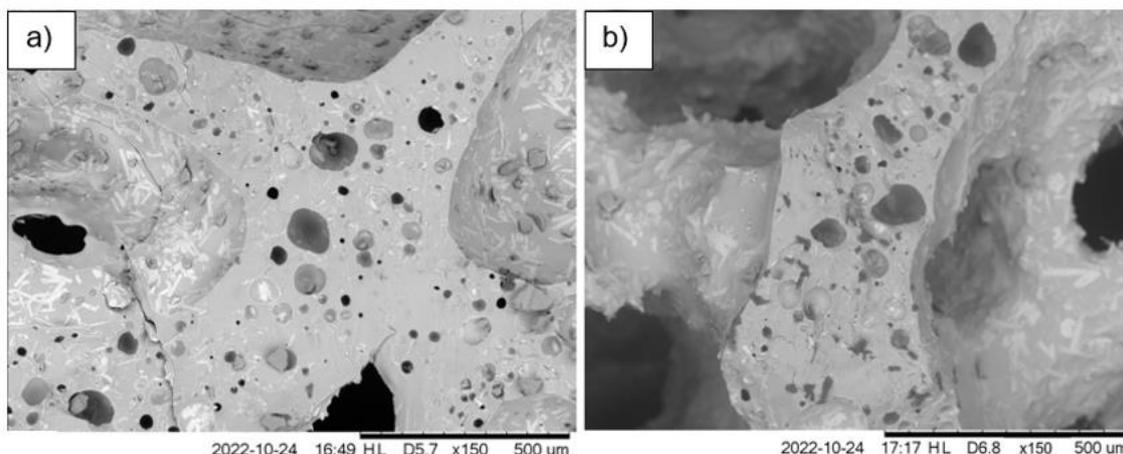
A fração de poros com diâmetros superiores a 4 mm foi de aproximadamente 3% e ocorreu apenas para a concentração de 10% de papel liner. Este fato está associado com a porosidade obtida no item 5.2.2, Figura 23, na qual a amostra PL10 apresentou porosidade aproximadamente 8,5% maior que PL20. Há uma tendência para o diâmetro dos poros aumentarem com o aumento da porosidade. Isso porque o aumento da quantidade de ar dentro da espuma resulta em maior porosidade.

As espumas vítreas PL10 e PL20 apresentaram diâmetro médio de poros de 0,617 mm e 0,465 mm, respectivamente. Dessa forma, se classificando como espumas com macroporosidade (diâmetros de poros acima de 50 nm), com uma distribuição de tamanhos relativamente bem delineados entre poros pequenos e poros grandes. A variação da distribuição de tamanho de poros das espumas vítreas em função dos parâmetros de queima evidencia o coalescimento dos poros na etapa de formação de espuma (COLOMBO, 2006; SOUSA *et al.*, 2006).

De uma maneira geral, não existe um consenso entre a influência da porosidade quanto ao tamanho e aos tipos de poros. Dessa forma, a análise dessas variáveis passa a ser interessante para definir as características das espumas de vidro obtidas em relação à aplicação como isolantes térmicos (SILVA, 2019).

Na Figura 25 são apresentadas as micrografias (MEV) com ampliação de 150x, nas quais podem ser verificados macroporos (porosidade predominantemente fechada) distribuídos sem fissura em sua matriz vítrea, para as duas condições PL10 e PL20. A micrografia foi realizada na superfície das amostras.

Figura 25 - Micrografias (MEV) de espumas vítreas queimadas a 950 °C por 90 min: a) PL10
b) PL20.



A distribuição dos poros das espumas vítreas obtidas com o agente porogênico estudado, foi similar, PL20 foi ligeiramente mais homogêneo, mas os dois apresentaram distribuição de poros não homogêneos, ou seja, regiões com poros predominantemente pequenos e regiões com poros predominantemente grandes. É possível visualizar na Figura 25 a presença de fragmentos de papel liner, assim como Ribeiro (2009) encontrou em sua análise de MEV para seu compósito de PVC com refugos de liners.

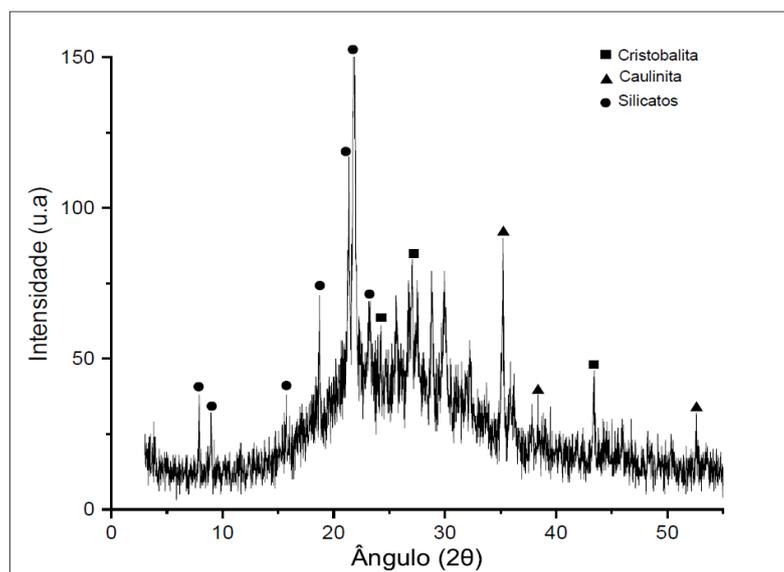
De acordo com Teixeira (2016), as espumas obtidas com CA (casca de arroz) apresentaram menor homogeneidade quando comparada com espumas contendo conchas de ostras (CO).

A diferença no tamanho inicial dos pós e das densidades reais é responsável pela falta de homogeneidade na distribuição dos poros das espumas obtidas com o agente porogênico (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). De acordo com 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. Além disso, a pré-compactação da mistura inicial também é muito importante para a estrutura da espuma resultante: as amostras pré-compactadas têm sempre uma estrutura muito mais uniforme do que as misturas de pó solto, provavelmente, devido ao início precoce da porosidade fechada (SOUZA, 2017).

5.2.3 Análise estrutural (DRX)

Por meio da Figura 26 é apresentado o difratograma do pó da espuma vítrea obtida com 10% de papel liner e 90% de vidros de garrafas pós consumo (PL10), queimadas a 950°C durante 90 min.

Figura 26 - Difratograma da espuma vítrea queimada a 950 °C por 90 min contendo PL10.



A partir da análise do difratograma, verifica-se a presença de três fases cristalinas, a cristobalita (identificada como JCPDS-01.085-0621), o silicato, silicato de cálcio, silicato de cálcio hidratado mineral (identificado como JCPDS-01.070-4744, JCPDS-01.084-0654 e JCPDS-01.089-6459, respectivamente) e a caulinita, por sua vez está relacionada à presença de papel liner, conforme pode ser visto no item 5.1.4. (identificada como JCPDS-01.089-6459).

Uma das fases polimórficas do quartzo é a cristobalita, sendo comumente observada em vidros soda-cal que sofreram devitrificação. A mudança das fases polimórficas cristobalita-a e cristobalita-betha ocorre aproximadamente a 200 °C. Esta transformação é acompanhada por elevada mudança de volume, o que pode prejudicar a resistência mecânica, devido à possível formação de trincas durante o processo de resfriamento. A estrutura cristalina da cristobalita é formada por tetraedros de sílica, nos quais cada átomo de silício (localizado no centro do tetraedro) está ligado a quatro átomos de oxigênio (localizados nos vértices do tetraedro) (CALLISTER, 2011; TAURINO *et al.*, 2014). Apesar da disposição para formação de trincas devido à presença de tal fase cristalina, não foram identificadas fissuras nas espumas vítreas produzidas, conforme verificado na análise de micrografia (MEV).

A caulinita é um argilo-mineral de alumínio hidratado. Possui características especiais, porque é quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH, tem cor branca, apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga, é macio e pouco abrasivo, possui baixas condutividades de calor e eletricidade e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes (MÁRTIRES, 2012). Suas principais aplicações são como agentes de enchimento filler no preparo de papel; como agente de cobertura coating para papel couché e na composição das pastas cerâmicas. A presença da caulinita fornecida pelo papel liner é um importante constituinte quando relacionado com a condutividade térmica que deve ser baixa nas espumas vítreas.

O silicato sódico cálcico é outra das principais fases cristalinas obtidas com a devitrificação dos vidros soda-cal. Tal fase é usualmente nucleada heterogeneamente e o crescimento dos cristais cresce paralelamente à superfície, tornando-se volumétrico. Esta fase é bastante desejada em componentes óticos, pois sua estrutura cristalina triclinica promove o direcionamento dos raios de luz (difusor ótico), resultando em propriedades óticas interessantes (KNOWLES; THOMPSON, 2014). A presença de CaO (aproximadamente 12,10%) presente no vidro utilizado como matéria-prima, conforme verificado na Tabela 07, favorece a cristalização (TAURINO *et al.*, 2014).

A espuma analisada apresentou teores de fase amorfa de 77%, o que indica significativa vitrificação das espumas. O teor da fase amorfa na espuma vítrea está relacionado com a presença da cristobalita, visto que a estrutura desta é amorfa.

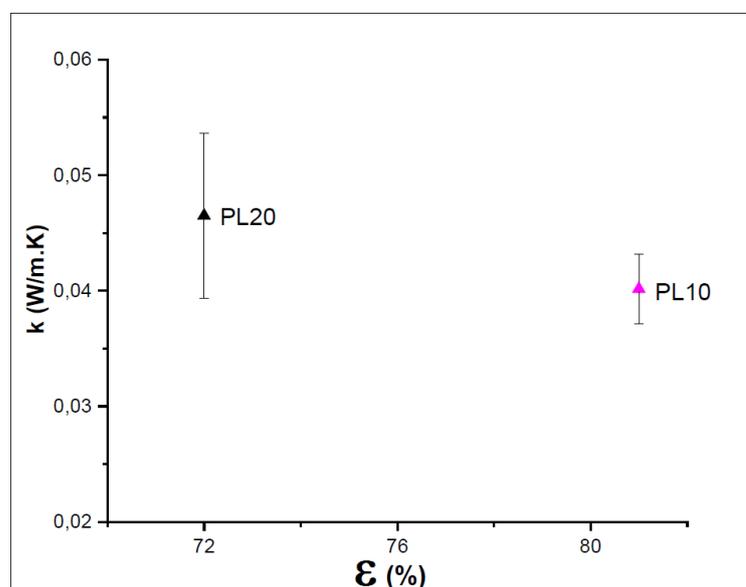
Pokorny (2006) relata que o vidro e outras cerâmicas amorfas apresentam menor condutividade térmica do que as cerâmicas cristalinas uma vez que o espalhamento dos fônons é muito mais efetivo na estrutura cristalina desordenada (amorfa).

Não foi realizada a análise por difratograma para a espuma vítrea contendo 20% de papel liner visto que, baseado no estudo de Teixeira (2016), a principal diferença entre as duas espumas corresponderia apenas a intensidade dos picos, uma vez que as fases cristalinas observadas seriam as mesmas. A presença de caulinita na composição seria maior, visto que teria maior quantidade de agente porogênico. O difratograma do papel liner como matéria-prima e sua análise realizada no item 5.1.4 contribuíram para esta tomada de decisão.

5.2.4 Condutividade térmica

A Figura 27 apresenta a dependência da condutividade térmica em relação à porosidade das amostras com 10% e 20% de PL queimadas em temperatura de 950°C e tempo de patamar de 90 min.

Figura 27 - Efeito da porosidade sobre a condutividade térmica das amostras.



A condutividade térmica de um vidro sódico-cálcico, sem porosidade, é de 1 W/m.K (CALLISTER, 2011) e, como pode ser observado na Figura 28, os valores obtidos para PL10 e PL20 de 0,040 e 0,046 W/m.K, respectivamente, demonstram que as espumas possuem porosidade. Com o aumento da porosidade, consequentemente, a condutividade térmica diminui, desta forma PL10 que apresenta 81% de porosidade atingiu o valor de condutividade térmica de 0,040 W/m.K. Para PL20 com porosidade de 72% a condutividade aumentou, entretanto, 0,06 W/m.K acima de PL10, mas sendo valores bastante próximos.

Teixeira (2016) em seu estudo obteve espumas vítreas com casca de arroz e estas apresentaram porosidade entre 20 e 85% com condutividade térmica entre 0,068 e 0,154 W/m.K. Comparativamente os resultados de Teixeira, a menor condutividade encontrada em seu estudo ainda foi maior que a obtida para PL10 e PL20 neste trabalho, valores estes que são satisfatórios.

Ribeiro (2018) obteve espumas vítreas a partir de erva mate que apresentaram resultados similares as espumas vítreas comerciais com porosidade variando de 65,3 a 88,3% e condutividades térmicas variando de 0,04 a 0,06 W/m.K.

Pokorny (2006) em seu trabalho com espumas vítreas a partir de pó de vidro e calcário dolomítico como agente espumante chegou a resultados de 0,11 a 0,7 W/m.K de condutividade térmica. Souza (2017) obteve resultados de porosidade entre 60 e 95% para suas espumas vítreas utilizando casca de ovo como agente porogênico com condutividade térmica entre 0,177 e 0,055 W/m.K.

Considerando que os valores de condutividade térmica das espumas vítreas comerciais encontram-se entre 0,04 e 0,08 W/m.K (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005), os valores obtidos para PL10 e PL20 estão inseridos neste intervalo, bem próximo do valor mínimo do intervalo comercial, o que mostra o potencial das espumas vítreas deste trabalho, contendo papel liner em sua composição, sendo adequado para promover isolamento térmico.

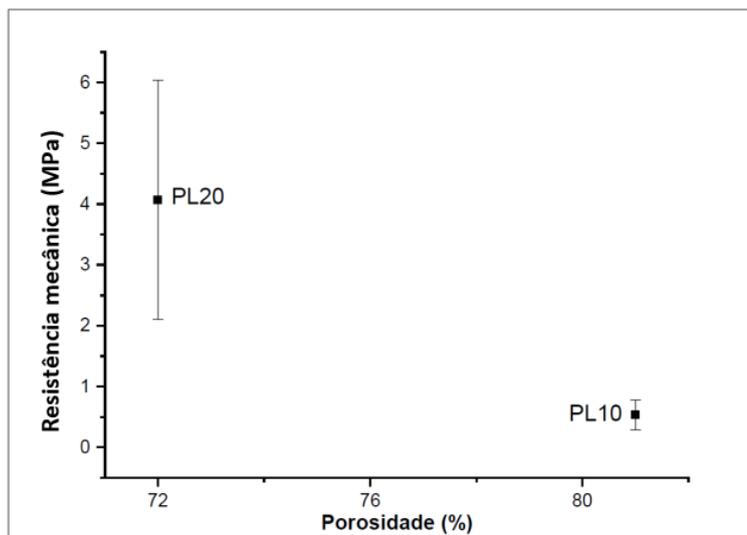
Como as espumas vítreas obtidas apresentaram pouca quantidade de poros com diâmetros superiores a 4 mm, as contribuições da convecção e radiação na condutividade térmica não são significativas (GREEN; COLOMBO, 2003; COLLISHAW; EVANS, 1994).

Dessa forma, os resultados obtidos com as espumas vítreas produzidas com PL10 e PL20 apresentaram-se próximos aos resultados encontrados na literatura, discutidos ao decorrer deste trabalho, além de apresentar valores próximos ao mínimo quando comparados com espumas vítreas comerciais que contemplam a faixa de 0,04 a 0,08 W/m.K, visto que os valores encontrados neste trabalho não ultrapassaram 0,046 W/m.K, sendo, desta forma, um resultado satisfatório para isolamento térmico, onde procura-se por valores baixos de condutividade térmica.

5.2.5 Resistência mecânica à compressão

Os valores médios de resistência mecânica à compressão das espumas vítreas contendo 10% e 20% de PL em função da porosidade, nas condições de 950°C e 90 min de exposição estão apresentadas na Figura 28.

Figura 28 - Efeito da porosidade na resistência mecânica das amostras.



Pode-se perceber a influência do tamanho médio de poros na resistência mecânica, sendo que aquela com maior diâmetro médio (PL10) apresentou menor valor de resistência mecânica ($0,53 \pm 0,2$ MPa) em comparação à espuma PL20 que atingiu uma resistência significativa de $4,07 \pm 1,9$ MPa), bem como a porosidade encontrada para PL10 foi maior quando comparada a PL20, aproximadamente 9% mais porosa.

A porosidade e o diâmetro médio de poros são os principais parâmetros que influenciam a resistência mecânica à compressão de sólidos celulares tal que o comportamento mecânico apresentado pelas espumas vítreas caracterizadas neste trabalho está em bom acordo com a literatura (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

As Figuras 29 e 30 apresentam fotografias (com ampliação de 150x) das espumas PL10 e PL20 que foram expostas ao teste de resistência mecânica. A partir destas figuras é possível identificar que há diferença na distribuição do tamanho dos poros nas espumas, por isso é importante ressaltar que a análise MEV foi realizada na superfície da amostra.

A diferença na distribuição dos poros pode estar relacionada com a diferença de densidade dos pós, como o vidro possui densidade maior, decantou e o papel liner como apresenta densidade menor, flutuou e ficou mais concentrado em uma das superfícies. É possível observar que a espuma apresentada na Figura 30 (PL20) possui uma variação de tamanho de poros menor quando comparada a espuma da Figura 29 (PL10), este fato pode estar associado a quantidade de papel liner inserida na formulação. O papel liner, é um resíduo rico em caulim, como apresentado na Figura 21, e sendo rico em caulim pode promover estabilidade de suspensões, pela sua atuação como agente ligante. Milak *et al.* (2019) utilizou e discutiu em seu estudo sobre

a aplicação de caulim como ligante em moldes de areias a verde de fundição. Dessa forma, o caulim presente no papel liner pode ter influenciado em uma secagem mais homogênea em PL20, por ter maior quantidade de papel liner, conseqüente maior quantidade de caulim. Pode-se correlacionar com a metodologia adotada, da não compactação das espumas, a qual poderia conferir problema de homogeneidade na estrutura da espuma, e no entanto, PL20 apresentou visualmente uma estrutura homogênea, reforçando a suspeita da ação do caulim como ligante na estrutura.

Figura 29 - Fotografias da espuma de vidro com 10% de PL (950°C, 90 min), com detalhe da estrutura porosa.

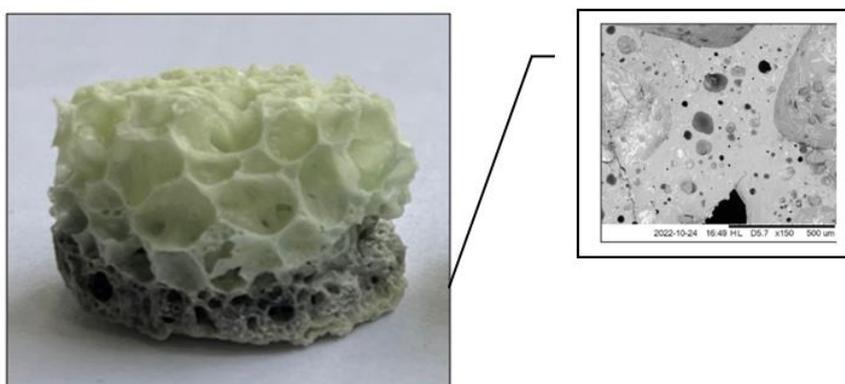
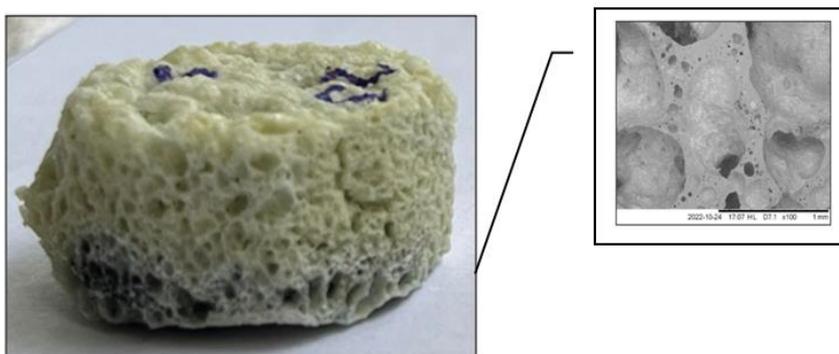


Figura 30 - Fotografias da espuma de vidro com 20% de PL (950 °C, 90 min), com detalhe da estrutura porosa.



De acordo com Teixeira (2016), em seu estudo, a espuma com menor diâmetro médio (900°C por 30 min) apresentou maior resistência mecânica ($2,3 \pm 1,0$ MPa) quando comparada à espuma queimada a 900°C por 60 min ($1,1 \pm 0,6$ MPa). Os maiores valores de resistência mecânica das espumas com CO estão relacionados à melhor distribuição de tamanho poros nestas espumas, associadas aos menores diâmetros médios de poros e formatos mais esféricos de seus poros.

Os valores de resistência mecânica à compressão das espumas vítreas comerciais estão compreendidos entre 0,4 e 6,0 MPa (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). Dessa forma, os valores obtidos tanto para PL10 quanto para PL20 são satisfatórios.

Quando se compara com trabalhos que utilizaram resíduos como casca de ovo e conchas de ostras, nos quais foram obtidos valores de resistência mecânica à compressão de no máximo 1,8 MPa e 2,3 MPa, respectivamente, a formulação PL20 obteve uma resistência superior e próxima do valor máximo de espumas comerciais, entretanto a porosidade encontrada para PL20 foi de 72%, valor abaixo do encontrado para espumas comerciais. Algumas literaturas como Holman (1983); Gibon e Ashby (1997) relatam que de modo geral os sólidos celulares possuem usualmente porosidade acima de 70%.

Watari *et al.* (2006) utilizou cascas de arroz em diferentes granulometrias (de <74 μm a 300 μm), como fonte de sílica (prensadas entre 10 e 30 MPa, queimas entre 800 e 1150°C por 2 h, com taxa de 20 °C/min), e suas espumas apresentaram porosidades entre 55 e 90%. A porosidade diminuiu com o aumento da pressão de compactação e temperatura de queima. Tais materiais apresentaram resistência mecânica entre 0,5 e 3,5 MPa, nos quais o aumento da porosidade diminuiu a resistência mecânica.

Além da porosidade e da estrutura porosa, a fase cristalina também influencia na resistência mecânica, como, por exemplo, a fase cristobalita, de maneira geral, tende a diminuir a resistência mecânica dos materiais devido à tendência de formação de trincas (TAURINO *et al.*, 2014).

Por fim, conforme descrito por Teixeira (2016), considerando-se as disponibilidades estimadas das matérias-primas utilizadas em tais formulações de espumas vítreas (conforme apresentado no capítulo introdutório desta dissertação), verifica-se que as composições com PL além de apresentarem melhores propriedades, também apresentam maior disponibilidade de matérias-primas, o que indica a possibilidade de produção em grande escala destas.

6. CONCLUSÃO

Foi possível produzir e caracterizar espumas vítreas a partir de resíduos sólidos, vidro de embalagens descartadas e papel liner pós uso. Por meio das informações obtidas da composição química, comportamento térmico e teste preliminar foram definidas as melhores condições de processamento para as espumas vítreas, neste caso, 950 °C durante 90 min.

Por meio da análise termogravimétrica e teste preliminar foi possível avaliar a quantidade necessária de papel liner pós uso, a ser utilizada na composição da espuma vítrea (400 °C, 30 min). A forma de obtenção do pó do papel liner pós uso foi por meio da queima, visto que há um gasto energético, um ponto de melhoria seria a otimização deste processo. Esta etapa foi determinada visando as propriedades finais da espuma vítrea (obtenção de poros).

A obtenção da espuma vítrea com diferentes proporções de papel liner pós uso foi realizada, entretanto, devido ao resultado de porosidade não ter alcançado o mínimo desejável, foi dada continuidade a caracterização apenas com as formulações contendo 10% (PL10) e 20% (PL20) de papel liner. Estas formulações foram caracterizadas quanto as seguintes propriedades: porosidade, estrutura, microestrutura, condutividade térmica e resistência mecânica. As espumas PL10 e PL20 apresentaram resultados satisfatórios quando comparados aos valores de espumas comerciais e resultados verificados em literatura. Mesmo que as formulações PL10 e PL20 apresentaram valores de porosidade de 81 e 72%, respectivamente, abaixo dos valores das espumas comerciais, que atingem de 85 a 95%, ainda assim atendem a porosidade média encontrada nos sólidos celulares, a partir de 70%.

A produção de espumas vítreas empregando o resíduo papel liner como agente porogênico 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 destinação aos aterros sanitários, permitindo a inserção em uma nova cadeia produtiva. Os resultados das caracterizações térmicas, químicas e testes prévios evidenciaram a possibilidade de utilização deste resíduo como matéria-prima para a obtenção de espumas vítreas.

Por fim, os resultados obtidos indicam a possibilidade de obtenção de materiais com porosidade controlada a partir de matéria-prima alternativa, com aplicações nas quais o isolamento térmico e acústico e a não inflamabilidade são os principais requisitos técnicos. Além disso, este trabalho contribuiu com o 9º, 12º e 15º objetivos do desenvolvimento sustentável promovidos pela Organização das Nações Unidas, visto a busca pela inovação, redução na geração de resíduos por meio da reciclagem e por evitar a destinação de resíduos aos aterros sanitários, respectivamente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ainda existem possibilidades para aprofundamento de trabalhos futuros envolvendo esse o tema deste estudo, a seguir algumas sugestões:

- Promover pressão de compactação para dificultar a saída de PL nas formulações, de modo a intensificar a expansão, a fim de avaliar a influência da compactação e o seu desempenho quando comparada a espuma sem compactação;
- Otimizar o processo de obtenção do pó de papel liner, reduzindo o gasto energético;
- Ensaio reológico afim de garantir e otimizar o processamento da espuma;
- Realizar análise de viabilidade econômica da produção de espumas vítreas a partir dos resíduos papel liner e vidro de embalagens;
- Realizar o monitoramento dos gases liberados durante a queima para avaliar a toxicidade;
- Avaliar a melhor tecnologia para descarte da espuma vítrea após seu uso.

REFERÊNCIAS

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

ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Plano estadual de gestão integrada de resíduos sólidos**. Disponível em: <http://www.abesdn.org.br/eventos/seminario_residuos_solidos/palestras/Rgion_PEGIRS.pdf> Acesso em: 20 abr. 2021.

ABNT NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro-RJ, 2004. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.

ABIVIDRO – Associação Brasileira das Indústrias de Vidro . **Reciclagem de vidro no Brasil** – Infográfico. Disponível em: <<http://www.abividro.org.br/reciclagem-abividro/reciclagem-no-brasil>>. Acesso em: 20 set. 2021.

ABIVIDRO. Associação Brasileira das Indústrias de Vidro. **Vidro: o resíduo infinitamente reciclável**. Disponível em: <<https://abividro.org.br/2019/02/07/vidro-o-residuo-infinitamente-reciclavel/>>. Acesso em: 30 abr. 2023.

ABIVIDRO. Associação Brasileira das Indústrias de Vidro. **Como o vidro é reciclado**. Disponível em: <<https://abividro.org.br/2020/11/04/como-o-vidro-e-reciclado/>>. Acesso em: 30 abr 2023.

ABRELPE. Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública: **O Descaminhos do Lixo**. 2019. Disponível em: <<https://abrelpe.org.br/brasil-produz-mais-lixo-mas-nao-avanca-em-coleta-seletiva/>>. Acesso em: 20 mai. 2021.

ALMEIDA, E.L.F.; FERRAZ, C.C.M.; SILVA, J.G.B.; LOSEKAN, L.; COLOMER, M.; QUEIROZ, R.P.; BICALHO, R.G. **Impactos econômicos da competitividade do gás natural. Relatório setorial: vidro.** Disponível em: <http://www.agenera.rj.gov.br/agenera_site/documentos/audi/rev_ceg3/cont_sindvidros2.pdf>. Acesso em: 15 out. 2021.

ARULRAJAH, A. Engineering and environmental properties of foamed recycled glass as a lightweight engineering material. **Journal of Cleaner Production**, 2015. 94: p. 369-375.

ARCARO, S. Desenvolvimento de materiais celulares a partir de resíduos de vidro e folhas de bananeira. **58º Congresso Brasileiro de Cerâmica** 18 a 21 de maio de 2014, Bento Gonçalves, RS, Brasil.

ASSIS, O.B.G. O uso de vidro reciclado na confecção de membranas para microfiltração. **Cerâmica**, v. 52, p. 105-113, 2006.

AWA. Alexander Watson Associates, **Release Liner Markets Global Review 2008**, p 2-26. 2008.

BARRETO, E. J. F. **Tecnologias de Energias Renováveis**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

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

BOURRET, J. Effect of the pore volume fraction on the thermal conductivity and mechanical properties of kaolin-based foams. **Journal of the European Ceramic Society**, 2013. 33(9): p. 1487-1495.

BRASIL, Lei N° 12.305 de 02 de agosto de 2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos (**PNRS**). European Commission, (1996).

CALLISTER Jr, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

CANCIAM, C.A. Efeito da temperatura na viscosidade de alguns ésteres: predição da energia de ativação viscosa. **Exacta**, v. 5, n. 1, p. 83-97, 2012.

CHEN, Q. Modelling of the strength–porosity relationship in glassceramic foam scaffolds for bone repair. **Journal of the European Ceramic Society**, 2014. 34(11): p. 2663-2673.

CHI, W.; JIANG, D.; HUANG, Z.; TAN, S. Sintering behavior of porous SiC ceramics. **Ceramics International**, v. 30, p. 869-874, 2004.

CHINANN, R.K., FRANCIS, A.A.; WILL, J.; BERNARDO, E., BOCCACCINI, A.R. Review. **Functional glasses and glass-ceramics derived from iron rich waste and combination of industrial residues**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 365, p. 63-74, 2013.

COLLISHAW, P.G., EVANS J.R.G. An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials. **Journal of materials science**, v. 29, p. 486-498, 1994.

COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 364, p.109-124, 2006.

COSENZA, José Paulo; ANDRADE, Eurídice Mamede de; ASSUNÇÃO, Gardênia Mendes de. **Economia circular como alternativa para o crescimento sustentável brasileiro: análise da Política Nacional de Resíduos Sólidos**. 2020. Disponível em: <<https://periodicos.uninove.br/geas/article/view/16147>>. Acesso em: 27 mar. 2023.

DAMIANI, J.C., PEREZ, F., MELCHIADES F.G, BOSCHI, A.O. Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções. **Cerâmica Industrial**, 6 (2) 2001.

DELLA, V.P.; ACCHAR, W.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D. Obtaining amorphous silica from acid-leached, calcined rice husk. **Industrial Ceramics**, v. 26, p. 11-15. 2006.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. USP. **Estrutura dos Sólidos**. Disponível em: http://sites.poli.usp.br/d/pmt2100/Aula02_2005%201p.pdf. Acesso em: 20 mar. 2022.

DIAS, G.M.V.; ARCARO, S.; CESCNETO, F.R.; MAIA, B.G.O.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Production and characterization of glass foams for thermal insulation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 1777-1782, 2015.

EURECICLO. **Reciclagem do vidro no Brasil: tudo que você precisa saber**. Disponível em: <https://blog.eureciclo.com.br/reciclagem-do-vidro-no-brasil/>. Acesso em: 30 abr. 2023.

EURECICLO. **Análise do ciclo de vida do produto: o que é e como implementá-la**. Disponível em: <https://blog.eureciclo.com.br/analise-do-ciclo-de-vida-do-produto/#:~:text=Benef%C3%ADcios%20do%20ACV&text=O%20principal%20benef%C3%ADcio%20da%20ACV,e%20diferencial%20ao%20seu%20produto>. Acesso em: 01 mai. 2023.

FERNANDES, H.R.; FERREIRA, D.; ANDREOLA, F.; LANCELLOTTI, I.; BARBIERI, L.; FERREIRA, J.M.F. Environmental friendly management of CRT glass by foaming with waste egg shells, calcite or dolomite. **Ceramics International**, v. 40, p. 13371-13379, 2014.

FERNANDES, M. H. F. V., Introdução à ciência e tecnologia do vidro. Universidade Aberta. 1999. 143 p.

FUKUSHIMA, M.; YOSHIZAWA, Y.-I. Fabrication and morphology control of highly porous mullite thermal insulators prepared by gelation freezing route. **Journal of the European Ceramic Society**, 2016. 36(12): p. 2947-2953.

GARCÍA, R; PIZARRO, C.; LAVÍN, A.G.; BUENO, J.L. Characterization of Spanish biomass waste for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 249-258, 2012.

Geissdoerfer, M. **The Circular Economy - A new sustainability paradigm**. Journal of Cleaner Production, 2017. 143, p. 757-768. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.048>.

GEORGES, M. R. R. **Dimensionamento de Bobinas de Papel Auto-Adesivos**. XIII SIM-PEP - Bauru, SP. 2006.

GIBSON, L.J., ASHBY, M.F. **Cellular solids: structure and properties**. 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

GONG, Y. Recycling of waste amber glass and porcine bone into fast sintered and high strength glass foams. **Journal of Cleaner Production**, 2016. 112, Part 5: p. 4534-4539.

GÖRHAN, G.; ŞİMŞEK, O. Porous clay bricks manufactured with rice husks. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 390–396, 2013

GREEN, D.J.; COLOMBO, P. Cellular ceramics: intriguing structures, novel properties, and innovative applications. **MRS Bulletin**, v. 28, p. 296–300, 2003.

HAN, Y. Control of pore and window size of ceramic foams with tri-modal pore structure: Influence of agar concentration. **Materials Letters**, 2013. 110: p. 256-259.

HESKY, D. Water and waterglass mixtures for foam glass production. **Ceramics International**, 2015. 41(10, Part A): p. 12604-12613.

HLAVÁČEK, P. Inorganic foams made from alkali-activated fly ash: Mechanical, chemical and physical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, 2015. 35(2): p. 703-709.

HOLMAN, J.P. **Heat transfer**. 10th ed. Boston: McGraw-Hill, 1983. IMA. Disponível em: <www.ima-eu.org>. Acesso em: 24 mar. 2022.

INDUSTRIAL MINERALS, July, 2001, p. 21.

INCROPERA, F. P.; DE WITT, D. P. **Fundamentos de transferencia de calor e de massa**. 2003: Livros Tecnicos e Cientificos.

JI, C. A facile green chemistry route to porous silica foams. **Materials Letters**, 2014. 119: p. 60-63.

KETOV, A.A. **An Experience of Reuse of a Glass Cullet for Production of Foam Structure Material**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM, RECYCLING AND REUSE OF GLASS CULLET, 2001, University of Dundee, Russia. Disponível em: <<http://ced01.pstu.ac.ru/en/dept/tnv/pers/ketov/lit/article2001.doc>>. Acesso em: 20 mai. 2021.

KNOWLES, K. M.; THOMPSON, R. P. Growth of devitrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$, in soda–lime–silica glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 5, p. 1425-1433, 2014.

KOK, M.V.; ÖZGÜR, E. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. **Fuel Processing Technology**, 106, p. 739-743, 2013.

KYAW OO D'AMORE, G. et al. Innovative thermal and acoustic insulation foam from recycled waste glass powder. **Journal of Cleaner Production**, 2017. 165: p. 1306-1315.

LI, Y. Fabrication and characterization of anorthite foam ceramics having low thermal conductivity. **Journal of the European Ceramic Society**, 2015. 35(1): p. 267-275.

LIOTTO, P. F.; SANTANA, G. P. O uso do vidro em concreto: revisão. **Scientific Amazonia**, v. 9, n. 2, C1- C12, 2020. Disponível em: <http://scientia-amazonia.org/wp-content/uploads/2020/05/v9-n2-C1-C12-2020.pdf>. Acesso em: 27 mar. 2023.

LIU, D.M. Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic. **Ceramics International**, v. 23, p. 135-139, 1997.

LOUGHBROUGH, R. Kaolin producers move up market. *Industrial Minerals*, n.º 313, October, p. 51-69. 1983.

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

MAGALHÃES, da Silva. R. **Desenvolvimento de material vitrocêramico utilizando diferentes cinza de bagaço de cana de açúcar**. Monografia. UNESP. Presidente Prudente, SP. 2011. p. 46 f.

MANEVICH, V. E.; SUBBOTIN, K. Y. Foam glass and problems of energy conservation. **Glass and Ceramics**, 2008. 65(3): p. 105-108.

MÁRTIRES, A. C. R. **Caulim**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/6-2-caulim>>. Acesso em: 12 dez. 2022.

MARIOSI, F. R. **Desenvolvimento de espumas vítreas a partir de garrafa e casca de ovo**. *Revista Matéria*, V.24 N.01. 2019.

MEDRI, V.; RUFFINI, A. Alkali-bonded SiC based foams. **Journal of the European Ceramic Society**, 2012. 32(9): p. 1907-1913.

MEDRI, V. Alkali inorganic binders for the production of fibre based foams. **Ceramics International**, 2014. 40(7, Part A): p. 10131-10136.

MILAK, G. B. **Efeito da temperatura de sinterização e da adição de fibras poliméricas em cerâmica porosa obtida a partir de resíduos do processo Kraft**. *Cerâmica*, v. 65, n. 375, p. 416–425, jul. 2019.

MME – Ministério de Minas e Energias. **Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos 2012**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/1865684/Anuario_Setor_Transformacao_Nao_Metalcos_2012_base_2011.pdf/0a0c955c-1144-480e-9470-e1ee00d0d19c>. Acesso em: 10 dez. 2021.

MOERS E.M.; VIEIRA A. C.; FERNANDES D.M.; SOUZA S. N. M.; BARICATTI R. A. Caracterização da biomassa residual proveniente de resíduos agrícolas para geração de energia. I COLASSA – Congresso Latino-Americano de Suinocultura e Sustentabilidade Ambiental. Foz do Iguaçu, PR. 2011.

MOHANTA, K.; KUMAR, A.; PARKASH, O.; KUMAR, D. Processing and properties of low cost macroporous alumina ceramics with tailored porosity and pore size fabricated using rice husk and sucrose. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 2401–2412, 2014.

MORAN, M.J.; SHAPIRO, H.N.; MUNSON, B.R.; DEWITT, D.P. **Introdução a engenharia de sistemas térmicos: termodinâmica, mecânica dos fluidos e transferência de calor**. Tradução de Carlos Alberto Biolchini da Silva – Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MURRAY, H, H. Clays. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5a ed. Weinheim: VHC, Verlagsgesellschaft, vol. A7, p. 109-136. 1986.

NAIT-ALI, B. Effect of humidity on the thermal conductivity of porous zirconia ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 2013. 33(13–14): p. 2565-2571.

NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio**. 6. ed. Madrid: CSIC, 2003.

NOGUEIRA, G. **Combustão e gasificação de biomassa sólida**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

NUNES, I. D. S. **Obtenção e caracterização de espumas vítreas a partir de resíduos de lâmpadas fluorescentes descontaminados de mercúrio**, 2015.

ORTEGA, F.S.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V.C. Monomer systems for the gelcasting of foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1395–1401, 2002.

PABST, W.; GREGOROVÁ, E. Conductivity of porous materials with spheroidal pores. **Journal of the European Ceramic Society**, 2014. 34(11): p. 2757-2766.

PETERSEN, R. R. Foaming of CRT panel glass powder using Na_2CO_3 . **Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A**, 2014. 55(1): p. 1-6.

PFAENDER, H.G. **Schott guide to glass**. London: Chapman & Hall, p. 186-187, 1992.

PINHEIRO, R. M. **Caracterização de resíduo de papel**. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Salvador, BA. 2007.

PITTSBURGH CORNING FOAMGLASS INSULATION, 2004. **[Online]**. Disponível em: <<http://www.foamglasinsulation.com>>. Acesso em: 20 mai. 2021.

POKORNY, A. **Obtenção e caracterização de espumas vítreas a partir de resíduos de vidro sodo-cálcico e calcário dolomítico como agente espumante.** Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre, RS. 2006. 129 p.

POZZOBOM, I. **Processamento e caracterização de espumas vitrocerâmicas (LZSA) como suportes catalíticos na produção de hidrogênio a partir do etanol.** 2015. 140 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2015.

PRADO, A. C. A. **Redução da susceptibilidade à deformação pirolástica das argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes através da adição de matérias-primas.** Cerâmica, v. 54, n. 329, p. 7–20, jan. 2008.

RAUPP-PEREIRA, F. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas.** 2006. 256 p. Tese (Doutorado) – Ciência em Engenharia de Materiais. Universidade de Aveiro, Portugal, 2006.

REARDOM C. M., **AWA Alexander Watson Assoc.** Release Special Report, part 1, Nov 1, (2007).

RIBEIRO, S. R.; PERES, L. **Pvc Reforçado Com Refugos De “ Release Liners ”.** Um Estudo De Reciclagem. 2009.

RIBEIRO, S. R. **Compósitos de pvc com refugos de “release liners”.** Dissertação de Mestrado. Unicamp. São Paulo, SP. 2009. p. 91 f.

RIBEIRO, L. C. N. **Obtenção de espumas vítreas a partir de vidro e erva-mate do tipo *ilex paraguayensis* e sua caracterização microestrutural e de propriedades tecnológicas para aplicação como isolante térmico.** Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre, RS. 2018. p. 71 f.

RICE, R.W. Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 102-118, 1996.

RING, T.A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. California, USA: Academic Press, 1996.

ROGOFF, M.J.; WILLIAMS, J.F. **Approaches to implementing solid waste recycling facilities**. New Jersey, USA: Noyes Publications, 1994.

ROMANO, R.C.O.; PANDOLFELLI, V.C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v.52, p. 213-219, 2006.

ROOHANI-ESFAHANI, S.-I.; NEWMAN, P.; ZREIQAT, H. Design and Fabrication of 3D printed Scaffolds with a Mechanical Strength Comparable to Cortical Bone to Repair Large Bone Defects. **Nature**, 2016. 6: p. 19468.

SAINT GOBAIN. **[On-line]**. Disponível em <<http://www.saint-gobain-cetev.com.br>>. Acesso em: 10 mai. 2022.

SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1997.

SASMAL, N., GARAI, M., KARMAKAR, B., “**Preparation and characterization of novel foamed porous glass-ceramics**”, *Materials Characterization*, v. 103, pp. 90-100, 2015.

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.

SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

SEPULVEDA, P.; BINNER, J.G.P. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerization of organic monomers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 2059-2066, 1999.

SILVA, R. C. **Desenvolvimento de espumas para isolamento térmico a partir de resíduos de vidro e hidróxido de sódio**. Tese de Doutorado. UT-UFPR. Ponta Grossa, PR. 2019. p. 108 f.

SOUSA, E.; RAMBO, C.R.; MONTEDO, O.R.K.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Vitro-cerâmicas porosas do sistema LZSA utilizando resíduos orgânicos como agentes formadores de poros. **Exacta**, v. 4, n.2, p. 289-296, 2006.

SOUZA, M. **Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes**. *Process Safety and Environmental Protection*, p. 60–64. [S.I.] ed. Elsevier Ltda., 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.06.011>. Acesso em: 04 dez. 2022.

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

STOCHERO, N.P., de Souza Chami, J.O.R., Souza, M.T. *et al.* Green Glass Foams from Wastes Designed for Thermal Insulation. **Waste Biomass Valor** **12**, 1609–1620 (2021).

STUDART, A.R.; GONZENBACH U.T.; TERVOORT E.; GAUCKLER L.J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

TANNO, L. C. e MOTTA, J. F. M. Panorama Setorial – Minerais Industriais. In: *Cerâmica Industrial*, nº 5, p. 37-40. 2000.

TAURINO, R.; LANCELLOTTI, I.; BARBIERI, L.; LEONELLI, C. Glass-ceramic foams from borosilicate glass waste. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 2, p. 136-145, 2014.

TEIXEIRA, L. B. **Desenvolvimento de Espumas Vítreas Obtidas a partir de Resíduos**. Dissertação de Mestrado. UFSC. Florianópolis, SC. 2016. p. 91 f.

TEIXEIRA, Luyza Bortolotto *et al.* Produção e caracterização de espumas vitrocrystalinas a partir de resíduos sólidos. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017.

TEIXEIRA, L. B. *et al.* Vitrocrystalline foams produced from glass and oyster shell wastes. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 6730-6737, 2017.

VAISMAN, I.; KETOV, A.; KETOV, I. Cellular glass obtained from non-powder pre-forms by foaming with steam. **Ceramics International**, 2016. 42(14): p. 15261-15268.

VAN GARDEREN, N. *et al.* Pore analyses of highly porous diatomite and clay based materials for fluidized bed reactors. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2012. 151: p. 255-263

VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of inorganic glasses**. New York: Academic Press, 1994.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. 2. ed. Sheffield: Society of Glass Technology, 2006.

VENDITTI, R., GILBERT, R., ZHANG, A. “**The Effect of release Liner Materials on Adhesive Contaminants, Paper Recycling and Recycled Paper Properties**”, Department of Wood and Paper Science Releigh p.579-591 TAPPI Recycling Symposium (2000).

WATARI, T.; NAKATA, A.; KIBA, Y.; TORIKAI, T.; YADA, M. Fabrication of porous SiO₂/C composite from rice husks. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 797–801, 2006.

WORRELL, W.A.; VESILIND, P.A. **Solid Waste Engineering**. 2nd ed. Cengage Learning, 2010.

XU, Q. 3D nano-macroporous structured TiO₂-foam glass as an efficient photocatalyst for organic pollutant treatment. **RSC Advances**, 2016. 6(57): p. 51888 - 51893.

YANG, E.I.; YI, S.T.; LEEM, Y.M. Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 2175–2182, 2005.

YANG, X.-Y. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design. **Chemical Society Reviews**, 2017.

ZILLI, M.; ARCARO, S.; CESCONE, F.R.; MAIA, B.G.O.; RAUPPEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Production and characterization of ceramic foams from industrial solid waste. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 1783-1788, 2015.

ZHOU, C. H., KEELING, J. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 3-9, 2013.

ZHU, X.; JIANG, D.; TAN, S. Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics. **Materials Science and Engineering**, v. A323, p. 232- 238, 2002.

ZOLFAGHARINIA, S.; KOUKABI, N.; KOLVARI, E. A unique opportunity for the utilization of glass wastes as a resource for catalytic applications: toward a cleaner environment. **RSC Advances**, 2016. 6(115): p. 113844-113858.

