

HUGO LIMA DO NASCIMENTO

Obtenção de Microesferas Ocas de Vidro

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Engenheiro

São Paulo
2016

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP
--

HUGO LIMA DO NASCIMENTO

Obtenção de Microesferas Ocas de Vidro

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Engenheiro

Área de Concentração:
Engenharia de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo
2016

Nascimento, Hugo

Obtenção de Microesferas Ocas de Vidro / H. Nascimento – São Paulo, 2016.

98 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Obtenção de microesferas ocas de vidro 2.Obtenção de microesferas ocas por queda livre em forno tubular 3.Obtenção de microesferas ocas por aspersão em chama de maçarico I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho aos amigos e familiares,
especialmente à minha mãe Lena e aos meus
tios David (in memoriam) e Clóvis pelos ensinamentos
de vida e incentivo à aquisição de conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao meu orientador professor Dr. Douglas Gouvêa pela contribuição de ideias e por ter propiciado as condições para a realização deste trabalho;

Ao Sr. Rubens Beserra, pela colaboração na parte inicial do trabalho, no Hall Tecnológico.

Ao Dr. Eraldo Barros, pelo intercâmbio de ideias e auxílio com a operação dos equipamentos no CCTM-IPEN.

A empresa Balestro representada pelo Dr. Sílvio Luiz, pelo fornecimento de materiais usados na fabricação dos cadinhos.

Aos amigos André Borges, Daniel Teixeira, Marcelo Quartiermeister e Dante Lopes pelo suporte e apoio incondicional.

RESUMO

Microesferas ocas de vidro são materiais de múltiplas aplicações. Seus compósitos têm propriedades interessantes como isolamento térmico, acústico e elétrico, além de resistência mecânica e baixo peso. Possuem variados processos de fabricação e obtenção. Os principais sendo: por chama, por queda livre em forno tubular e a partir de cinzas volantes de carvão mineral. Podem ser obtidas de matérias primas diversas como vidro ou precursores vítreos como minerais silicatados (argilo-minerais, zeólitas). A transformação de partículas irregulares em microesferas ocas envolve vários processos físico-químicos. O principal é a decomposição de um agente expensor (sulfatos, água combinada) em temperatura alta o suficiente para que a tensão superficial e a pressão interna causem fluxo viscoso, esferoidizando e expandindo a partícula. A parte experimental do trabalho envolveu a fabricação de cadinhos de SnO_2 e a preparação de duas fritas a partir de vidro branco de embalagem, tendo como base uma composição ideal. Para a obtenção de microesferas ocas foram utilizados vidro branco e uma das fritas (um vidro borossilicato). Em colaboração com o Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM-IPEN foram realizados ensaios em maçarico e em forno tubular. Os ensaios em maçarico foram realizados utilizando-se chama redutora de GLP e duas granulometrias diferentes do vidro borossilicato, $-53 \mu\text{m}$ e $(+53 \mu\text{m}, -105 \mu\text{m})$. Obteve-se baixo rendimento devido à aglomeração do pó fino e ao transporte das partículas ocas pelas correntes de convecção, com perdas maiores para o pó mais grosseiro (em torno de 70%). Nos ensaios em forno tubular foram testados o vidro branco e a frita de vidro borossilicato ao ar e em atmosferas de vapor de água, hidrogênio e de hidrogênio com vapor de água, em temperaturas de 1350 e 1450°C. Nos ensaios ao ar e com vapor de água na temperatura de 1450° e para as partículas de menor tamanho verificou-se a decomposição incipiente do sulfato apenas para o vidro borossilicato. Nos ensaios com hidrogênio comprimido houve boa conversão em partículas ocas e o melhor rendimento ocorreu na temperatura de 1450°C, com o vidro borossilicato. A densidade da fração sobrenadante em etanol deste produto foi determinada por picnometria de hélio e resultou em $0,39 \text{ g/cm}^3$. Nos ensaios em atmosfera mista foram utilizados dois tipos de hidrogênio: comprimido e gerado *in situ* por reação de alumínio em pó com vapor de água

gerando resultados substancialmente diferentes, devido à formação de hidrogênio atômico. Com hidrogênio comprimido se obteve espessuras de parede para as microesferas ocas entre 10 e 50 μm . Com hidrogênio gerado *in situ* foram obtidas partículas com espessura de parede entre 0,3 e 10 μm .

Palavras-chave: Microesferas. Ocas. Chama. Tubular

ABSTRACT

Hollow glass microspheres are materials of many applications. Their composites have interesting properties like thermal, acoustic and electrical insulation, besides having low density and good mechanical properties. A variety of processes can be used to obtain this material. The main processes are: flame, free fall in tubular furnace and fly ash from coal. They can be obtained from a variety of raw materials such as glass or vitreous precursor like mineral silicates (clay minerals, zeolite). The transformation of irregular particles into microspheres involves many physicochemical processes. The main one is the decomposition of a blowing agent (sulfates, combined water) in high enough temperature so that the surface tension and internal pressure cause viscous flow, expanding the particle and giving it a spherical shape. The experimental part of this study involved the manufacturing of SnO_2 crucibles and the preparation of two frits from white glazing glass, having as base an ideal composition. White glass and one frit (borosilicate glass) were used to obtain hollow microspheres. In collaboration with the Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM-IPEN, tests were done using tubular furnace and flame process. The tests with the flame process were done with a reducing flame of LPG and two granulometries of borosilicate glass $-53\text{ }\mu\text{m}$ and $(+53\text{ }\mu\text{m}, -105\text{ }\mu\text{m})$. Low performance was obtained due to clustering of the fine powder and transport of hollow particles by convection currents, with losses being bigger for the coarse size powder (around 70%). In the tests performed in a tubular furnace, a white glazing glass and a borosilicate frit were tested in air and in atmospheres containing water vapor, hydrogen and hydrogen with water vapor in temperatures of 1350 e 1450°C. The tests performed in air and water vapor at the temperatures of 1450° and for coarse grained particles it was noticed incipient decomposition of sulfate only for borosilicate glass. In the test performed with compressed hydrogen there was a good conversion into hollow particles and the best process performance occurred at the temperature of 1450°C with borosilicate glass. The density of supernatant fraction in ethanol of this product was determined by helium pycnometry and resulted in $0,39\text{ g/cm}^3$. Two types of hydrogen were used in the tests done in mixed atmosphere: compressed and generated in situ by reaction of aluminum powder with water vapor, generating results substantially different due to the formation of atomic hydrogen. The hydrogen atmosphere was able to produce hollow microspheres with wall

thickness between 10 and 50 μm . With *in situ* hydrogen the particles produced had wall thickness between 0,3 and 10 μm .

Keywords: hollow. microspheres. flame. tubular

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Desenho esquemático	25
Figura 2 – Aspecto macroscópico das microesferas ocas	26
Figura 3 - Micrografia de produto comercial	27
Figura 4 - Micrografia de uma microesfera S15 da 3M num concreto leve de cimento Portland	27
Figura 5 – Diferentes microestruturas da sílica	28
Figura 6 - Velocidade do gás na chama e das partículas obtidas pelo método dos elementos finitos (modificada) ²¹	31
Figura 7 - Temperatura do gás obtida experimentalmente e temperatura das partículas obtida por FEM, considerando diâmetro equivalente de 90 µm. ²¹ (modificada).....	32
Figura 8 -Equipamento para produção de microesferas por chama em pequena escala	32
Figura 9 – Equipamento para obtenção em grande escala	34
Figura 10 - Montagem utilizada por T. Poirier e G. Quercia. ¹	35
Figura 11 – Maçarico Bethlehem Barracuda	35
Figura 12 – Microesferas obtidas de escória pelo método de chama.	37
Figura 13 – Microesferas obtidas a partir de escória pelo método de chama	37
Figura 14 – partícula com núcleo não expandido devido ao alto gradiente térmico ..	38
Figura 15 – Mecanismos sugeridos para o aquecimento e formação de bolhas para partículas pequenas e grandes.	39
Figura 16 - Espécies químicas e respectivas pressões de vapor em diferentes composições do sistema Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	40
Figura 17 – Diagrama de funcionamento do forno tubular	41
Figura 18 – Aspecto macroscópico das microesferas obtidas de cinzas volantes	43
Figura 19 – Micrografia de microesferas obtidas a partir de cinzas volantes.	43
Figura 20 – Processo de fabricação por automontagem molecular	44
Figura 21 - Esquema de equipamento de fabricação de microesferas ocas por sopro.	46
Figura 22 – Oleodutos revestidos com compósito de microesferas ocas e polipropileno, para propiciar isolamento térmico	47

Figura 23 – Riser flexível, contendo fitas de espuma sintática como isolante térmico	47
Figura 24 – Ilustração de risers com sustentação por flutuadores em profundidade.	48
Figura 25 – Desenho esquemático de microesfera oca utilizada como aditivo para proporcionar isolamento térmica em tintas.	48
Figura 26 – Imagem de infravermelho de faixa pintada com tinta isolante térmica em teto exposto ao sol.....	49
Figura 27 – Estado da arte em armazenamento de hidrogênio - 2005.....	50
Figura 28 – Liberação foto induzida e térmica do hidrogênio armazenado em microesferas ocas de vidro	51
Figura 29 – Liberação foto-induzida do hidrogênio armazenado em microesfera ocas de vidro com diferentes teores de dopantes.	51
Figura 30 – Desenho esquemático de uma microesfera oca porosa.	52
Figura 31 – Micrografia da seção transversal da parede de uma microesfera oca porosa.....	52
Figura 32 – Micrografia eletrônica de esfera oca porosa.....	53
Figura 33 - Micrografia de compósito de alumínio e cenosferas.....	53
Figura 34 - Barbotina e moldes com peças em secagem	56
Figura 35 – Cadinhos sinterizado e a verde	57
Figura 36 - Cadinhos de SnO ₂ de 40 e 230 mL	57
Figura 37 - Preparação da frita 1	58
Figura 38 – Forno de elevador Lindberg Blue CF56724C – 1700°C	60
Figura 39 – Porta amostra fabricado com folha de alumínio.....	61
Figura 40 – Abraçadeira para fixação do porta-amostra ao tubo de alumina.	61
Figura 41 – Forno tubular em operação simples.	62
Figura 42 – Esquema de alimentação de hidrogênio ao forno.....	63
Figura 43 – Esquema de parte do equipamento fixada ao tubo	63
Figura 44 – Partes externa e interna do invólucro e conexão em PTFE.....	64
Figura 45 – Invólucro e porta-amostra preparados para ensaios com hidrogênio	64
Figura 46 – Forno tubular em funcionamento com alimentação de hidrogênio.	64
Figura 47 - Aparato experimental para os ensaios em maçarico.....	65
Figura 48 – Estruturas moleculares das substâncias usadas no tratamento de superfície	66

Figura 49 - Sílica hidrofóbica (diatomita) em papel de filtro preparada conforme o método descrito acima.	67
Figura 50 – Água em recipiente de preparo do tratamento de superfície.....	67
Figura 51 - Imagem de microscopia óptica gerada com luz refletida e transmitida simultaneamente	68
Figura 52 – Imagem de microscopia óptica gerada com luz externa	69
Figura 53 – Esquema de funcionamento de um picnômetro a gás	71
Figura 54 - Análise granulométrica por difração de feixe de LASER.....	72
Figura 55 - Fração grossa da frita 2 moída, preparada usando peneiras com corte de 180 a 250 μm	77
Figura 56 - Distribuição granulométrica obtida por LASER	78
Figura 57 - Maçarico utilizado no trabalho	79
Figura 58 - Maçarico para produção em escala piloto.....	79
Figura 59 – Resultado do ensaio com pó médio em maçarico.....	80
Figura 60 - Amostra ensaiada com pó médio após decantação.....	81
Figura 61 - Pó fino após decantação (frita 2)	82
Figura 62 - Frita 2 ensaiada a 1450 °C ao ar	83
Figura 63 - Vidro branco ensaiado a 1450 °C ao ar – luz externa (a) e refletida (b) .	84
Figura 64 - Imagens de microscopia óptica e eletrônica da frita 2.	84
Figura 65 - Frita 2 ensaiada a 1450 °C em vapor de água.....	86
Figura 66 - Vidro branco ensaiado a 1450 °C em vapor d'água.....	86
Figura 67 - Fração fina da frita 2 ensaiada sob atmosfera de hidrogênio em (a) luz refletida; (b) luz externa.....	87
Figura 68 - Frita 2 ensaiada a 1450°C em H_2 – (a) luz refletida e (b) luz externa	88
Figura 69 - Fração flotada e peneirada (+250 μm).....	88
Figura 70 - Perda de massa em função da temperatura para um vidro borossilicato	89
Figura 71 - Decantação de amostra	90
Figura 72 - Frita 2 ensaiada em atmosfera de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ a 1350°C	91
Figura 73 - Partículas fraturadas e fenômenos ópticos	92
Figura 74 – Microscopia eletrônica de varredura da frita 2 preparada em atmosfera mista de hidrogênio e vapor de água a 1350° C - visão geral.	93
Figura 75 - Microscopia eletrônica de varredura da frita 2 preparada em atmosfera mista de hidrogênio e vapor de água a 1350° Detalhe de microesfera oca fraturada.	93

Figura 76 - Microscopia eletrônica de varredura da frita 2 preparada em atmosfera mista de hidrogênio e vapor de água a 1350° C. Detalhe da partícula com (a) parede trincada e (b) medidas de espessura de parede (frita 2)	94
Figura 77 - Vidro branco ensaiado em atmosfera de H ₂ /H ₂ O a 1350°C – (a) luz refletida e (b) luz externa	95
Figura 78 - Produto obtido a partir do vidro branco – aspecto geral	95
Figura 79 - Partícula resultado da fusão de aglomerados (vidro branco)	96
Figura 80 - Microscopia eletrônica de varredura da frita 2 preparada em atmosfera mista de hidrogênio e vapor de água a 1450° C.....	96
Figura 81 - amostras para determinação da distribuição granulométrica: a) matéria prima (frita 2, fração grossa); b) frita 2 (fração grossa ensaiada em vapor de água; c) fração fina da frita 2 (d<53µm) ensaiada em vapor de água e hidrogênio gerado in situ; d) vidro branco ensaiado em vapor de água e hidrogênio gerado in situ.	97
Figura 82 - Distribuições granulométricas: a) matéria prima (frita 2, fração grossa); b) frita 2 (fração grossa ensaiada em vapor de água; c) fração fina da frita 2 (d<53µm) ensaiada em vapor de água e hidrogênio gerado in situ; d) vidro branco ensaiado em vapor de água e hidrogênio gerado in situ.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição ideal para a produção de microesferas ocas de vidro.	40
Tabela 2 - Composição química do vidro de janela, obtida por FRX-EDS.	73
Tabela 3 - Composição química da frita 1 determinada por fluorescência de raios X.	74
Tabela 4 - Composição química estimada da frita 1	75
Tabela 5 - Composição química do quartzo usado na modificação de composição do vidro branco, oriundo da mineradora Jundú	75
Tabela 6 - Composição química estimada da frita 2	76
Tabela 7 - Rendimento e conversão: eficiência do processo	80
Tabela 8 - Estimativa de perda de massa por evaporação obtida por extrapolação, a partir de curva da Figura 70	89
Tabela 9 - Mediana e tamanhos de partículas por faixas, obtidos por difração de LASER	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCTM - Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais.

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

FRX – Fluorescência de Raios X.

EDS - *Energy Dispersion Spectroscopy* - Espectroscopia por Dispersão de Energia.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral.

PTFE - Politetrafluoretileno.

LED - *Light Emissor Diode* - Diodo Emissor de Luz.

SEM - *Scanning Electron Microscopy* – Microscopia Eletrônica de Varredura.

BSE - *BackScattered Electrons* – Elétrons Retroespalhados.

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo.

HGMS – *Hollow Glass Microspheres* – Microesferas Ocas de Vidro.

DOE – *U.S. Department of Energy* – Departamento de Energia dos Estados Unidos

LASER – *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* – amplificação da luz por emissão estimulada de radiação.

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	tensão superficial (J/m²)
ρ	densidade (kg/m³)
η	viscosidade (Pa s)
μ	micro – prefixo do SI para 10⁻⁶
r	raio da partícula (m)
D	diâmetro da partícula (m)
T	temperatura (°C)
t	tempo (s)
ΔP	diferença entre a pressão no interior da bolha e a pressão de vapor de equilíbrio do vidro fundido. (Pa)
$P_{\text{gás}}$	pressão do gás no interior da bolha (Pa)
P_{amb}	pressão ambiente, pressão externa à bolha (Pa)
Bi	número de Biot (adimensional)
h	coeficiente de transferência térmica convectiva (W/m²K)
L_c	comprimento característico, relação entre o volume e a área da partícula (m)
K_b	coeficiente de condutividade térmica (W/mK)
ΔF	energia livre de Helmholtz (J)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 MICROESFERAS OCAS DE VIDRO	25
2.2 DEFINIÇÃO DE VIDRO	27
2.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO	29
2.3.1 Processo de obtenção por aspersão térmica (chama ou plasma).....	29
2.3.2 Processo de obtenção por queda livre em forno tubular	41
2.3.3 Cinzas volantes (cenosferas)	42
2.3.4 Processos por automontagem molecular	44
2.3.5 Processo de obtenção por sopro	45
2.4 ALGUMAS APLICAÇÕES DE MICROESFERAS OCAS DE VIDRO	46
2.4.1 Área Petrolífera.....	46
2.4.2 Aditivo para proporcionar isolamento térmica à tintas	48
2.4.3 Armazenamento de hidrogênio	49
2.4.4 Espumas sintáticas	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 FABRICAÇÃO DOS CADINHOS – MATERIAIS	55
3.2 FABRICAÇÃO DOS CADINHOS – PROCEDIMENTOS	55
3.3 ELABORAÇÃO DAS FRITAS	58
3.4 ENSAIOS EM FORNO TUBULAR.....	59
3.4.1 Ensaio ao ar e com atmosfera de vapor de água	60
3.4.2 Ensaio em atmosfera de hidrogênio	62
3.5 ENSAIOS EM MAÇARICO	65
3.6 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE – HIDROFOBIZAÇÃO	66
3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	68

3.7.1 Análise semi-quantitativa por espectrometria de raios X por dispersão de energia (fluorescência de raios X)	68
3.7.2 Microscopia óptica	68
3.7.3 Microscopia eletrônica de varredura	70
3.7.4 Determinação de Densidade – picnometria de hélio	70
3.7.5 Análise granulométrica por peneiras	71
3.7.6 Análise granulométrica por difração de feixe de LASER	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS - ANÁLISES QUÍMICAS	73
4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura	76
4.1.2 Caracterização das matérias primas - granulometria	77
4.2 PREPARAÇÃO DE ESFERAS OCAS DE VIDRO EM MAÇARICO	78
4.3 ENSAIOS EM FORNO TUBULAR	82
4.3.1 Ao ar - 1450 °C	82
4.3.2 Atmosfera de vapor de água - 1350 °C	84
4.3.3 Atmosfera de vapor de água - 1450 °C	85
4.3.4 Atmosfera de hidrogênio - 1350 °C	86
4.3.5 Atmosfera de hidrogênio - 1450 °C	87
4.3.6 Atmosfera mista de hidrogênio e vapor de água - 1350°C	90
4.3.7 Atmosfera mista de hidrogênio e vapor de água – 1450°C	96
4.4 COMPARAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS QUANTO À GRANULOMETRIA	97
5 CONCLUSÕES	101
REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

Materiais particulados apresentam aplicações em diversos setores da indústria. Dentre estes, os materiais com partículas na forma esférica encontram uma gama variada de aplicações. Microesferas podem ser fabricadas em todas as classes de materiais como os metálicos, poliméricos, cerâmicos e compósitos. Estas microesferas podem ser maciças, porosas de porosidade aberta ou fechada (espuma), ocas, compósitas com diversos recobrimentos de superfície, em multicamadas ou com segunda fase dispersa. A gama de tamanhos pode variar de 0,1 a 1000 μm .

Dentre esses materiais, as microesferas ocas de vidro se destacam pelo baixo custo de matéria-prima, de fabricação e pela variedade de aplicações. Embora tradicionalmente considerado um material avançado e de aplicações especiais, o seu uso tem sido cada vez mais ampliado em aplicações cotidianas como em reparos automotivos e náuticos na forma de compósitos com resinas termofixas, conhecidos comumente como massas plásticas. Outras aplicações conhecidas para microesferas são nas áreas de petróleo e gás e aeroespacial. Isolantes térmicos, acústicos e elétricos, blindagem eletromagnética, opacificantes e fabricação de papel (rolos absorvedores de água) são aplicações usuais.

Os objetivos deste trabalho são:

- Obtenção de microesferas ocas utilizando-se o processo por chama (aspersão térmica) e por queda livre em forno tubular.
- Verificar relações existentes entre as composições químicas dos vidros utilizados, a composição química da atmosfera, temperatura de processo e granulometria com as características dos produtos obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A literatura referente à produção de microesferas de vidro é predominantemente tecnológica. Por isso a maior parte das informações está disponível na forma de patentes. Muitos trabalhos científicos neste sentido versam sobre aplicações e modificações das microesferas e não propriamente sobre a obtenção das mesmas. A escassez de publicações sobre o tema se deve dois fatos: complexidade dos fenômenos envolvidos e falta de ferramentas (equipamentos e softwares). Estes são indispensáveis para a análise desses fenômenos de maneira científica e sistemática. Porém este cenário está mudando devido a adoção de equipamentos como os fornos tubulares verticais de alta temperatura, softwares de simulação por elementos finitos e câmeras digitais de alta velocidade ¹.

2.1 MICROESFERAS OCAS DE VIDRO

Segundo a IUPAC, micropartículas são aquelas com dimensões entre 10^{-7} e 10^{-4} m (0,1 e 100 μ m) ². Microesferas ocas de vidro são, desse modo, partículas esféricas com diâmetro variando geralmente entre 10 e 100 micrômetros. Macroscopicamente elas se apresentam como um pó branco que possui comportamento mecânico semelhante ao de um líquido. São usadas geralmente como carga em compósitos poliméricos (massas plásticas). Isso porque conferem baixa densidade, isolamento térmico, elétrico e acústico às composições, além de alta relação resistência/peso.

Figura 1 - Desenho esquemático



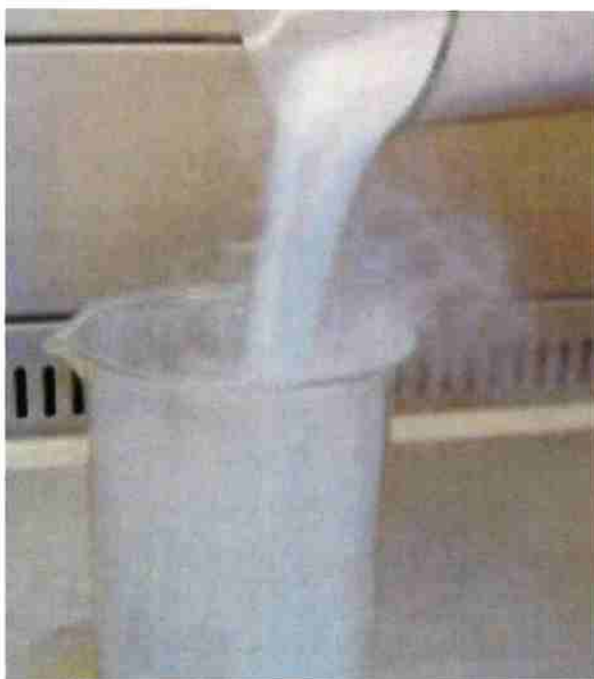
Fonte: ³

Dentre outros tipos de carga (flocos, fibras, plaquetas) é a que menos incrementa a viscosidade da mistura para um dado volume de carga adicionado. É também a que

menos diminui a resistência mecânica do compósito porque concentra menos tensão na interface partícula-matriz ⁴.

Microesferas ocas de vidro podem ser obtidas a partir de várias matérias primas diferentes: cinzas leves de carvão mineral, argilo-minerais, zeólitas, vidros borossilicato e a partir da reciclagem de vidros sodo-cálcio como o âmbar e brancos. Processos que envolvem automontagem molecular podem usar como matéria prima qualquer composição formadora de vidro e até composições que normalmente não vitrificam quando aplicadas a objetos macroscópicos, incluindo vidros metálicos e poliméricos ^{5, 6, 7}.

Figura 2 – Aspecto macroscópico das microesferas ocas



Aspecto macroscópico – quando secas o comportamento mecânico do pó é semelhante ao de um líquido, devido ao efeito de rolamento das partículas. Fonte: ³

A maioria dos produtos comerciais(Figura 3 e Figura 4) tem tamanho médio de partícula abaixo de 70 μm e densidades entre 0,1 e 0,7 g/cm^3 ^{8, 9}.

Figura 3 - Micrografia de produto comercial

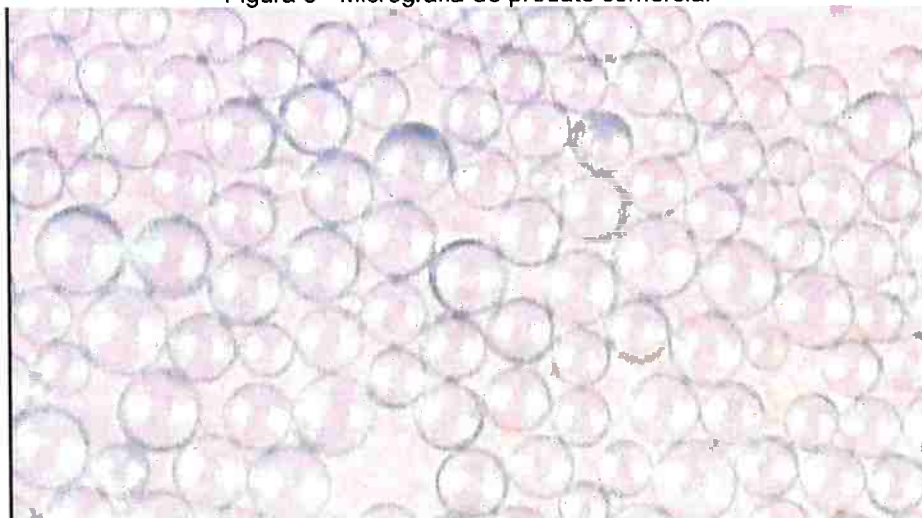
Fonte: ¹⁰

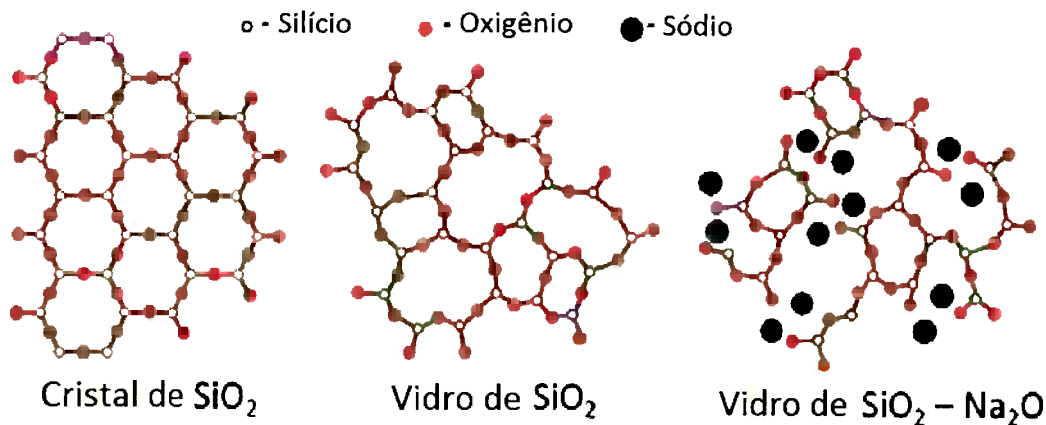
Figura 4 - Micrografia de uma microesfera S15 da 3M num concreto leve de cimento Portland

Fonte: ¹¹

2.2 DEFINIÇÃO DE VIDRO

Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não possui ordenação de longo alcance dos átomos. Isto é, não há regularidade no arranjo de seus constituintes moleculares em uma escala maior do que poucas vezes o tamanho destes grupos de átomos. Os vidros tradicionais são materiais cerâmicos tendo como principal constituinte a sílica. A Figura 5 apresenta as diferentes microestruturas da sílica, cristalina e amorfas. Atualmente há vidros de todas as classes de materiais (metálicos, poliméricos e cerâmicos), embora o termo vítreo seja pouco usado para nomear polímeros amorfos ¹².

Figura 5 – Diferentes microestruturas da sílica



Fonte: ¹³

Em 1932 Zachariasen ¹⁴ publicou um estudo aprofundado sobre a microestrutura dos vidros e demonstrou que vidros de óxidos são formados por redes tridimensionais distorcidas. Demonstrou também que esses tipos de vidro são compostos por dois tipos de cátions: formadores e modificadores de rede, enunciando 4 regras:

1. Um átomo de oxigênio está ligado a não mais do que dois átomos formadores de rede
2. O número de átomos de oxigênio circundando o cátion formador de rede deve ser pequeno.
3. Os poliedros de oxigênio compartilham vértices com os outros e não arestas ou faces
4. Ao menos 3 vértices em cada poliedro precisam estar compartilhados, formando a rede tridimensional.

Concluiu assim que os seguintes óxidos podem formar vidros: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , com os outros óxidos restantes agindo como intermediários ou modificadores de rede.

O vidro é um material conveniente para se fazer microesferas ocas devido ao baixo custo, facilidade de conformação, a variada gama de composições químicas em que pode ser fabricado e resistências mecânica e química razoáveis. Outras propriedades físicas convenientes são a baixa condutividade térmica, estrutura aberta com alto coeficiente de difusão de espécies em altas temperaturas (acima da T_g), baixa toxicidade e alta tensão superficial ^{15, 16, 17}. Como não há cristalização,

não há tensões residuais decorrentes de crescimento de segunda fase nem concentração de tensões nas interfaces entre as fases, que poderia diminuir a resistência mecânica ¹⁵. Neste trabalho o vidro é o material tradicional, um sólido inorgânico amorfo, formado principalmente por sílica.

2.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO

Cada faixa de tamanhos de esferas ocas possui um processo mais conveniente para produzi-las:

- Acima de 800 micrometros – sopro
- Entre 10 e 800 micrometros – aspersão térmica (maçarico), forno tubular
- Abaixo de 10 micrômetros – automontagem molecular.

Há zonas de intersecção entre essas faixas. Por exemplo: para fazer microesferas monodispersas de 30 micrômetros se utiliza a automontagem molecular ⁷.

2.3.1 Processo de obtenção por aspersão térmica (chama ou plasma)

O método de chama ou de aspersão em chama é o mais usado e mais eficiente em termos de produção em larga escala. Paradoxalmente, é dos menos estudados. Neste método de produção vários fenômenos ocorrem simultaneamente ^{1, 18, 19}..

- Transferência de calor entre gás e partícula;
- Fusão/derretimento da partícula (quando a viscosidade atinge 10^2 poise)
- Esferoidização – Quando a viscosidade diminui, forças devido à tensão superficial agem movendo os átomos para a forma de maior estabilidade, minimizando a energia de superfície e portanto a área de superfície. O resultado é a forma esférica das partículas que é a geometria com menor relação área/volume, considerando um material isotrópico como o vidro.
- Reação de espécies químicas da atmosfera com a superfície do vidro, alterando a tensão superficial;
- Decomposição térmica de substâncias no interior da partícula;

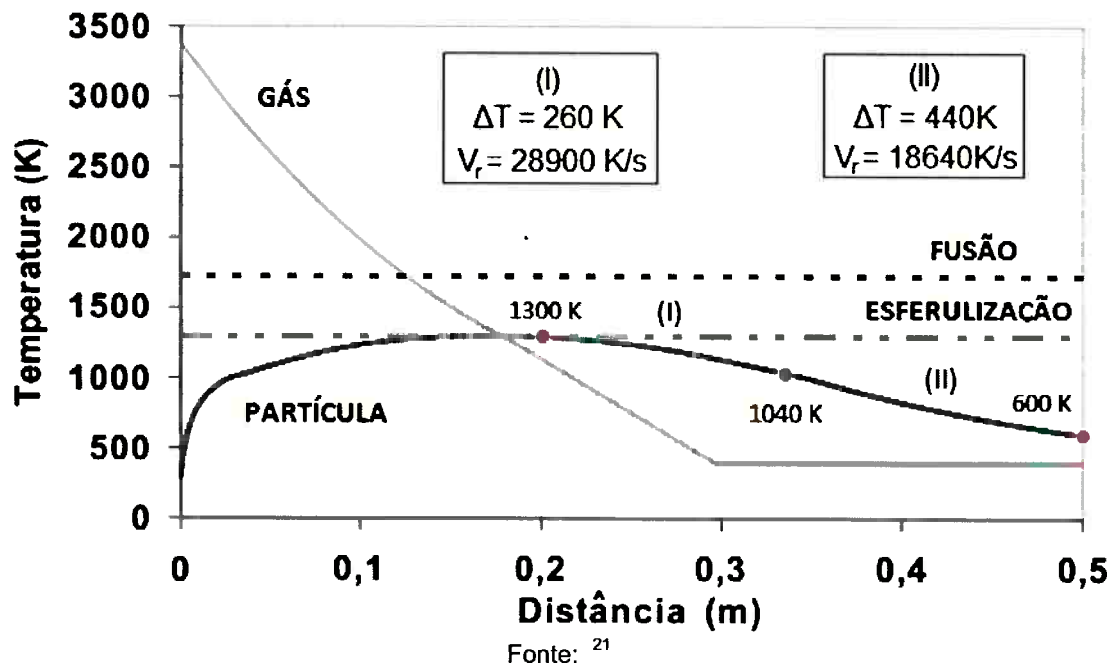
- Difusão de espécies químicas no interior da partícula;
- Difusão de espécies químicas da atmosfera para o interior da partícula;
- Reação de espécies químicas da atmosfera com constituintes do vidro;
- Nucleação e crescimento/coalescimento de bolhas;
- Evaporação de constituintes voláteis na superfície do vidro com consequente alteração das propriedades da superfície;
- Interação de gases tensoativos com as superfícies internas;
- Ação de componentes tensoativos nas superfícies internas e externas;
- Gradientes de temperatura no interior da partícula (influência da condutividade térmica do material e tamanho de partícula);
- Ação de componentes do vidro na difusão de espécies, decomposição e/ou volatilização de outros componentes e viscosidade;
- Condensação de álcalis e componentes voláteis na superfície das partículas, gerando problemas de deliquescência, corrosão, aglomeração, perda de resistência mecânica e incompatibilidade com resinas;
- Heterogeneidade da temperatura e velocidade do gás nas chamas, levando a uma também heterogeneidade no produto.

A aplicação mais antiga das microesferas ocas de vidro está em compósitos com o cimento, na forma de argamassas leves, com microesferas ocas obtidas das cinzas volantes de carvão mineral ou proveniente da ustulação de minérios. Por isso as primeiras patentes sobre o tema se baseiam nos equipamentos destinados à ustulação. Neste processo o minério pulverizado reage com o oxigênio do ar e parte da ganga, composta de minerais aluminosilicatados e quartzo, sofre decomposição e fusão e se solidifica em parte na forma de microesferas ocas de vidro (cenosferas) ^{5, 6, 20}.

O processo de obtenção de microesferas por chama permite a utilização de composições químicas que devitrificam com muita facilidade e formam vitro-cerâmicos quando aplicadas a peças macroscópicas. Isso ocorre devido à altas taxas de resfriamento do processo, superiores a $20.000\text{ }^{\circ}\text{C/s}^1$, para tamanho médio de partícula de $90\text{ }\mu\text{m}$ ²¹.

¹ Essa taxa foi calculada pelo autor a partir dos gráficos das Figura 6 e Figura 7, usando o programa online WebPlot.

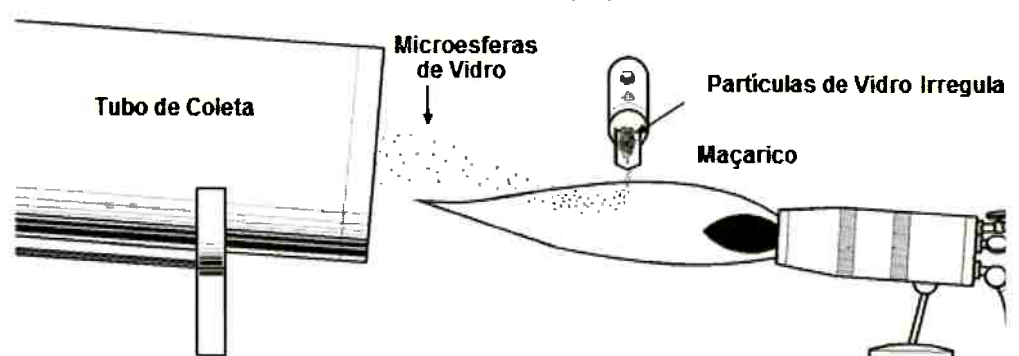
Figura 7 - Temperatura do gás obtida experimentalmente e temperatura das partículas obtida por FEM, considerando diâmetro equivalente de 90 μm . ²¹ (modificada)



O mecanismo de formação das microesferas depende do processo utilizado, matéria prima, granulometria, composição da atmosfera e temperatura.

A figura 17 apresenta o desenho esquemático de um equipamento para a obtenção de microesferas ocas por chama em pequena escala.

Figura 8 -Equipamento para produção de microesferas por chama em pequena escala



Fonte: ²²

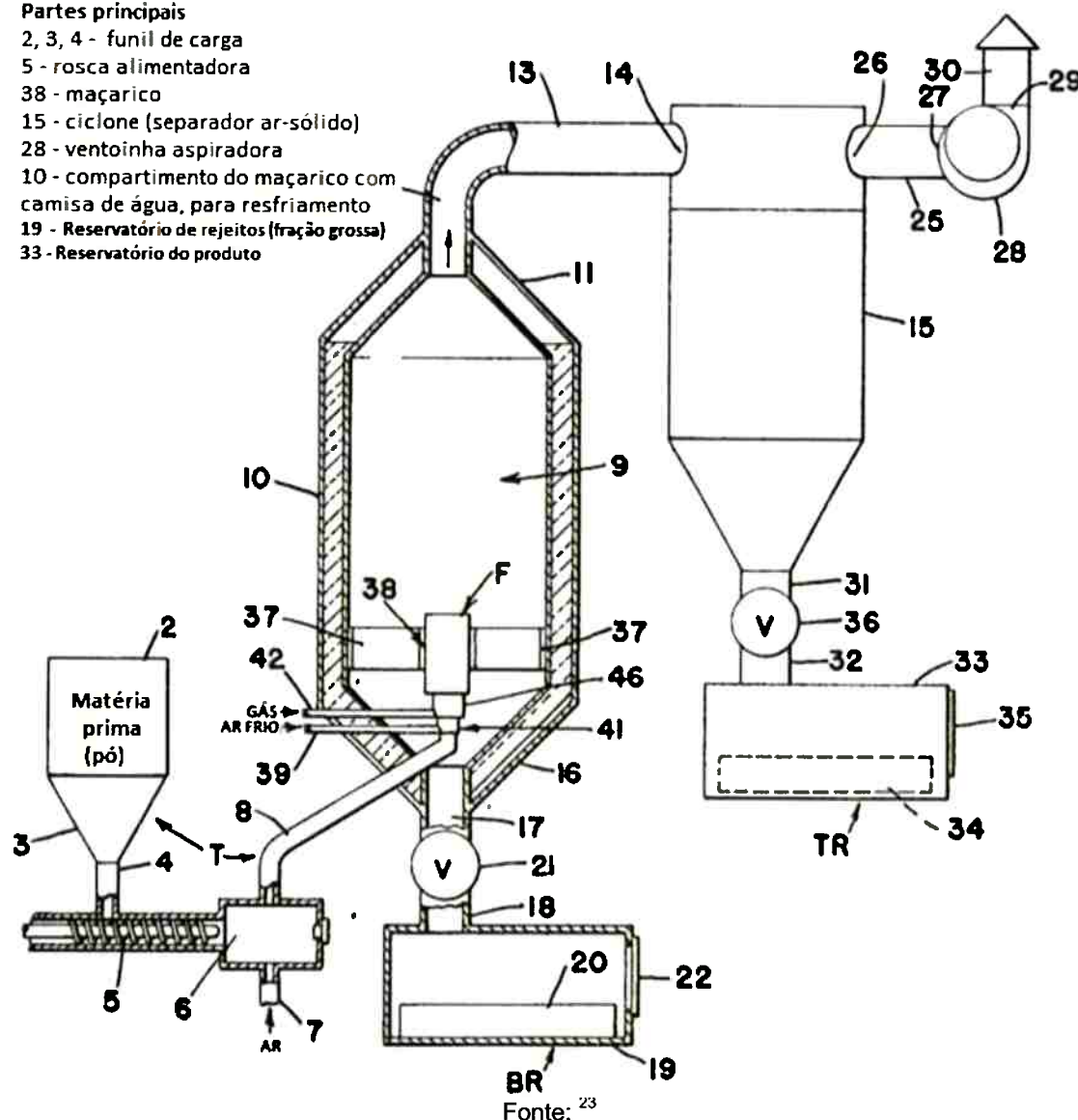
O processo mais simples para a obtenção de microesferas ocas de vidro é o processo por fusão das partículas em maçarico, também conhecido como de obtenção por chama. Este processo é utilizado para produção em larga escala.

Nesse modo de fabricação, as partículas irregulares são alimentadas diretamente à chama de um maçarico por meio de um dispositivo vibratório. As partículas, dessa maneira, fundem-se e, devido à diminuição da viscosidade a tensão superficial faz com que se tornem esféricas. As partículas podem se tornar ocas por dois mecanismos: o primeiro por decomposição de um agente expensor em alta temperatura, como sulfatos, uréia, água de hidratação. O segundo por difusão de espécies da atmosfera para o interior da partícula e reação com componentes do vidro, como o sulfato. Com a fusão do material, ocorre aumento na taxa de difusão de espécies da atmosfera para o interior do vidro. Estas espécies solúveis podem reagir com componentes do vidro, gerando gases insolúveis formando bolhas que coalescem numa única cavidade. Dependendo da composição do vidro, a chama pode ser neutra ou redutora, e ter adições de vapor d'água e gases ácidos. A chama pode ser oxigênio-metano, oxigênio-GLP e oxigênio-hidrogênio. Nos processos industriais as partículas são adicionadas ao ar que alimenta o maçarico. Há processos mais complexos, em que as partículas são geradas por spray-drying acoplado ou feitas a partir do aquecimento de gotículas de um precursor vítreo solúvel em água.

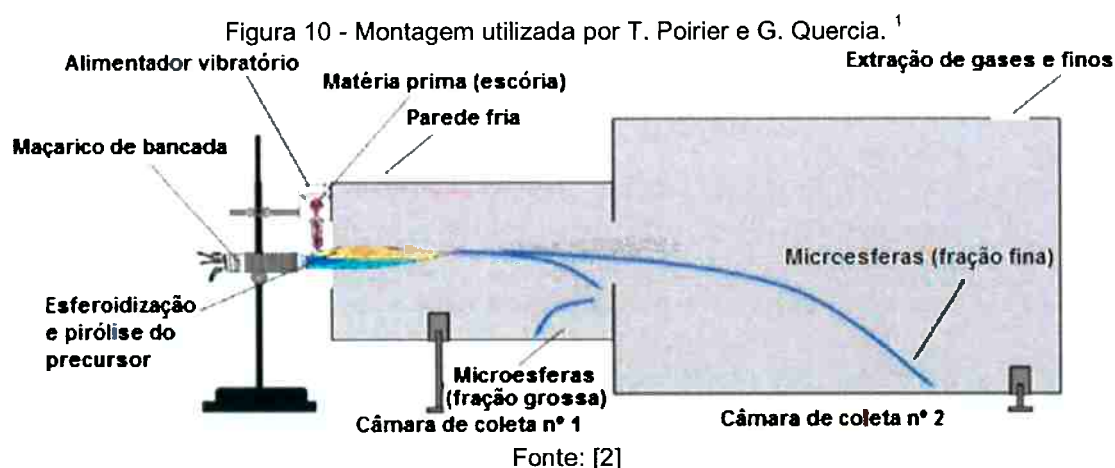
Figura 9 – Equipamento para obtenção em grande escala

Partes principais

- 2, 3, 4 - funil de carga
- 5 - rosca alimentadora
- 38 - maçarico
- 15 - ciclone (separador ar-sólido)
- 28 - ventoinha aspiradora
- 10 - compartimento do maçarico com camisa de água, para resfriamento
- 19 - Reservatório de rejeitos (fração grossa)
- 33 - Reservatório do produto

Fonte: ²³

O artigo científico mais completo na área é de autoria de T. Poirier e G. Quercia ¹. Neste artigo os autores usam como material de partida escória, que é uma fonte barata e abundante, e utilizam o método de chama com gás natural e oxigênio, na proporção estequiométrica (chama neutra). O aparato experimental utilizado neste trabalho está apresentado na Figura 10. Este aparato é composto por um maçarico, um alimentador vibratório e dois tubos (câmaras) conectados de diâmetros diferentes, formando as zonas de separação entre as frações finas e grosseiras das microesferas geradas na chama do maçarico.



Como em outros processos de obtenção por chama em pequena escala, o pó é aspergido diretamente à chama. A alta temperatura funde as partículas e faz com que as forças devido à tensão superficial superem a resistência viscosa e esferolizem as partículas.

A Figura 11 mostra o modelo de maçarico usado em ¹ em funcionamento.



Fonte: captura de tela ²⁴

Para que ocorra a esferoidização duas condições são necessárias:

- 1) Quantidade de energia térmica fornecida maior do que

$$Q(T) = C_{p_{solid}}(T - T_{ambient}) + \Delta H_f. \quad (1)$$

Para partículas cristalinas ¹.

- 2) Número de Ohnesorge

$$Oh(T) = \frac{\eta(T)}{\sqrt{\rho(T)\sigma(T)D}} < 5.8 \times 10^5 \quad (2)$$

Para escórias $\text{SiO}_2\text{--CaO--Fe}_2\text{O}_3$, determinada por ²¹. η , ρ , σ e D são a viscosidade, a densidade, a tensão superficial e o diâmetro da esfera formada, respectivamente.

Microesferas ocas de vidro são formadas pela nucleação de bolhas de gás no vidro fundido, que coalescem e formam um único poro. Este fenômeno é de interesse dos vulcanólogos, pois ocorre durante as erupções vulcânicas. A nucleação acontece quando a energia livre do sistema é maior do que energia livre de Helmholtz necessária para formar a interface curva entre a bolha e o fundido, quantificada na equação 1 ^{25, 26, 27} apud ¹.

$$\Delta F = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta P^2} \quad (3)$$

Onde ΔP é a diferença entre a pressão ambiente e a pressão de vapor de equilíbrio do material fundido.

O crescimento das bolhas é limitado pela viscosidade em temperaturas próximas à T_g e por difusão em temperaturas mais altas ¹.

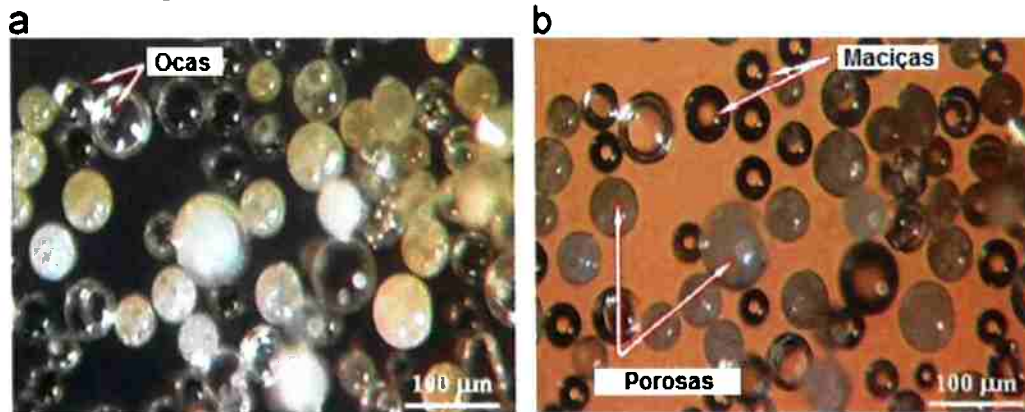
A eq.(4) descreve a expansão da bolha ²⁸.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{(P_{gas} - P_{amb} - \frac{2\sigma}{r})r}{4\eta} \quad (4)$$

Onde r é o raio da bolha.

A Figura 12 apresenta imagens de microscopia óptica de luz refletida (a) e transmitida (b) de microesferas obtidas pelo método de chama a partir de escória ¹.

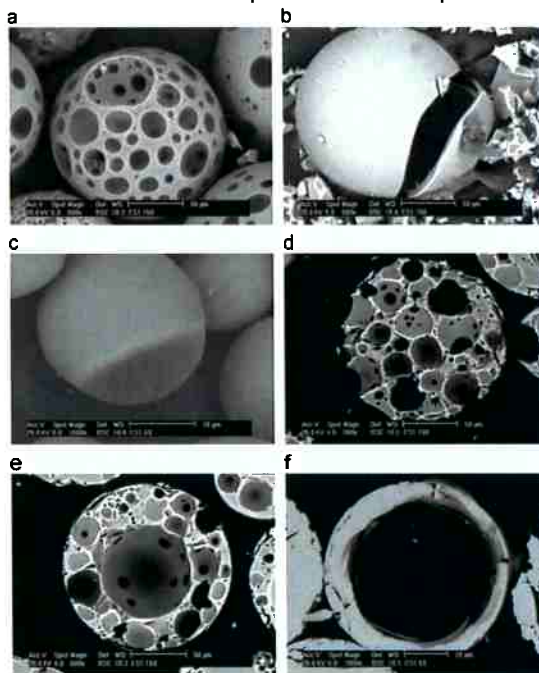
Figura 12 – Microesferas obtidas de escória pelo método de chama.



Fonte: ¹

A Figura 13 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de microesferas obtidas pelo método de chama.

Figura 13 – Microesferas obtidas a partir de escória pelo método de chama



Fonte: ¹

A composição química e granulometria da matéria prima em combinação com as condições de processo influenciam intensamente o rendimento e a formação de microesferas ocas, assim como suas morfologias ¹. Um parâmetro do processo que influencia a morfologia das partículas é o número de Biot:

$$Bi = \frac{hL_C}{k_b} \quad (5)$$

Onde h , L_c e k_b são o coeficiente convectivo de condução, o comprimento característico e a condutividade térmica da partícula respectivamente. O comprimento característico é a relação entre o volume e a área da partícula.

O número de Biot estimado para as partículas de escórias é acima de 0,03 portanto maior que o valor crítico de 0,01, sugerindo que há grandes gradientes térmicos no interior da partícula, devido à baixa condutividade térmica do material ¹. Esse resultado é corroborado pelos resultados experimentais, pois o alto gradiente térmico faz com que o aquecimento se concentre na superfície. A nucleação de bolhas diminui a condutividade térmica fazendo com que o núcleo da partícula aqueça ainda menos. O resultado final é a formação de esferas maciças dentro das esferas ocas, apresentado na Figura 14 ¹.

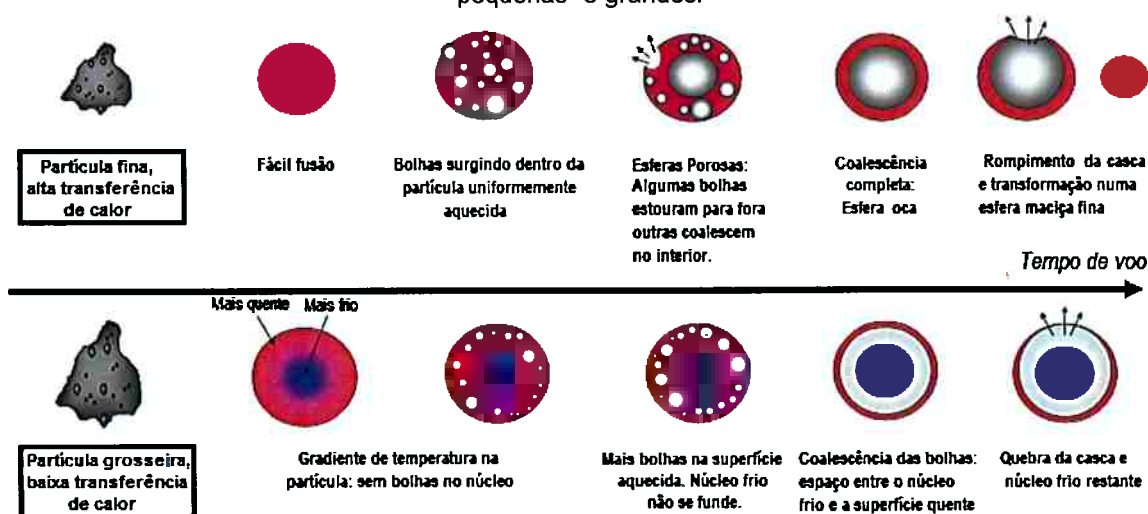
Figura 14 – partícula com núcleo não expandido devido ao alto gradiente térmico



Fonte: ¹

Por fim T. Poirier e G. Quércia ¹ sugerem um mecanismo para a formação das microesferas ocas, apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Mecanismos sugeridos para o aquecimento e formação de bolhas para partículas pequenas e grandes.

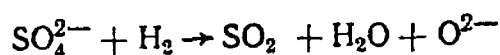


Fonte: ¹

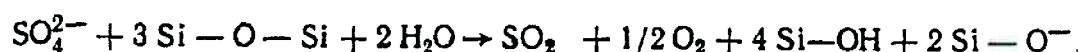
Budov e Stetsenko ^{19, 29} fazem uma revisão das patentes e trabalhos científicos no tema, resultando em dois artigos, que versam sobre os processos físico-químicos que ocorrem na formação de microesferas ocas e a escolha de uma composição química adequada.

Assim, consideram que duas reações químicas são importantes para a formação de gases dentro da partícula: a redução do sulfato pelo hidrogênio e a formação de silanóis devido à reação de vapor de água com a sílica em alta temperatura, além da decomposição térmica do sulfato ¹⁷.

A redução do sulfato se dá diretamente pelo hidrogênio molecular ou nascente ¹⁷



A redução do sulfato se dá também pelo vapor de água, formando silanóis ¹⁹:



As reações seguintes mostram a estabilidade do sulfato ¹⁹:



A reação de decomposição com os dados termodinâmicos é:



No artigo sobre a escolha da composição ideal para a produção de microesferas ocas, Budov e Stetsenko definem a composição ideal para a produção de microesferas ocas de vidro, exposta na Tabela 1.

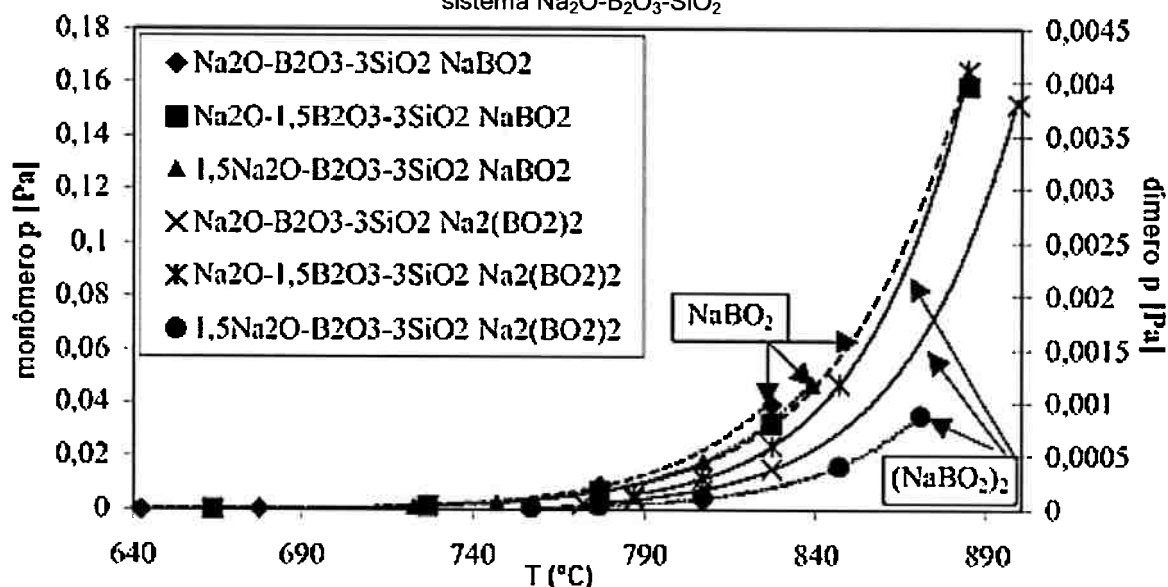
Tabela 1 - Composição ideal para a produção de microesferas ocas de vidro.

	%mín	%máx
SiO ₂	65	80
B ₂ O ₃	5	10
RO	5	10
R ₂ O	8	14
TiO ₂	0	5

RO:(R = Ca, Zn, Mg ou Ba); R₂O:(R = Na, K, ou Li). Fonte: ²⁹.

A evaporação é um fenômeno importante pois faz com que ocorra mudança substancial na composição química do vidro, alterando as propriedades do produto. A adição de boro à composição da frita faz com que esse fenômeno se intensifique devido à formação de um composto de alta pressão de vapor nas temperaturas de trabalho, o NaBO₂ ³¹.

Figura 16 - Espécies químicas e respectivas pressões de vapor em diferentes composições do sistema Na₂O-B₂O₃-SiO₂



Fonte: ³¹

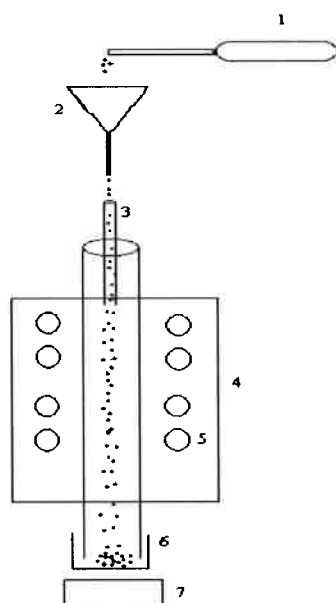
2.3.2 Processo de obtenção por queda livre em forno tubular

Este processo de fabricação em pequena escala é o mais importante do ponto de vista analítico, pois permite controle preciso da temperatura e da composição da atmosfera do forno ¹⁸. Campbell et al ¹⁸ usaram este processo para produzir microesferas usadas como alvos para fusão nuclear por LASER. No processo desenvolvido pelos autores as partículas ocas são feitas de duas maneiras:

- 1) Os componentes do vidro são dissolvidos em solução aquosa. Esta solução é pulverizada no forno tubular por meio de um jato. O jato é transformado em gotículas de tamanho uniforme por rompimento acústico (pulsos sonoros). No forno a água se evapora, e a partícula se funde formando microesferas ocas.
- 2) O vidro é preparado pelo processo sol-gel. Este gel seco e moído é alimentado ao forno onde se funde e simultaneamente a água residual é liberada na forma de vapor, expandindo a partícula.

Estas partículas são então submetidas a um tratamento de superfície, para minimizar a perda de resistência mecânica causada pelos álcalis. Por fim as partículas ocas são preenchidas com deutério e trítio, em temperaturas de 300 – 400°C e sob pressões de 1700 bar (25000 psi). O diagrama esquemático do funcionamento do forno está exposto na Figura 17.

Figura 17 – Diagrama de funcionamento do forno tubular



1- espátula vibratória, 2 – funil, 3 – capilar direcionador, 4 – forno tubular, 5 – resistências e 6 – sistema de recolhimento das esferas. Fonte: ³²

O material é introduzido no forno tubular com o uso de uma espátula vibratória e por ação da gravidade atravessa o forno tubular, mantido a uma temperatura constante. As esferas são recolhidas na outra extremidade do forno com a utilização de um porta-amostras (anteparo).

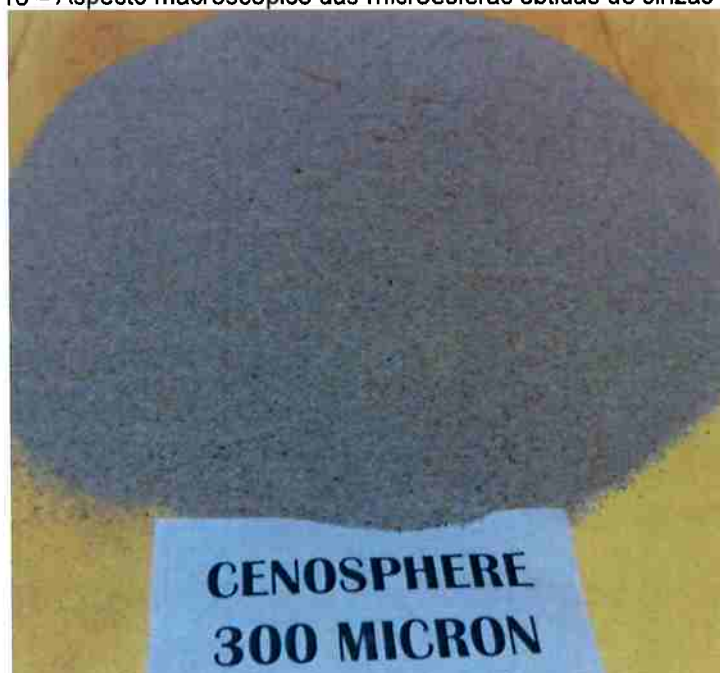
2.3.3 Cinzas volantes (cenosferas)

Uma das fontes mais baratas e mais utilizadas de microesferas ocas de vidro são as cinzas volantes de carvão mineral, de onde são separadas por decantação em água. São tradicionalmente chamadas de *cenosferas* (*kenos* = *vazio*, *do grego*). Estas microesferas são compostas principalmente de alumina e sílica, oriundas de minerais que se fundem e formam microesferas ocas nas condições de combustão encontradas nas termelétricas a carvão.

Possuem baixa alcalinidade e são usadas principalmente em composições cimentícias e em resinas de baixa tolerância à alcalinidade. São usadas como isolantes térmicos, acústicos e em argamassas leves (cimentação de poços de petróleo). Segundo o DNPM, em 2013 foram produzidas 7.407.175 toneladas de carvão mineral no Brasil. Desse total, cerca de 85% é usado na geração de energia. O carvão brasileiro tem em média 50% de cinzas.

Das cinzas geradas, 80% são cinzas volantes (cinzas leves). O teor de cenosferas em cinzas leves geralmente é da ordem de 1-3%, mas pode variar enormemente, de 0,01 a 35,6%, dependendo da tecnologia utilizada, teor e composição das cinzas e granulometria do carvão ³³. A Figura 18 mostra o aspecto macroscópico das microesferas ocas obtidas das cinzas leves de carvão mineral.

Figura 18 – Aspecto macroscópico das microesferas obtidas de cinzas volantes



Fonte: ³⁴

A Figura 19 mostra o aspecto microscópico das microesferas ocas obtidas das cinzas leves de carvão mineral.

Figura 19 – Micrografia de microesferas obtidas a partir de cinzas volantes.

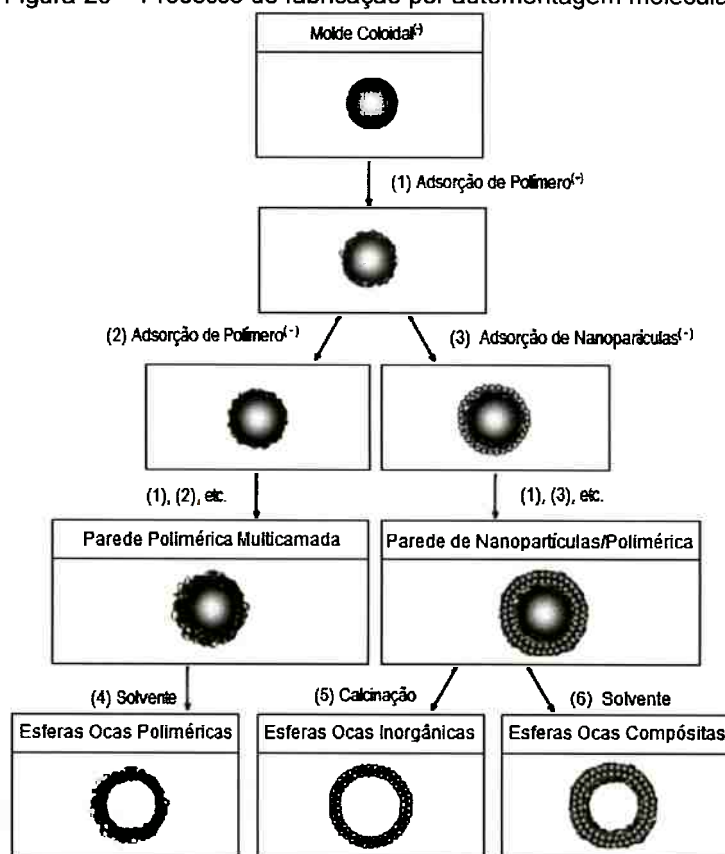


Fonte: ³⁵

2.3.4 Processos por automontagem molecular

Neste método as partículas-molde devem possuir ou devem ter a possibilidade de terem as superfícies tratadas de modo a adquirir cargas em solução aquosa ou em um solvente polar. A partícula é então lavada e posta em contato com a solução de um precursor vítreo com carga oposta (organo-silícico, por exemplo). Este composto irá reagir com a superfície da partícula, invertendo a sua carga. As partículas são então lavadas e mergulhadas em solução de um segundo precursor, que possui carga de sinal oposto à da primeira camada, formando-se a segunda camada. Este processo é repetido até um certo número de camadas, podendo-se controlar a espessura final de parede da microesfera oca. Este processo está esquematizado na Figura 20.

Figura 20 – Processo de fabricação por automontagem molecular



Fonte: ⁷

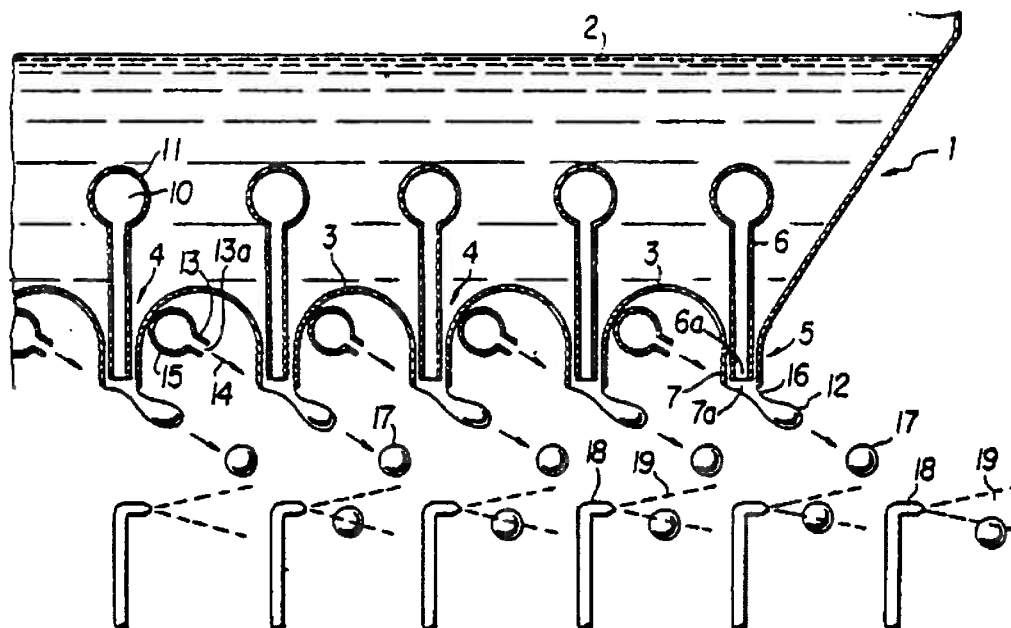
A maioria dos trabalhos científicos publicados se concentra em variações desse processo, sendo portanto o mais estudado. A sua principal vantagem é a possibilidade de gerar partículas monodispersas, em tamanhos submicrométricos,

com controle da espessura de parede. As microesferas de menor tamanho são obtidas geralmente usando micelas como moldes. Partículas poliméricas sintetizadas por polimerização em emulsão também são bastante utilizadas nesse método, mas são menos preferidas a outros compostos mais voláteis, que facilitam a remoção do núcleo. O núcleo ideal é aquele que permite remoção por meio de solventes.

2.3.5 Processo de obtenção por sopro

Este processo usa um equipamento similar ao usado na fabricação de fibras de vidro (Figura 21), gerando partículas grandes (200 -10.000 μm). Este equipamento possui um recipiente com orifícios por onde escoam o vidro fundido. Montados em posição coaxial aos orifícios há tubos, por onde é alimentado o gás que preenche o interior das esferas ocas. Esse gás pode ser inerte, de baixa condutividade térmica, de vapor de metais ou de enxofre, de modo que a partícula tenha baixa condutividade térmica. Os melhores resultados são obtidos usando-se vapores metálicos, como o de zinco ($T_e = 907\text{ }^\circ\text{C}$). As composições de vidro convenientes são aquelas com baixa condutividade térmica e alta temperatura de transição vítrea, acima do ponto de ebulição do vapor metálico. Quando a T_g é menor do que a temperatura de ebulição do vapor metálico, a baixa pressão formada pela condensação nas paredes internas da partícula pode fazer com que a microesfera oca colapse, perdendo a forma esférica. A Figura 21 mostra o esquema básico de funcionamento do equipamento para fabricação de microesferas ocas por sopro ³⁶.

Figura 21 - Esquema de equipamento de fabricação de microesferas ocas por sopro.



Fonte: ³⁶

2.4 ALGUMAS APLICAÇÕES DE MICROESFERAS OCAS DE VIDRO

2.4.1 Área Petrolífera

Na área petrolífera são conhecidas quatro aplicações para as microesferas ocas de vidro:

- 1) Aditivo para lamas de perfuração – diminui a densidade, a viscosidade e o torque necessário para a rotação da broca ^{1, 37}.
- 2) Aditivo para cimentação de poços, para aumentar a fluidez e resistência mecânica do concreto ^{1, 20}.
- 3) Isolantes térmicos de profundidade, para os oleodutos, umbilicais e manifolds, na forma de compósitos poliméricos ³⁸.
- 4) Flutuadores de profundidade, para sustentação de risers e umbilicais ³⁸

Os isolantes térmicos e flutuadores são fabricados em compósitos de microesferas ocas devido à alta pressão que precisam suportar e à baixa densidade exigida para

conferir fluviabilidade. A Figura 22 e a Figura 23 mostram aplicações para isolamento térmico.

Figura 22 – Oleodutos revestidos com compósito de microesferas ocas e polipropileno, para propiciar isolamento térmico



Fonte: ³⁹

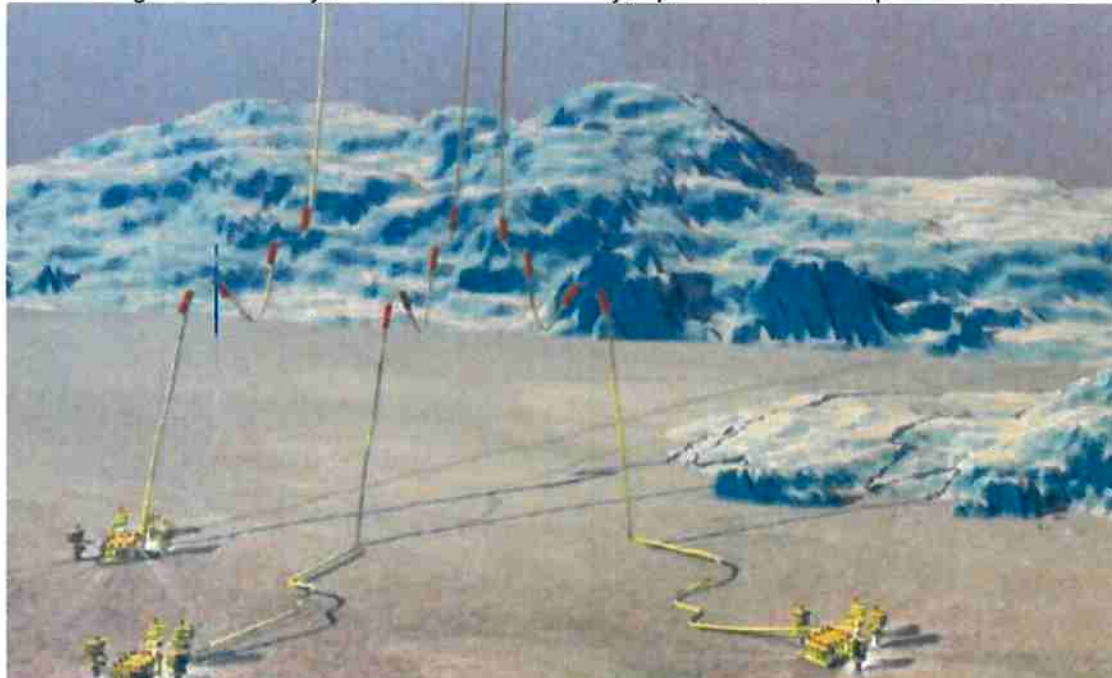
Figura 23 – Riser flexível, contendo fitas de espuma sintática como isolante térmico



Fonte: ³⁹

A Figura 24 ilustra a aplicação de compósito polimérico de microesferas ocas na sustentação de risers em profundidade.

Figura 24 – Ilustração de risers com sustentação por flutuadores em profundidade



Fonte: ³⁸

2.4.2 Aditivo para proporcionar isolamento térmico à tintas

As microesferas ocas de vidro possuem baixa condutividade devido à pequena espessura de parede e ao vácuo parcial em seu interior. Nesta aplicação essa propriedade é melhorada depositando-se revestimentos de baixa emissividade em suas superfícies(Figura 25) ⁴⁰.

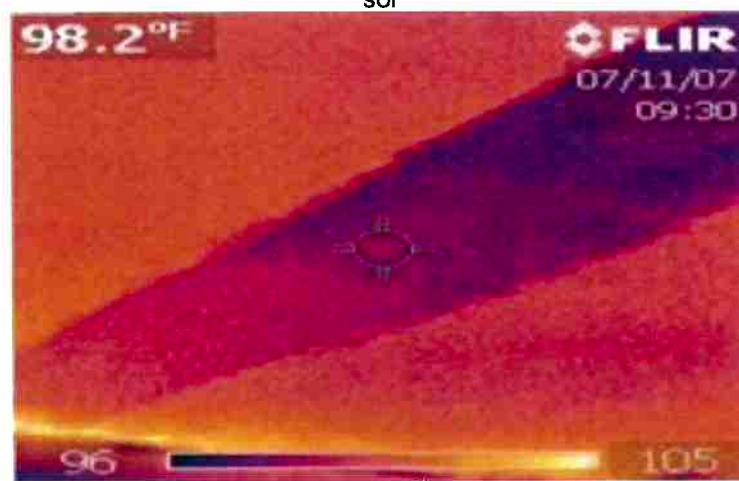
Figura 25 – Desenho esquemático de microesfera oca utilizada como aditivo para proporcionar isolamento térmico em tintas.



Fonte: ⁴⁰

O funcionamento do produto é evidenciado por imagens de infravermelho que revelam o contraste de temperatura entre as regiões com tinta comum e as regiões pintadas com a tinta aditivada, como mostrado na Figura 26.

Figura 26 – Imagem de infravermelho de faixa pintada com tinta isolante térmica em teto exposto ao sol



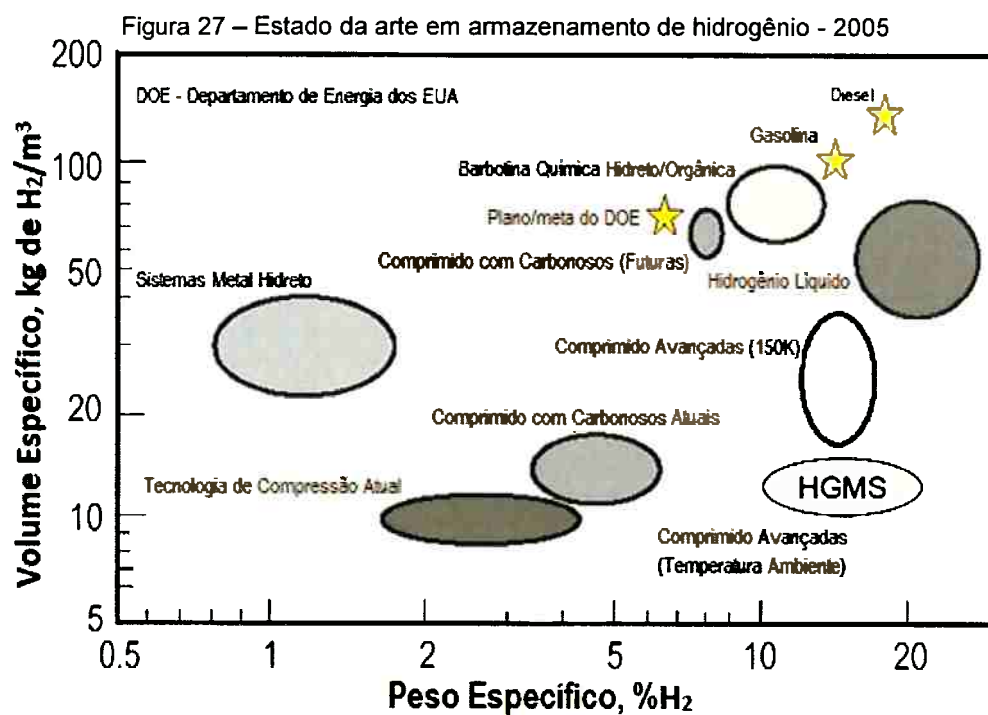
Fonte: ⁴⁰

2.4.3 Armazenamento de hidrogênio

Uma aplicação tradicional de microesferas ocas de vidro é no armazenamento de hidrogênio para alvos de fusão nuclear por LASER ¹⁸. As pesquisas nesta área visam desenvolver materiais para armazenar hidrogênio combustível para veículos. As microesferas ocas oferecem vantagens nessa aplicação por serem baratas e seguras. A principal desvantagem é a taxa de liberação lenta do hidrogênio ⁴¹. Há duas abordagens diferentes:

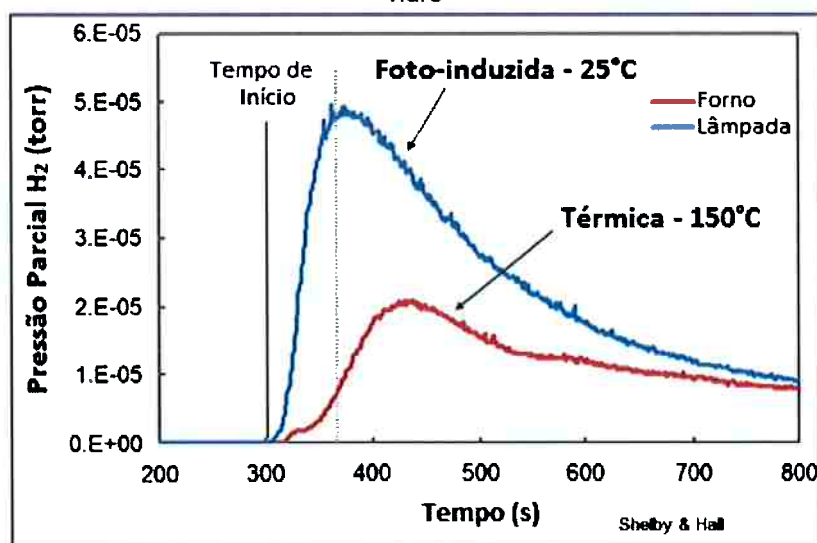
- 1) Utilizar microesferas com paredes maciças e armazenar o hidrogênio por difusão sob pressão. A liberação do hidrogênio é feita elevando-se a temperatura ⁴² ou por foto-indução. Esta propriedade é obtida dopando-se o vidro com metais de transição, para que ocorra o aumento do coeficiente de difusão ao se iluminar as microesferas com uma lâmpada infravermelha de alta potência ⁴³
- 2) Utilizar microesferas ocas porosas como encapsulantes para materiais adsorvedores de hidrogênio, como compostos de paládio ⁴⁴.

A Figura 27 mostra a eficiência de alguns sistemas para armazenamento de hidrogênio em termos de volume e porcentagem em peso de hidrogênio. A eficiência das microesferas está mostrada na região azul (HGMS).



A figura 30 mostra a diferença de eficiência entre a liberação de hidrogênio foto-induzida a 25°C e a liberação térmica, a 150°C. As microesferas foram submetidas a alto vácuo e iluminadas com lâmpada de infravermelho de alta potência.

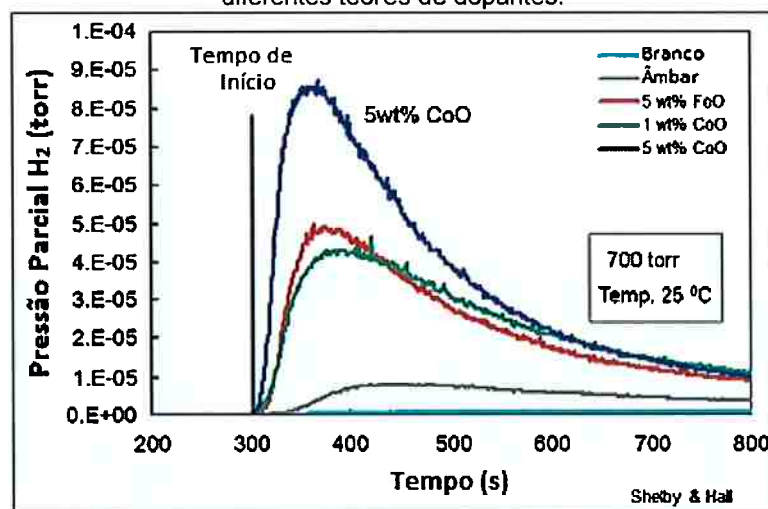
Figura 28 – Liberação foto induzida e térmica do hidrogênio armazenado em microesferas ocas de vidro



Microesferas ocas de vidro borossilicato – 9% B_2O_3 - 5% FeO . Fonte: ⁴⁵

A liberação do hidrogênio é detectada por um manômetro, que registra o aumento de pressão induzido pela luz ou calor.

Figura 29 – Liberação foto-induzida do hidrogênio armazenado em microesfera ocas de vidro com diferentes teores de dopantes.

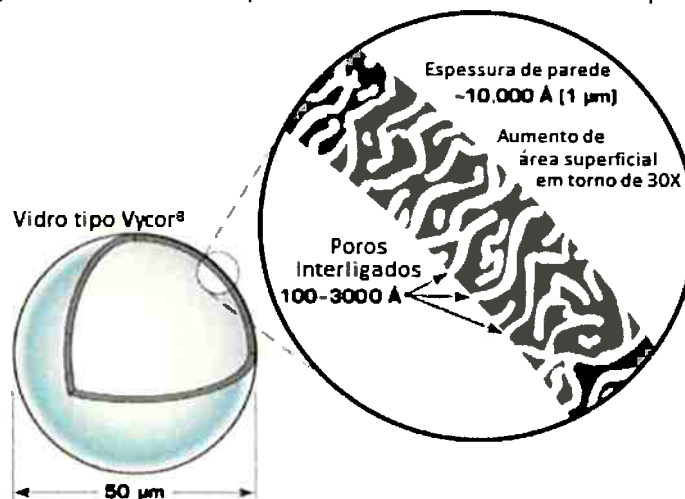


Microesferas ocas de vidros borossilicato - 9% B_2O_3 e diferentes teores de dopantes. Fonte: ⁴⁵

A Figura 30 e Figura 31 a seguir pertencem a trabalhos de pesquisa realizados no Laboratório Nacional Savannah River nos EUA. Estes trabalhos resultaram em

microesferas ocas porosas que podem ser aplicadas a armazenamento de hidrogênio e fármacos ^{44, 46}.

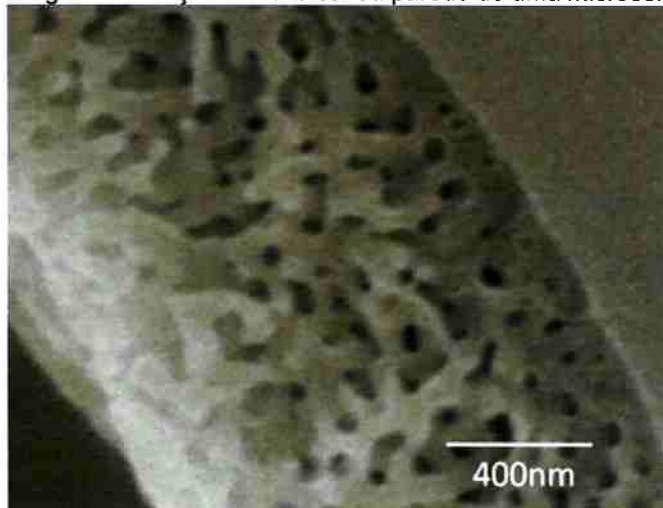
Figura 30 – Desenho esquemático de uma microesfera oca porosa.



Fonte: ⁴⁶

As microesferas porosas são feitas de um vidro bifásico, tipo Vycor. Depois de preparadas de forma convencional são submetidas a tratamento térmico e posterior lixiviação ácida de uma das fases, restando uma estrutura porosa que contém cerca de 95% de SiO_2 [44].

Figura 31 – Micrografia da seção transversal da parede de uma microesfera oca porosa



Fonte: ⁴⁷

As microesferas são preenchidas então com uma solução contendo composto de paládio. A última etapa de fabricação é a secagem do solvente e/ou calcinação, gerando um sólido nanoestruturado.

Figura 32 – Micrografia eletrônica de esfera oca porosa contendo composto de paládio

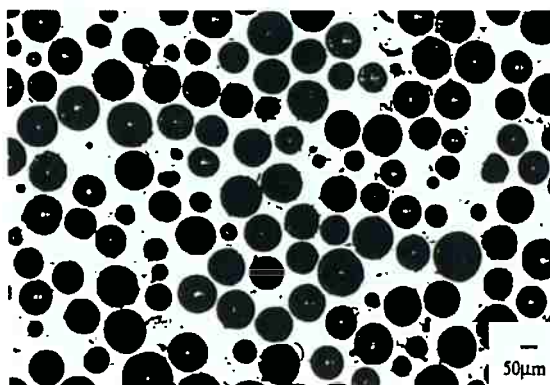


Fonte: ⁴⁸

2.4.4 Espumas sintáticas

Os compósitos elaborados com microesferas ocas são comumente conhecidos como espumas sintáticas ⁹. Estes materiais são tradicionalmente elaborados em matriz polimérica, mas já há trabalhos de pesquisa com matriz de alumínio, gerando materiais com redução de até 50% na densidade e no coeficiente de expansão térmica[46].

Figura 33 - Micrografia de compósito de alumínio e cenosferas



Fonte: ⁴⁹

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 FABRICAÇÃO DOS CADINHOS – MATERIAIS

Para a fabricação dos cadinhos foram utilizados os seguintes materiais:

- SnO_2 em pó, cedido gentilmente pela empresa Balestro
- ZnO em pó, cedido gentilmente pela empresa Balestro
- Ácido cítrico P.A., Sinth
- Hidróxido de amônio P.A., Sinth
- Ligante Duramax B-1000, Rohm and Haas

3.2 FABRICAÇÃO DOS CADINHOS – PROCEDIMENTOS

Cadinhos de SnO_2 foram preferidos aos de alumina devido à alta solubilidade desta substância e o consequente incremento da viscosidade no vidro fundido. Além disso, a presença de alumina diminui a estabilidade dos sulfatos durante a fusão resultando em menor teor na frita e em menor potencial de expansão das partículas^{29, 50}. A barbotina foi preparada com 2%mol de ZnO , que é o teor que maximiza a densificação do SnO_2 em temperaturas de sinterização próximas a 1200 °C⁵¹. Este óxido além de propiciar a densificação, aumenta a temperatura de decomposição do SnO_2 de 1200 °C para 1300°C, alongando a faixa de temperaturas em que os cadinhos podem ser utilizados⁵¹.

Figura 34 - Barbotina e moldes com peças em secagem



Fonte: Autor

Como agente dispersante foi utilizado o ácido cítrico na forma de uma solução aquosa e o pH foi ajustado em 9 com hidróxido de amônio. Os reagentes foram dispersos em moinho de bolas por 48h. Por fim, para aumentar a resistência a verde foi adicionado à barbotina o ligante à base de emulsão acrílica Duramax B-1000.

Figura 35 – Cadinhos sinterizado e a verde



Fonte: autor

A conformação dos cadinhos foi feita por colagem de barbotina. Após a secagem ao ar os cadinhos foram sinterizados com taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e temperatura de patamar de 1260°C por 4h em forno mufla marca Fortelab. A retração linear na sinterização foi de 20%. Os cadinhos apresentaram resistência mecânica satisfatória em alta temperatura e não ocorreram quebras devido à manipulação com tenazes. Devido à alta retenção de material durante a elaboração da frita e à diferença de coeficiente de dilatação térmica entre o vidro e o SnO_2 , os cadinhos apresentaram quebras durante o resfriamento.

Figura 36 - Cadinhos de SnO_2 de 40 e 230 mL

Fonte: autor

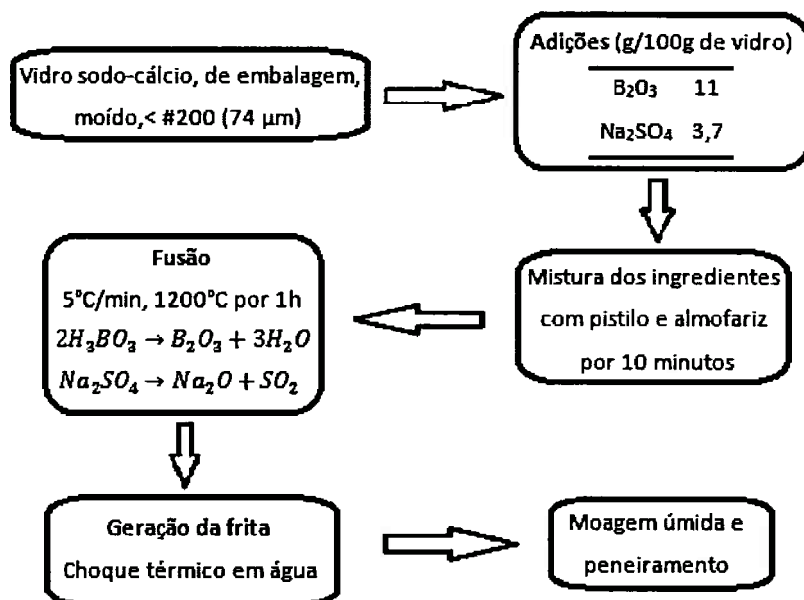
3.3 ELABORAÇÃO DAS FRITAS

Para a elaboração das fritas foram utilizados os seguintes materiais:

- Quartzo moído da mineração Jundu <#325
- Vidro branco sodo-cálcio de embalagem moído <#200
- Carbonato de sódio P.A. Synth
- Sulfato de sódio P.A. Synth
- Ácido Bórico P.A.

A frita 1 foi preparada segundo o diagrama de blocos apresentado na Figura 37.

Figura 37 - Preparação da frita 1



Fonte: autor

A frita 2 foi preparada de maneira similar, com adições de carbonato de sódio e quartzo e aumento da temperatura para 1260 °C. As fritas consistiam em gotas e filamentos de vidro com altas tensões residuais devido ao resfriamento rápido em água. Essas tensões residuais causavam o “estouro” desses corpos de vidro na moagem inicial, com pistilo e almofariz, projetando pedaços para fora do recipiente. Para resolver esse problema foi adotada a moagem submersa em água. Desse

modo, o fluido desacelera as partículas e evita a projeção destas para fora do almofariz. Procedeu-se dessa maneira com a moagem, separando-se a cada 5 minutos a fração da frita menor do que 0,5 mm com uma peneira padrão até a moagem completa do material.

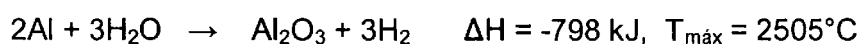
A moagem final foi realizada em moinho de bolas a úmido, separando-se as frações granulométricas desejadas a cada 20 min, por meio de peneiras-padrão.

3.4 ENSAIOS EM FORNO TUBULAR

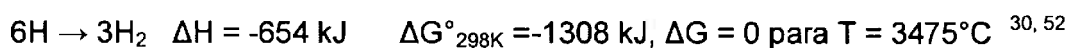
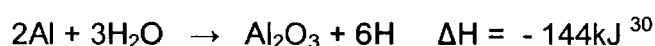
Os materiais utilizados para os ensaios em forno tubular foram os seguintes

- Hidrogênio comprimido
- Alumínio em folha moído, -200 μm
- Água destilada e deionizada

O alumínio em folha moído foi utilizado nos ensaios em forno tubular com atmosfera de vapor de água. A sua finalidade foi gerar hidrogênio por meio da reação com o vapor de água em alta temperatura. O alumínio nesta forma foi escolhido devido à alta área de superfície específica e à facilidade de obtenção. Em alta temperatura, hidrogênio é formado a partir da seguinte reação global:



Ou pelas reações parciais:



O forno tubular utilizado foi um forno de elevador Lindberg Blue CF56724C – 1700°C (Figura 29) adaptado com um tubo de alumina. Devido à adaptação, a temperatura máxima de trabalho caiu para 1460°C.

Figura 38 – Forno de elevador Lindberg Blue CF56724C – 1700°C

Fonte: ⁵³

3.4.1 Ensaios ao ar e com atmosfera de vapor de água

Os ensaios mais simples do forno são os ensaios ao ar e com vapor de água. Estes ensaios consistem em fixar um porta-amostra de folha de alumínio na extremidade inferior do tubo², antes do aquecimento do forno. E também cobrir a extremidade superior com o mesmo material. O porta-amostra desse modo possui duas finalidades: diminuir as perdas térmicas por irradiação e coletar o produto do ensaio.

² Este processo foi desenvolvido pelo Dr. Eraldo Barros durante seu trabalho de mestrado no CCTM-Ipen e modificado pelo autor.

Figura 39 – Porta amostra fabricado com folha de alumínio.



Fonte: O autor

Para a fixação do porta-amostra ao tubo foi desenvolvida uma abraçadeira especial, de maneira a tornar possível a sua remoção e fixação do porta-amostra no forno com este em operação. E com isso, a realização de mais de um ensaio por dia.

Figura 40 – Abraçadeira para fixação do porta-amostra ao tubo de alumina.



Fonte: Autor

Este dispositivo possui um mecanismo que permite a remoção e fixação do porta-amostra a uma distância segura do tubo, evitando-se o risco de queimaduras. A Figura 41 mostra o forno em operação a 1350°C.

Figura 41 – Forno tubular em operação simples.



Fonte: O autor

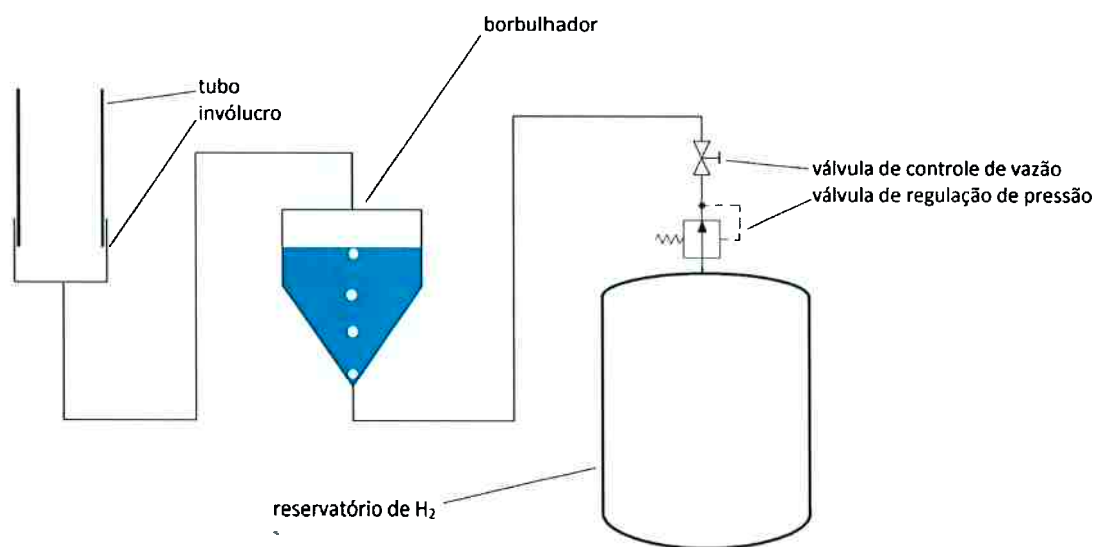
Para os ensaios em vapor de água adicionou-se 50 mL de água ao porta-amostra. A aspersão do pó ao forno iniciava-se após a fervura.

3.4.2 Ensaios em atmosfera de hidrogênio

Os ensaios em atmosfera mista de vapor de água e de hidrogênio gerado in situ foram realizados da mesma maneira que os ensaios em vapor de água, com a diferença de que foi aspergido alumínio em pó antes da aspersão das partículas. Os ensaios com hidrogênio comprimido exigiram operações mais complexas.

Na Figura 42 está detalhada a montagem experimental utilizada com o sistema de hidrogênio comprimido.

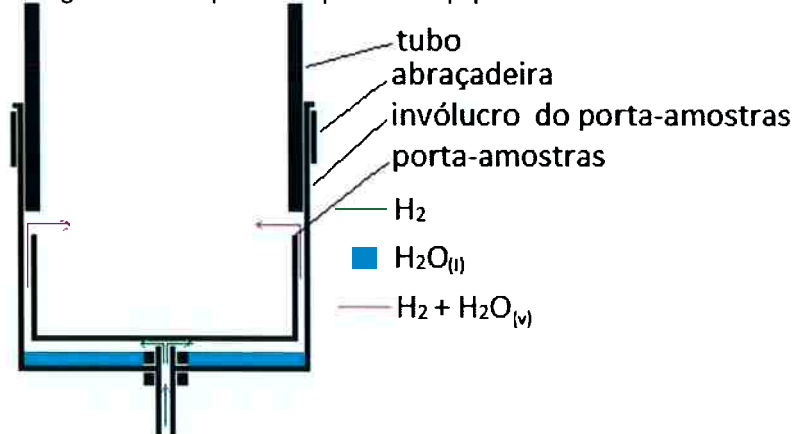
Figura 42 – Esquema de alimentação de hidrogênio ao forno



Fonte: O autor

O borbulhador da figura é um recipiente com água que auxilia o ajuste de vazão de H_2 . A vazão de hidrogênio é controlada de modo a não haver deflagração na parte superior do tubo. Na Figura 34 está esquematizado o funcionamento da parte do equipamento fixada ao tubo.

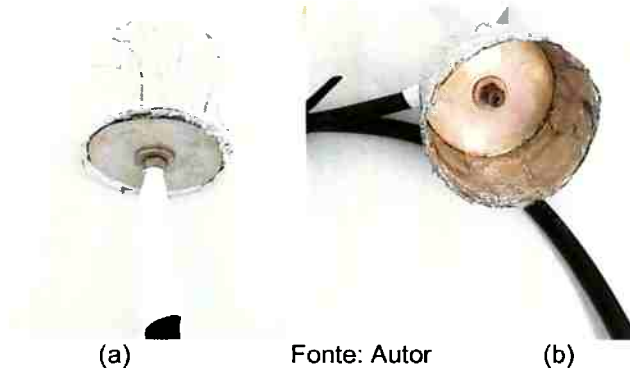
Figura 43 – Esquema de parte do equipamento fixada ao tubo



Fonte: O autor

A Figura 44 mostra a parte externa (a) e interna (b) do invólucro e conexão em PTFE para suportar temperaturas de até 230 °C.

Figura 44 – Partes externa e interna do invólucro e conexão em PTFE.



Fonte: Autor

A Figura 45 apresenta o invólucro e o porta-amostra preparados para os ensaios com hidrogênio e a Figura 37 o sistema montado e em operação.

Figura 45 – Invólucro e porta-amostra preparados para ensaios com hidrogênio



Fonte: Autor

Figura 46 – Forno tubular em funcionamento com alimentação de hidrogênio.



Fonte: O autor

3.5 ENSAIOS EM MAÇARICO

Para os ensaios em maçarico foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

- Maçarico de acetileno
- Rotâmetros para ajuste das vazões de oxigênio e GLP.
- Oxigênio em cilindro 99,9%
- Gás liquefeito de petróleo (GLP) comercial
- Tambor para deposição das microesferas

A Figura 47 mostra o aparato experimental para os ensaios em maçarico.

Figura 47 - Aparato experimental para os ensaios em maçarico



Fonte: O autor

O procedimento para os ensaios em maçarico é simples e consiste em duas etapas:

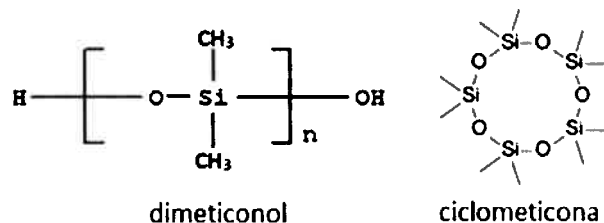
- Ignição do maçarico e ajuste das vazões de oxigênio e GLP de modo a obter uma chama redutora. Esta condição foi alcançada para vazão de GLP de 0,6L/min e 1,5L/min de O_2 .
- Aspersão do pó de vidro à chama por meio de um dispositivo vibratório.

3.6 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE – HIDROFOBIZAÇÃO

Um tratamento de hidrofobização da superfície das partículas de vidro foi necessário devido à aglomeração das partículas. Desta forma, foi possível introduzir o material de forma muito menos aglomerada. Para isso, foram usados os seguintes materiais:

- Silicone líquido comercial para cosméticos – mistura de dimeticonol e ciclometicona (poli dimetil siloxano hidroxilado e cíclico) – Figura 39.
- Solvente mineral - isoparafina (isoalcanos C8 – C14) – Figura 39.

Figura 48 – Estruturas moleculares das substâncias usadas no tratamento de superfície



Fonte ⁵⁴

O procedimento para a realização da modificação superficial foi o seguinte: em um recipiente de vidro, o pó foi misturado a uma quantidade de silicone suficiente para molhar a superfície e então aquecido à temperatura de 250 °C por 1h. Nessas condições ocorre a seguinte reação, que torna a superfície repelente à água ⁵⁵:

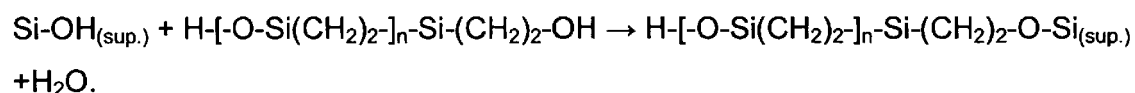


Figura 49 - Sílica hidrofóbica (diatomita) em papel de filtro preparada conforme o método descrito acima.



Fonte: O autor

O pó é então lavado com solvente mineral (isoparafina) para remover o excesso de PDMS e seco a 250°C por 1h para remover PDMS adsorvido. Essa última etapa deve ser feita na ausência de umidade para minimizar a hidroxilação das cadeias poliméricas e a emissão de formaldeído.

Figura 50 – Água em recipiente de preparo do tratamento de superfície



Fonte: O autor

O tratamento tornou hidrofóbicas não só as partículas de vidro, como também o recipiente

3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

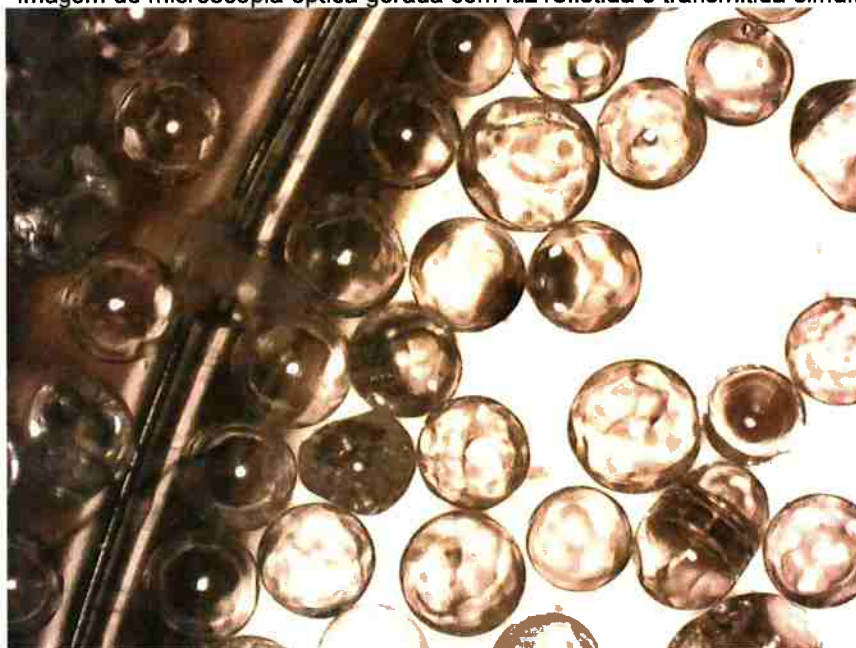
3.7.1 Análise semi-quantitativa por espectrometria de raios X por dispersão de energia (fluorescência de raios X)

Nesta técnica de análise química, os átomos da amostra são excitados por um feixe de raios X denominada radiação primária. A radiação emitida pelos átomos é denominada radiação de fluorescência ou secundária e é característica de cada elemento químico. Um detector proporcional é utilizado para separar as bandas de energia estreitas, relacionadas ao comprimento de onda dos raios X característicos emitidos por cada elemento químico. A intensidade relativa entre estas linhas permite a determinação da composição química da amostra ⁵⁶. A análise por FRX é semi-quantitativa e só é precisa para elementos com número atômico a partir do flúor ($Z = 9$), devido à baixa energia da radiação de fluorescência dos elementos mais leves ⁵⁷.

3.7.2 Microscopia óptica

Microscopia óptica foi utilizada para a caracterização morfológica das partículas. Nesta técnica as imagens são geradas pela refração da luz nas lentes, ocasionando o aumento.

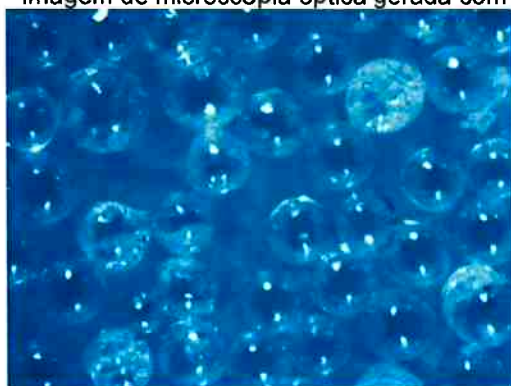
Figura 51 - Imagem de microscopia óptica gerada com luz refletida e transmitida simultaneamente



Fonte: O autor

O equipamento utilizado neste trabalho foi um microscópio metalográfico acoplado com câmera para a digitalização das imagens. Nesse tipo de microscópio, a luz de iluminação é gerada por uma lâmpada incandescente e desviada para dentro do sistema de lentes por prismas. O feixe de luz desse modo passa pela lente objetiva e é refletido pela amostra.

Figura 52 – Imagem de microscopia óptica gerada com luz externa



Fonte: O autor

Neste trabalho, para gerar as imagens por luz transmitida, foi colocada uma folha de alumínio refletiva sob o porta-amostra e iluminada por luz branca de LED. Para os ensaios com luz externa, as amostras foram iluminadas diretamente com luz branca de LED. Cada tipo de iluminação evidencia características diferentes das partículas:

- **Luz refletida** – espessura de parede, caráter monoporoso/maciço, rugosidade e forma da superfície externa (Figura 51, à esquerda).
- **Luz transmitida** - rugosidade da superfície interna, porosidade (Figura 51, à direita).
- **Luz externa** – forma da superfície externa, porosidade e aglomeração (Figura 52).

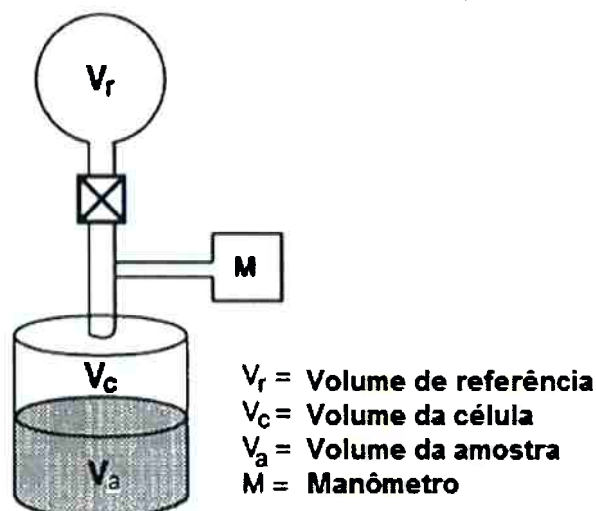
3.7.3 Microscopia eletrônica de varredura

Em um microscópio eletrônico de varredura, os sistemas internos agem de modo a gerar e focalizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro na superfície da amostra. A interação dos elétrons com os átomos superficiais da amostra gera a emissão de diferentes tipos de sinais, que são usados para a formação de diferentes imagens. As imagens de microscopia eletrônica mais utilizadas são aquelas formadas por elétrons secundários (**SEM**) e elétrons retroespalhados (**BSE**). Os elétrons secundários são formados por espalhamento inelástico e se originam de regiões poucos nanômetros abaixo da superfície. As imagens geradas por estes elétrons revelam a topografia da amostra. Os elétrons retroespalhados são gerados por espalhamento elástico. Esse espalhamento é tanto maior quanto maior for o número atômico dos átomos e evidencia diferenças de composição químicas entre regiões da amostra.

3.7.4 Determinação de Densidade – picnometria de hélio

Nesta técnica de caracterização (Figura 44) é determinado o volume da amostra por meio do volume de gás deslocado, após a pesagem em balança analítica. Isto é feito removendo o gás que preenche a célula com uma bomba de vácuo. Após isto abre-se a válvula que separa a célula do volume de referência. Um manômetro então mede a pressão do sistema. O volume da amostra é por fim calculado utilizando-se a pressão do sistema vazio, considerando-se o comportamento do gás ideal ⁵⁸].

Figura 53 – Esquema de funcionamento de um picnômetro a gás

Fonte: ⁵⁸

Por fim, a densidade é calculada dividindo-se o peso da amostra pelo volume obtido.

3.7.5 Análise granulométrica por peneiras

A análise granulométrica por peneiras padrão consiste em fazer passar o pó por uma série de peneiras com aberturas decrescentes e após isso fazer a pesagem da massa retida em cada peneira. Geralmente é feita com o pó seco, empilhando-se as peneiras numa mesa vibratória. Para tamanhos de partícula pequenos ($< 50 \mu\text{m}$) e materiais higroscópicos o peneiramento é feito a úmido com água ou outro líquido apropriado, no caso de o material ser solúvel em água.

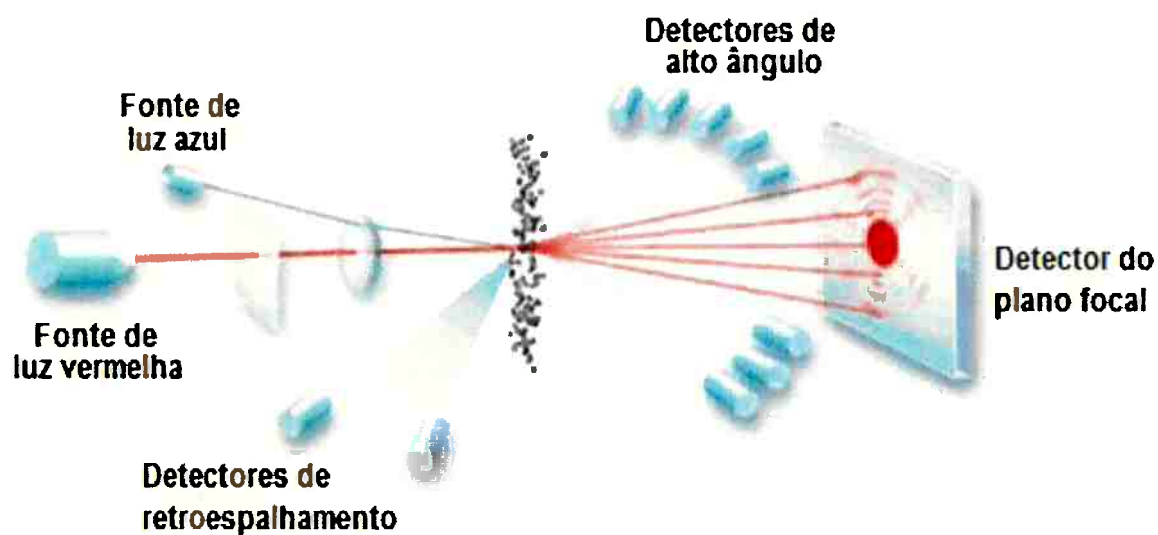
Esta análise é tanto mais precisa quanto menor for o fator de aspecto das partículas. Pós com partículas alongadas terão caracterização diferente ao se utilizar mesas vibratórias de diferentes marcas, e dependem das geometrias de oscilação dos aparelhos – horizontais em movimentos circulares, verticais ou combinadas.

3.7.6 Análise granulométrica por difração de feixe de LASER

Na análise granulométrica por difração de feixe de LASER (Figura 45) é possível medir tamanhos de partículas entre $0,02$ e $2,000 \mu\text{m}$. Nesta análise o feixe de LASER é difratado pelas partículas dispersas num fluido. Esta dispersão é feita de maneira a proporcionar um fluxo homogêneo de partículas que passam pelo feixe. Quando as partículas são expostas a um feixe colimado de luz um padrão de

difração é produzido: O feixe de LASER é constituído por duas fontes de luz (He-Ne), com comprimentos de onda diferentes. O LASER azul é usado para medir as pequenas partículas, enquanto que o vermelho detecta as partículas maiores. O padrão de difração é medido pelos detectores e o sinal é então transformado para uma distribuição de tamanhos de partícula baseada num modelo óptico. O padrão é característico da distribuição de tamanhos de partícula e por meio de análises matemáticas o resultado é transformado em uma imagem precisa e reproduzível da distribuição ⁵⁹.

Figura 54 - Análise granulométrica por difração de feixe de LASER



Fonte: ⁵⁹

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS - ANÁLISES QUÍMICAS

A Tabela 2 mostra a composição química do vidro branco sodo-cálcio obtida por fluorescência de raios X.

Tabela 2 - Composição química do vidro de janela, obtida por FRX-EDS.

	%(massa)		%(massa)
SiO₂	71,3	Cl	0,03
Na₂O	11,4	P₂O₅	0,02
CaO	11,3	SrO	0,02
MgO	3,9	ZrO₂	0,01
Al₂O₃	0,95	NiO	0,01
K₂O	0,47	Rb₂O	0,01
SO₃	0,40	ZnO	0,01
Fe₂O₃	0,15	TiO₂	<0,001

Fonte: O autor

Esse vidro de baixo teor de boro necessita de uma correção de seu teor para que a viscosidade esteja adequada ao processo de esferoidização. A escolha da quantidade de B₂O₃ (na forma de ácido bórico) foi baseada em uma composição ideal dada pela Tabela 1, com a qual os autores tiveram sucesso na formação de esferas ocas de vidro ²⁹.

Já a quantidade de Na₂SO₄ foi escolhida de modo a atingir o limite de solubilidade, que é em torno de 2,7% em massa (1,5% de SO₃ equivalente) ²⁹.

O material resultante do processo foi preparado por fusão em cadinho de SnO₂ e denominado de frita 1. O material foi enviado para análise química e os resultados apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 - Composição química da frita 1 determinada por fluorescência de raios X.

	%		%
SiO₂	68,7	SnO₂	0,389
CaO*	13(9,85)	Fe₂O₃	0,237
Na₂O	10,7	TiO₂	0,043
MgO*	3,58(3,42)	SrO	0,032
SO₃	1,15	Cl	0,029
Al₂O₃	1,01	ZnO	0,013
K₂O	0,541	ZrO₂	0,013
P₂O₅	0,523	Rb₂O	0,007

* A relação %CaO/%MgO é 2,88 no vidro branco e se altera para 3,6 na frita 1, provavelmente por distorção provocada pela presença de B₂O₃. Entre parênteses está o teor esperado para CaO e MgO.

A análise por FRX é semi-quantitativa e só é precisa para elementos com número atômico a partir do flúor (Z = 9), devido à baixa energia da radiação de fluorescência dos elementos mais leves ⁵⁷. Como o boro possui Z = 5, essa técnica analítica não pode ser aplicada para a determinação do teor de B₂O₃.

A evaporação de constituintes de vidros borossilicato em alta temperatura ocorre principalmente pela volatilização do composto NaBO₂ e seu dímero (NaBO₂)₂ quando a razão molar Na₂O/ B₂O₃ é maior que 1 ^{31, 60} (Figura 16). O teor de B₂O₃ pode ser estimado a partir da diferença de concentração de Na₂O entre a composição calculada e a composição da frita (material depois da fusão). A composição calculada é a do material resultante da fusão do vidro e aditivos caso não houvesse evaporação. A razão molar Na₂O/ B₂O₃ para a composição calculada é de 1,3. Assim estima-se a composição da frita 1, dada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química estimada da frita 1

% (massa)		% (massa)	
SiO₂	65,5	SnO₂	0,37
Na₂O	10,2	Fe₂O₃	0,23
CaO*	9,8	TiO₂	0,04
B₂O₃	8,2	SrO	0,03
MgO	3,4	Cl	0,03
SO₃	1,1	ZnO	0,01
Al₂O₃	0,96	ZrO₂	0,01
K₂O	0,52	Rb₂O	0,01

* Teor corrigido segundo a razão %CaO/%MgO = 2,88 do vidro branco

Como essa amostra foi feita em cadinho de 40mL e gerou um vidro de alta viscosidade a 1200°C, a maior parte do material ficou retida no cadinho e não foi possível recuperar o suficiente para ensaios de chama. Para diminuir a viscosidade e minimizar a retenção de material foram adotadas as seguintes modificações no processo:

- Utilização de cadinho maior, para aumentar a inércia térmica e retardar o aumento da viscosidade por diminuição da temperatura.
- Aumento de temperatura para 1260°C.
- Elevação do teor de Na₂O

Analisando a Tabela 3 vemos que a composição química da frita 1 está fora da faixa ideal para a produção de microesferas ocas. O teor de RO é maior que 10% (13,2%) e o teor de sílica está próximo ao limiar inferior (65%). Preparou-se então um cadinho maior, de 230 mL e uma nova frita, denominada frita 2, elaborada de maneira similar à primeira. Além de H₃BO₃ e Na₂SO₄ foram adicionados ao vidro branco, quartzo e Na₂CO₃, de maneira que a composição química resultante esteja na faixa ideal. Os aditivos usados são de grau P.A. com exceção do quartzo cuja composição química encontra-se na Tabela 6. A composição química da frita 2 é apresentada na Tabela 6.

Tabela 5 - Composição química do quartzo usado na modificação de composição do vidro branco, oriundo da mineradora Jundú

% (massa)		% (massa)	
SiO₂	99,5	Na₂O	< 0,001
Al₂O₃	0,338	CaO	< 0,001

Fe₂O₃	0,067	MgO	< 0,001
TiO₂	0,019	SO₃	< 0,001
Cl	0,016	SrO	< 0,001
K₂O	0,009	NiO	< 0,001
P₂O₅	0,009	Rb₂O	< 0,001
ZrO₂	0,005	ZnO	< 0,001

Tabela 6 - Composição química estimada da frita 2

%(massa)		%(massa)	
SiO₂	68,4	K₂O	0,30
B₂O₃	10,3	Fe₂O₃	0,20
Na₂O	12,7	P₂O₅	0,04
CaO	4,3	SrO	0,02
MgO	1,5	ZnO	0,01
SO₃	0,95	ZrO₂	0,01
SnO₂	0,87	MnO	0,02
Al₂O₃	0,5		

A composição química da frita 2 foi estimada da mesma maneira que na frita 1. Analisando a Tabela 6 nota-se que, com exceção do teor de B₂O₃ (pouco acima do teor de 10% recomendado) todos os teores estão dentro da faixa ideal de composição para a obtenção de microesferas ocas.

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A fração grossa da frita 2 após moagem e peneiramento (+180 µm, -250 µm) foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 55).

Figura 55 - Fração grossa da frita 2 moída, preparada usando peneiras com corte de 180 a 250 μm



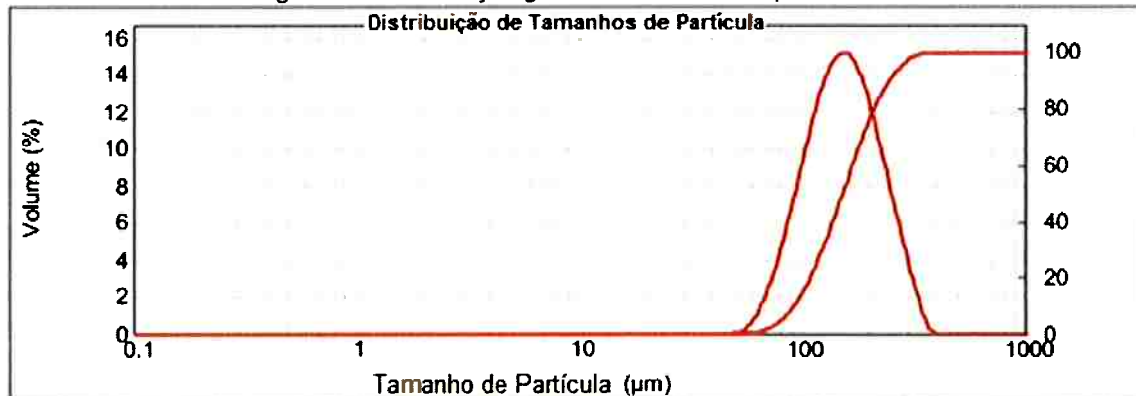
Fonte: O autor

Pela Figura 55 nota-se que o tamanho médio parece estar em torno de 100 μm , mas o fator de aspecto (maior dimensão/menor dimensão) é em torno de 5 e a morfologia das partículas se assemelha a plaquetas. Um exame complementar com um estereomicroscópio óptico seria conveniente, pois a fita adesiva condutiva do porta-amostras do microscópio eletrônico tende a selecionar partículas com maior fator de aspecto. Isto é, esta imagem pode não ser representativa da totalidade da amostra.

4.1.2 Caracterização das matérias primas - granulometria

A fração grossa da frita foi analisada por granulometria a LASER e o resultado está exposto na Figura 56:

Figura 56 - Distribuição granulométrica obtida por LASER



Fonte: O autor

A mediana ($d(0,5)$) dos tamanhos de partícula segundo essa análise é de 154 μm . Isto é 50% do volume da amostra está abaixo de 154 μm . Embora a amostra tenha sido feita usando-se as peneiras com aberturas 180 e 250 μm a análise indica apenas 25% do volume da amostra nessa faixa de granulometria (65% abaixo de 180 μm e 10% acima de 250 μm). Esse fato pode ser explicado pelo alto fator de aspecto das partículas e existência de arestas, que causam difração de alto ângulo, o que os sensores interpretam como partículas pequenas ("partículas fantasmas"), enviesando para menos a média de tamanhos ⁶¹.

A análise de distribuição de partícula por granulometria a LASER é modelada considerando as partículas esféricas e opacas. Portanto só é precisa para partículas com baixo fator de aspecto, necessitando análises complementares para caracterizar corretamente uma amostra ⁶¹.

4.2 PREPARAÇÃO DE ESFERAS OCAS DE VIDRO EM MAÇARICO

Os ensaios foram realizados com a frita 2 em chama redutora de maçarico de acetileno a uma vazão de GLP de 0,6L/min e 1,5L/min de O_2 . Foram utilizadas 2 granulometrias para os ensaios de chama: (- 53 μm) e (+53 μm , - 105 μm), que denominaremos frações fina (f) e média (m) da frita 2.

A Figura 57 mostra o maçarico com chama redutora: nota-se na parte inferior esquerda, próximo ao bocal, a região que envolve uma partícula, formada pela volatilização de sódio e compostos, emitindo a radiação amarela típica (589 e 589,6 nm).

Figura 57 - Maçarico utilizado no trabalho



Fonte: O autor

A amostra resultante do ensaio com pó fino foi flotada com etanol 70° ($0,9 \text{ g/cm}^3$). A amostra resultante do pó médio foi flotada com solução de cloreto de cálcio ($1,385 \text{ g/cm}^3$). As frações sobrenadantes foram retidas em papel de filtro e lavadas com etanol 70° e água destilada respectivamente.

A Figura 58 mostra um maçarico processando pó de zeólita clinoptilolita ($1\% \text{Na}_2\text{O}$)

Figura 58 - Maçarico para produção em escala piloto



Fonte: O autor

Os resultados dos ensaios com diferentes granulometrias iniciais e diferentes tratamentos superficiais estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Rendimento e conversão: eficiência do processo

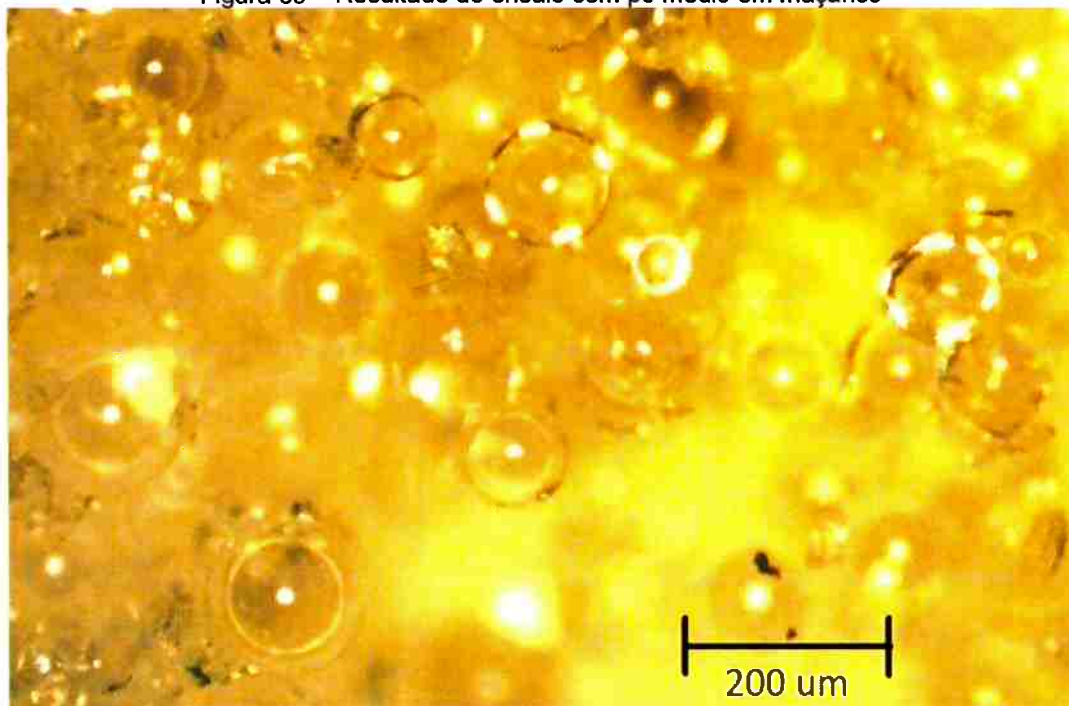
Amostra	1	2	3	4	5	6
Granulometria	f	f	f	m	m	m
Tratamento de superfície	s	s	s	n	n	n
Massa inicial da amostra(g)	1,0	1,0	1,0	0,586	0,5	0,5
massa recuperada	0,45	0,54	0,49	0,15	0,17	0,17
massa flotada	0,0074	0,0047	0,006	0,011	0,024	0,020
% conversão*	0,74	0,47	0,6	1,9	4,8	4
%perda	55	46	51	74	66	66

Fonte: O autor

O que se nota prontamente nesses dados é a alta porcentagem de perda e a baixa taxa de conversão em microesferas ocas. Isso se deve ao fato de que o aparato experimental está ajustado para a produção de microesferas maciças. As microesferas ocas formadas possuem densidade baixa ($< 0,1\text{g/cm}^3$) e acabam sendo levadas pelas correntes de convecção.

A Figura 59 mostra as microesferas obtidas a partir do pó médio, separadas por decantação.

Figura 59 – Resultado do ensaio com pó médio em maçarico

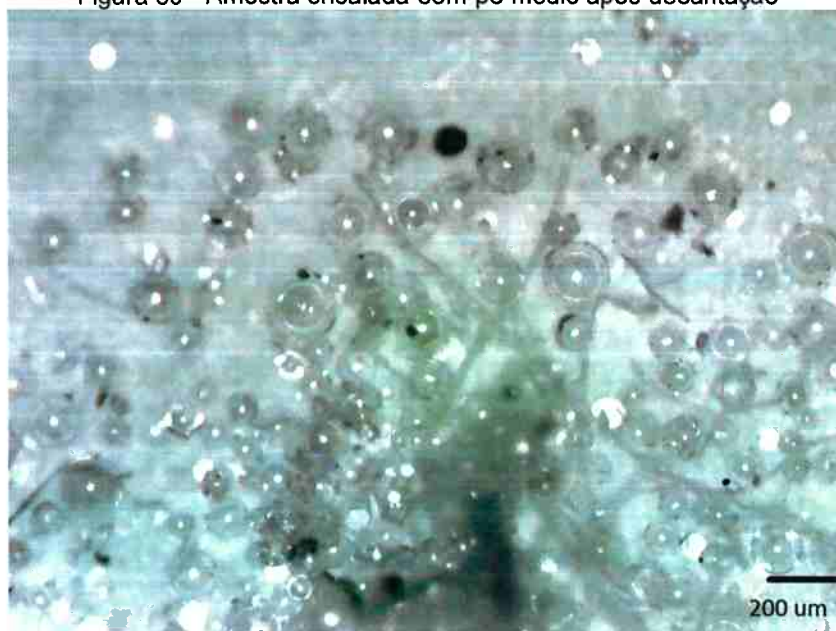


Fonte: O autor

Uma pequena parte do produto se acumulou na parte superior interna do tambor, próximo à chama. Esse material foi recolhido para análise, mas apresentou rápida degradação e não foi possível visualizar qualquer partícula fundida, apenas partículas finas. Uma possível explicação para esse fato é a corrosão do material pelos álcalis condensados na superfície das partículas.

A Figura 60 mostra o pó com $53 < d < 105 \mu\text{m}$ (pó médio) após decantação e a Figura 61 mostra o pó fino após decantação.

Figura 60 - Amostra ensaiada com pó médio após decantação



Fonte: O autor

Figura 61 - Pó fino após decantação (frita 2)



Fonte: O autor

O pó fino após decantação apresenta predominância de partículas com espessura de parede maior. Já as partículas grandes e com espessura de parede pequena são destruídas no processo.

4.3 ENSAIOS EM FORNO TUBULAR

Material moído e peneirado foi aspergido a um forno tubular com um dispositivo vibratório (espátula vibratória). Como atmosfera do forno se usou ar, vapor de água, hidrogênio e uma atmosfera mista de vapor d'água e hidrogênio. Nos ensaios com vapor de água e hidrogênio se utilizou este gás de duas maneiras: comprimido e gerado *in situ* por reação de alumínio em pó e vapor d'água. Os ensaios foram feitos em duas temperaturas: 1350 e 1450°C.

4.3.1 Ao ar - 1450 °C

Os resultados mostram que a preparação com forno tubular propicia um melhor controle e a formação de esferas mais perfeitas e regulares (Figura 55).

Figura 62 - Frita 2 ensaiada a 1450 °C ao ar



Fonte: O autor

Nota-se a decomposição incipiente do sulfato, formando bolhas e esferas ocas com paredes espessas e também que o fenômeno descrito ocorre apenas para as partículas com menor tamanho. Isso porque são as partículas que aquecem mais rápido e atingem uma temperatura mais alta. Acima de 1400°C em atmosfera neutra ou oxidante a formação de gases ocorre pela decomposição do sulfato ¹⁷:

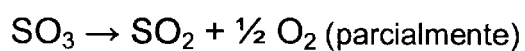
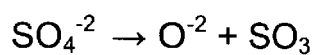
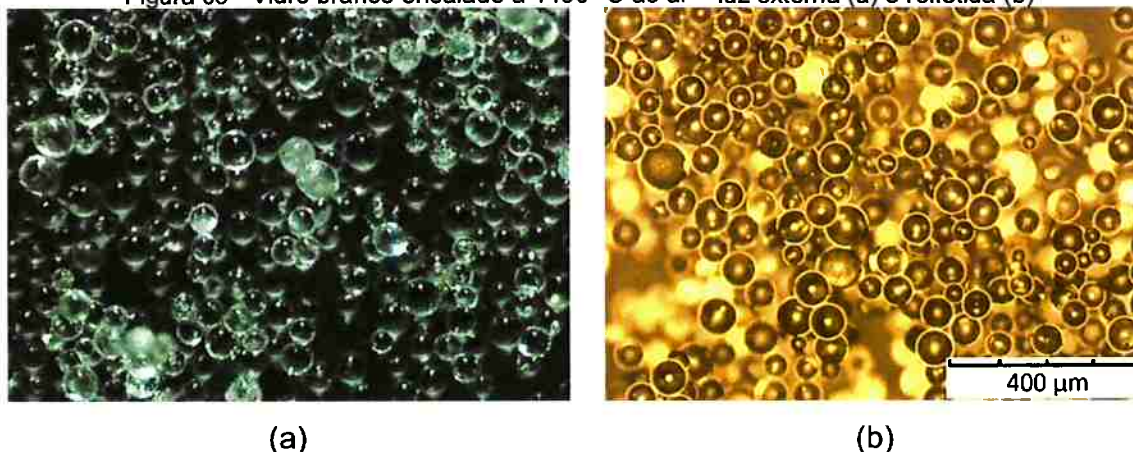


Figura 63 - Vidro branco ensaiado a 1450 °C ao ar – luz externa (a) e refletida (b)



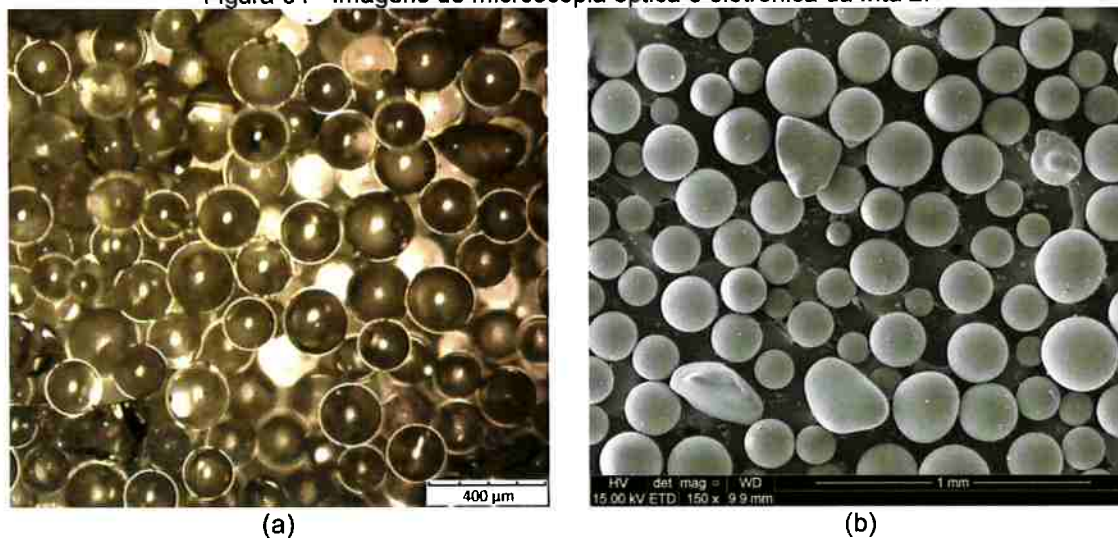
Fonte: O autor

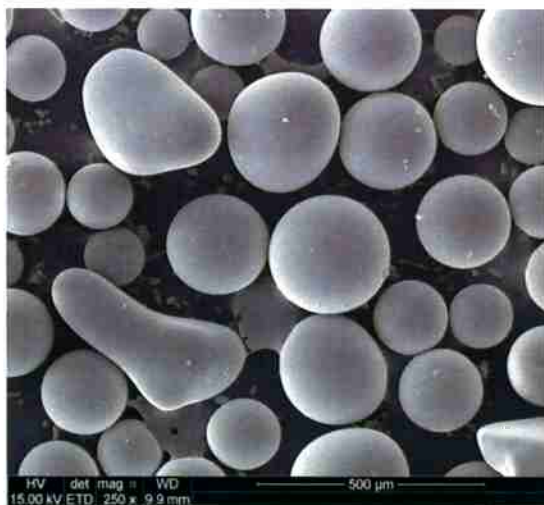
Para o vidro branco não se verificou decomposição do sulfato e as esferas não se tornam ocas. Esse comportamento pode ser explicado pelo maior teor de álcalis, que conferem estabilidade a essa espécie química ácida.

4.3.2 Atmosfera de vapor de água - 1350 °C

Os ensaios realizados em atmosfera de vapor d'água apresentaram resultados similares aos realizados ao ar . Ver Figura 64 na próxima página.

Figura 64 - Imagens de microscopia óptica e eletrônica da frita 2.





(c)



(d)

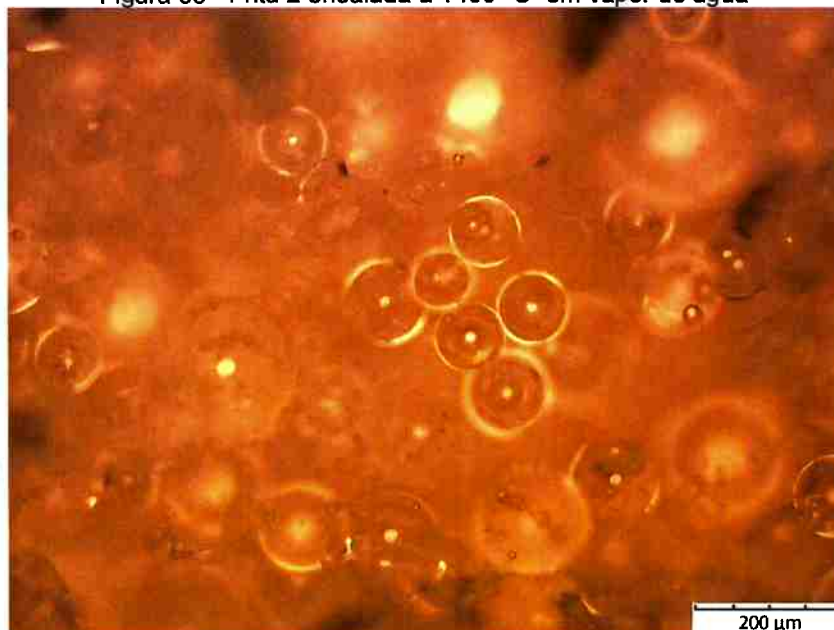
Fonte: O autor

Nas imagens de microscopia óptica e eletrônica nota-se que não há formação de poros a 1350°C, com as partículas sendo em maior parte maciças. Nota-se também que a fita adesiva condutiva usada para a microscopia eletrônica “seleciona” partículas com maior fator de aspecto, irregulares, alterando a representatividade da imagem.

4.3.3 Atmosfera de vapor de água - 1450 °C

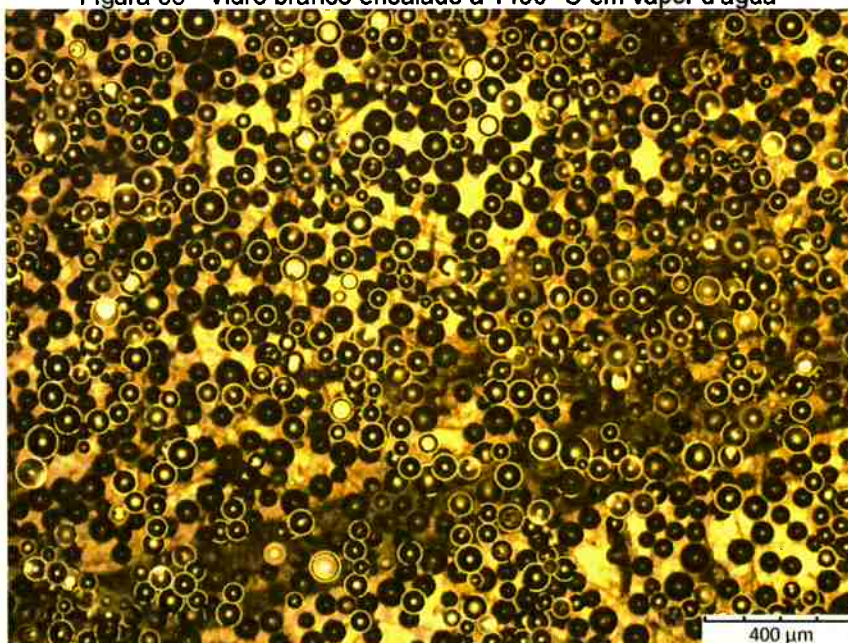
Os resultados dos ensaios a 1450 °C em vapor de água são praticamente indistinguíveis dos resultados ao ar sob essa mesma temperatura, com exceção da regularidade das partículas, ou seja, praticamente 100% das partículas esferoidizam.

Figura 65 - Frita 2 ensaiada a 1450 °C em vapor de água



Fonte: O autor

Figura 66 - Vidro branco ensaiado a 1450 °C em vapor d'água



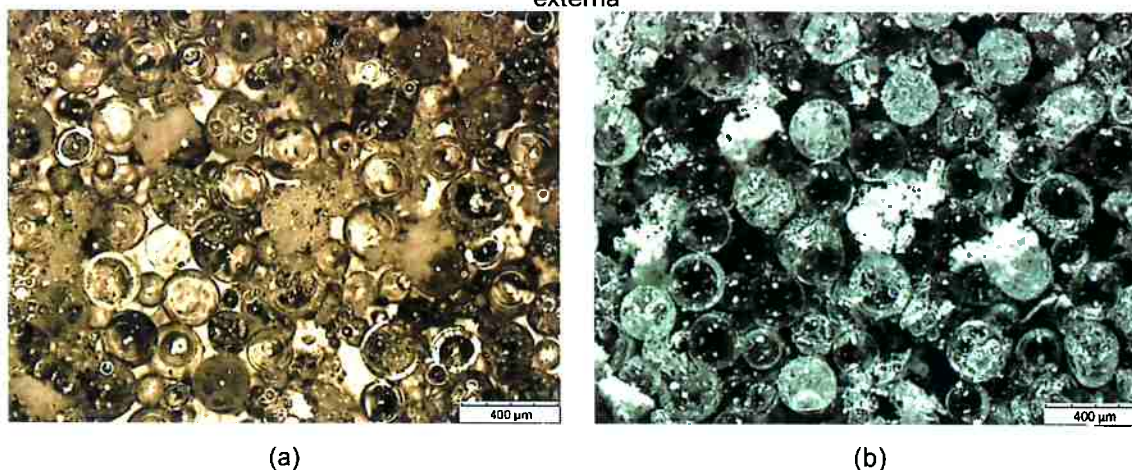
Fonte: O autor

4.3.4 Atmosfera de hidrogênio - 1350 °C

O material resultante do ensaio com o vidro aditivado é mostrado na Figura 67. Este ensaio foi feito com vidro de granulometria fina num dia úmido. Como o material é higroscópico, possui alta tendência a se aglomerar e o produto resultante é de granulometria grossa. Nota-se também a alta heterogeneidade, com o produto

sendo formado por partículas ocas ou porosas, bem como aglomerados e partículas livres.

Figura 67 - Fração fina da frita 2 ensaiada sob atmosfera de hidrogênio em (a) luz refletida; (b) luz externa



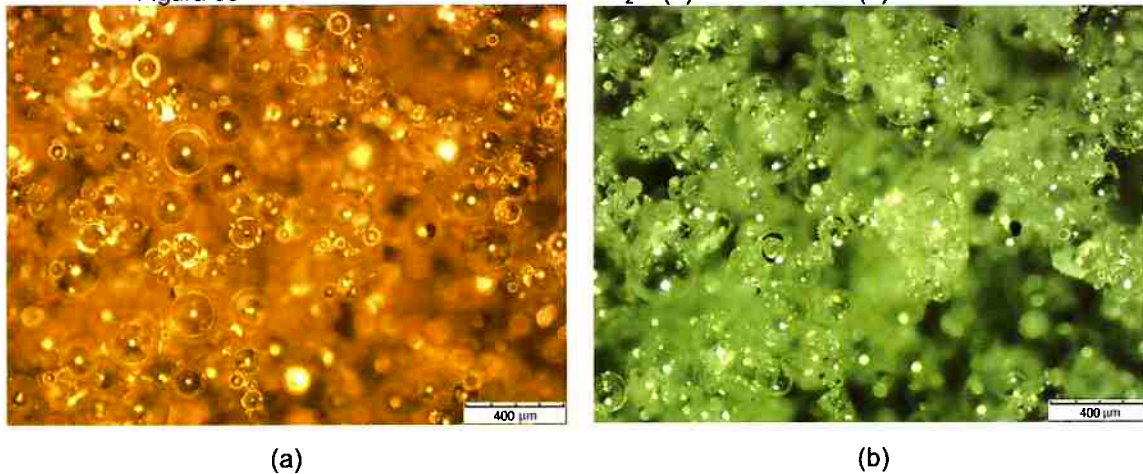
Fonte: O autor

Na imagem sob luz refletida nota-se a estrutura oca das microesferas e a espessura das paredes. Na imagem sob luz externa os aglomerados e partículas multiporosas ficam mais evidentes. Nota-se também algumas raras partículas ocas de paredes finas, rompidas. Uma causa para o aparecimento dessas partículas é a vedação insuficiente do porta-amostra, que faz com que ar seja admitido no sistema. Dessa maneira há formação de vapor d'água por meio da reação do oxigênio com a atmosfera de hidrogênio. O vapor d'água reage com a superfície do vidro, diminuindo a tensão superficial e aumentando a taxa de evaporação álcalis⁶⁰. Outra causa seria a contaminação cruzada entre amostras, causada pela aderência de partículas às paredes do tubo.

4.3.5 Atmosfera de hidrogênio - 1450 °C

Na temperatura de 1450°C com hidrogênio obtém-se um alto rendimento em microesferas ocas. As poucas microesferas maciças são de tamanho de partícula pequeno. Nota-se também que a espessura da parede das partículas ocas é similar à obtida no ensaio a 1350°C (Figura 61).

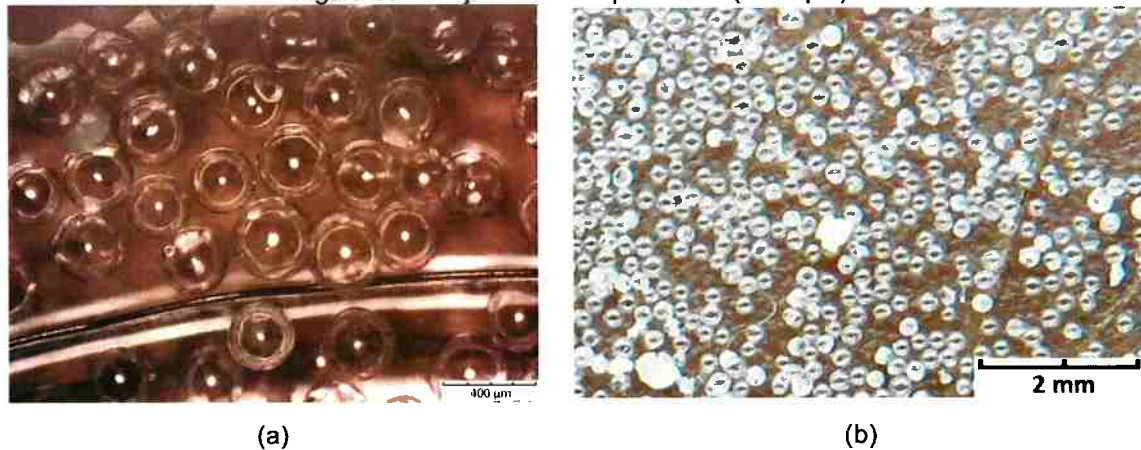
Figura 68 - Frita 2 ensaiada a 1450°C em H₂ – (a) luz refletida e (b) luz externa



Fonte: O autor

A Figura 69 (a) mostra uma imagem de microscópio, já a Figura 69 (b) mostra uma imagem de câmera digital da fração grossa do produto. Nota-se partículas grosseiras multiporosas formadas por aglomerados. A matéria-prima desse ensaio é a fração fina da frita 2 ($d < 53 \mu\text{m}$).

Figura 69 - Fração flotada e peneirada (+250 µm)



Fonte: O autor

Forma-se uma fração pequena de partículas com parede fina da mesma maneira que no ensaio em temperatura menor. No entanto essas partículas apresentaram resistência mecânica maior do que as equivalentes formadas a 1350°C e não se romperam na manipulação.

Uma hipótese para esse fato é que a evaporação de constituintes é mais intensa a 1450°C (cerca de 60% maior, por extrapolação), o que faz com que o aumento na

tensão superficial devido a redução do teor de óxidos voláteis ocorra com maior velocidade do que o processo de geração de gases no interior da partícula, gerando partículas com paredes mais espessas e com maior resistência mecânica devido à espessura maior e menor teor de álcalis. A evaporação diminui a velocidade de geração de gases no interior da partícula por gerar um fluxo de massa na direção contrária à direção de difusão de espécies da atmosfera para o interior, diminuindo a concentração de hidrogênio próximo à superfície (Figura 63).

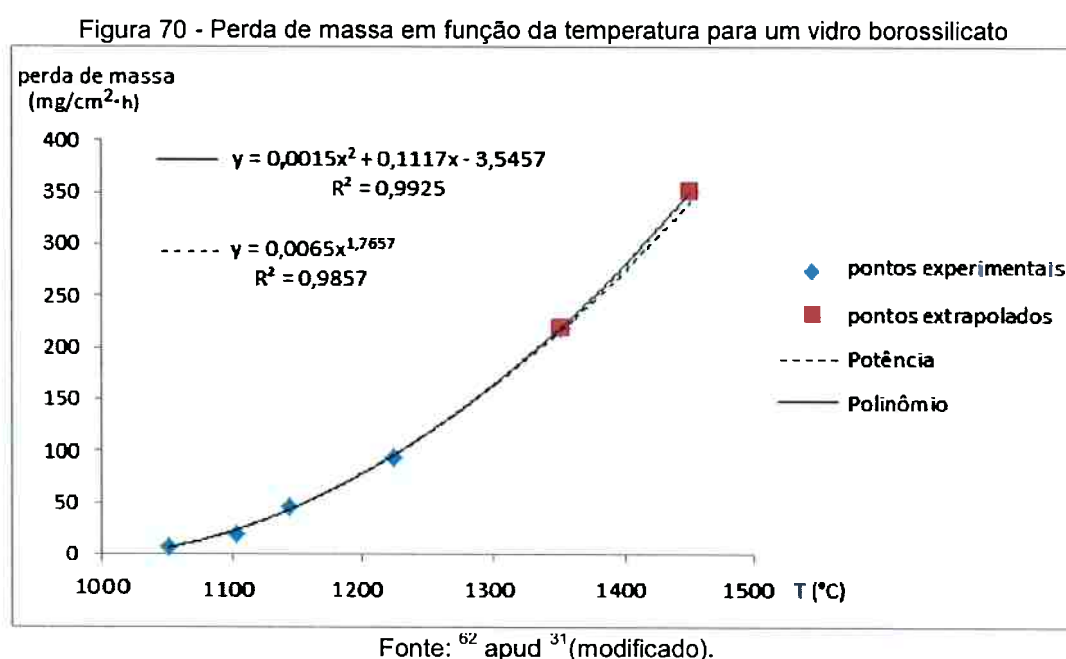


Tabela 8 - Estimativa de perda de massa por evaporação obtida por extrapolação, a partir de curva da Figura 70

T(°C)	Perda de massa (mg/cm ²)
1350	219
1450	351

Fonte: O autor

Como não foi possível ter acesso à fonte do gráfico, a composição do vidro é desconhecida. No entanto, como para diferentes composições Na₂O-B₂O₃-SiO₂ as formas das curvas são similares e muito próximas e tendem a coincidir em alta temperatura, podemos considerar o gráfico como uma aproximação razoável (ver figura 63).

O produto resultante do ensaio a 1450°C em H₂ foi flotado em etanol 70° (densidade = 0,9 g/cm³) e enviado para determinação da densidade por picnometria a hélio, cujo resultado é 0,39 g/cm³.

Figura 71 - Decantação de amostra

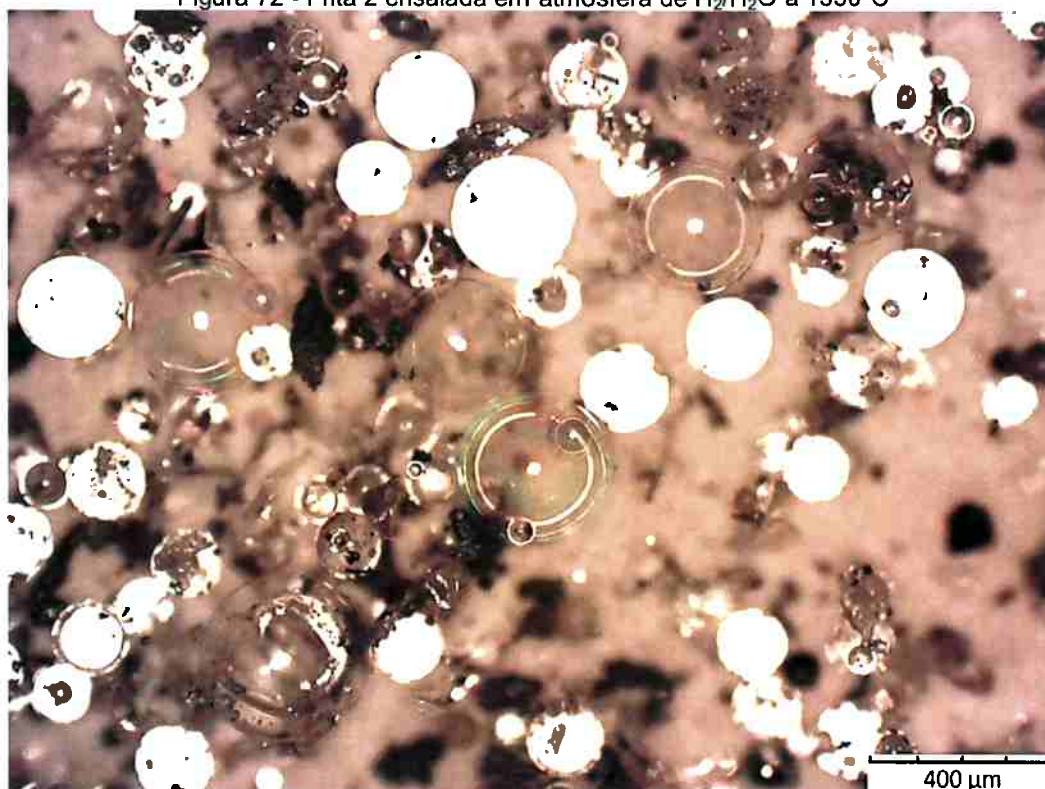


Fonte: O autor

Nota-se aqui a existência de partículas com densidade igual à do meio de decantação, que não decantam. Fração fina da frita 2 ensaiada em atmosfera de H₂ (esquerda) e vidro branco ensaiado em atmosfera de H₂/H₂O, ambos a 1450°C

4.3.6 Atmosfera mista de hidrogênio e vapor de água - 1350°C

Dentre todos os ensaios, os realizados em atmosfera mista foram os que apresentaram os resultados mais interessantes. Para verificar num primeiro momento a ação do hidrogênio sobre as características do produto, alimentou-se ao forno alumínio em pó (-200 µm) e em seguida o pó de vidro. Dessa maneira hidrogênio é formado pela reação com vapor de água.

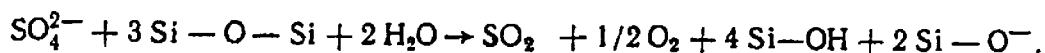
Figura 72 - Frita 2 ensaiada em atmosfera de H_2/H_2O a $1350^\circ C$ 

Fonte: O autor

A reação é altamente exotérmica, ($\Delta H = 1675,2 \text{ kJ}$) e altera momentaneamente a temperatura do forno. O hidrogênio formado difunde-se para o interior da partícula e reduz o sulfato residual gerando gases e expandindo a partícula:



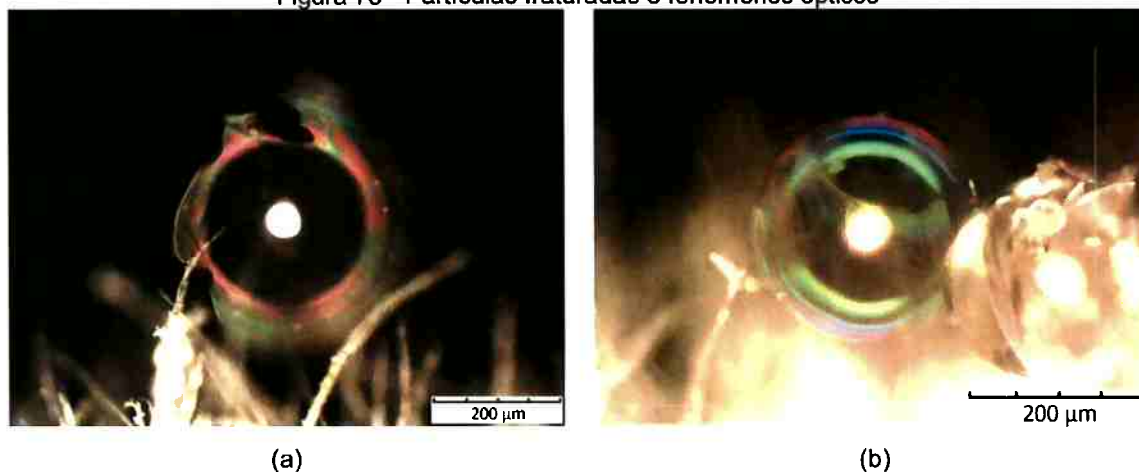
A água gerada nesta reação reage com a sílica e o sulfato, diminuindo a viscosidade pela formação de silanóis.



Nos ensaios com hidrogênio comprimido não se conseguiu reproduzir os mesmos resultados. Isso pode ser explicado pela presença de hidrogênio atômico, formado pela reação (em torno de 3000 K). A temperatura de dissociação do hidrogênio a 10% sob pressão de 1 atm é em torno de $2800^\circ C$. Para baixas pressões e

concentrações a temperatura de dissociação total tende a 2300°C ⁶³. Além disso, o vapor de água inibe a recombinação dos átomos de hidrogênio na superfície do vidro, permitindo concentrações elevadas a temperaturas mais baixas ⁶⁴.

Figura 73 - Partículas fraturadas e fenômenos ópticos



Fonte: O autor

A Figura 73 mostra iridescência gerada por interferências construtiva e destrutiva da luz. Esse fenômeno ocorre para filmes com espessura da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível (400-700 nm), como nos filmes de óleo sobre a água e bolhas de sabão (Figura 73a). Já a Figura 73b mostra iridescência prismática.

Figura 74 – Microscopia eletrônica de varredura da frita 2 preparada em atmosfera mista de hidrogênio e vapor de água a 1350° C - visão geral.



Fonte: O autor

Figura 75 - Microscopia eletrônica de varredura da frita 2 preparada em atmosfera mista de hidrogênio e vapor de água a 1350° Detalhe de microesfera oca fraturada.



Fonte: O autor

Figura 76 - Microscopia eletrônica de varredura da frita 2 preparada em atmosfera mista de hidrogênio e vapor de água a 1350° C. Detalhe da partícula com (a) parede trincada e (b) medidas de espessura de parede (frita 2)



(a)

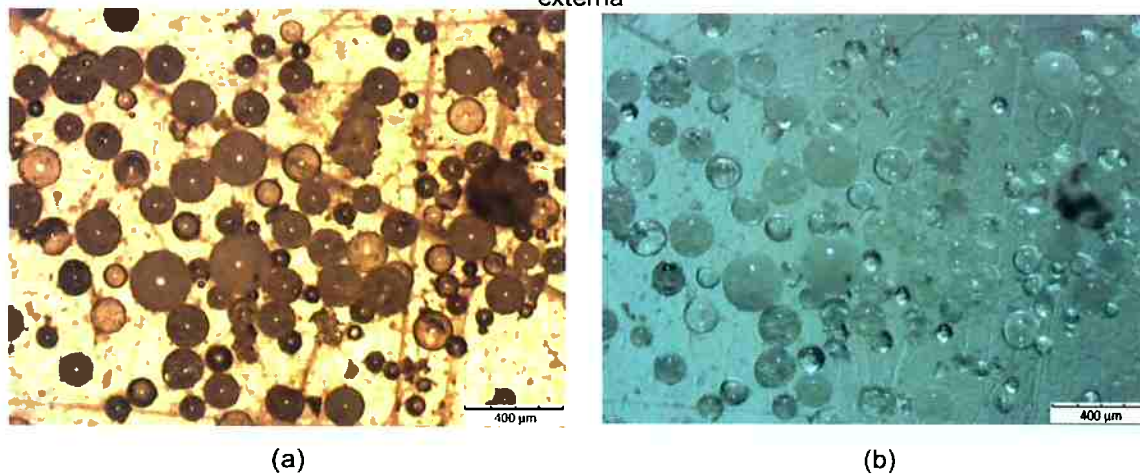


(b)

Fonte: O autor

Ensaio realizado com o vidro branco demonstram a necessidade de se ter uma composição química adequada para que haja a formação de esferas ocas. As Figuras 70 e 71 mostram os resultados da utilização do vidro branco em atmosfera de H_2/H_2O a 1350 °C.

Figura 77 - Vidro branco ensaiado em atmosfera de H_2/H_2O a $1350^\circ C$ – (a) luz refletida e (b) luz externa



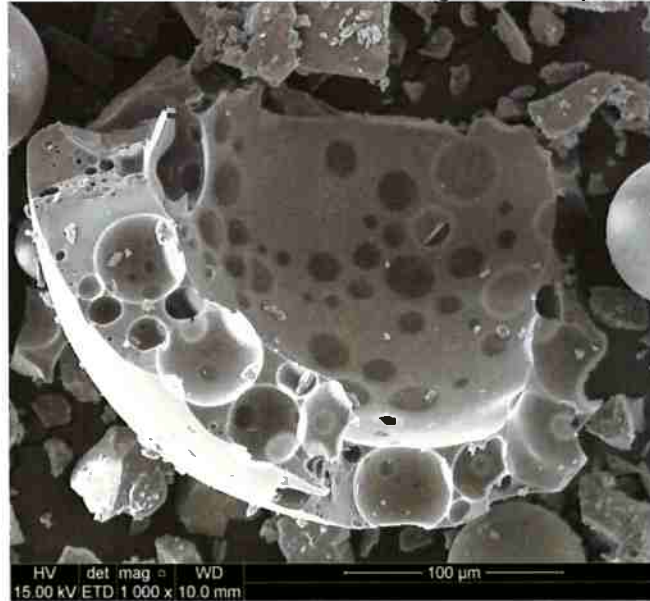
Fonte: O autor

Figura 78 - Produto obtido a partir do vidro branco – aspecto geral



Fonte: O autor

Figura 79 - Partícula resultado da fusão de aglomerados (vidro branco)

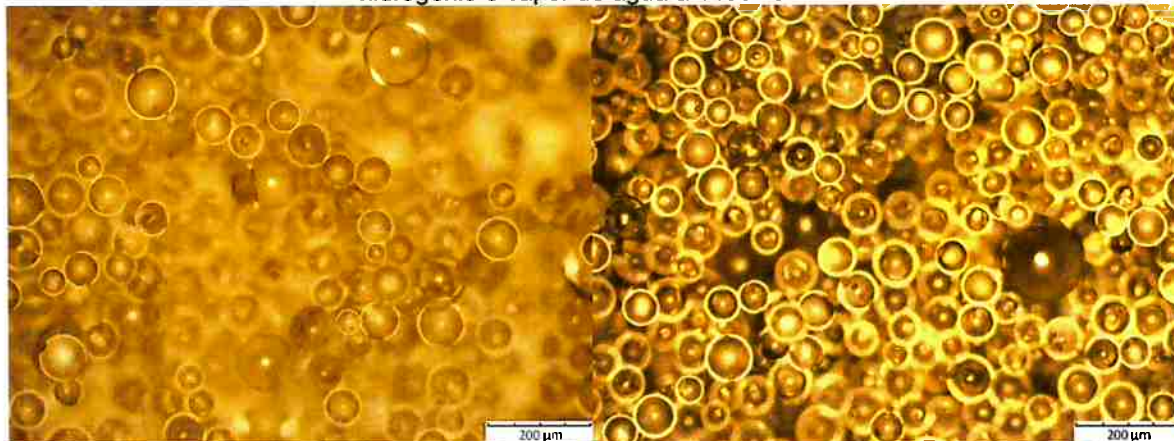


Partícula oca colapsada e com paredes porosas. Fonte: O autor

4.3.7 Atmosfera mista de hidrogênio e vapor de água – 1450°C

A 1450°C a maioria das partículas é maciça provavelmente devido à maior temperatura e menor tensão superficial as microesferas ocas colapsam e formam partículas sem poros como pode ser visto nas Figura 75.

Figura 80 - Microscopia eletrônica de varredura da frita 2 preparada em atmosfera mista de hidrogênio e vapor de água a 1450° C.

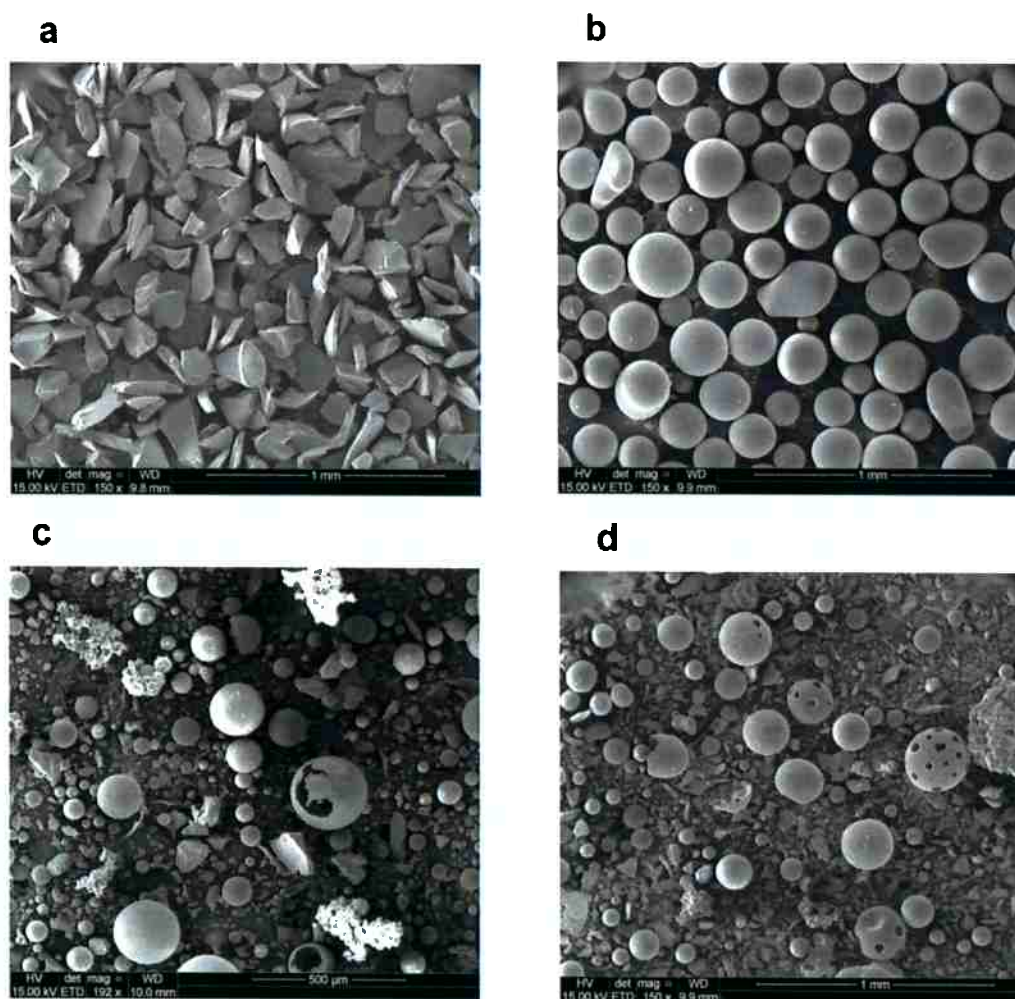


Fonte: autor

4.4 COMPARAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS QUANTO À GRANULOMETRIA

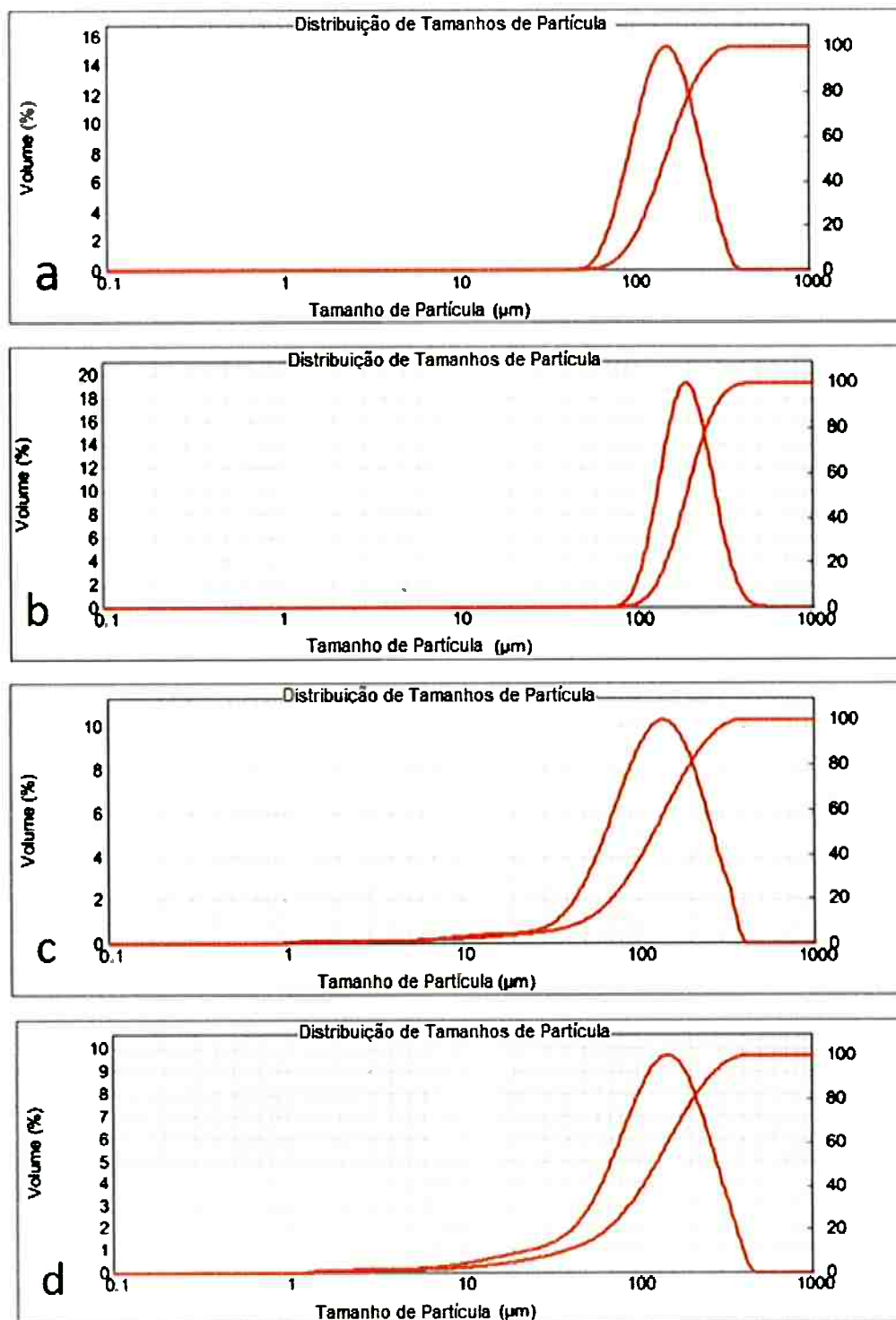
A determinação da distribuição granulométrica foi comparada entre as diferentes amostras e condições de preparação e apresentada nas Figura 81 e 78:

Figura 81 - amostras para determinação da distribuição granulométrica: a) matéria prima (frita 2, fração grossa); b) frita 2 (fração grossa ensaiada em vapor de água; c) fração fina da frita 2 ($d < 53 \mu\text{m}$) ensaiada em vapor de água e hidrogênio gerado in situ; d) vidro branco ensaiado em vapor de água e hidrogênio gerado in situ.



Fonte: O autor

Figura 82 - Distribuições granulométricas: a) matéria prima (frita 2, fração grossa); b) frita 2 (fração grossa ensaiada em vapor de água; c) fração fina da frita 2 ($d < 53\mu\text{m}$) ensaiada em vapor de água e hidrogênio gerado in situ; d) vidro branco ensaiado em vapor de água e hidrogênio gerado in situ.



Fonte: O autor

O material **b** é resultado de ensaio em vapor d'água, a 1350°C, que apenas mudou a forma das partículas, transformando-as em microesferas maciças. A mediana dos tamanhos mudou de $d(0,5) = 154 \mu\text{m}$ para $d(0,5) = 195 \mu\text{m}$. Devido à esfericidade esse resultado é mais coerente com os tamanhos de partícula vistos nas micrografias. A Tabela 9 nos permite comparar os diversos materiais:

Tabela 9 - Mediana e tamanhos de partículas por faixas, obtidos por difração de LASER

amostra	$d(0,5) (\mu\text{m})$	$d < 180 \mu\text{m}(\%)$	$180 < d < 250 \mu\text{m}$ (%)	$d > 250 \mu\text{m}$ (%)
a	154	65	25	10
b	195	39	40	21
c	125	74	17	9
d	129	71	17	12

Fonte: O autor

As matérias primas das amostras **c** e **d** possuíam tamanhos de partícula $d < 53 \mu\text{m}$ e $d < 74 \mu\text{m}$ respectivamente, obtidos por peneiramento. No entanto, as distribuições de **c** e **d** são quase coincidentes, devido à aglomeração.

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões foram:

- É possível preparar esferas densas e ocas pelo processo de pulverização de vidro moído tanto em maçarico como em forno tubular.
- A composição química do vidro bem como da atmosfera são fundamentais para a obtenção de esferas ocas.
- Sulfato de sódio, quartzo e óxido de boro são adicionados ao vidro branco para garantir a fonte de gás para geração das bolhas e a composição química correta.
- A geração de gás hidrogênio in situ e de água garante a redução do sulfato a SO_2 gasoso. A água diminuiu a tensão superficial do vidro garantindo as condições para a formação de esferas ocas.
- As partículas esféricas formadas apresentam tamanhos equivalentes à frita utilizada na partida

REFERÊNCIAS

- [1] POIRIER, T.; QUERCIA, G. Formation of hollow vitreous and semi-crystalline microspheres in slag flame spraying. *Ceramics International*, v. 41, n. 1, p. 369-377, Jan 2015. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000346216300044 > >.
- [2] IUPAC. Compendium of Chemical Technology, Gold Book version 2.3.3. 2014. Disponível em: < <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf> >.
- [3] MTL. Hollow Glass Microsphere. 2008. Disponível em: < <http://www.microspheretechnology.com/> >. Acesso em: 30/04/2008.
- [4] BARBOZA, A. C. R. N.; DE PAOLI, M. A. Polipropileno Carregado com Microesferas Ocas de Vidro (Glass Bubbles): Obtenção de Espuma Sintática. *Polímeros*, v. 12, n. 2, p. 130-137, 2002 2002. ISSN 1678-5169. Disponível em: < <Go to ISI>://SCIELO:S0104-14282002000200013 > >.
- [5] Formation Processes of Hollow Microspheres in the Fly Ash from Electric Power Stations *World of Coal Ash (WOCA)*, 2005. Disponível em: < <http://www.flyash.info/2005/49dro.pdf> >. Acesso em: 24/03/2015.
- [6] MACKENZIE, J. D.; HORIUCHI, T. Hollow spheres produced from natural zeolites: Google Patents 1984.
- [7] CARUSO, F. Hollow capsule processing through colloidal templating and self-assembly. *Chemistry-a European Journal*, v. 6, n. 3, p. 413-419, Feb 2000. ISSN 0947-6539. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000085246200003 > >.
- [8] BUDOV, V. V. Hollow glass microspheres. use, properties, and technology (Review). *Glass and Ceramics*, v. 51, n. 7, p. 230-235, 1994. ISSN 1573-8515. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/BF00680655> >.
- [9] AMOS, S. E.; YALCIN, B. *Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds*. Elsevier, 2015. ISBN 9781455774432.
- [10] Hollow glass beads. Disponível em: < http://img.diytrade.com/cdimg/1518960/22732111/0/1312253590/Hollow_glass_beads.jpg >. Acesso em: 4/06/2016.
- [11] GORDON, L. Hollow glass microsphere in concrete. 2007. Disponível em: < https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/18/Glass_microsphere_in_concrete.jpg/220px-Glass_microsphere_in_concrete.jpg >. Acesso em: 25/06/2016.
- [12] DOREMUS, R. H. *Glass Science*. Second Edition. John Wiley and Sons, Inc, 1994.
- [13] Crystal and glass microstructures. Disponível em: < http://www.ceramicindustry.com/ext/resources/Issues/2015_03/CI0315-fusion-slide3-615px.jpg >.

- [14] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, p. 3841-3851, Sep-Dec 1932. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000188444600058 >.
- [15] FRANKLIN, V.; ALFORD, H. E.; CROFT, R. D. Hollow glass particles and method of producing the same: Google Patents 1962.
- [16] FRANKLIN, V.; BURHANS, R. W. Process of producing hollow particles and resulting product: Google Patents 1957.
- [17] GARNIER, P.; ABRIOU, D.; COQUILLON, M. Process for producing glass microspheres: Google Patents 1987.
- [18] CAMPBELL, J. H., GRENS, J.Z., & POCO, J.F. Preparation and Properties of Hollow glass microspheres for Use in Laser Fusion Experiments. 1983. (Technical Report UCRL-53516 ON: DE85003485). Disponível em: < <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/6185129> >. Acesso em: 04/05/2016.
- [19] BUDOV, V. V. Physicochemical processes in producing hollow glass microspheres. *Glass and Ceramics*, v. 47, n. 3, p. 77-79, ISSN 1573-8515. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/BF01196172> >.
- [20] BIEDERMAN, E. W. Lightweight cements for oil wells: Google Patents 1972.
- [21] POIRIER, T. et al. Smoothing iron oxide-based glass particles with an oxyacetylenic flame. *High Temperature Material Processes*, v. 9, n. 4, p. 509-520, 2005 2005. ISSN 1093-3611. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000237016500002 >.
- [22] CARLSON, K. PRODUCTION OF HOLLOW GLASS MICROSPHERES FROM AMBER GLASS FRIT.
- [23] FRANKLIN, V.; ALFORD, H. E.; CROFT, R. D. Apparatus for producing hollow glass particles: Google Patents 1964.
- [24] Bethlehem Barracuda Quad. Disponível em: < <http://www.youtube.com/watch?v=nq4eEUwEa2M> >. Acesso em: 2/05/2016.
- [25] LENSKEY, N. G.; NAVON, O.; LYAKHOVSKY, V. Bubble growth during decompression of magma: experimental and theoretical investigation. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 129, n. 1-3, p. 7-22, Jan 15 2004. ISSN 0377-0273. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000187226200002 >.
- [26] NAVON, O.; CHEKHMIR, A.; LYAKHOVSKY, V. Bubble growth in highly viscous melts: theory, experiments, and autoexplosivity of dome lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 160, n. 3-4, p. 763-776, Aug 1998. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000075835000040 >.
- [27] LYAKHOVSKY, V.; HURWITZ, S.; NAVON, O. Bubble growth in rhyolitic melts: Experimental and numerical investigation. *Bulletin of Volcanology*, v. 58, n. 1, p. 19-32, Sep 1996. ISSN 0258-8900. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1996VK95100004 >.

- [28] BAI, L.; BAKER, D. R.; RIVERS, M. Experimental study of bubble growth in Stromboli basalt melts at 1 atm. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 267, n. 3-4, p. 533-547, Mar 30 2008. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000254667300012 >.
- [29] BUDOV, V. V.; STETSENKO, V. Y. Choice of glass composition for producing hollow microspheres. *Glass and Ceramics*, v. 45, n. 8, p. 289-291, 1988. ISSN 1573-8515. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/BF00677809> >.
- [30] DEAN, J. A.; LANGE, N. A. *Handbook of chemistry*. McGraw-Hill, 1999. ISBN 9780070163843. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=yrpFAAAAYAAJ> >.
- [31] MATOUSEK, J. *Chemistry of Evaporation from Silicate Melts*. Institute of Chemical Technology Prague, Department of Glass and Ceramics, Disponível em: < http://www.kdsolution.com/pdf_upload/Matousek-SA2.pdf >. Acesso em: 12/09/2015.
- [32] FILHO, E. C. B. Estudo do processo de esferolização de partículas vítreas visando a aplicação em radioterapia interna seletiva. 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo
- [33] NGU, L. L.; WU, H.; ZHANG, D. K. Characterization of ash cenospheres in fly ash from Australian power stations. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 6, p. 3437-3445, Nov-Dec 2007. ISSN 0887-0624. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000251164900057 >.
- [34] Cenosphere Powder. Disponível em: < <http://3.imimg.com/data3/VY/JP/MY-5645057/cenosphere-powder-500x500.jpg> >.
- [35] Cenospheres. Disponível em: < <http://am2fenergy.com/wp-content/uploads/Cenosphere-2-5.jpg> >.
- [36] TOROBIN, L. B. Method and apparatus for producing hollow microspheres: Google Patents 1981.
- [37] SHINBACH, M. P.; NWABUNMA, D. Drilling fluid containing microspheres and use thereof: Google Patents 2010.
- [38] 3M. Glass bubbles for buoyancy and thermal insulation. 2012. Disponível em: < <http://multimedia.3m.com/mws/media/631377O/3mtm-glass-bubbles-for-buoyancy-and-thermal-insulation.pdf> >. Acesso em: 08/03/2014.
- [39] 3M. Wet insulation evolves. 2008. Disponível em: < <http://multimedia.3m.com/mws/media/557115O/offshore-reprint-wet-insulation-evolves-2008.pdf> >.
- [40] INSULADD. Insulating Paint Additive. Disponível em: < <http://www.insuladd.com/> >. Acesso em: 23/05/2016.

- [41] SCHMITT, M. L.; SHELBY, J. E.; HALL, M. M. Preparation of hollow glass microspheres from sol-gel derived glass for application in hydrogen gas storage. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 6-7, p. 626-631, May 15 2006. ISSN 0022-3093. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000237404700026 >.
- [42] CHABAK, A. Tank and material for storage of hydrogen gas: Google Patents 2010.
- [43] RAPP, D. B.; SHELBY, J. E. Photo-induced hydrogen outgassing of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 349, p. 254-259, Dec 2004. ISSN 0022-3093. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000225722600039 >.
- [44] HEUNG, L. K.; SCHUMACHER, R. F.; WICKS, G. G. Hollow porous-wall glass microspheres for hydrogen storage: Google Patents 2010.
- [45] DAY, D. E.; SHELBY, J. E. Hollow Glass Microspheres Designed for Storing Hydrogen. Disponível em: < http://ceramics.org/wp-content/uploads/2009/07/storage_day2.ppt >.
- [46] LI, S. et al. Porous-wall hollow glass microspheres as carriers for biomolecules: Google Patents 2013.
- [47] Porous Hollow Sphere Wall. Disponível em: < <http://www.mosci.com/porous-silica/> >.
- [48] Fractured Porous Hollow Sphere. Disponível em: < <http://www.mosci.com/porous-silica/> >.
- [49] ROHATGI, P. K.; GUPTA, N.; ALARAJ, S. Thermal expansion of aluminum-fly ash cenosphere composites synthesized by pressure infiltration technique. *Journal of Composite Materials*, v. 40, n. 13, p. 1163-1174, Jul 2006. ISSN 0021-9983. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000238911300002 >.
- [50] PANKOVA, N. A. The mechanism of the process of fining a glass under industrial conditions. 1978. Doctoral dissertation in Technological Sciences (PhD). Moscow.
- [51] FOSCHINI, C. R.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A. Sintering of tin oxide using zinc oxide as a densification aid. *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 18, p. 5825-5830, Sep 15 2004. ISSN 0022-2461. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000225021700028 >.
- [52] CHAKARTNARODOM, P. Plasma Electron Temperature and the Entropy Effect on Hydrogen Production. 2008. Dissertation (PhD). Michigan Technological University
- [53] Crucible Furnace Lindberg Blue CF56724C. Disponível em: < <http://www.alphamultiservicesinc.com/files/1435705/uploaded/442781690.jpg> >.
- [54] Dimethiconol molecular structure
- Disponível em: < <http://www.lookchem.com/300w/2010/0620/31692-79-2.jpg> >.

- [55] Dry Roast Method Silica Hydrofobization. Disponível em: < <http://www.hubermaterials.com/products/silica-and-silicates/defoamers.aspx> >.
- [56] JENKINS, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry. Second Edition. JOHN WILEY & SONS, INC. , 1999.
- [57] LLOYD, G. E. ATOMIC-NUMBER AND CRYSTALLOGRAPHIC CONTRAST IMAGES WITH THE SEM - A REVIEW OF BACKSCATTERED ELECTRON TECHNIQUES. Mineralogical Magazine, v. 51, n. 359, p. 3-19, Mar 1987. ISSN 0026-461X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1987G637100002 >.
- [58] Gas pycnometry. Disponível em: < http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_c699.html >.
- [59] Particle size by laser diffraction. Disponível em: < <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/particle-size-by-laser-diffraction/laser-diffraction-theory/> >.
- [60] LIMPT, J. A. C. V. Modeling of evaporation processes in glass melting furnaces. p. 276, 26/11/2007 2007. ISSN 978-90-386-1147-1. Disponível em: < <http://pure.tue.nl/ws/files/3207578/200702749.pdf> >.
- [61] RICHARD N. KELLY, F. M. E. What is Wrong With Laser Diffraction? A Critical Review of Current Laser Diffraction Methods for Particle Size Analysis, Disponível em: < http://www.donner-tech.com/whats_wrong_with_ld.pdf >. Acesso em: 20/05/2016
- [62] M.H.V, C. M. A. F. Glass Technology, n. 28, p. 135-140, 1987
- [63] SU, J. T. An electron force field for simulating large scale excited electron dynamics. 2007. 201 (PhD). , California Institute of Technology Pasadena, California
- [64] WOOD, R. W. Atomic hydrogen and the Balmer series spectrum. Philosophical Magazine, v. 44, n. 261, p. 538-546, Sep 1922. ISSN 1478-6443. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000200060300008 >.