

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS CELULARES POROSAS OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE VIDROS COM FASE NÃO SINTERIZÁVEL

L. B. Gomes*; A. C. Pokorny; F. Tagliari; J. Hatzfeld; C. P. Bergmann

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Laboratório de Materiais Cerâmicos.

Av. Osvaldo Aranha, 99 – sala 711. CEP 90035-190.

Porto Alegre - RS. *lucas.gomes@ufrgs.br

RESUMO

Cerâmicas celulares obtidas pela incorporação de NaCl em materiais vítreos são indicadas para emprego em meios quimicamente agressivos, podendo ser utilizadas para isolamento térmico, catalisadores, filtros e membranas para filtração e separação de partículas. Neste trabalho, cerâmicas celulares obtidas a partir da reutilização de vidros e sinterizadas utilizando-se NaCl como fase não-sinterizável foram estudadas, bem como suas propriedades morfológicas investigadas. Foram utilizadas frações mássicas de 30 a 50% de NaCl em vidro borossilicato e sodocálcico e as formulações conformadas por prensagem uniaxial (60MPa) e sinterizadas nas temperaturas de 800°C e 850°C, com taxa de aquecimento de 2,5°C.min⁻¹. A microestrutura da cerâmica celular foi caracterizada através de Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura e a distribuição de poros determinada por isotermas de adsorção molecular de nitrogênio. Os resultados indicaram a possibilidade de obtenção de cerâmicas porosas para possíveis aplicações em filtração e separação de partículas, utilizando-se vidro reciclado e NaCl.

Palavras-chave: cerâmicas celulares, fase não-sinterizável, vidro reciclado, estrutura porosa.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas celulares obtidas pela utilização de fase não-sinterizável em materiais vítreos são indicadas para emprego em meios ou condições quimicamente agressivas, tais como: isolamento térmico, catalisadores e suportes de catalisadores, filtros e membranas para filtração e separação de partículas, gases e líquidos (incluindo metais fundidos), queimadores de gases e difusores, leitos catalíticos fixos para tecnologia química ou biotecnologia, biomateriais permeáveis a líquidos fisiológicos entre outros ⁽¹⁾.

Nas últimas décadas o interesse por cerâmicas celulares tem crescido devido a suas propriedades específicas, tais como, baixas densidade e condutividade térmica, estabilidade térmica, elevada área superficial e elevada permeabilidade ^(2,3).

A produção de cerâmicas porosas para utilização em filtragens pelo processo de incorporação de sais pode ser considerada uma forma eficaz de reciclar diversos produtos de vidro. Este produto é obtido pela adição de um sal (NaCl) ao vidro finamente moído e então sinterizado. O sal atua como fase não-sinterizável, solúvel, com o objetivo da formação e controle da porosidade e dos tamanhos de poros do material ⁽⁴⁾.

O vidro é um material de grande interesse na confecção de dispositivos de interação superficial, como membranas ou substratos ativos para uso em filtração. A confecção de cerâmicas celulares pela técnica de preenchimento com sal possibilita a confecção de elementos porosos em formatos e dimensões diferenciadas, com razoável controle das características estruturais ⁽⁴⁾.

Após a sinterização, procede-se com a lixiviação com a finalidade de remover quimicamente o sal presente na estrutura vítrea. Enquanto a lixiviação permite produzir materiais que apresentam homogeneidade de tamanhos e distribuição de poros, a técnica tem como limitante a espessura e a fragilidade da peça final ⁽⁵⁾.

A grande diversidade de processos de fabricação destas cerâmicas permite obter materiais com ampla faixa de porosidade, além de distribuição de tamanho de células e morfologia variada dos poros ⁽⁴⁾. Apesar disso, o controle preciso da porosidade e da distribuição de tamanho de poros ainda é bastante limitado em alguns dos processos. O desenvolvimento de um método capaz de proporcionar estruturas celulares altamente porosas, mais homogêneas, com densidade reprodutível e com reduzido tamanho de poros pode resultar em cerâmicas celulares

com propriedades termomecânicas superiores, ampliando suas possibilidades de uso ⁽⁶⁾.

Neste contexto se insere este trabalho, que visa estudar a produção de cerâmicas celulares porosas obtidas a partir de resíduos de vidro e NaCl para aplicações em filtração e os parâmetros processuais críticos responsáveis pelo controle e distribuição da porosidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Vidros reciclados dos tipos borossilicato e sodocálcico foram utilizados como matéria-prima para a obtenção das formulações estudadas. O vidro borossilicato foi obtido a partir de vidrarias de laboratório inutilizadas e o vidro sodo-cálcico a partir de embalagens (garrafas) de cor âmbar. Cloreto de sódio (NaCl) P.A. (>99,5%) da Neon Comercial LTDA foi utilizado como fase não-sinterizável, atuando como agente formador de poros.

A Tabela 1 apresenta a composição química elementar por Fluorescência de Raios X (FRX), em porcentagem mássica.

Tabela 1. Composição química elementar por FRX.

Amostra	*Composição química elementar (% m/m)															Total (%)
	Si	Al	Ca	Na	K	Fe	Mg	S	Sr	Ti	P	Cr	Mn	Cl	Zr	
SC – sodocálcico	78,5	2,05	14,9	2,4	0,8	0,6	0,3	0,1	0,1	0,1	0,04	0,04	0,04	-	-	99,9
BS – borossilicato	95,4	2,5	0,3	0,9	0,6	0,1	-	-	-	0,05	-	-	-	0,01	0,01	99,8

* Shimadzu, XRF 1800

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada em um granulômetro por dispersão a laser CILAS, modelo 1180 LIQUID, com faixa de análise de 0,04 µm a 2500 µm (Tabela 2). Na Tabela 2 pode-se observar que os tamanhos médios das partículas dos vidros borossilicato, sodo-cálcico e do sal foram de 8,1 µm, 13,6 µm e 44,9 µm, respectivamente.

Tabela 2. Tamanho de partícula por granulometria por dispersão a *laser*.

Amostra	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D _{médio} (μm)
NaCl passante #325	12,7	43,9	79,3	44,9
Borossilicato Passante #400	1,04	4,5	21,1	8,1
Sodo-cálcico Passante #400	1,3	9,9	31,2	13,6

Métodos

As garrafas e as vidrarias de laboratório foram lavadas em água corrente e manualmente fragmentadas em partículas de aproximadamente 10 mm, seguidas de moagem em moinho de bolas por 48 horas. O NaCl foi submetido a moagem em moinho de bolas tipo planetário por 30 min. Foram utilizados os pós de vidro passantes em peneira malha 400 *mesh* (abertura 38 μm) e pós de NaCl passantes em peneira malha 325 *mesh* (abertura 45 μm).

A preparação dos corpos de prova se deu pelo método do preenchimento (*filler principle*), previamente discutido na literatura ⁽⁴⁻⁷⁾. Foram adicionadas frações mássicas de 30, 40 e 50% de NaCl aos pós de vidro. Os pós foram compactados por prensagem uniaxial (50 MPa) utilizando 8% m/m de solução de poli(álcool vinílico) – PVA como ligante orgânico. Os corpos-de-prova foram sinterizados a 800 e 850°C por 120 min, com taxa de aquecimento de 2,5°.min⁻¹. A eliminação do NaCl ocorreu pelo método de lixiviação por 12 h.

A morfologia dos corpos de prova foi caracterizada através de Microscopia Óptica utilizando uma lupa Olympus SZ-CTV com aumento de 30 vezes e Eletrônica de Varredura (Hitachi, TM3000).

A distribuição dos tamanhos dos poros foi realizada por isotermas de adsorção molecular de nitrogênio a 77K (-196,15°C) em equipamento Quantachrome, NOVA 1000_e e calculadas pelo método BJH (Barret, Joyner and Halenda) ⁽⁸⁾.

A porosidade aparente e a absorção de água foram determinadas pela norma ASTM C373-88, também conhecida como método de Arquimedes utilizando-se água deionizada como meio de imersão ⁽⁸⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta os resultados de porosidade aparente e absorção de água das formulações sinterizadas a 800 e 850°C por 120 min, em função do teor de NaCl incorporado.

Tabela 3. Porosidade aparente e absorção de água para as amostras com 30, 40 e 50% de NaCl incorporado.

Amostra	Porosidade Aparente (%)	Absorção de Água (%)
SC-800°C (30%)	28,8	21,8
SC-850°C (30%)	4,1	2,4
SC-800°C (40%)	33,8	26,4
SC-850°C (40%)	6	3,3
SC-800°C (50%)	54,2	58,8
SC-850°C (50%)	6,6	3,6
BS-800°C (30%)	28,1	22,1
BS-850°C (30%)	17,9	9,7
BS-800°C (40%)	36,2	25,4
BS-850°C (40%)	18,4	9,7
BS-800°C (50%)	51,7	49,4
BS-850°C (50%)	55,8	30,4

*SC = sodocálcico; BS = borossilicato

Conforme observado na Tabela 3, o aumento do teor de NaCl incorporado às amostras teve como efeito o aumento da porosidade aparente e da absorção de água, tanto nas amostras obtidas com vidro borossilicato quanto com vidro sodocálcico, na temperatura de 800°C. As amostras SC apresentaram maior porosidade aparente e absorção de água quando comparadas às amostras BS. Esse aumento foi mais significativo nas amostras com maior teor de NaCl, 50%.

Diferentemente do que ocorreu a 800°C, as amostras queimadas a 850°C, foram as que apresentaram as maiores porosidades aparentes e absorções de água. Além disso, verificou-se que as amostras obtidas com vidro sodo-cálcico apresentaram um comportamento praticamente constante com o aumento do teor de NaCl. O mesmo não ocorreu com as amostras com vidro borossilicato, onde pode-se observar um aumento significativo com o aumento do teor de NaCl adicionado.

A 800°C a maior porosidade foi obtida pelo corpo-de-prova com vidro sodocálcico utilizando-se um teor de 50% de NaCl. Já a 850°C, foi o vidro borossilicato que proporcionou maior porosidade as amostras, também com 50% de sal. Isso provavelmente ocorreu, pois os pontos de amolecimento para os vidros sodocálcicos e borossilicato são cerca de 700°C e 850°C, respectivamente. Isto quer

dizer que as operações de conformação em um vidro sodo-cálcico podem ser realizadas em temperaturas mais baixas do que em vidros borossilicatos. A 850°C, as amostras com vidro sodo-cálcico vitrificaram devido ao excesso de temperatura, não possibilitando dessa forma a retirada do sal da mesma devido ao completo encapsulamento do sal ⁽⁴⁾.

A Figura 1 apresenta as Microscopias Ópticas (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV) das superfícies dos corpos cerâmicos BS e SC com 50% de NaCl, que foi o teor que proporcionou maior porosidade, sinterizados a 800°C e 850°C.

Analisando-se a Figura 1, pode-se observar claramente que amostras com vidro sodo-cálcico sinterizadas a 800°C apresentaram poros maiores que as amostras com vidro borossilicato. Isso vai de encontro aos resultados de porosidade aparente e absorção de água apresentados na Tabela 3. Já na temperatura de 850°C, observa-se que o borossilicato é que proporcionou poros maiores às amostras, elevando dessa forma, sua porosidade aparente.

Em relação à distribuição e a conectividade entre os poros, observa-se que a amostra que aparentemente apresentou maior conectividade dos poros foi a BS 800°C com 50% de NaCl. Distribuição e a conectividade entre os poros são fatores determinantes em processos de filtração. O estabelecimento de uma estrutura de poros interconectados em maior ou menor dimensão e em variação volumétrica interfere no escoamento do fluido alterando as características de filtração ⁽⁴⁾.

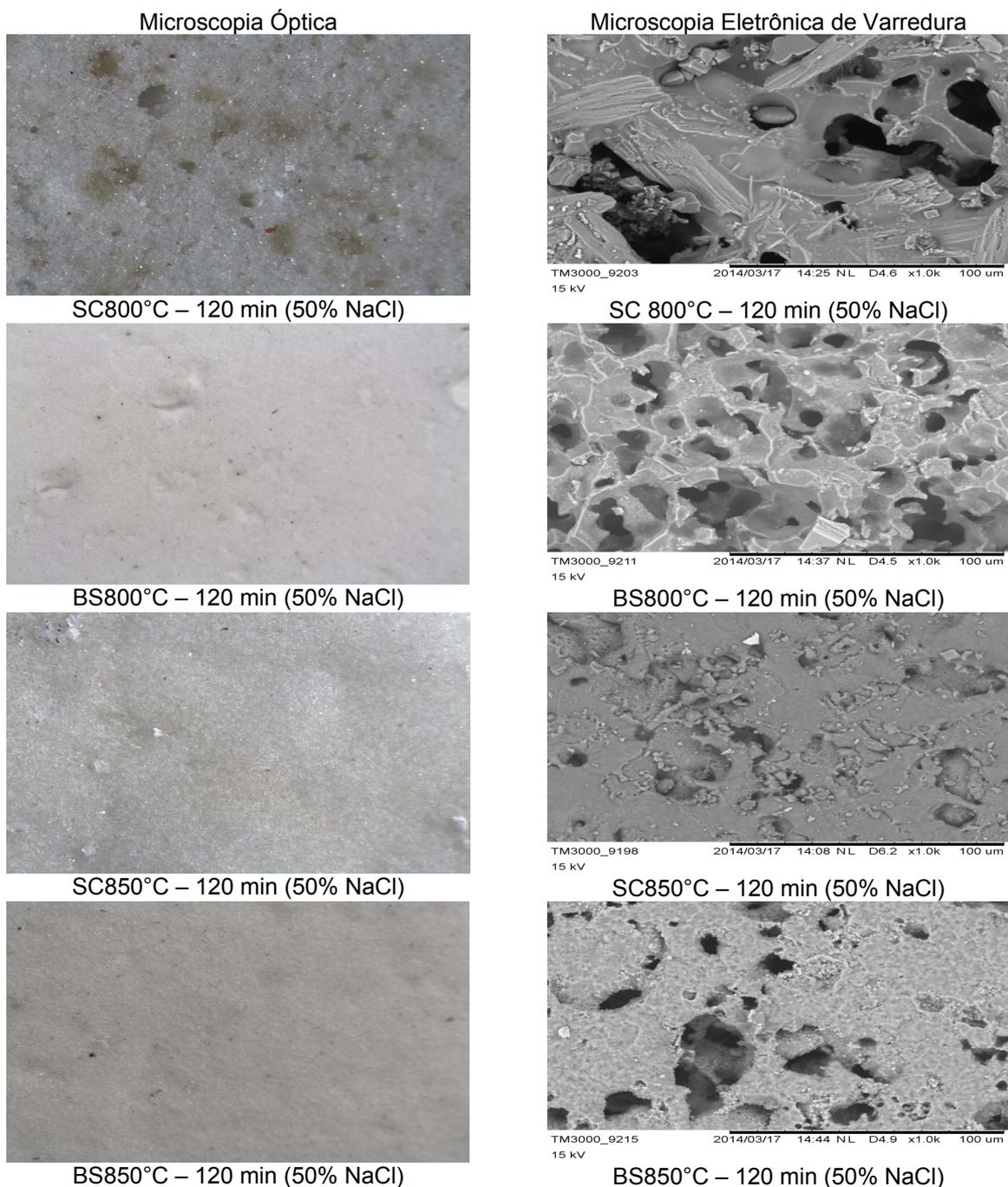


Figura 1. Microscopia óptica e eletrônica de varredura da superfície dos corpos cerâmicos SC e BS com 50% de NaCl, sinterizados a 800°C e 850°C (Aumentos: 30X e 1000X, respectivamente).

Conforme Assis, (2006) ⁽⁴⁾, o aspecto superficial das amostras indica uma considerável irregularidade estrutural, que pode ser atribuída a fatores como uma pior distribuição de sal nessa região associada a um empacotamento irregular dos pós em função da ação imediata da pressão de compactação.

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção molecular de nitrogênio das amostras com maiores valores de porosidade aparente a 800°C (vidro SC - sodo-

cálcico com teores de 30, 40 e 50% de NaCl) e a 850°C (vidro BS - borossilicato com teores de 30, 40 e 50 de NaCl).

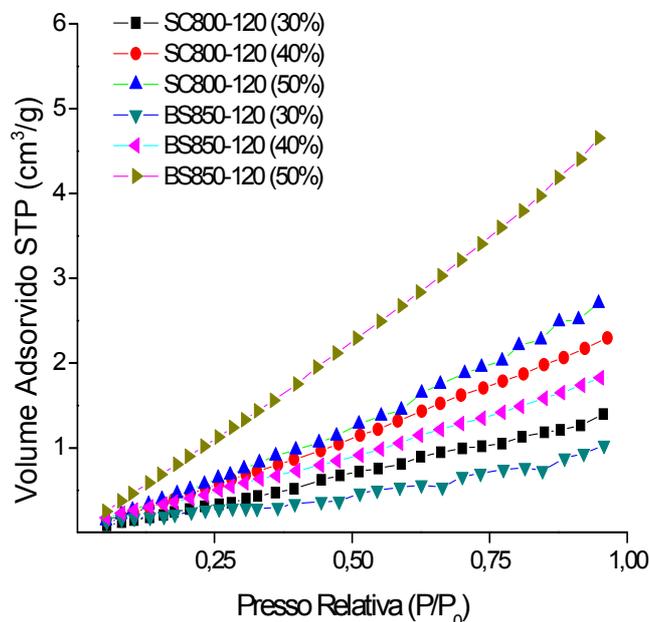


Figura 2. Isotermas de adsorção molecular de nitrogênio das amostras SC 800°C e BS 850°C com teores de 30, 40 e 50% de NaCl.

Observou-se a partir das isotermas de adsorção molecular de nitrogênio, Figura 2, que a formulação BS850-120 (50%) apresentou o maior volume adsorvido entre as amostras estudadas, seguida, como previsto pela formulação SC800-120 (50%). As demais formulações apresentaram pequenas flutuações. No entanto, verificou-se que quanto maior o teor de NaCl, maior o volume adsorvido.

As isotermas foram identificadas como Tipo I de acordo com a classificação Brunauer, Derrington and Teller (BDT) ⁽⁹⁾, características da sorção de sólidos microporosos. Nas isotermas do Tipo I, também conhecidas como pseudo-isotermas de Langmuir, os poros são tipicamente microporosos e suas áreas expostas estão quase que exclusivamente dentro da estrutura do microporo.

Os microporos de isotermas do Tipo I, apresentam larguras menores que 2 nm, onde os poros excedem em pouco o próprio diâmetro da molécula do adsorbato ⁽¹⁰⁾.

Estes resultados, no entanto, não podem ser correlacionados com os resultados de porosidade aparente determinada pelo método de Arquimedes. Embora ambos os métodos estejam focados na porosidade aberta do material, os

microporos determinados pelas isotermas de adsorção molecular de nitrogênio não são preenchidos pelo meio líquido utilizado para o método de Arquimedes, justamente por se encontrarem na ordem de grandeza de angstroms (Å).

CONCLUSÕES

Foi possível obter peças porosas por sinterização a partir de vidros reciclados com o uso de uma fase não-sinterizável, como o NaCl. Em uma primeira análise, observa-se que há uma forte relação entre o teor de sal adicionado e removido e os valores de porosidade aparente e absorção de água. Um maior teor de sal adicionado fez com que estes valores aumentassem.

A porosidade das amostras com vidro sodo-cálcico foi maior na temperatura de 800°C. Já, nas amostras com borossilicato, a temperatura que proporcionou maior porosidade foi a 850°C. Isso provavelmente ocorreu, pois as operações de conformação em um vidro sodo-cálcico podem ser realizadas em temperaturas mais baixas do que em vidros borossilicatos.

Todas as formulações foram identificadas como microporosas com isotermas do Tipo I, sendo o volume adsorvido maior para as amostras com maior teor de NaCl.

REFERÊNCIAS

1. ASSIS, O. B. G. Comunicado técnico – Embrapa. Processamento de filtros de vidro pela técnica de preenchimento para aplicações em microfiltração, n. 25, p.1-5, 1998.
2. SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications. Germany: Wiley VCH, 2005.
3. COLOMBO, P.; BERNARDO, E. Macro- and micro-cellular porous ceramics from preceramic polymers. Compos. Sci. Technol., v. 63, p. 2353-2359, 2003.
4. ASSIS, O. B. G. O uso de vidro reciclado na confecção de membranas para microfiltração. Cerâmica, v. 52, p. 105 – 117, 2006.
5. SCHNABEL, R.; LANGER, P. Structural and chemical properties of glass capillary membranes and their use in protein separation. Berlin: v.62, n.2, p.56- 62,1969.
6. SOUSA, E.; DELLÚ Jr., M.; PANDOLFELLI, V. C.; ORTEGA, F. S. Produção de cerâmicas celulares por emulsão seguida de gelificação. Cerâmica., v. 57, n. 341, p. 38 – 44, 2011.
7. SIEBERS, F. B.; GREIULICH, N.; KIEFER, W. Manufacture Properties and Application of open-pore sintered glasses and open-pore sintered glass-ceramics". Glastechn. Ber., v. 62, n. 2, p. 63-73, 1989.
8. BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. J. Am. Chem. Soc., v. 73, p. 373, 1951.
9. GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press, 1991.

10. International Union of Pure and Applied Chemistry. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. Pure & Appl. Chem., v.66, n.8, p.1739-1758, 1994.

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF POROUS CELLULAR CERAMICS FROM WASTE GLASS WITH NON-SINTERABLE PHASE

ABSTRACT

Cellular ceramics obtained by the incorporation of NaCl on vitreous materials are suitable to use in chemically aggressive environment and can be used for thermal insulation, catalysts, filters and membranes for filtration and particles separation. In this paper, cellular ceramics obtained from reusing glass and sintered using NaCl as non-sinterable phase were studied, as well their morphological properties investigated. Mass fractions of 30 to 50 weight percent of NaCl were used at borosilicate and soda-lime glass. The formulations were uniaxially pressed (60MPa) and fired within the temperature range from 800°C to 850°C with a heating rate of 2.5°C.min⁻¹. The microstructure of the cellular ceramic was characterized by optical and scanning electron microscopy (SEM) and the distribution of pores was determined by molecular adsorption of nitrogen isotherms. The experimental results have shown the porous ceramics can be obtained from NaCl and recycled glass for applications in filtration and separation of particles.

Keywords: cellular ceramic, non-sinterable phase, recycling glass, porous structure.