

ISOLANTES TÉRMICOS PRODUZIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

S. Arcaro^{1,3*}, A. Albertin^{3,4}, F.R. Cesconeto^{1,3}, B.G. de Oliveira Maia^{1,3}, C. Siligardi⁴, F. Raupp-Pereira^{1,3}, A.P. Novaes de Oliveira¹⁻³

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT)

²Departamento de Engenharia Mecânica (EMC)

³Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER)

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Campus Universitário – Trindade, 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

*e-mail: sabrinarcaro@yahoo.com.br

⁴Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia (UNIMORE), Modena, MO, Itália

RESUMO

Composições contendo dois diferentes tipos de resíduos, vidro de garrafas transparentes, VGT (50-70%) e lodo de estação de tratamento de efluentes, ETE (30-50%) e formador de poros, CaCO₃ (2-10%) foram preparadas para a produção de isolantes térmicos para fins estruturais. As matérias-primas das composições formuladas, foram, misturadas, compactadas uniaxialmente a 80 MPa e, após secagem (110°C/2h), queimadas na faixa de temperatura compreendida entre 750 e 1000°C com patamares de 15 a 60 min. As matérias-primas e os materiais obtidos foram caracterizados do ponto de vista de suas propriedades químicas, físicas e microestruturais. Os resultados obtidos mostraram que é possível produzir isolantes térmicos, a partir de composições otimizadas contendo 70% de VGT, 30% de lodo de ETE e 5% CaCO₃, queimados entre 750 e 1000°C/60 min, os quais apresentaram porosidades entre 3 e 62% com condutividades térmicas entre 1,25 e 0,5 W/mK e com resistência à compressão entre 8,7 e 5,4 MPa. Os materiais obtidos são fortes candidatos em aplicações estruturais tais como painéis para isolamento térmico os quais requerem uma combinação adequada de condutividade térmica, porosidade e resistência mecânica.

Palavras-chave: *materiais porosos, resíduos sólidos, vidros, cerâmicas.*

INTRODUÇÃO

Isolantes térmicos são materiais que possuem baixa condutividade térmica. Quando as temperaturas de serviço são maiores que a ambiente, os materiais tipicamente empregados são os cerâmicos. Neste caso, dependendo da composição química e da estrutura de poros do material, a condutividade térmica e a refratariedade podem variar significativamente, possibilitando assim a seleção de materiais com propriedades adequadas para aplicações específicas. Isolamento térmico perfeito não existe. No entanto, o melhor isolamento térmico é o vácuo. Todavia, devido às dificuldades para obtê-lo e mantê-lo, sua aplicação é limitada. A solução prática é a utilização de ar que também apresenta uma baixa condutividade térmica (0,026 W/mK) a 27°C⁽¹⁾. Neste caso e considerando a convecção e a umidade presentes em sistemas com ar confinado, os quais aumentam a condutividade térmica, uma solução técnica é a utilização de materiais porosos ou celulares com poros fechados tal que o ar ou outros gases da decomposição de agentes espumantes ou formadores de poros, permaneçam enclausurados e estanques no interior dos poros formados. As cerâmicas porosas, incluindo-se os vidros, são materiais relativamente frágeis de elevada porosidade que apresentam estrutura celular com poros fechados, abertos ou interconectados⁽²⁾. O crescente interesse pelas cerâmicas porosas tem sido associado principalmente às suas propriedades específicas como elevada área superficial, elevada permeabilidade (caso das cerâmicas com poros abertos), baixas densidade e condutividade térmica as quais estão ainda relacionadas com características próprias dos materiais cerâmicos como elevadas refratariedade e resistência a ataques químicos. De fato, por causa destas propriedades, as cerâmicas porosas encontram aplicações tecnológicas tais como filtros, isolantes térmicos, membranas, sensores de gás, suportes catalíticos, material estrutural leve, materiais para implantes ósseos, entre outras⁽³⁻⁴⁾. Entre os materiais normalmente utilizados para a fabricação de materiais porosos, pode-se citar alumina, mulita, carbetto de silício, zircônia parcialmente estabilizada, hidroxiapatita, e alguns sistemas compósitos tais como carbetto de silício-alumina, alumina-zircônia, alumina-mulita, mulita-zircônia⁽⁵⁻⁷⁾. Além disso, existe a possibilidade de se obter materiais porosos a partir de materiais vítreos ou parcialmente cristalinos tais como vidros e vitrocerâmicas. Nestes casos, o uso de resíduos sólidos industriais provenientes da reciclagem de vidros em geral ou de

indústrias cerâmicas é uma possibilidade explorada e que pode ser intensificada em aplicações envolvendo temperaturas menores que 500°C como no caso de isolamentos de lareiras e churrasqueiras e sobre tudo como painéis para isolamento térmico, não inflamável, e acústico de sistemas construtivos. Os resíduos de vidros provenientes da indústria vidreira e de embalagens de vidro utilizadas no cotidiano são descartados juntamente com o lixo doméstico⁽⁸⁾. Os vidros constituem cerca de 2% do total do lixo doméstico da cidade de São Paulo, o que equivale a um descarte de aproximadamente 7.000 t/mês de vidro⁽⁸⁾. Além disso, reciclar e utilizar vidros poderá contribuir com a matriz energética nacional através da economia de grande quantidade de energia, já que para produzir 1 kg de vidro novo são necessários 4500 kJ, enquanto que para produzir 1 kg de vidro reciclado necessita-se de 500 kJ⁽⁸⁾. As indústrias de cerâmica, em particular as de revestimentos cerâmicos, também geram quantidades significativas de resíduos nas várias etapas do processo que nem sempre têm um destino adequado. Contudo, as maiores quantidades são geradas nos setores de preparação de esmaltes e tintas, preparação de massa e na linha de esmaltação/decoração⁽⁹⁾. Baseado em uma planta de produção de uma empresa que produz aproximadamente 300.000 m²/mês são gerados aproximadamente 192 m³ de efluentes líquidos, sendo que deste volume 117 m³ provem dos setores de preparação de massa e de esmaltes e tintas e, 75 m³ são oriundos da linha de esmaltação e de outros setores⁽⁹⁾. Todo este efluente líquido, após o processo de filtro-prensagem, gera enormes quantidades de resíduo sólido, da ordem de 30 t/mês⁽⁹⁾. Estima-se que para cada 100.000 m² produzido, 10 t de lodo cerâmico sejam gerados⁽⁹⁾. O lodo cerâmico é principalmente constituído de sílica, alumina e alguns metais pesados e, por esta razão, sendo classificado como perigoso segundo a Norma ABNT-NBR 10.004⁽¹⁰⁾. Desta forma, a reciclagem desse resíduo pode desempenhar um importante papel na economia de matérias-primas brutas e na diminuição da poluição ambiental causada por estas indústrias^(11,12). Isso pode ser conseguido por meio da substituição de uma ou mais matérias-primas da composição original por lodo cerâmico, respeitando-se as características tecnológicas do processo e as propriedades do produto⁽¹³⁾. Neste sentido, tem-se buscado diversas alternativas de reaproveitamento do lodo cerâmico, como na fabricação de produtos de cerâmica vermelha (tijolos e telhas)⁽¹⁴⁾, na produção de esmaltes de baixa densidade para aplicação a disco em placas de revestimentos e na produção de fritas para a composição de engobes e esmaltes⁽¹⁵⁾. Assim, o

aproveitamento de resíduos é uma grande oportunidade de se alongar os ciclos de vida de elementos na antroposfera, reduzindo as necessidades de sua extração do meio ambiente⁽¹⁶⁾. Isso é tanto mais necessário quando se considera que resíduos são, frequentemente, fontes de grandes problemas ambientais, mas poderiam ser soluções⁽¹⁶⁾.

Neste contexto, este artigo reporta resultados de trabalho de pesquisa cujo objetivo principal é a produção de materiais porosos processados a partir de vidros de garrafas descartadas e resíduo de ETE de indústria de cerâmica de revestimento para isolamento térmico em sistemas construtivos que requerem uma relação adequada de condutividade térmica, porosidade e resistência mecânica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas, como matérias-primas, vidro de garrafa transparente (VGT), lodo de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) e carbonato de cálcio ($d_{50} = 2 \mu\text{m}$), CaCO_3 (Vetec Química Fina®) como agente formador de poros. A composição química do VGT e do lodo de ETE, obtida por Fluorescência de Raios X, FRX (Philips, modelo PW 2400), é apresentada na Tabela 1. O lodo de ETE empregado neste trabalho ($d_{50} = 10 \mu\text{m}$) foi cedido por uma empresa de cerâmica de revestimento da região.

Tabela 1: Composição química do VGT e do lodo de ETE.

Materiais	Óxidos constituintes (% massa)											
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	ZnO	P_2O_5	BaO	ZrO_2	TiO_2
VGT	71,2	2,18	0,10	9,64	0,02	-	16,8	-	0,02	-	-	0,04
Lodo ETE	58,4	16,2	0,54	8,06	2,92	2,32	1,42	5,11	-	0,82	4,08	0,13

O lodo cerâmico é principalmente constituído de sílica, alumina e alguns metais pesados e, por esta razão, sendo classificado como perigoso segundo a Norma ABNT-NBR 10.004. Informações detalhadas sobre a preparação e caracterização do lodo de ETE podem ser obtidas em⁽⁹⁾. O vidro de garrafa transparente (VGT) de coloração clara (tipo sódico-cálcico) foi triturado em um britador de martelos (Servitech, CT-058) e o produto resultante moído por 30 min em moinho rápido (Servitech, CT-242) com jarro de porcelana contendo bolas de alumina e água tal que pós com tamanhos de partículas menores que $44 \mu\text{m}$ (passantes em peneira de

325 Mesh), após moagem, foram obtidos ($d_{50} = 6 \mu\text{m}$). Subsequentemente, os pós obtidos foram secos ($110^\circ\text{C}/2 \text{ h}$) em estufa (SP LABOR®) e misturas (mistura a seco em moinho de bolas por 30 min) contendo diferentes proporções de VGT (50-70% em massa), de lodo de ETE (30-50% em massa) e de carbonato de cálcio (2-10% em massa) foram preparadas com adição de 5% de água. As misturas dos pós obtidas foram, em uma etapa posterior, compactadas uniaxialmente em matriz de aço por meio de uma prensa hidráulica (Bovenau P10 ST) a 80 MPa. Os corpos-de-prova obtidos (30 x 10 mm) foram secos em estufa a 110°C , por 2 h. O comportamento térmico durante queima dos pós das matérias-primas e das misturas preparadas foi estudo por meio de análises em dilatômetro ótico (Expert System solution, Misura ODHT) a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (atmosfera oxidante). Com base nas análises dilatométricas corpos-de-prova de compactos de pós foram queimados em diferentes temperaturas ($750\text{-}1000^\circ\text{C}$) e tempos (15-60 min) e submetidos a diferentes medidas e análises.

Medidas de densidade aparente foram realizadas por meio de medidas de massa e volume das amostras e a densidade real por meio de picnometria a hélio (AccuPyc 1340, Micromeritics, USA). A partir das medidas de densidade aparente e real, a porosidade das amostras queimadas foi calculada. A microestrutura de poros pôde ser visualizada a partir de imagens das superfícies de fraturas das amostras tratadas termicamente, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, MEV (Philips, modelo XL-30). Para determinar a resistência mecânica das amostras, ensaios de compressão (EMIC, modelo DL 2000) foram realizados em 5 amostras (30 x 10 mm) com velocidade de carregamento de 1 mm/min. A condutividade térmica dos materiais obtidos foi determinada em um equipamento TCI Thermal Conductivity Analyzer, C-THERM TECHNOLOGIES, em amostras em forma de disco com 30 mm de diâmetro 10 mm de espessura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 (a) e (b) mostram curvas de retração linear referentes a misturas de VGT (50-70% em massa) e de lodo de ETE (30-50% em massa) e misturas com 70% de VGT e 30% de lodo de ETE com diferentes quantidades de CaCO_3 (2-10% em massa), respectivamente.

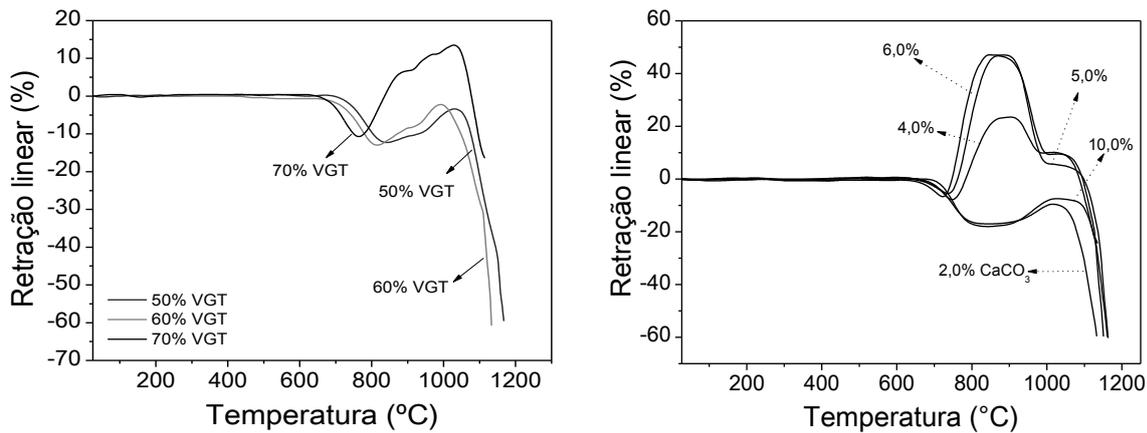


Figura 1: Curvas de retração linear referentes a misturas de (a) VGT (50-70% em massa) e de lodo de ETE (30-50% em massa) e (b) misturas com 70% de VGT e 30% de lodo de ETE com diferentes quantidades de CaCO₃ (2-10% em massa).

Como pode ser observado na Figura 1 (a) a expansão relacionada ao amolecimento do vidro ocorre quando a quantidade de VGT é de pelo menos 70%. Observa-se também que a expansão ocorre no intervalo de temperatura compreendido entre 750 e 1050°C (máxima expansão) o qual corresponde ao intervalo de temperaturas de decomposição do carbonato cálcio, isto é, 700 a 800°C. Por esta razão, a composição com 70% VGT e 30% de lodo de ETE foi escolhida já que é aquela que apresenta quantidades otimizadas das matérias-primas utilizadas e associadas à expansão desejada. De fato, conforme Figura 1 (b), a expansão máxima ocorre a 850°C e é crescente para adições de carbonato de cálcio entre 2 e 6%. Para adições maiores de carbonato de cálcio (10%) não ocorre expansão. Este comportamento está relacionado, provavelmente, a um aumento do volume de gases da decomposição do carbonato de cálcio que resulta em aumento da pressão interna e assim o rompimento das paredes dos poros permitindo o escape dos gases não promovendo a expansão do corpo cerâmico. Desta maneira, a composição com 70% de VGT e 30% de lodo de ETE e com 5% de carbonato de cálcio foi escolhida pois apresenta as condições otimizadas em termos das quantidades relativas das matérias-primas utilizadas e possibilidade de obtenção de um material poroso.

A Figura 2 mostra curvas relacionando a porosidade em função da temperatura e do tempo de permanência na temperatura de queima de composição contendo 70% de VGT, 30% de lodo de ETE e 5% de carbonato de cálcio.

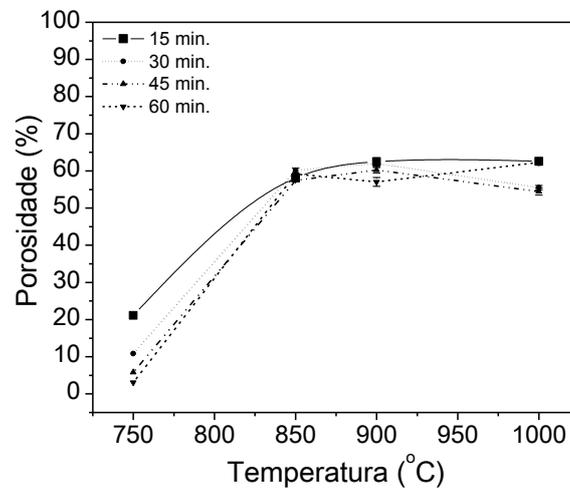


Figura 2: Curvas relacionando a porosidade em função da temperatura e do tempo de permanência na temperatura de queima de composição contendo 70% de VGT, 30% de lodo de ETE e 5% de carbonato de cálcio.

Como pode ser visto, a porosidade aumenta (~3 - 62%) à medida que a temperatura de queima aumenta de 750 para 850°C (temperatura de máxima porosidade) mantendo-se praticamente constante entre 850 e 1000°C independentemente do tempo de permanência na temperatura. Todavia, na temperatura de 750°C ocorre uma diminuição da porosidade à medida que o tempo na temperatura de queima aumentou de 15 para 60 min. Nesta temperatura o corpo cerâmico atinge sua máxima densificação, como mostrado na Figura 1 (em termos de retração) a qual se intensifica a medida que o tempo na temperatura de queima aumenta. Além disso, nesta temperatura, os gases resultantes da decomposição do carbonato de cálcio começam a agir dando início a expansão. Por esta razão é que os corpos cerâmicos queimados a 750°C por 15 min, por exemplo, apresentaram maiores porosidades que aqueles queimados na mesma temperatura para tempos maiores que 15 min e menores que 60 min. De fato, as micrografias da Figura 3 evidenciam estes aspectos mencionados.

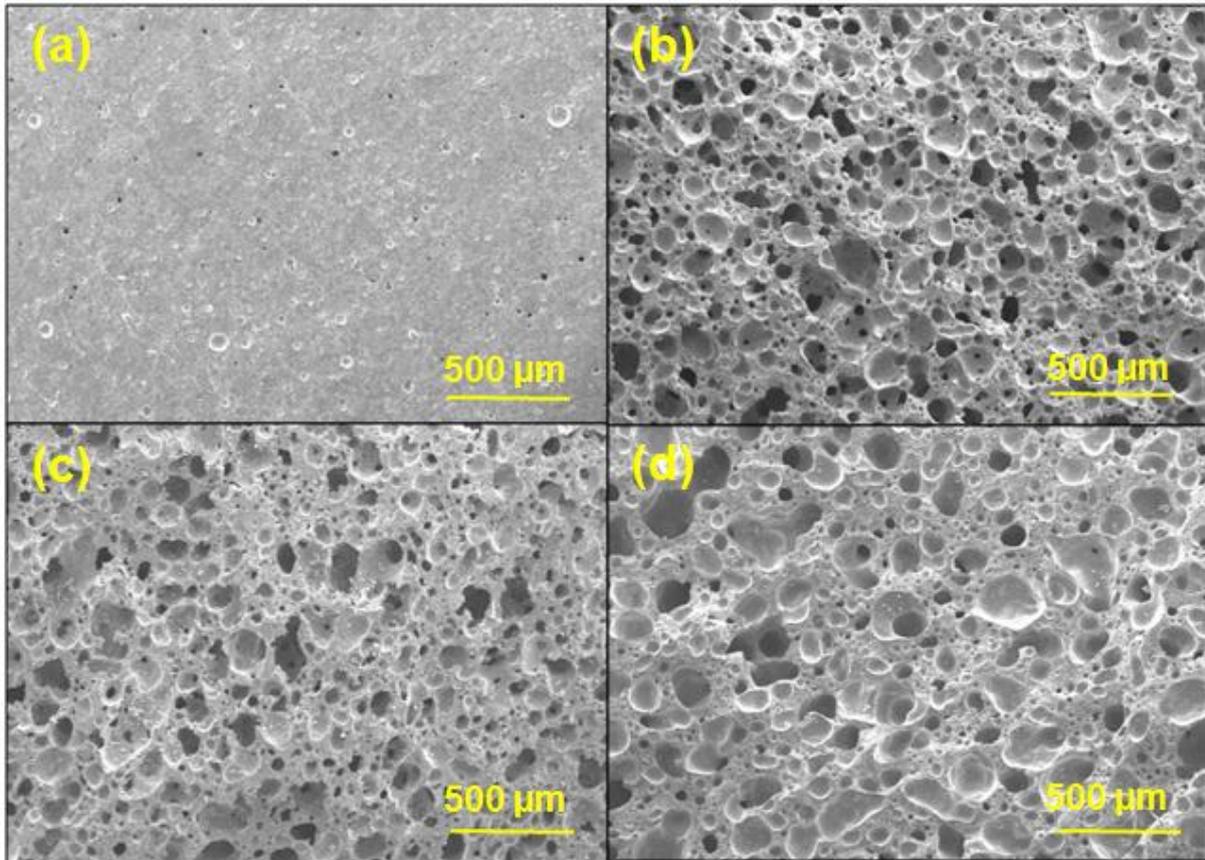


Figura 3: Micrografias (MEV) mostrando a microestrutura de poros de amostras (composição contendo 70% de VGT, 30% de lodo de ETE e 5% de carbonato de cálcio) queimadas em diferentes temperaturas (a) 750°C; (b) 850°C; (c) 900°C e (d) 1000°C por 60 min, respectivamente.

Percebe-se, inclusive, que à medida que a temperatura aumenta ocorre um aumento do tamanho (coalescimento) dos poros (Figuras 3 (a-d), referentes a amostras queimadas entre 750 e 1000°C por 60 min) associado, ainda, a uma distribuição de tamanhos de poros mais larga (com poros pequenos e grandes), em particular para as amostras queimadas a temperaturas maiores que 900°C (Figuras 3 (c) e (d)).

A Figura 4 mostra a curva de condutividade térmica em função da temperatura de queima ((a) 750°C; (b) 850°C; 900°C e 1000°C por 60 min, respectivamente) de amostras de composição contendo 70% de VGT, 30% de lodo de ETE e 5% de carbonato de cálcio.

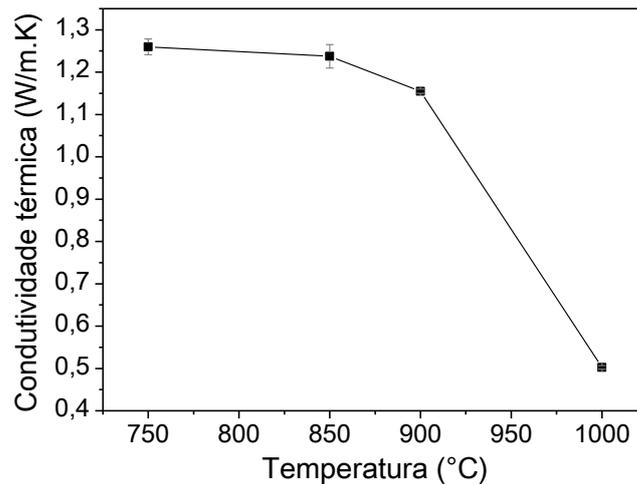


Figura 4: Curva de condutividade térmica em função da temperatura de queima ((a) 750°C; (b) 850°C; 900°C e 1000°C por 60 min, respectivamente) de amostras de composição contendo 70% de VGT, 30% de lodo de ETE e 5% de carbonato de cálcio.

Como pode ser visto, pela análise da Figura 4, a condutividade térmica, como esperado, diminui à medida que a porosidade aumenta. No entanto, a condutividade térmica diminuiu pouco (~1,25 – 1,15 Wm/K) para amostras queimadas entre 750 e 900°C e mais acentuadamente (~0,5 Wm/K) para amostras queimadas a 1000°C por 60 min. Tal comportamento está relacionado, provavelmente, a maior diferença de tamanhos de poros e isolamento dos mesmos nas amostras queimadas a 1000°C por 60 min como evidenciado na Figura 3 (d).

A Figura 5 mostra a curva de resistência à compressão em função da temperatura de queima ((a) 750°C; (b) 850°C; 900°C e 1000°C por 60 min, respectivamente) de amostras de composição contendo 70% de VGT, 30% de lodo de ETE e 5% de carbonato de cálcio. Como pode ser visto, a resistência mecânica à compressão diminui (8,7 a 5,4 MPa) a medida que a temperatura de queima aumenta. Este resultado está em bom acordo com os resultados de porosidade observados, isto é, a resistência mecânica diminui com o aumento da porosidade. Inclusive percebe-se uma maior dispersão em torno dos valores médios a medida que a temperatura de queima aumenta em particular para as amostras queimadas a 900 e a 1000°C o que pode ser relacionado ao aumento das dimensões dos poros e uma mais larga distribuição.

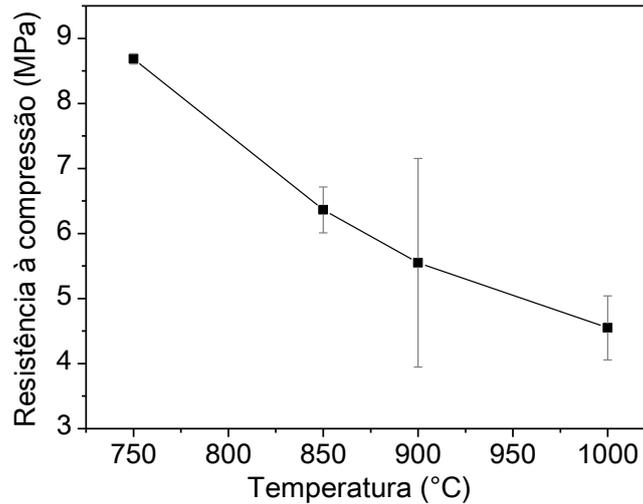


Figura 5: Curva de resistência à compressão em função da temperatura de queima ((a) 750°C; (b) 850°C; 900°C e 1000°C por 60 min, respectivamente) de amostras de composição contendo 70% de VGT, 30% de lodo de ETE e 5% de carbonato de cálcio.

De fato, é sabido que poros maiores (maior dimensão do defeito) aumenta o fator de concentração de tensões resultando em valores de resistência mecânica menores (5,4 MPa) para uma mesma porosidade.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que é possível produzir isolantes térmicos, a partir de composições otimizadas contendo 70% de VGT, 30% de lodo de ETE e 5% de CaCO_3 , queimados a temperaturas compreendidas entre 750 e 1000°C/ 60 min, com porosidades entre 3 e 62%, condutividades térmicas entre 1,25 e 0,5 W/mK e resistência à compressão entre 8,7 e 5,4 MPa. Os materiais obtidos são fortes candidatos em aplicações estruturais tais como painéis para isolamento térmico os quais requerem uma combinação adequada de condutividade térmica, porosidade e resistência mecânica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESC e o CNPq (PRONEX T.O. N° 17431/2011-9).

REFERÊNCIAS

- (1) HOLMAN, J.P. Transferência de calor. McGraw-Hill do Brasil, 1983.
- (2) ZESCHKY, J.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J.; JASON LO, S. H.; KUMMER, B.; SCHEFFLER, M.; GREIL, P. Preceramic polymer derived cellular ceramics. *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 2361-2370, 2003.
- (3) SEPULVEDA, P.; BINNER, J. G. P. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, p. 2059-2066, 1999.
- (4) ORTEGA, F. S.; PAIVA, A. E. M.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting”. *Cerâmica*, v. 49, p.1-5, 2003.
- (5) SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Correlação entre permeabilidade e resistência mecânica de filtros cerâmicos no sistema Al_2O_3 -SiC. *Cerâmica*, v. 46, n. 298, p. 1-18, 2000.
- (6) ZHU, X.; JIANG, D.; TAN, S. Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics. *Materials Science and Engineering*, v. A323, p. 232-238, 2002.
- (7) LIU, D. M. Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic. *Ceramics International* v. 23, p. 135-139, 1997.
- (8) ALVES, O.L.; GIMENES, I.F.; MAZALLI, I.O. Vidros. *Cadernos Temáticos Química Nova na Escola – Novos Materiais – Edição Especial*, fevereiro, 9-20, 2001.
- (9) NANDI, V.S.; FELTRIN, J.; CATANEO, M.V.; SCREMIN, K.A.; MONTEDO, O.R.K.; OLIVEIRA, A.P.N. Caracterização de resíduo sólido de ETE da indústria cerâmica de revestimento. *Cerâmica Industrial*, v. 17, p. 32-35, 2012.
- (10) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- (11) PEREIRA, F.R.; NUNES, A.P.; SEDAGÃES, A.M.; LABRINCHA, J.A. Refractory mortars made of different wastes and natural sub-products, *Key Eng. Mater.*, v. 264-268, p. 1743-1746, 2004.

(12) PEREIRA, F.R.; HOTZA, D.; SEDAGÃES, A.M.; LABRINCHA, J.A. Ceramic formulations made of different wastes and natural sub-products. *Ceram. Int.*, v. 32, p. 173-179, 2006.

(13) CASAGRANDE, M.C.; SARTOR, M.N.; GOMES, V.; DELLA, V.P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: Processamento e aplicações no setor cerâmico. *Cerâmica Industrial*, v. 13, n. 1/2, p. 34-42, 2008.

(14) MARTÍNEZ-GARCIA, C.; ELICHE-QUESADA, D.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; IGLESIAS-GODINO, F.J.; CORPAS-IGLESIAS, F.A. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. **J. Environ. Manage.**, v. 95, p. S343-S348, 2012.

(15) NANDI, V.S.; MONDO, T.S.; OLIVEIRA, B.G.; MONTEDO, O.R.K.; OLIVEIRA, A.P.N. Reaproveitamento de lodo cerâmico de estação de tratamento de efluentes para a produção de esmaltes. *Cerâmica Industrial*, v. 15, n. 1, p. 34-37, 2010.

(16) GALEMBECK, F. Inovação para a sustentabilidade. *Química Nova*, v. 36, n.10, p. 1600-1604, 2013.

THERMAL INSULATORS PRODUCED FROM INDUSTRIAL SOLID WASTES

ABSTRACT

Compositions containing two different wastes, transparent glass bottles, TGB (50-70%) and sludge from sewage treatment plants, STP (30-50%) and pore forming CaCO₃ (2-10%) were prepared for the production of thermal insulators for structural purposes. The raw materials of the formulated compositions were, at a later stage, mixed, uniaxially pressed at 80 MPa and after drying (110°C/2h), fired in the temperature range between 750 and 1000°C with holding times from 15 to 60 min. The raw materials and obtained materials were characterized in terms of their chemical, physical and microstructural properties. The results showed that it is possible to produce thermal insulators from optimized compositions containing 70% TGB, 30% STP and 5% CaCO₃, fired between 750 and 1000°C/60 min, which showed porosities between 3 and 62% with thermal conductivities between 1.25 and 0.5 W/mK and compressive strength between 8.7 and 5.4 MPa. The obtained materials are strong candidates for structural applications such as panels for thermal insulation which require an adequate combination of thermal conductivity, porosity and mechanical strength.

Key-words: porous materials, solid waste, glass, ceramics.