

PRODUÇÃO DE CERÂMICAS CELULARES A PARTIR DE RESÍDUO DE VIDRO POR EMULSÃO SEGUIDA DE GELIFICAÇÃO

F.R. Cesconeto^{1-3*}; S. Arcaro¹⁻³; M.T. Souza¹⁻³; B.G. de Oliveira Maia¹⁻³; J.B.
Rodrigues Neto¹⁻³, A.P. Novaes de Oliveira¹⁻³

¹Departamento de Engenharia Mecânica (EMC)

²Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT)

³Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER)

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

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

*e-mail: franciellycesconeto@gmail.com

RESUMO

Diariamente são geradas grandes quantidades de resíduos de vidro que podem ser reutilizados para o desenvolvimento de materiais alternativos. Uma opção viável são as cerâmicas celulares vítreas para isolamentos térmicos já que, apresentando poros isolados, possuem baixa condutividade térmica, baixa densidade aparente e temperaturas de serviço mais altas que a dos materiais isolantes poliméricos. Neste trabalho foi preparada uma suspensão com resíduos de vidro (matriz cerâmica), Agar-agar (gelificante) e emustab[®] (emulsificante), a qual foi adicionada diferentes frações de óleo (50, 70 e 90%). Corpos cilíndricos foram produzidos e queimados a 800°C/30 min. Os resultados mostraram que as cerâmicas celulares vítreas apresentaram porosidade entre 75 e 90% com poros bem definidos e distribuídos e com condutividades térmicas baixas (0,05 a 0,09 W/m.K), indicando que os materiais obtidos são potenciais candidatos para atuarem como isolantes térmicos, como por exemplo, painéis para revestimentos utilizados na construção civil.

Palavras-chave: Emulsões, cerâmicas celulares, resíduos de vidro.

INTRODUÇÃO

O volume de vidro descartado no Brasil (garrafas, vasilhames diversos, vidros planos da construção civil, etc.) corresponde a 50% do montante produzido, o que, de uma forma geral, representa milhares de toneladas de resíduos de vidros diariamente rejeitados e acumulados como lixo e assim geram um sério problema tanto do ponto de vista financeiro quanto ambiental ^(1,2). O vidro pode ser reciclado inúmeras vezes sem perder sua qualidade constituindo assim uma fonte de matérias-primas e de economia de energia. De fato, em geral, 55% dos custos de produção estão relacionados à aquisição de matérias-primas, 30% a mão de obra e 15% ao consumo de energia ⁽¹⁾. Cada quilograma de vidro reciclado na forma moída substitui 6,6 quilogramas de areia e a refusão de 1 tonelada de vidro consome em média 70% menos energia do que a requerida para a fabricação de vidros a partir das matérias-primas naturais usuais ^(2,3). Além do mais, vidros produzidos com material reciclado reduzem a quantidade de emissão de poluentes no ar em cerca de 20% e na água na ordem de 50% ⁽³⁾.

Uma opção para o reaproveitamento de resíduos de vidros é o desenvolvimento de produtos tecnológicos com maiores valores agregados que os dos produtos “in natura” ^(1,4), como por exemplo, cerâmicas celulares vítreas. As cerâmicas celulares encontram aplicações em diversas áreas de tecnologias, como na filtração de metais fundidos e gases quentes, queimadores radiantes, componentes estruturais leves, catalisadores, sensores, reatores, bem como isolamentos acústicos e térmicos. Estes materiais são caracterizados por elevada porosidade (>60% vol.) com poros fechados e/ou abertos. A configuração e a quantidade de poros determinam propriedades específicas, tais como, baixa densidade e condutividade térmica, elevada área superficial, permeabilidade e estabilidade química e térmica ^(5,6,7).

Diferentes processos podem ser utilizados para a obtenção desta classe de materiais como o método da réplica polimérica, geração de bolhas em uma suspensão, sinterização controlada, sol-gel, pirólise de aditivos orgânicos, entre outros. Devido a grande variedade de processos é possível obter microestruturas com diferentes tamanhos de células que podem variar em uma ampla faixa que vai de milímetros a nanômetros ⁽⁸⁾.

Uma forma de obtenção de cerâmicas celulares é pela gelificação de uma emulsão cerâmica. Este processo consiste na emulsificação de um líquido apolar em água.

Nesses sistemas um líquido está disperso em outro na forma de gotículas, geralmente estabilizadas por um surfactante (emulsificante), que se localiza na interface entre as fases líquidas, reduzindo a tensão interfacial ⁽⁹⁾.

A obtenção de cerâmicas celulares por meio da gelificação de uma emulsão cerâmica consiste em produzir uma suspensão cerâmica aquosa contendo substâncias gelificantes. Estas se agregam para formar uma estrutura tridimensional que retém as moléculas de água nos seus interstícios, convertendo um fluido viscoso em um sólido elástico, que é posteriormente conformado, seco e submetido ao tratamento térmico. Por meio desta técnica pode ser possível controlar, com precisão, a porosidade do material, que resulta da fração de líquido apolar adicionado à suspensão cerâmica. Acredita-se ser possível controlar também o tamanho dos poros através do controle do tamanho das gotículas da fase emulsificada, que dará origem aos poros ⁽⁹⁾.

Levando em consideração o grande volume de vidros descartados, existe uma necessidade de busca de novas aplicações para esse material. Neste trabalho, cerâmicas celulares vítreas constituídas de resíduos de vidro de garrafas foram obtidas por meio de emulsificação de óleo de soja em suspensão cerâmica aquosa seguida de gelificação, secagem e tratamento térmico para produção de isolantes térmicos porosos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram utilizados resíduos de vidro de garrafas transparentes como matriz cerâmica, óleo de soja como agente porogênico, emustab[®] como agente emulsificante e Agar-agar como agente gelificante. As garrafas de vidro transparentes foram fragmentadas e os fragmentos colocados em um jarro de porcelana contendo bolas de alumina e moídos a seco por 90 min em moinho de jarro rápido de laboratório (Servitech, CT-242).

O pó obtido foi passado em peneira de malha 325 mesh (45 µm). Análise química do pó de vidro foi feita por Espectroscopia de Fluorescência de raios X, FRX (Bruker, modelo S2 Ranger).

Uma amostra do vidro foi aquecida a 10°C/min até a fusão (atmosfera oxidante) em um dilatômetro ótico (Expert System solution, Misura ODHT) tal que uma curva de retração térmica linear foi obtida. Tal curva permitiu determinar o início e o fim do processo de densificação do vidro de garrafa empregado neste trabalho.

Para determinar os fenômenos associados às reações físico-químicas do vidro e dos aditivos, foram realizadas análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e termogravimétrica (TG) em um equipamento TA Instruments, SDT Q600, a 10°C/min em atmosfera oxidante até 1200°C.

Para obtenção das espumas, foi preparada uma solução aquosa de Agar-agar a 90°C (20% em massa em relação à água) a qual, posteriormente, foi adicionado pó de vidro (60% em volume de sólido) e emustab[®] (20% em massa em relação à fração de óleo). A suspensão foi desaglomerada em uma batedeira doméstica (Philips Walita) por 3 min. Sob agitação, a esta suspensão, foi lentamente adicionado o óleo (50, 70 e 90 % em massa em relação à suspensão) até a completa emulsificação. Esta emulsão cerâmica foi rapidamente vazada em moldes cilíndricos e os corpos-de-prova foram secos a temperatura ambiente por cinco dias. A queima das amostras produzidas foi realizada em forno tipo mufla (Jung, J200) com aquecimento a uma taxa de 0,5°C/min até 600°C com um patamar de 30 minutos (para eliminação dos componentes orgânicos) seguindo a 10°C/min até 700°C, para sinterização.

A densidade aparente das espumas foi determinada relacionando as suas medidas geométricas obtidas por meio de um paquímetro (Mitotoyo, precisão de $\pm 0,01$ mm) e às suas massas obtidas por meio de balança analítica (Shimadzu, AX200, precisão de 0,001g).

As densidades relativas foram determinadas, relacionando-se as densidades aparentes e a densidade real do pó de vidro moído determinada por picnometria ao gás hélio (Quantachrome Ultrapycnometer, 1000 (LIMAC)).

A microestrutura de poros pôde ser visualizada a partir de imagens das superfícies de fratura das amostras queimadas, obtidas por um Smartphone Samsung Galaxy S4 Mini GT-I9192. A condutividade térmica das espumas foi determinada em um equipamento TCi Thermal Conductivity Analyzer, C-THERM TECHNOLOGIES.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o resultado da análise química referente ao resíduo de vidro, onde P.F. é a Perda ao Fogo.

Tabela 1: Composição química do resíduo de garrafa de vidro.

Óxidos constituintes (% massa)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	P.F.
70,60	2,15	0,10	9,56	0,02	16,68	0,02	0,04	0,33

Como pode ser observado em ordem decrescente, os principais óxidos constituintes do vidro são a SiO₂, o Na₂O e o CaO. Os valores encontrados de vitrificante, fundente e estabilizante são valores tipicamente encontrados em vidros do tipo soda-cal. Também pode se observar uma pequena quantidade de Al₂O₃ possivelmente utilizada na formulação deste vidro para melhorar a resistência química e térmica. O vidro soda-cal é comumente empregado na fabricação de vidros para utensílios domésticos, janelas, vasilhames (garrafas de bebidas), entre outros. Para definir o ciclo de queima a ser empregado na consolidação das cerâmicas celulares produzidas com o resíduo de vidro, foi necessário entender como este se comporta quando submetido a um aquecimento controlado. A Figura 1 apresenta as curvas de retração térmica linear e calorimetria exploratória diferencial (DSC) do resíduo de vidro em função da temperatura.

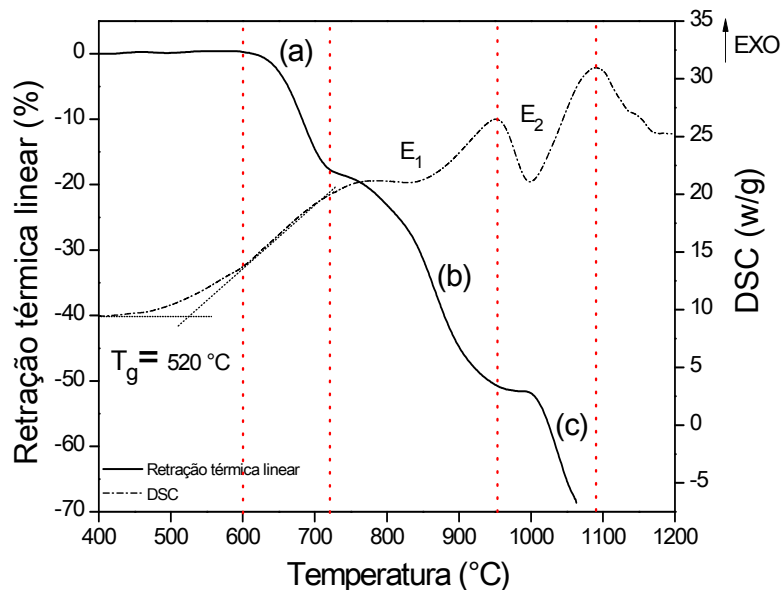


Figura 1: Retração térmica e calorimetria exploratória diferencial (DSC) do resíduo de vidro em função da temperatura.

Em geral, na Figura 1, foi possível observar três eventos em termos de retração térmica linear: a retração (a) referente à densificação, e as retrações (b) e (c) referentes à fusão de fases vítreas distintas. A retração (a), densificação, tem início em torno de 600°C, completando-se em 720°C, num intervalo de temperatura (ΔT) de aproximadamente 120°C com 20% de retração. A retração (b), “fusão”, tem início em torno de 720°C completando se em 950°C. A retração (c), “fusão”, acontece entre 950 e 1090°C. Ao analisar a curva de DSC pode-se observar a temperatura de transição vítrea (T_g) próximo a 520°C ⁽¹⁰⁾ e que as retrações (b) e (c), atribuídas à fusão, são acompanhados por eventos endotérmicos E_1 e E_2 , respectivamente, nas mesmas faixas de temperaturas.

Visando determinar a temperatura de eliminação dos compostos orgânicos que estruturam a cerâmica celular a verde, foi realizada uma análise termogravimétrica (TG) e calculada sua derivada (DTG), como mostrado na Figura 2.

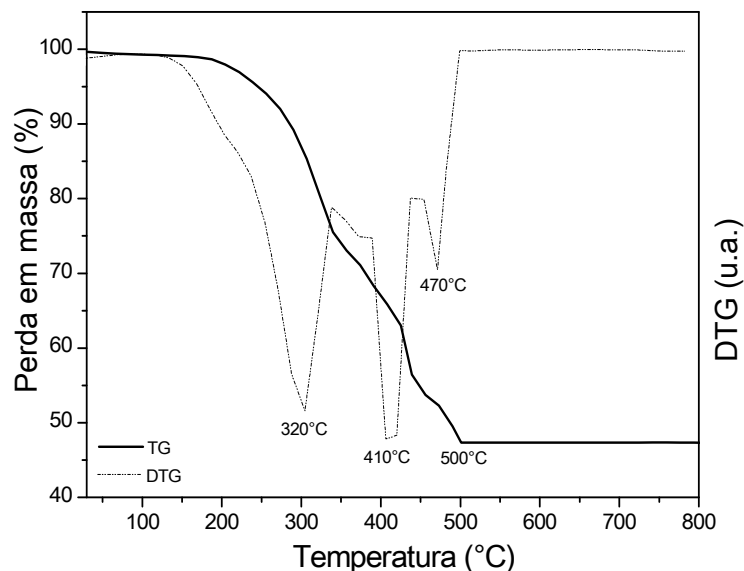


Figura 2: Análise termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) da cerâmica celular verde.

Como os compostos orgânicos são os mesmos em todas as composições preparadas, foi escolhida apenas uma como exemplo (70% em óleo) para realizar a análise termogravimétrica (TG). Observou-se (Figura 2) três principais estágios de decomposição que ocorrem em três temperaturas diferentes, curva de DTG. O primeiro estágio de decomposição em 320°C, o segundo em 410°C e o terceiro em 470°C. Além disso, ao analisar a curva de perda em massa, pode se observar que

esta se mantém constante após a temperatura de 500°C, ou seja, não há mais decomposição de material orgânico.

Após, as análises térmicas do vidro e da cerâmica celular verde e conhecendo-se a região de temperatura que ocorre a densificação do vidro (600-700°C) e a eliminação dos orgânicos que estruturam os poros da cerâmica celular (até 500°C), foi possível definir um ciclo térmico que paralelamente eliminasse os componentes orgânicos e densificasse a estrutura vítrea (arestas) sem colapsar as amostras. Assim, o ciclo térmico definido para queima compreendeu os seguintes estágios: aquecimento a 0,5°C/min até 600°C com um patamar de 30 minutos seguindo a 10°C/min até 700°C.

A Figura 3 mostra os valores de porosidade calculadas das cerâmicas celulares preparadas com diferentes frações de óleo de soja (50; 70 e 90% massa de óleo de soja) após processo de queima.

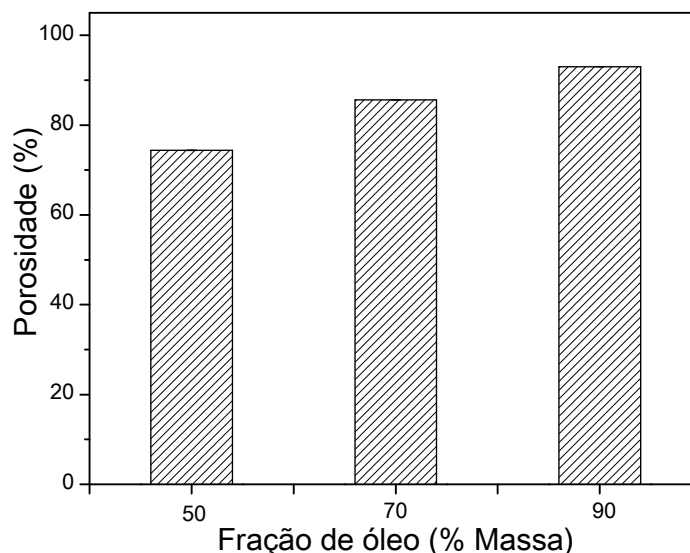


Figura 3: Porosidade das cerâmicas celulares após processo de queima em função do agente porogênico (50; 70 e 90 % massa de óleo de soja).

Pode-se perceber, como esperado, um aumento da porosidade com o aumento da fração de óleo de soja (agente porogênico). Entretanto, o acréscimo do valor da porosidade de cada composição não aumenta proporcionalmente com o aumento da fração de óleo de soja. Este comportamento possivelmente deve-se ao tempo de homogeneização da emulsão cerâmica, não aprimorado, somado a característica do emustab® (agente emulsificante) em emulsificar ar além de óleo. A Figura 4 apresenta imagens das cerâmicas celulares preparadas com diferentes frações de óleo de soja ((a) 50; (b) 70 e (c) 90% massa de óleo de soja) após queima. Em

todas as amostras observa-se uma distribuição homogênea de poros. Nota-se também que, à medida que a porosidade aumenta (Figura 3), os poros tendem a aumentar de tamanho. Este comportamento, provavelmente, deve-se ao coalescimento de poros durante a secagem e queima das cerâmicas celulares. O coalescimento, indicado pela seta, das micelas pode ser evidenciado mais claramente na Figura 4 (c).

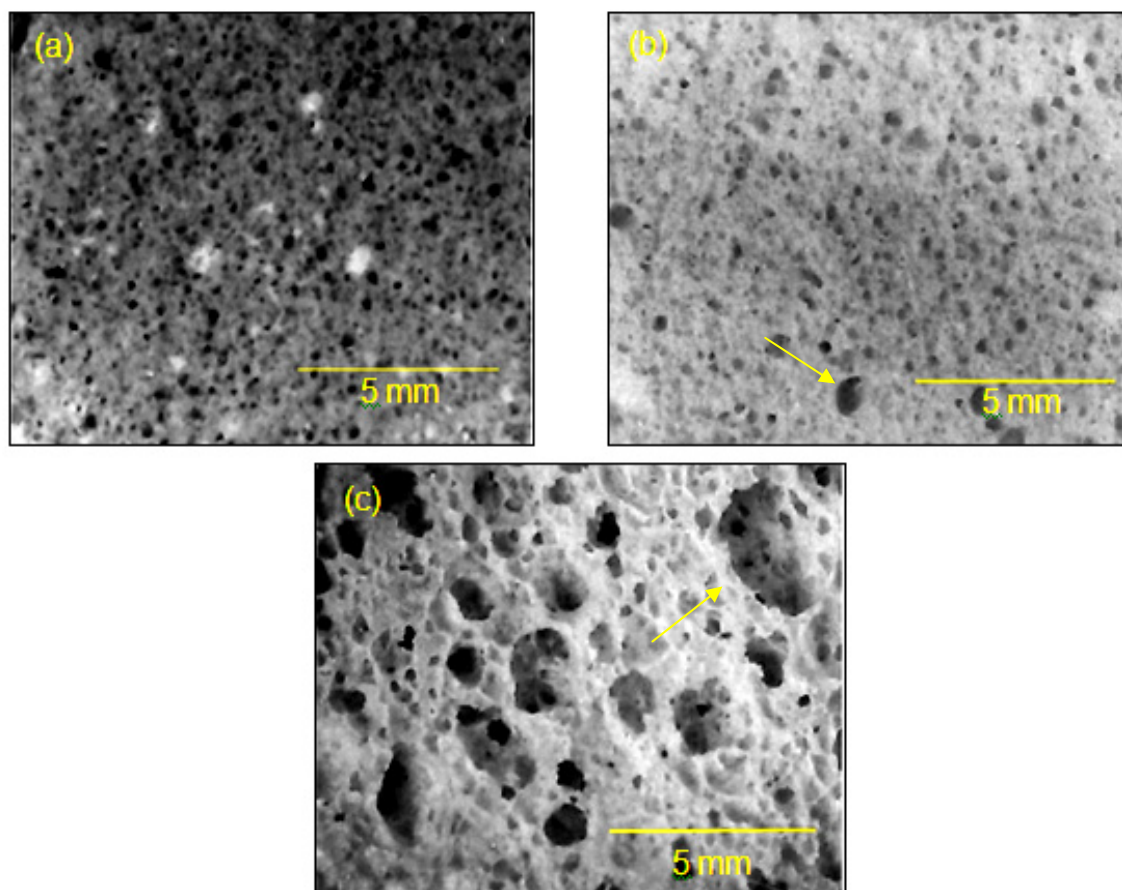


Figura 4: Imagens de fratura das cerâmicas celulares após queima preparadas com diferentes frações de óleo de soja (a) 50%, (b) 70% e (c) 90%.

A Figura 5 mostra o gráfico da condutividade térmica das cerâmicas celulares vítreas queimadas em função da fração de óleo de soja. Observa-se em geral, Figura 5, que os valores da condutividade térmica diminuem com o aumento da porosidade, como esperado. Além disso, os valores de condutividade térmica são baixos com variações pequenas entre as composições. Os valores baixos de condutividade térmica, média de 0,07 W/m.K, caracterizam as cerâmicas celulares produzidas como isolantes térmicos.

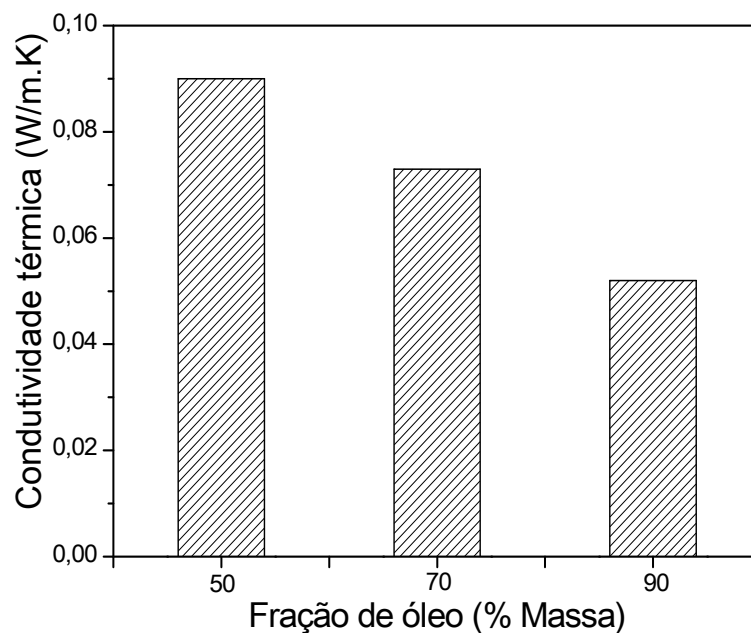


Figura 5: Condutividade térmica das cerâmicas celulares após queima em função da quantidade de agente porogênico (50; 70 e 90% massa de óleo de soja) adicionado.

CONCLUSÃO

Cerâmicas celulares vítreas à base de resíduos de vidro de garrafa foram obtidas por meio de emulsificação de óleo de soja (50, 70 e 90% massa em relação à suspensão) em suspensão cerâmica aquosa (60% vol.), seguida de gelificação, secagem e tratamento térmico. O processamento cerâmico adotado é simples e não necessitou do uso de aditivos tóxicos. O resíduo de vidro é do tipo soda-cal e sua densificação tem início em torno de 600°C, completando-se em 720°C com 20% de retração. As cerâmicas celulares verdes apresentaram três principais estágios de decomposição de material orgânico (320; 410 e 470°C). O processo possibilitou a obtenção de cerâmicas celulares com porosidade na faixa de 75-90% com poros bem definidos e distribuídos. Os valores de condutividade térmica diminuem com o aumento da porosidade e são baixos (média de 0,07 W/m.K), caracterizando as cerâmicas celulares vítreas como isolantes térmicos. As propriedades obtidas mostram que essa rota de processamento é adequada quando o objetivo é obter materiais com estrutura homogênea, elevada porosidade e baixas condutividades térmicas.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- (1) ASSIS O.B.G. O uso de vidro reciclado na confecção de membranas para microfiltração. *Cerâmica*, v. 52, p. 105-113, 2006.
- (2) ABIVIDROS - Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro. In: <http://www.abividro.org.br/reciclagem-abividro/beneficios-da-reciclagem-do-vidro>. Acessado em 14/03/2014.
- (3) CEMPRE-Compromisso Empresarial para a Reciclagem, in: <http://www.cempre.org.br>. Acessado em 14/03/2014
- (4) LIMA, N.M.O.; VELOSO, I.T.B.M.; MORAIS, C.R.S.; RIBEIRO, LIMA, L.M.R. Reciclagem de embalagens de resíduos vítreos para confecção de artefatos de decoração. in: III Conferência Internacional de Gestão de Resíduos Sólidos, São Paulo, SP, 2013.
- (5) ZESCHKY, J.; NEUBAUER, J.; JASON LO, S.H.; KUMMERA, B.; SCHEFFLER, M.; GREIL, P. Pre-ceramic polymer derived cellular ceramics. *Compos. Sci. Technol.* v.63, p. 2361-2370, 2003.
- (6) BARG, S.; SOLTMANN, C.; ANDRADE, M.; KOCH, D.; GRATHWOHL, G. Cellular Ceramics by Direct Foaming of Emulsified Ceramic Powder Suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.* v.91, p. 2823 - 2829, 2008.
- (7) SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P.; "Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications", Wiley VCH, Germany 2005.
- (8) SILVEIRA, C.B.; ESCOBAR, J.A.; QUINTERO, M.W.; SOUSA, E.; MORAES, E.G.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P.; RAMBO, C.R.; HOTZA, D. Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmica celular de $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (LZSA). *Quim. Nova*, v. 30, No. 5, p.1104-1107, 2007.
- (9) SOUSA, E.; DELLÚ JR. M.; PANDOLFELLI, V.C.; ORTEGA, F.S. Produção de cerâmicas celulares por emulsão seguida de gelificação. *Cerâmica*, v. 57, p. 38-44, 2011.
- (10) PADILHA, A.F.; *Materiais de engenharia – Microestrutura e propriedades*. Curitiba: Hemus, 2000.

PRODUCTION OF CELLULAR CERAMICS FROM WASTE GLASS IN EMULSION FOLLOWED BY GELLING

ABSTRACT

Every day large quantities of waste glass can be reused for the development of alternative materials. A viable option is cellular glass-ceramics for thermal insulation, which, with isolated pores, have a low thermal conductivity, low density, and service temperatures higher than polymer insulating materials. In this work a suspension of waste glass (ceramic matrix), Agar-agar (gelling) and Emustab ® (emulsifier), was prepared with different fractions of oil (50, 70 and 90%). Cylindrical samples were produced and burned at 800°C/30 min. The results showed that the glass-ceramic exhibited cell porosity between 75 and 90% with well-defined pores and distributed with low thermal conductivity (0.05 to 0.09 W / m.K), indicating that the materials obtained are potential candidates to act as thermal insulators, such as panels for coatings used in construction.

Keywords: *Emulsions, cellular ceramics, glass waste.*