

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CELULARES A PARTIR DE RESÍDUOS DE VIDRO E FOLHAS DE BANANEIRA

S. Arcaro^{1-2*}; B.G. de Oliveira Maia¹⁻²; L. Granados¹⁻²; F.R. Cesconeto¹⁻²; N. Sellin³; A.P. Novaes de Oliveira¹⁻²

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

²Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER)

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

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

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

³Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) – Joinville, SC, Brasil

RESUMO

Neste trabalho, composições contendo vidros de garrafas transparentes (VGT) e diferentes frações mássicas (30-50%) de folhas de bananeira (FB), ressecadas e trituradas, foram preparadas para a obtenção de materiais celulares para serem aplicados em sistemas de isolamento térmico. As composições formuladas e preparadas foram, em uma etapa posterior, misturadas, compactadas uniaxialmente (10 MPa) e então queimadas entre 700 e 850°C por 30 min com o propósito de investigar o efeito da adição das folhas de bananeira na formação de poros e nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais processados. Os resultados indicaram que as espumas vítreas obtidas, com porosidades entre 58,5 e 87,5%, resistência à compressão entre 1,17 e 3,50 MPa e condutividade térmica entre 0,06 e 0,15 W/mK, são materiais potenciais para atuarem como isolantes térmicos com propriedades adequadas para uma aplicação específica.

Palavras-chave: *materiais celulares, resíduos sólidos, vidros, folhas de bananeira.*

INTRODUÇÃO

O uso de espumas vítreas é viável em aplicações que envolvem temperaturas menores que 500°C, como por exemplo, em sistemas de isolamento térmico utilizados na construção civil tais como painéis, blocos, telhados, lareiras, churrasqueiras, entre outros. Além disso, espumas vítreas possuem resistência mecânica, estabilidade química e térmica maior do que as espumas poliméricas normalmente empregadas nestes casos ^(1,2,3).

Devido a sua simplicidade, uma das técnicas amplamente utilizadas, para a produção de espumas vítreas, é a da adição de um agente porogênico ao vidro moído, seguido de sua remoção na etapa de tratamento térmico (queima), formando uma estrutura celular ^(3,4). Os agentes porogênicos podem ser sintéticos (polímeros) ou naturais (resíduos vegetais e minerais) ⁽⁴⁾.

Os resíduos vegetais apresentam, em suas composições, diferentes constituintes como celulose, hemicelulose e lignina, que abrem muitas oportunidades de agregação de valor e podem ser uma alternativa de baixo custo para utilização como agentes porogênicos ⁽⁵⁾. Um resíduo vegetal significativo no Brasil são os oriundos da bananicultura, como folha e pseudocaule de bananeira ⁽⁶⁾. Estima-se que a produção de bananas em 2012, no país, tenha sido de aproximadamente 6 milhões de toneladas, o que resultou em 7,5 t de resíduos de folha de bananeira ⁽⁷⁾.

O vidro utilizado na fabricação de espumas vítreas pode, no entanto, ser também, vidro proveniente de descarte. Reciclar e utilizar vidros contribui com a matriz energética nacional por meio da economia de grande quantidade de energia, já que para se produzir 1 kg de vidro novo são necessários 4500 kJ, enquanto que para se produzir 1 kg de vidro reciclado necessita-se de apenas 500 kJ ^(8,9).

A fim de reduzir os custos de produção, e obtenção das matérias-primas, diversas modificações têm sido aplicadas às técnicas de processamento e aos materiais de partida ⁽²⁾. Além disso, espumas vítreas representam uma destinação interessante para resíduos de vidros e de vegetais de um ponto de vista econômico e ambiental. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir materiais celulares a partir de garrafas de vidro e folhas de bananeira em diferentes frações mássicas, para serem utilizados como isolante térmico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas, como matérias-primas, garrafas de vidro transparentes, VGT (tipo sódico-cálcico) e folhas de bananeira (FB). As garrafas de vidro selecionadas foram lavadas e secas em estufa (SP LABOR®) a 110°C por 2 h. Em uma etapa posterior, as garrafas de vidro foram trituradas 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 µm (passantes em

peneira de 325 Mesh), foram obtidos. A distribuição e tamanho médio de partículas ($d_{50}=6 \mu\text{m}$) foram obtidos por meio de um analisador de partículas a laser (Cilas 1064L). Os pós de vidro obtidos foram então quimicamente analisados por fluorescência de raios X (FRX, Philips PW 2400).

As amostras de folhas de bananeira, *Musa cabendishii*, popularmente conhecida na região sul do Brasil como nanica, foram coletadas diretamente da planta ou recolhidas do solo já ressecadas. As amostras coletadas foram trituradas em um moinho de facas, ajustado com peneiras de 5 mm. Posteriormente, foram utilizadas apenas as partículas passantes em peneira com abertura de 1,20 mm. As FB trituradas foram caracterizadas por análise química elementar e análise química aproximada. A partir da análise química aproximada, foram determinados os teores de umidade, sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo das amostras por termogravimetria (secagem em estufa e queima em mufla). Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados por analisador elementar e enxofre por espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES).

As amostras foram secas a 110°C por 2 h em estufa e misturas (mistura a seco em moinho de bolas por 5 min) contendo diferentes proporções de VGT (50-70% em massa) e de FB (30-50% em massa) foram preparadas (em moinho rápido de laboratório) com adição de 5% de água. As misturas preparadas, foram em uma etapa posterior, compactadas uniaxialmente em matriz de aço por meio de uma prensa hidráulica (Bovenau P10 ST) a 10 MPa. Os corpos-de-prova obtidos, em forma de discos (10 x 6 mm), foram secos em estufa a 110°C por 2 h.

O comportamento térmico durante queima dos pós das matérias-primas foi estudado por meio de análises em dilatômetro ótico (Expert System solution, Misura ODHT) a 10°C/min (atmosfera oxidante). Com base nas análises dilatométricas, corpos-de-prova foram queimados em diferentes temperaturas e tempos e submetidos a diversas medidas e análises.

Para identificar os fenômenos associados às reações físico-químicas no vidro, bem como a perda de massa referente à decomposição de matéria orgânica das folhas de bananeira, análise exploratória diferencial (DSC), e termogravimetria (TG), de amostras de pós de vidro de garrafa e folhas de bananeira foram realizadas em um equipamento TA instruments, SDT - 600, a 10°C/min em atmosfera oxidante.

Os corpos-de-prova obtidos (compactos de pós das misturas) foram aquecidos em forno mufla (Jung J200) até 600°C a 0,5°C/min e mantidos por 30 min nesta

temperatura (primeira etapa) e então aquecidos até 700, 800 e 850°C a 10°C/min com patamar de 30 minutos (segunda etapa) e resfriados até a temperatura ambiente (terceira etapa). Valores de densidade relativa e porosidade foram determinados relacionando-se as densidades aparentes, calculadas a partir das dimensões geométricas dos corpos-de-prova e de suas massas, com as densidades teóricas (real), medidas por picnometria ao gás hélio (Quantachrome Ultra pycnometer 1000 - LIMAC). A microestrutura de poros pôde ser visualizada a partir de imagens das superfícies de fratura das amostras tratadas termicamente, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, MEV (Philips, modelo XL-30).

A resistência mecânica à compressão das espumas obtidas foi realizada a temperatura ambiente utilizando um texturômetro (Stable Micro Systems TA. XT Plus Texture Analyser) com uma célula de carga de 50 kg. Foram utilizados corpos-de-prova cilíndricos com diâmetros nominais de 10 mm. Para cada condição de processamento, 5 corpos-de-prova foram ensaiados a uma velocidade de carregamento de 1 mm/min. As superfícies dos corpos-de-prova foram cobertas com uma borracha flexível com o objetivo de eliminar efeitos de carregamento localizado devido à topografia da superfície das amostras. A condutividade térmica foi determinada em um equipamento TCi Thermal Conductivity Analyzer, C-THERM TECHNOLOGIES, em amostras em forma de disco com dimensões nominais de 30 mm de diâmetro e 8 mm de espessura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a análise química realizada por FRX do VGT. Pode-se verificar, a presença predominante de SiO₂, Na₂O e CaO em quantidades tipicamente encontradas em vidros sódico-cálcicos.

Tabela 1: Composição química do VGT obtida por FRX. P.F.: Perda ao Fogo.

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

A Figura 1 mostra as curvas de retração térmica linear, bem como a curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) referentes ao VGT.

Como observado, associando as técnicas de dilatométrica e calorimetria exploratória diferencial (DSC), pode-se acompanhar o comportamento térmico do VGT. Verifica-

se que há uma descontinuidade da linha de base em torno de 520°C, característico da temperatura de transição vítrea (T_g)⁽¹⁰⁾.

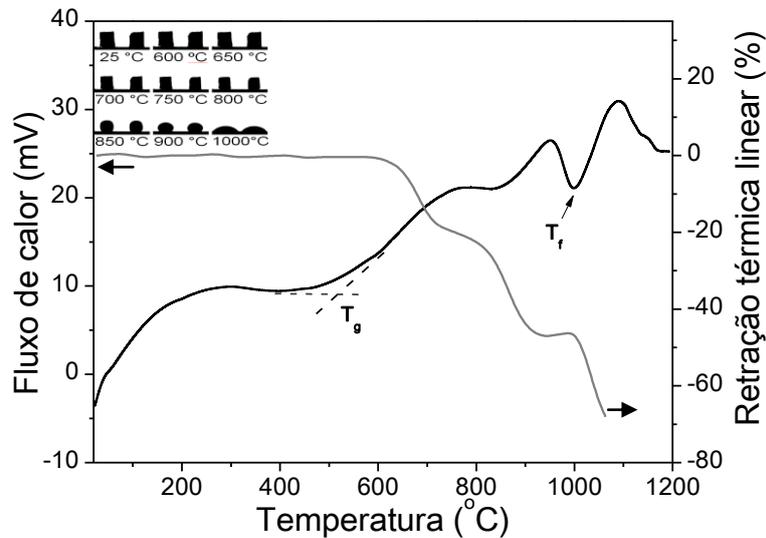


Figura 1: Curvas de retração térmica linear e DSC do VGT.

Observa-se também, na Figura 1, um pico endotérmico a aproximadamente 1000°C o qual pode ser atribuído à fusão (T_f) do vidro (fusão de fases cristalinas formadas durante o aquecimento do vidro), que pode ser confirmada observando-se a curva de retração térmica linear, e as imagens (topo do gráfico) obtidas durante este ensaio. Observa-se também, a partir da curva de retração térmica linear do vidro, que em torno de 600°C tem início o processo de sinterização do mesmo. A 850°C os compactos de pós de vidro começam a perder a forma, fato provavelmente explicado pela baixa viscosidade do vidro com o incremento da temperatura. A 900°C o vidro já se apresenta em forma de esfera e a 1000°C, pode-se perceber tanto pela dilatometria (em termos de retração), quanto pelo DSC, que ocorre a fusão do vidro (T_f). A Tabela 2 mostra os resultados da análise química aproximada e elementar das amostras de FB.⁽⁶⁾

Tabela 2: Análise química aproximada e elementar da folha de bananeira.

Parâmetros	Teores (%)
Umidade	7,81 ± 0,3
Sólidos voláteis	78,16 ± 0,8
Carbono fixo	15,59 ± 0,4
Cinzas	6,2 ± 0,4
Carbono	43,28
Hidrogênio	6,23
Nitrogênio	0,98
Enxofre	0,49

A umidade das FB *in natura* utilizada foi de aproximadamente 8%. A umidade da biomassa é um fator importante, pois interfere diretamente em outros parâmetros como o poder calorífico inferior, que decresce com o aumento da umidade, e a condutividade térmica ^(6,11,12).

Os teores de sólidos voláteis indicam a presença de matéria orgânica e representam as frações lignocelulósicas e de carbono presentes nas amostras e expressa a quantidade mássica dos componentes da biomassa que primeiramente entram em combustão ^(12,13). As cinzas representam 6,2% do total. Estudos indicam baixa concentração de cinzas na biomassa, de 0,3 a 1%, porém em resíduos agroindustriais, como cascas de arroz, as cinzas podem representar 23%, e menos de 3% para bagaço da cana ^(6,11,15). O teor de carbono encontrado foi de 43,4%.

A Figura 2 mostra as curvas de perda de massa e calorimetria exploratória diferencial das FB.

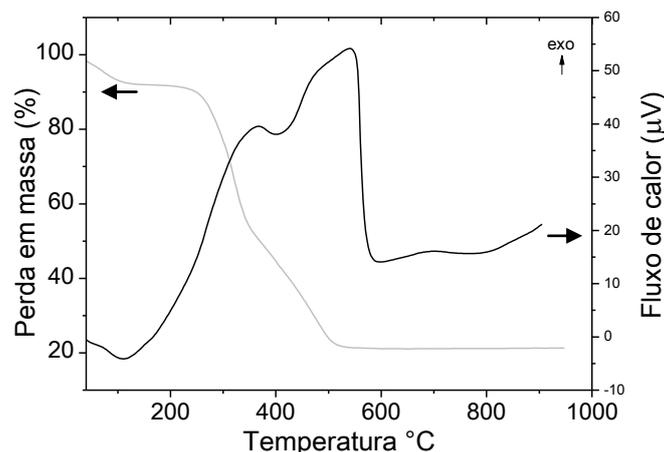


Figura 2: Curvas DSC/TG das amostras de folha de bananeira.

As FB apresentaram três estágios de degradação térmica. O primeiro ocorreu da temperatura ambiente até aproximadamente 150°C, o qual está relacionado à perda de umidade da amostra, correspondente a uma perda de massa de 9,2% para as folhas. Estes valores são próximos aos valores encontrados por análise aproximada, apresentados anteriormente.

No segundo estágio, compreendido entre 145°C e 585°C, ocorreu a maior perda de massa, atribuída à degradação de materiais voláteis e da hemicelulose, celulose e parte da lignina, constituintes das biomassas, com perdas mássicas para as amostras de folhas, de 80,3%. Nesse estágio também é possível identificar as temperaturas de ignição do processo de combustão das biomassas ⁽¹⁶⁾.

No terceiro estágio, as perdas de massa são relativas à parte da lignina que ainda não havia sido degradada e representam os compostos inorgânicos restantes das amostras como a sílica. Os resultados indicam que 89,6% da FB se decompõem em até 585°C. Ainda conforme a Figura 2, os picos exotérmicos correspondem aos estágios de degradação térmica das frações de hemicelulose, celulose e lignina, gradativamente. A maior liberação de energia, na qual ocorre a degradação dos materiais voláteis, foi observada no terceiro evento ocorrido em 558°C.

Os produtos da degradação térmica da biomassa consistem de umidade, materiais voláteis, e cinzas⁽⁶⁾. Os voláteis são subdivididos em gases, tais como hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono, dióxido de carbono e alcatrões. Os rendimentos dependem da temperatura e da taxa de aquecimento.⁽¹⁶⁾

Com base nos comportamentos térmicos do VGT e das FB, definiu-se o seguinte ciclo de queima dos compactos constituídos de VGT e FB: aquecimento a 0,5°C/min até 600°C por 120 minutos para decomposição da FB e assim a liberação dos gases CO/CO₂ responsáveis pela formação dos poros. Esta temperatura (600°C) é próxima a transição vítrea (T_g), e o VGT, apesar de se encontrar em um estado viscoso, ainda mantém a estrutura celular originada pela decomposição das folhas. Na sequência, a temperatura foi aumentada até 700, 800, 850°C a 10°C/min para promover a sinterização dos corpos-de-prova e assim o aprisionamento dos gases liberados na etapa de decomposição das folhas de bananeira.

A Figura 3 mostra o efeito da temperatura de queima sobre a densidade aparente (a) e porosidade (b) das espumas cerâmicas.

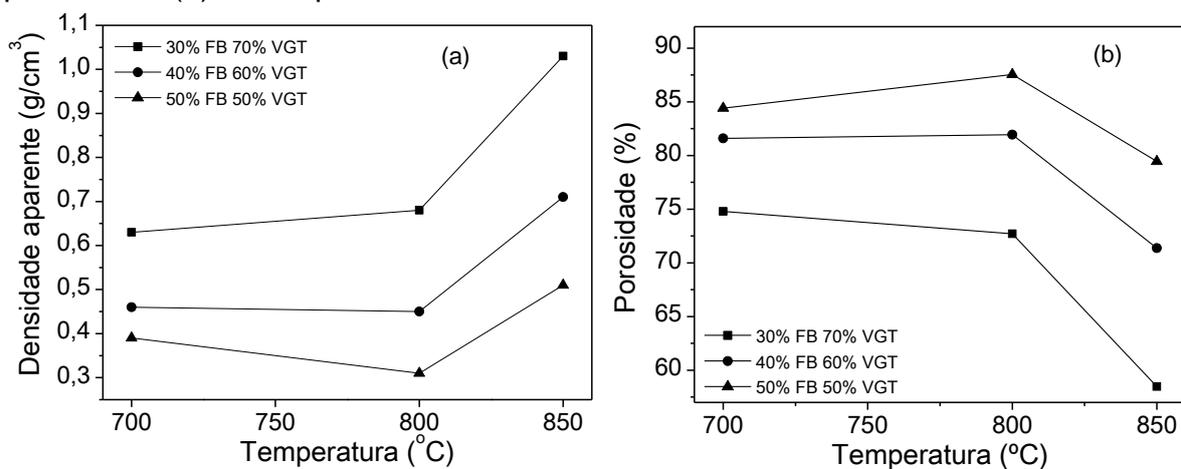


Figura 3: Densidade aparente (a) e porosidade (b) das espumas vítreas em função da temperatura de queima.

Pode-se observar pela Figura 3 (a) que as densidades aparentes variaram entre 0,31 e 1,03 g/cm³. Composições com 50% de adição de FB foram as que apresentaram menores densidades para todas as temperaturas de sinterização. Como pode ser visto, a porosidade (Figura 3 (b)) das espumas vítreas variou entre 58,5 e 87,5%. À medida que a temperatura de queima aumenta de 700 para 800°C a porosidade manteve-se praticamente constante. Todavia, na temperatura de 850°C ocorre uma diminuição significativa da porosidade para todas as composições. Este comportamento está relacionado, provavelmente, a uma diminuição da viscosidade do vidro, não sendo suficiente para manter a estrutura celular, já que 850°C está muito próximo de sua temperatura de fusão. Desta forma, o aumento da pressão interna causado pelos gases resultantes da decomposição das FB, causam o rompimento das paredes dos poros permitindo o escape dos gases, resultando em baixa porosidade.

Pode-se observar também que, quanto maior o teor de FB, mais intenso é o processo de formação de poros, para uma mesma temperatura de queima, e conseqüentemente, poros maiores (coalescimento) e mais heterogêneos são originados. De fato, as micrografias da Figura 4 evidenciam estes aspectos mencionados.

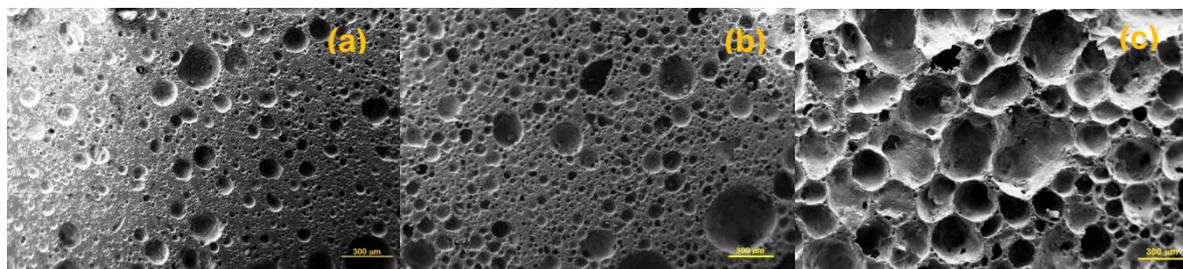


Figura 4: Micrografias (MEV) das espumas vítreas com adições de: (a) 30%, (b) 40% e (c) 50% de folhas de bananeira queimadas a 800°C por 30 min, respectivamente.

De um modo geral, a porosidade provoca uma diminuição na resistência mecânica dos materiais. Tipicamente, as espumas submetidas à compressão apresentam um comportamento mecânico caracterizado por três regimes: linear elástico, platô e densificação. Inicialmente ocorre a deformação elástica das paredes e/ou filamentos da espuma. A região do platô, segundo estágio, inicia-se quando ocorre uma queda brusca no valor da tensão, associada à fratura do material. Esta região apresenta grandes flutuações da tensão aplicada devido à quebra sucessiva dos filamentos

que constituem a espuma. No terceiro estágio do processo, a tensão aumenta devido à densificação da espuma vítrea ⁽³⁾.

A Figura 5 apresenta os resultados dos ensaios de resistência mecânica das espumas vítreas (região do segundo estágio) com adições de 30, 40 e 50% de FB, queimadas a 700, 800 e 850°C por 30 min.

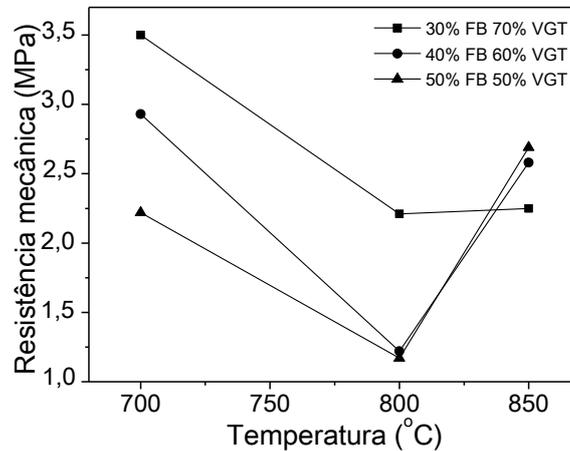


Figura 5: Resistência mecânica à compressão das espumas vítreas com adições de 30, 40 e 50% de folhas de bananeira queimadas a 700, 800 e 850°C por 30 min, respectivamente.

Na Figura 5, observa-se que a resistência mecânica das espumas vítreas de todas as composições sofre um decréscimo acentuado com o incremento da temperatura de queima, isto é de 700 para 800°C. Este resultado está em bom acordo com os resultados de porosidade observados, isto é, a resistência mecânica diminui com o aumento da porosidade, que enfraquece a estrutura. Com o incremento da temperatura de 800 para 850°C, verifica-se que a resistência mecânica volta a aumentar, fato explicado devido a diminuição da porosidade pela provável diminuição da viscosidade do VGT, não sendo suficiente para manter a estrutura celular.

A Figura 6 apresenta os resultados de condutividade térmica das espumas vítreas com adições de 30, 40, 50% de FB, tratadas a 700, 800, 850°C por 30 min. Pode se observar que a condutividade térmica das espumas vítreas das composições, sofre um decréscimo com o incremento da temperatura de 700 para 800°C. Este fato se deve a contribuição da porosidade na diminuição da condutividade térmica, principalmente nos casos em que os poros são fechados e isolados. Com o

incremento da temperatura de 800 para 850°C, verifica-se que a condutividade térmica volta a aumentar, fato explicado devido diminuição da porosidade.

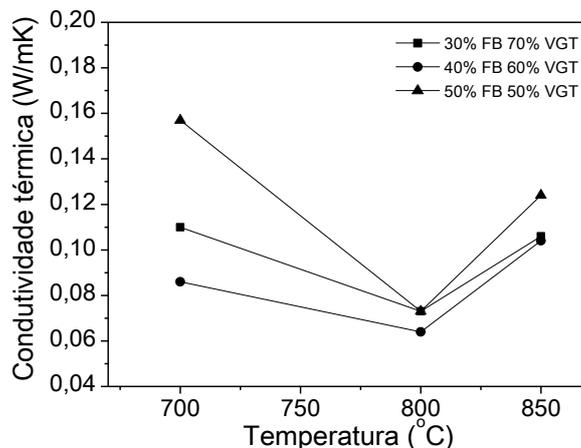


Figura 6: Condutividade térmica das espumas vítreas com adições de 30, 40 e 50% de folhas de bananeira queimadas a 700, 800 e 850°C por 30 min, respectivamente.

CONCLUSÕES

Com base nos objetivos propostos neste trabalho, conclui-se que espumas vítreas obtidas, queimadas entre 700 e 850°C por 30 min, com porosidades entre 58,5 e 87,5%, apresentaram resistência mecânica à compressão variando entre 1,17 e 3,50 MPa e condutividade térmica variando entre 0,06 e 0,15 W/mK.

A folha de bananeira ressecada se mostrou um resíduo vegetal com propriedades interessantes para ser utilizada como agente porogênico, indicando novas aplicações para este resíduo.

Os valores das medidas das propriedades tipicamente avaliadas indicam que as espumas vítreas obtidas podem ser recomendadas para aplicações estruturais 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) SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. Cellular Ceramics. Structure, Manufacturing, Properties and Applications, Germany: Wiley-VCH, 2005.

- (2) BERNARDO, E.; CEDRO, R.; M. FLOREANA, M.; HREGLICH, S. Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams. *Ceramics International*, v.33, p. 963-968,2007.
- (3) GIBSON, L.J.; ASHBY, M.F. *Cellular solids: structure and properties*. 2ed. New York: Cambridge University Press, 1997.
- (4) SOUSA, E.; RAMBO, C.R.; KLEGUES, M.; OSCAR, R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, N. A. P. Vitrocerâmicas porosas do sistema LZSA utilizando resíduos orgânicos como agentes formadores de poros. *Exacta*, v. 4, n.2, p. 289-296, 2006.
- (5) ROSA, M.F.; SOUZA, F.M.S.M; FIGUEIREDO, M.C.B.; MORAIS, J.P.S.; SANTAELLA, S.T.; LEITÃO, R.C. Valorização de resíduos da agroindústria. In: II simpósio internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais, Foz do Iguaçu, 2011. *Anais...II SIGERA, Volume 1: Palestras*, 2011.
- (6) SELLIN, N.; OLIVEIRA, B.G.; MARANGONI, C.; SOUZA, O.; OLIVEIRA, A.P.N.; OLIVEIRA, T.M.N. Use of banana culture waste to produce briquettes. *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, p.349-354, 2013.
- (7) IBGE - Produção Agrícola Municipal, 2012. Disponível em: <http://www.cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em 13 de março de 2014.
- (8) ALVES, O.L.; GIMENES, I.F.; MAZALLI, I.O. Vidros. *Cadernos Temáticos Química Nova na Escola – Novos Materiais – Edição Especial*, p. 9-20, 2001.
- (9) G. SCARINCI, G.; BRUSATIN, G.; BARBIERI, L.; CORRADI, A.; LANCELLOTTI, I.; COLOMBO, P.; HREGLICH, S.; DALL'IGNA, R. Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibers, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 20, p. 2485–2490, 2000.
- (10) PADILHA, A.F.; *Materiais de engenharia – Microestrutura e propriedades*. Curitiba. Hemus livraria, distribuidora e editora. 2000.
- (11) QUIRINO, W.F. Características de briquetes de carvão vegetal a seu comportamento na combustão. 1991. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - ESALQ/USP, Piracicaba, SP.
- (12) MOERS E.M.; VIEIRA A.C.; FERNANDES D.M.; SOUZA S.N.M.; BARICATTI R. A. Caracterização da biomassa residual proveniente de resíduos agrícolas para

geração de energia. In: I COLASSA – CONGRESSO LATINO AMERICANO DE SUINOCULTURA E SUSTENTABILIDADE AMBIENTAL. Foz do Iguaçu, PR. 2011.

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

(14) GARCIA, R.; PIZZARO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J.L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource Technology, v. 103, p. 249-258, 2012.

(15) FERNANDES, E.R.K. Valorização de resíduos gerados na bananicultura por conversão termoquímica por pirólise. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville.

(16) DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. Progress in Energy and Combustion Science, v. 30, p. 219 – 230, 2003.

DEVELOPMENT OF CELLULAR MATERIALS FROM GLASS WASTES AND BANANA LEAVES

ABSTRACT

In this work, compositions containing transparent glass bottles and banana leaves (desiccated and crushed), with different mass fractions (30-50%), were prepared for obtaining cellular materials for thermal insulation purposes. The formulated and prepared compositions were mixed, pressed (10 MPa) and then fired between 700 and 850°C for 30 min in order to investigate the effect of the banana leaves on the formation of pores and on the thermal and mechanical properties of the processed cellular glasses. The results indicated that the obtained cellular glasses with porosities between 58.5 and 87.5%, compressive strength ranging between 1.17 and 3.50 MPa and thermal conductivity ranging between 0.06 and 0.15 W/mK are potential candidates to work as thermal insulators with appropriate properties for a specific application.

Keywords: Cellular materials, wastes, glasses, banana leaves.