



DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS CERÂMICAS PELA RECICLAGEM DE VIDROS OCOS.

Ytalo Luiz Ouriques Rodrigues¹, Crislene Rodrigues da Silva Moraes²

RESUMO

Espumas cerâmicas ou cerâmica porosa são materiais que possuem uma estrutura leve, composta geralmente por 40 a 90% de porosidade; estas possuem alta resistência mecânica comparada com espumas poliméricas, alta refratariedade, ampla faixa de permeabilidade, resistência ao desgaste e a altas temperaturas, entre outras propriedades que possibilitam uma gama de aplicações. Vários materiais são utilizados na sua produção, entre eles destacam-se, a alumina, a hidroxiapatita, zircônia, entre outros. Além disso, existe a possibilidade de utilização de resíduos vítreos, que pode ser inclusive ser proveniente da reciclagem. Assim, este trabalho tem como objetivo desenvolver espumas cerâmicas a partir da reciclagem de garrafas de envase por meio da técnica da réplica polimérica. As matérias primas utilizadas foram resíduo de vidro provenientes de garrafas de envase de cor transparente, argila bentonítica e alumina. Espuma de poliuretano de porosidade aberta foram utilizadas como matriz. Foram formuladas quatro composições, duas com a adição de alumina e as demais sem e a estas aplicadas dois tratamentos térmicos distintos com temperatura de fusão de 750° e 800° C. As espumas resultantes foram submetidas a ensaios físico-mecânicos e caracterizadas morfológicamente por microscopia ótica. Os resultados mostraram que as espumas tratadas a 800°C, apresentou menor porosidade, menor absorção de água e maior resistência a flexão, em comparação com as espumas tratadas à 750°C.

Palavras-chave: Reciclagem, vidro, espumas cerâmicas.

¹Aluno do Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, e-mail: ytaloour@gmail.com

²Doutora, Professora, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, e-mail: crislene.morais@ufcg.edu.br

DEVELOPMENT OF CERAMIC FOAMS FOR THE RECYCLING OF HOLLOW GLASS.

ABSTRACT

Ceramic foams or porous ceramics are materials that have a light structure, usually composed by 40 to 90% porosity; These have high mechanical strength compared with polymeric foams, high refractoriness, wide permeability range, wear resistance and high temperatures, among other properties that enable a range of applications. Various materials are used in their production, among them stand out, alumina, hydroxyapatite, zirconium, among others. In addition, there is the possibility of using vitreous residues, which can be even from recycling. Thus, this work aims to develop ceramic foams from the recycling of bottling bottles through the polymeric replica technique. The raw materials used were glass residue from transparent color filling bottles, bentonite clay and alumina. Open porosity polyurethane foam was used as matrix. Four compositions were formulated, two with the addition of alumina and the others without and to these applied two different thermal treatments with melting temperature of 750 ° and 800 ° C. The resulting foams were subjected to physical-mechanical assays and morphologically characterized by optical microscopy. The results showed that the foams treated at 800 ° C showed lower porosity, lower water absorption and higher flexural strength compared to the foams treated at 750 ° C.

Keywords: Recycling, glass, ceramic foams.

INTRODUÇÃO

Espumas cerâmicas ou cerâmica porosa são materiais porosos, que possuem um conjunto tridimensional de células com grandes espaços vazios. Aquelas disponíveis comercialmente incluem composições como a alumina, zirconita, cordierita, mulita, sílica, carbetto de silício e hidroxiapatita (Carvalho *et al.*, 2015). Além disso, as espumas cerâmicas possuem uma estrutura leve, composta geralmente por 40 a 90% de porosidade, com alta resistência mecânica comparada com espumas poliméricas, baixa condutividade térmica, elevada área específica, alta refratariedade, ampla faixa de permeabilidade, resistência ao desgaste a altas temperaturas e estabilidade química (Mundstock *et al.*, 2010).

As espumas podem ter células fechadas, que ficam isoladas uma das outras, cujas faces são sólidas ou apresentarem células abertas que formam uma rede interconectada de vazios, onde as células têm comunicação entre suas bordas (Carvalho *et al.*, 2015).

As cerâmicas porosas possuem um elevado potencial para serem usadas em diversas aplicações importantes, tais como: filtros, catalisadores, isolantes térmicos, materiais para proteção contra fogo, queimadores de gás, entre outros. Combinando adequadamente as matérias-primas e as técnicas de processamento, é possível obter cerâmicas porosas com elevados valores de resistência mecânica, resistência ao ataque químico, elevada refratariedade e elevada uniformidade estrutural. São estas propriedades que as tornam apropriadas para uma variedade de aplicações, nas quais as tensões térmicas e mecânicas não permitem o uso de materiais metálicos ou poliméricos (Stuart *et al.*, 2006).

As cerâmicas porosas podem ser obtidas por diferentes métodos de fabricação, os quais interferem significativamente nas características e propriedades dos produtos obtidos. A escolha do método mais adequado está relacionada, além da geometria da peça a ser produzida, às características da geometria dos poros que se deseja obter. Dentre os métodos que vêm sendo utilizados para a produção de cerâmicas porosas, destacam-se o método da réplica de substratos celulares, o método do *gelcasting*, método da fase sacrificial e prensagem (Ramalho, 2011).

Entre todos esses processos de fabricação, o método da réplica tem sido o de maior utilização. Este método foi patenteado em 1963 por Schwartzwalder e Somers;

desde então, a réplica de esponjas poliméricas passou a ser o método mais popular na produção de cerâmica porosa e hoje é amplamente utilizada na indústria cerâmica para fabricação de filtros cerâmicos, na filtração de metais fundidos e gases a altas temperaturas (Huanca e Nunes, 2016).

Diversos materiais têm sido utilizados na fabricação de espumas cerâmicas, dentre esses pode-se citar a alumina, carbetto de silício, zircônia, hidroxapatita, entre outros compósitos. Além disso, existe a possibilidade de se obter espumas cerâmicas a partir de materiais vítreos, que podem ser, inclusive, vidros provenientes da reciclagem (Zilli *et al.*, 2014).

O vidro é um material ideal para a reciclagem e pode ser, dependendo das circunstâncias, infinitamente reciclado sem perder as suas propriedades, trazendo assim, produtos mais ecológicos ao mercado (Belchior *et al.*, 2014). Embora os resíduos de vidro não sejam o lixo mais incômodo, sob o ponto de vista da toxicidade, ele assusta pelo seu volume crescente e requer soluções (Armelline e Fernandes, 2004)

Várias pesquisas vêm sendo realizadas no intuito de verificar a possibilidade do uso ou incorporação de resíduos vítreos em massas cerâmicas. A reutilização desses resíduos em espumas cerâmicas apresenta uma alternativa importante, pois além de evitar a extração de materiais não renováveis, propõe uma destinação ecologicamente correta para este tipo de resíduo (Porto, 2016).

Em busca de uma possível alternativa tecnológica para destinação final dos resíduos de vidro, esta pesquisa propõe a investigação da incorporação desse resíduo na produção de espumas cerâmicas, a fim de trazer benefícios tanto para inovação tecnológica como para sustentabilidade ambiental.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

- Garrafas descartadas de Vidro do tipo sódico-cálcicos de cor transparente
- Argila Bentonítica, usada como ligante
- Alumina Eletrofundida
- Silicato de Sódio, usado como defloculante
- Espuma de Poliuretano de porosidade aberta

MÉTODOS

A metodologia proposta para desenvolvimento desta pesquisa consiste em três etapas: a primeira, refere-se ao beneficiamento e caracterização das matérias primas; a segunda aos estudos que envolvem a formulação das suspensões cerâmicas e determinação dos tratamentos térmicos e a terceira refere-se à confecção e caracterização das espumas.

Beneficiamento das Matérias Primas

Nesta etapa as garrafas de vidro foram higienizadas para eliminação de rótulos, tampas e impurezas e depois trituradas em sacolas confeccionadas em tecido jeans com auxílio de martelo. Após triturados, os cacos de vidro foram passados em peneira de abertura 6,12mm (3 mesh) e levados para a moagem em moinho de alta rotação (periquito), por aproximadamente 30 minutos, para que fossem transformados em o pó. O pó de vidro, assim como a alumina e a argila bentonítica foram beneficiados em uma peneira ABNT N°200 (abertura 74 μ m) para serem caracterizadas.

Caracterização das Matérias Primas

As matérias primas foram caracterizadas por Análise granulométrica (AG) e Análise Termogravimétrica (TG).

A realização do ensaio de Análise Granulométrica ocorreu no Laboratório de Tecnologia de Materiais Cerâmicos (LTM) da Universidade Federal de Campina Grande, utilizando o equipamento CILAS 1064, através do método de granulometria por difração a laser. A análise foi realizada em meio aquoso, numa proporção de 250ml de água destilada para cada 5g de material que passou por rotação mecânica por aproximadamente 5 min para a mistura e homogeneização das partículas. Em seguida uma alíquota foi levada para o equipamento para a análise.

A caracterização das matérias primas por TG ocorreu no Laboratório de Caracterização dos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. As curvas TG foram obtidas através de um sistema de análise térmica marca SHIMADZU, modelo DTG-60H, em atmosfera de ar dinâmica com cadinho de alumina, fluxo de 100mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, numa faixa de temperatura entre a ambiente até 1.000°C..

Formulação das Suspensões Cerâmicas

A formulação das suspensões cerâmicas que foram usadas para a confecção das espumas foi baseada em estudos preliminares de Mundstock *et al.* (2010). As espumas cerâmicas têm em sua formulação: resíduos de vidro, alumina e argila. As mesmas, foram preparadas no LASMAV (Laboratório de Síntese e Materiais Vítreos) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. A Tabela 1, mostra a formulação utilizada na pesquisa. O silicato de sódio foi usado como defloculante.

Tabela 1- Formulações que foram utilizadas na pesquisa

Nomenclatura	Matérias Primas			
	Vidro (% Vol)	Argila Bentonítica (% Vol)	Silicato de Sódio (% Vol)	Alumina Eletrofundida (% Vol)
EVC 30	30	5	1	-
EVC 30:5	30	5	1	5
EVC 35	35	5	1	-
EVC 35:5	35	5	1	5

Fonte: Autor (2019)

Confecção das espumas vitrocerâmicas

As suspensões cerâmicas foram homogeneizadas em um misturador mecânico Fisotom, com velocidade de 600 rpm, por cerca de 30 minutos, em seguida, impregnadas nas esponjas de poliuretano, por meio de 3 imersões de 10 segundos cada, com intervalo de 30 minutos entre elas. O excesso de suspensão foi retirado manualmente e a secagem foi realizada à temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas. Após esse tempo, as esponjas impregnadas com a suspensão foram tratadas termicamente a 750°C e 800°C conforme mostra a tabela 2. Após o tratamento térmico e obtenção das espumas cerâmicas, os copos de prova foram medidos com paquímetro digital, pesados (peso seco, úmido e imerso) para obtenção dos valores de porosidade aparente, expansão volumétrica e densidade.

Tabela 2 – Tratamento Térmico utilizado nas Espumas Cerâmicas

Temperatura(°C)	Tempo (min)	Taxa de Aquecimento (°C/min)
100	120	10
500	30	1
750/800	30	5
540	30	10
440	60	10

Fonte: Autor (2019)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A Figura 1 apresenta as curvas de distribuição granulométrica das matérias primas utilizadas.

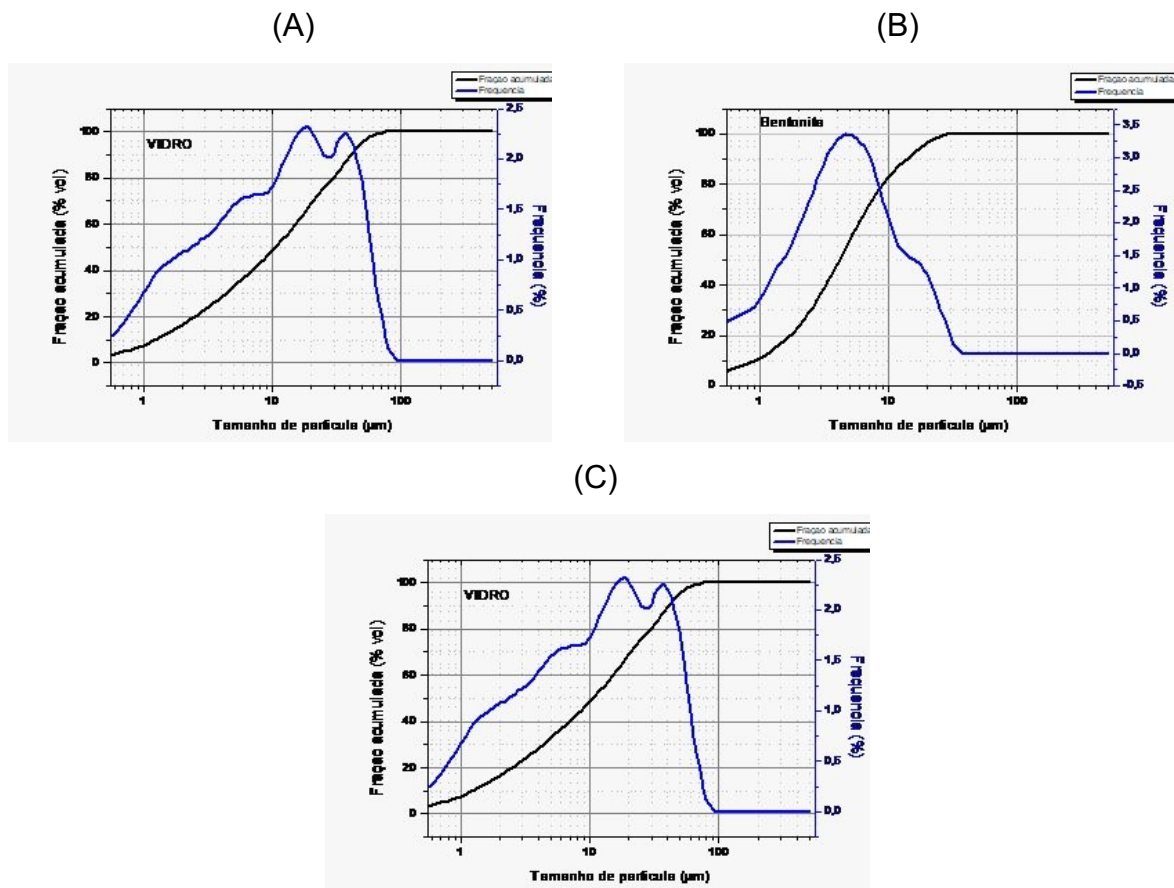


Figura 1 - Curva de Análise Granulométrica das matérias primas utilizadas: Vidro (A), argila bentonítica (B) e alumina (C).

Nota-se que a curva granulométrica do resíduo de vidro (Figura 1 (A)) apresentou característica multimodal, com diâmetro médio de partículas = 16,21 μm .

Os resultados distribuição granulométrica da argila (Figura 1 (B)) indicam que esta apresentou comportamentos de fração granulométrica em que a maior parte das partículas tem tamanhos entre 2 μm < x < 20 μm e apresentou curva do tipo bimodal com diâmetro médio de 5,93 μm .

A análise da alumina (Figura 1 (C)), apresentou diâmetro médio = 53,41 μm . Observa-se que esta matéria-prima revelou frações mais grosseiras quando comparadas com a argila e o resíduo vítreo, uma vez que a maior parte das partículas estão acima de 20 μm ; a curva também apresentou uma faixa granulométrica mais estreita, o que indica maior uniformidade no tamanho das partículas.

Com o estudo granulométrico é possível verificar que a alumina apresentou diâmetro médio bem superior ao da argila e do resíduo de vidro. Observa-se uma larga distribuição, o que irá contribuir para um bom empacotamento de partículas, proporcionando provavelmente boas propriedades mecânicas ao produto final

COMPORTAMENTO TÉRMICO

As Figuras 2 até 5 apresentaram as curvas termogravimétricas e de análise térmica diferencial (TG/DTA) das matérias-primas e da espuma de poliuretano utilizada no processamento pelo método da réplica.

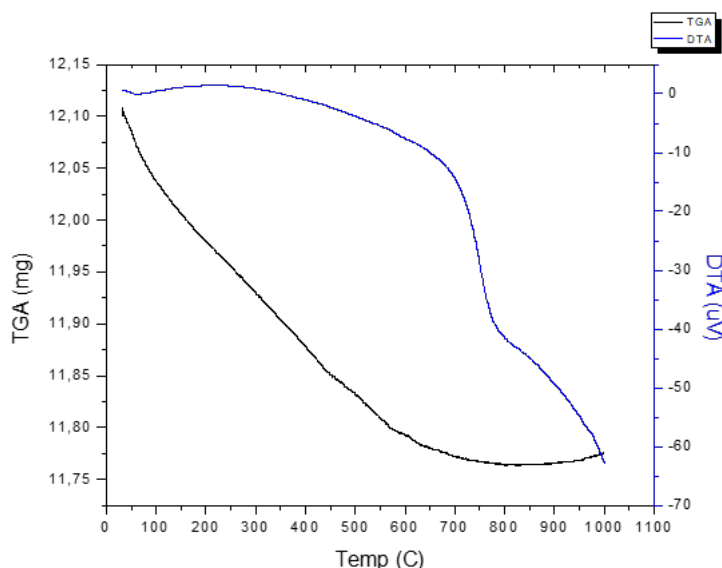


Figura 2 - Curvas TG/DTG do vidro, obtidas com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio

A partir da Figura 2 que apresenta os resultados da termogravimetria (TG) e a derivada da termogravimetria (DTG) do resíduo de vidro, foi possível identificar que há uma declinação observada a partir de 700°C, que corresponde à faixa de amolecimento do vidro (fusão).

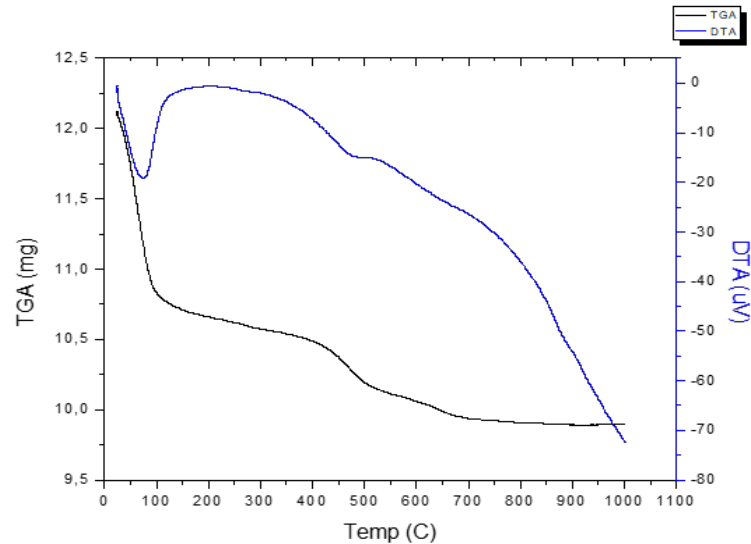


Figura 3 - Curvas TG/DTG da argila bentonita, obtidas com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio

A Figura 3 apresenta as curvas TG/DTG da argila, podem-se observar duas etapas de perda de massa. A primeira etapa, ocorreu entre a temperatura de 20°C a 150°C, que é explicado pela perda de massa da amostra decorrente da eliminação de água livre que ocorre a temperaturas inferiores a 200°C. Na segunda etapa, entre as temperaturas de 320 °C e 550°C, ocorreu perda de massa, possivelmente devido a hidroxilas da estrutura dos argilominerais e matéria orgânica.

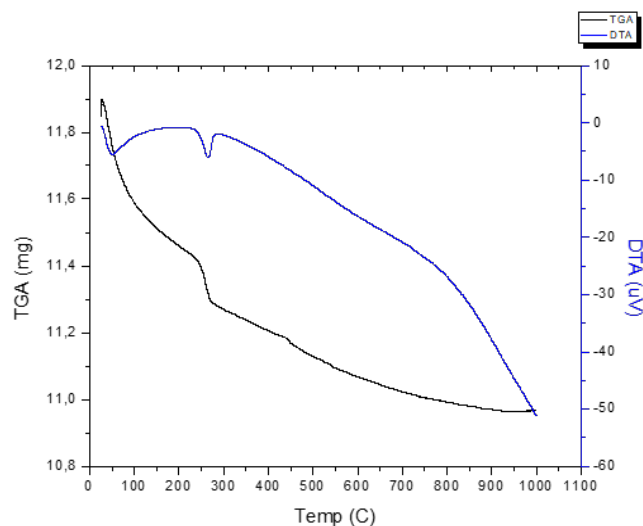


Figura 4 - Curvas TG/DTG da alumina, obtidas com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio

Na Figura 4, que representa as curvas de TG/DTG da alumina, é possível verificar que entre 40 a 130°C, aproximadamente, houve uma perda de massa ocasionada pela perda OH.. Entre 200°C e 280°C houve perda de massa devido à desidroxilação do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), formando óxido de alumínio (Al_2O_3). Esses valores corroboram com a literatura que afirmaram que o hidróxido de alumínio se decompõe em alumina entre 200-250°C

Também se fez necessário avaliar o comportamento térmico da espuma de poliuretano, através das curvas termogravimétrica e de sua derivada. Essa análise auxilia na escolha da taxa de aquecimento e patamares de queima da cerâmica porosa, para que no instante da queima consiga-se uma completa degradação da espuma de poliuretano e mantenha-se a estrutura cerâmica, com a menor quantidade de trincas e defeitos. A Figura 5 apresenta a curva TG/TDG da espuma de poliuretano.

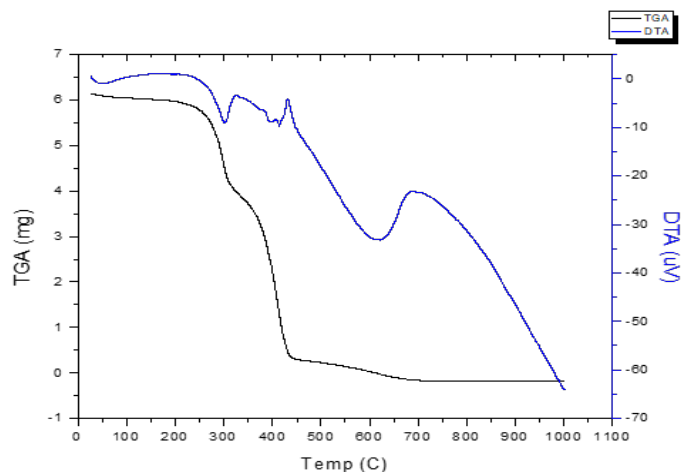


Figura 5 - Curvas TG/DTG da espuma de poliuretano, obtidas com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio

Nas curvas TG/DTG apresentadas na Figura 5, observa-se que a degradação do poliuretano ocorreu em três etapas de perda de massa numa faixa de 200°C a 700°C. Sendo estas relacionadas a perda de NH_3 (primeira etapa) e a segunda provavelmente da decomposição do CO_2 , CO (segunda e terceira etapa). Com isso, é necessário que nesta faixa de degradação do poliuretano, a taxa de aquecimento seja lenta, para garantir que ocorra a total volatilização da espuma sem danificar a estrutura da espuma cerâmica.

MICROSCOPIA ÓTICA

As Figuras 6 e 7, apresentam as imagens obtidas por microscopia ótica das espumas cerâmicas.

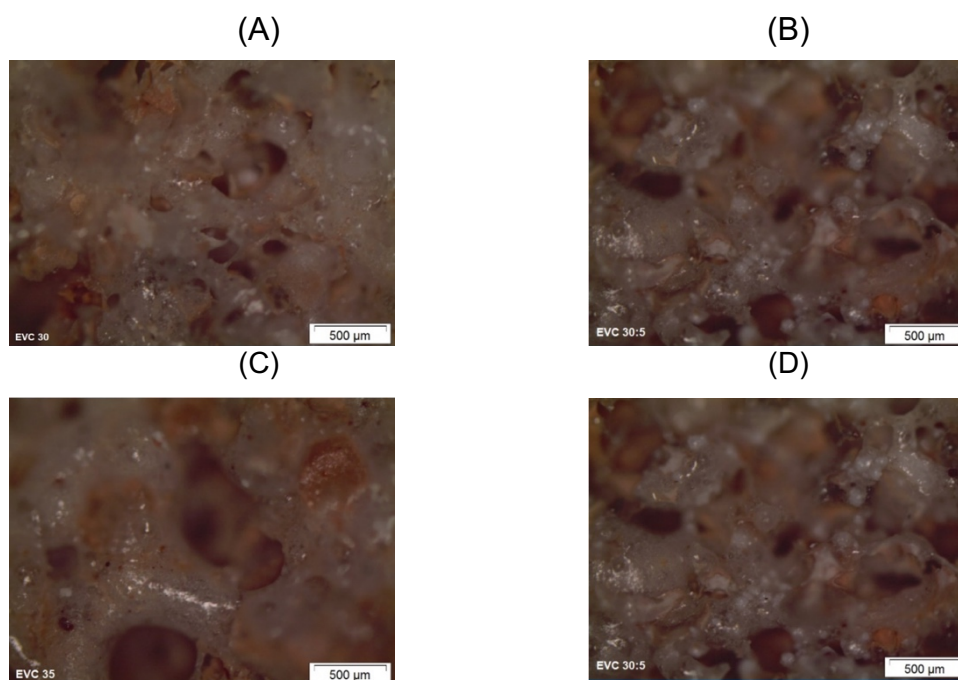


Figura 6 - Microscopia Ótica das espumas cerâmicas tratadas termicamente a 800°C (A) EVC 30, (B) EVC 30:5, (C) EVC 35, (D) EVC 35:5

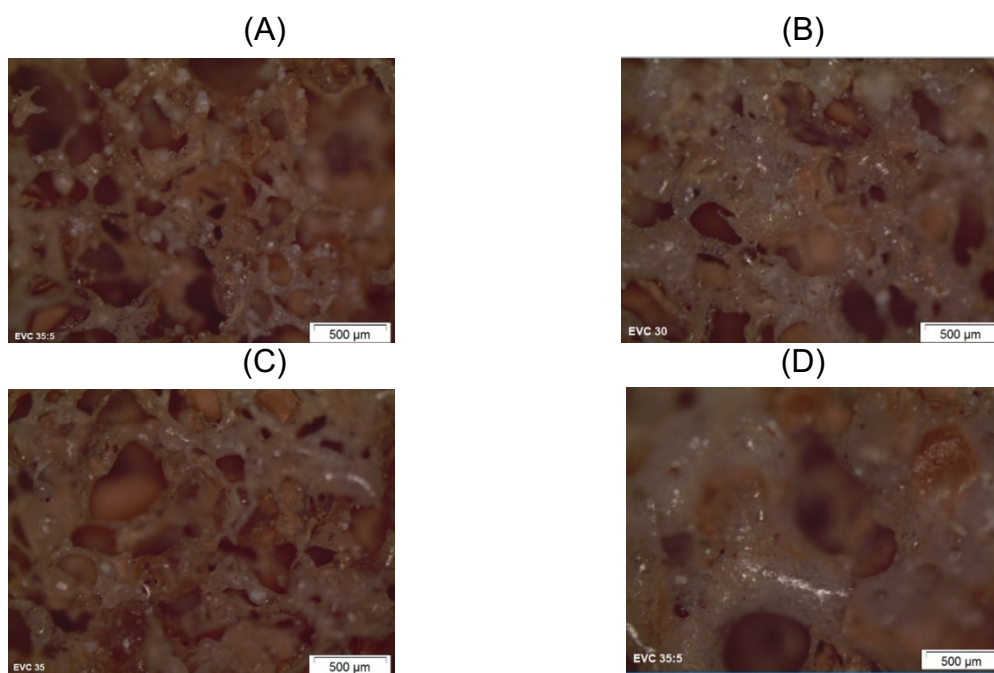


Figura 7 - Microscopia Ótica das Espumas Cerâmicas Tratadas Termicamente a 750°C (A) EVC 30, (B) EVC 30:5, (C) EVC 35, (D) EVC 35:5

Nas Figuras 6 e 7, observa-se que as espumas que foram submetidas ao tratamento térmico de 750 °C obtiveram uma maior quantidade de poros do que as espumas com tratamento térmico de 800 °C, além do diâmetro dos mesmos, que também são maiores.

POROSIDADE APARENTE

A Figura 8 apresenta a porosidade aparente das espumas que foram tratadas termicamente nas temperaturas de 750 e 800°C.

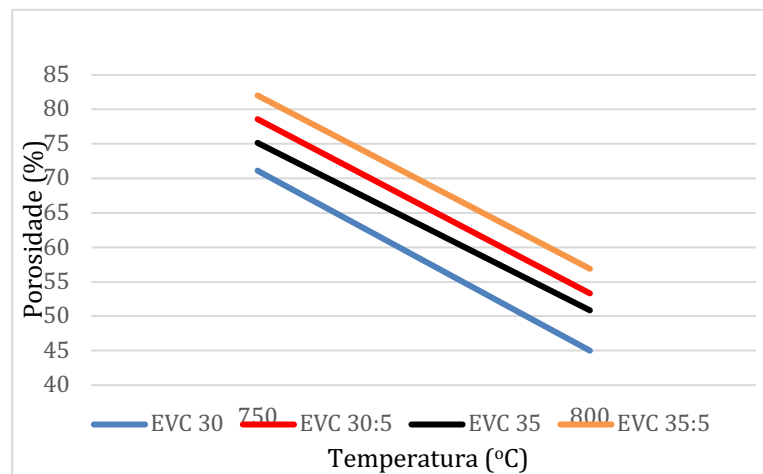


Figura 8 – Porosidade média aparente das espumas cerâmicas

Observa-se que as espumas tratadas termicamente à 750°C apresentaram uma porosidade aparente mais elevada do que aquelas que foram tratadas termicamente à 800°C, isso se dá pelo fato que com o aumento na temperatura houve também um aumento na densificação do material, acarretando assim uma diminuição na quantidade de poros. É possível notar também, que as espumas que possuem alumina em sua composição, possuem também uma maior porosidade aparente, assim como as espumas com maior quantidade de vidro em sua composição.

ABSORÇÃO DE ÁGUA

A Figura 9 apresenta a absorção média de água das espumas que foram tratadas termicamente nas temperaturas de 750 e 800°C.

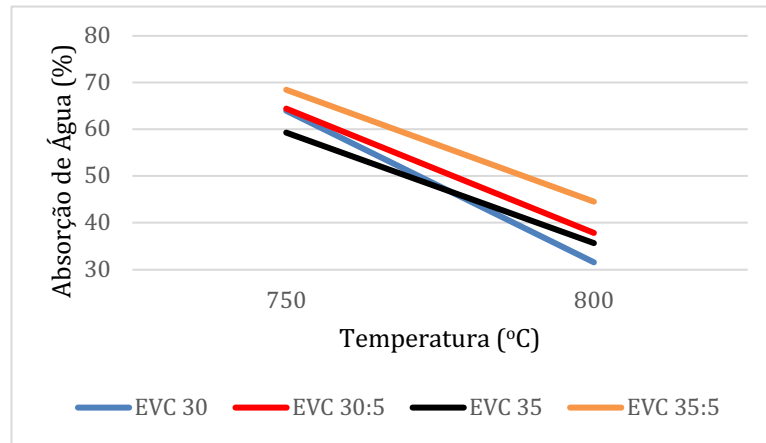


Figura 9 - Absorção média de água das espumas cerâmicas

Na Figura 9, observa-se que as espumas que foram tratadas termicamente à temperatura de 750°C apresentaram uma absorção de água mais elevada do que aquelas que foram tratadas termicamente à temperatura de 800°C, isso é resultado da quantidade mais elevada de poros que as espumas de tratamento térmico com temperatura menor possuem. Percebe-se também, que espumas que possuem alumina em sua composição, obtiveram uma absorção de água maior do que aquelas sem alumina.

RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Para obtenção dos valores da resistência média à flexão, foram utilizados cinco corpos de prova de cada composição de cada tratamento térmico, a Figura 10 apresenta esses resultados.

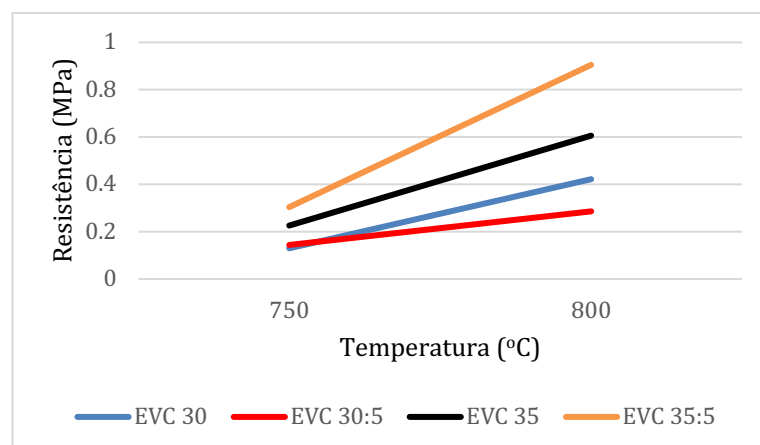


Figura 10 - Resistência média à flexão das Espumas cerâmicas

A partir da Figura 10, percebe-se que as espumas que foram tratadas termicamente com a temperatura mais elevada obtiveram uma maior resistência, devido ao aumento da temperatura de sinterização houve também a diminuição na porosidade, com isso, há o aumento da resistência à flexão, já que os poros agem como concentradores de tensões no material.

MASSA ESPECÍFICA APARENTE

A Figura 11 apresenta a massa específica aparente das espumas que foram tratadas termicamente nas temperaturas de 750 e 800°C.

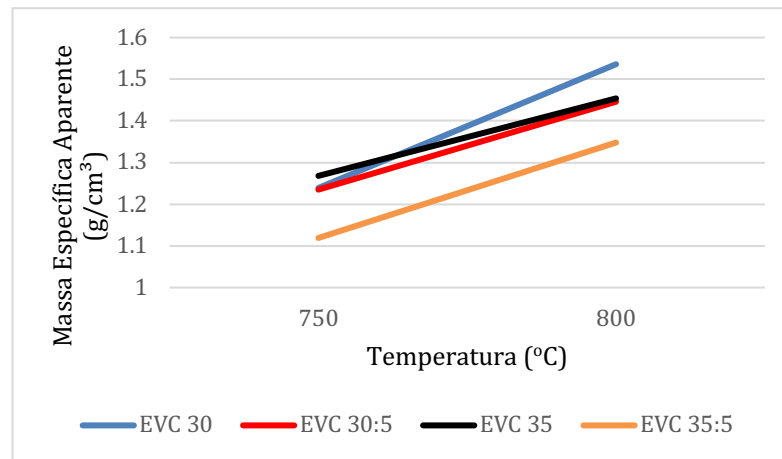


Figura 11 – Massa específica aparente das Espumas cerâmicas

Observa-se, a partir da Figura 11, que apresenta a massa específica das espumas, que com o aumento da temperatura de tratamento das espumas, há também um aumento da massa específica aparente. O aumento da massa específica aparente com o aumento da temperatura, acima de 750 °C, está associada com a porosidade do material, quanto menor a porosidade, maior será sua massa específica.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados da análise granulométrica das matérias primas foram determinados os tamanhos médios de partículas de 16,21; 5,93 e 54,31 micrômetros, para o vidro, a argila e alumina, respectivamente. A partir da análise térmica foi possível identificar o comportamento térmico de cada matéria prima e com isso definir os tratamentos térmicos que foram utilizados na obtenção das espumas. Com resultados da segunda etapa do projeto, foi possível observar que as espumas tratadas termicamente a 800°C apresentaram uma maior resistência a flexão, maior densidade, e conseqüentemente menor quantidade de poros e absorção de água, em comparação as que foram tratadas à 750°C.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil” dentro do programa PIBIC/CNPq-UFCG.

REFERÊNCIAS

ARMELLINE, C.; FERNANDES, D. Utilização da sucata de vidro Para Preparação de Novos Produtos. In: 48º congresso brasileiro de materiais. Anais. Curitiba-PR, 2004.

BELCHIOR, M. F.; SIVA, D. D. E.; MORAIS, C. R. S. A tecnologia social na reciclagem de vidros: o caso da Associação de Catadores e Recicladores do município de Campina Grande. IN: Encontro Nacional Conhecimento e Tecnologia: Inclusão Socioeconômica de Catadores de Materiais Recicláveis, 2014. doi:

CARVALHO, A.; RAUPP-PEREIRA, F.; NETO, J. R.; DE OLIVEIRA, A. N. Resíduo industrial como matéria-prima alternativa para a produção de filtros cerâmicos refratários (Industrial waste as alternative raw material for the production of refractory ceramic filters). *Cerâmica*, v. 61, p. 383-390, 2015. doi:

HUANCA, K. Z.; NUNES, A. B. D. A. Obtenção de espumas cerâmicas a partir de resíduo da terra diatomácea e ignimbrita pelo método de réplica. *Cerâmica*, v. 62, n. 362, p. 110-114, 2016. doi: 10.1590/0366-69132016623621934

MUNDSTOCK, K. B.; MORAES, E.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.; SILIGARDI, C.; ROGERO, S. O. Processamento e caracterização de espumas vitrocerâmicas do sistema SNCP (SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅). *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 598-602, 2010. doi:

PORTO, V. D. S. DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICA POROSA CELULAR UTILIZANDO RESÍDUOS DE VIDRO DE LÂMPADA FLUORESCENTE EM SUA COMPOSIÇÃO. 2016. 124. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande

RAMALHO, E. G. Análise do comportamento mecânico de espumas cerâmicas a base de alumina obtidas pelo método da réplica. 2011. (Tese) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006. doi:

ZILLI, M.; ARCARO, S.; CESCNETO, F.; MAIA, B.; RAUPP-PEREIRA, F.; DE OLIVEIRA, A. N. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS CERÂMICAS A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS. IN: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014. doi: