

Obtenção de espumas cerâmicas a partir de resíduo da terra diatomácea e ignimbrita pelo método de réplica

(Obtaining ceramic foams from the diatomaceous earth waste and ignimbrite by replica method)

K. Z. Huanca, A. B. de A. Nunes

*Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará
abarbara@deha.ufc.br, karzuha28@gmail.com*

Resumo

As cerâmicas celulares são materiais frágeis de elevada porosidade e área superficial. O grande interesse por esta classe de materiais está relacionado às suas propriedades específicas e a sua permeabilidade com substâncias líquidas e gasosas. O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um suporte cerâmico poroso a partir de resíduo da terra diatomácea e ignimbrita pelo método de réplica a fim de atenuar os poluentes emitidos pela queima de tijolos e telhas provenientes da indústria da cerâmica vermelha. Para a fabricação do suporte cerâmico foram preparadas espumas cerâmicas pelo método da réplica. Para sua obtenção foi usado resíduo da terra diatomácea coletado em uma indústria cervejeira, ignimbrita (rocha vulcânica) e, como aglomerante, bentonita de Boa Vista (PB). Foram preparadas quatro formulações com duas variáveis, tamanho de grão e composição. Para analisar a estrutura morfológica do suporte cerâmico foram realizados ensaios de absorção de água, massa específica aparente, porosidade e microscopia eletrônica de varredura. Após a aplicação do suporte cerâmico em uma indústria cerâmica, observou-se uma redução de material particulado cujos valores ficaram dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução nº 382/2006 do CONAMA.

Palavras-chave: espumas cerâmicas, poluição do ar.

Abstract

Cellular ceramics are brittle materials of high porosity and surface area. The great interest in this class of materials is related to their specific properties and permeability to liquid and gaseous substances. In this study, ceramic foams were prepared by replication method in order to produce the ceramic support. The aim of this study was to develop a porous ceramic support from residue of diatomaceous earth and ignimbrite by replication method to mitigate the pollutants emitted by the burning of bricks and tiles from the clay industry. Thus, diatomaceous earth residue collected in a brewing industry, ignimbrite, a volcanic rock, and bentonite (as a binder) from Boa Vista city (PB) were used to obtain such ceramic support. Four formulations were prepared with two variables, size of grain and composition. Tests of water absorption, apparent density, porosity, and scanning electron microscopy were conducted to analyze the morphological structure of the ceramic support. Applying the ceramic support in a ceramic industry, the reduction of particulate materials was in agreement with the standards established by the Resolution No. 382/2006 of CONAMA.

Keywords: ceramic foam, air pollution.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, diversas técnicas de preparação de cerâmicas porosas estão sendo pesquisadas, buscando a obtenção de materiais com geometria complexa, microestrutura projetada e sem a necessidade da etapa de usinagem (redução de custos) [1]. Cerâmicas apresentam boa estabilidade dimensional, são resistentes ao desgaste e à compressão e estáveis em ambientes ácidos [2]. As cerâmicas porosas pertencem à classe de materiais caracterizados por uma rede tridimensional de poros dispostos de forma regular e interconectados entre si através de canais [3].

Existem vários métodos e técnicas de processamento para a fabricação de cerâmicas celulares que permitem ajustar a porosidade, a distribuição, o tamanho e a morfologia dos poros, entre as quais podem ser citadas: queima de partículas orgânicas, *gel casting*, *direct foaming*, réplica, etc. [1]. 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.

Este sucesso é atribuído principalmente ao baixo custo, simplicidade e flexibilidade do método [4]. Neste método, uma esponja polimérica altamente porosa, geralmente poliuretano, é impregnada em uma suspensão cerâmica até o preenchimento dos poros internos, sendo que após a secagem e mediante um tratamento térmico, que visa à queima, eliminação do material orgânico (esponja) e a sinterização do material cerâmico, resultam em um material com porosidade aberta e microestrutura semelhante à esponja precursora. Cerâmicas porosas obtidas por este método podem chegar a uma porosidade aberta total na faixa de 40% a 95% e são caracterizadas por uma estrutura reticulada de poros altamente interligados com tamanhos entre 200 μm e 3 mm. Esta interconectividade dos poros aumenta a permeabilidade dos fluidos e gases através da estrutura porosa [1, 4].

A terra diatomácea é uma rocha de origem sedimentar e é um material muito fino, de estrutura porosa, rica em sílica amorfa hidratada, constituída essencialmente por carapaças de algumas diatomáceas, apresentando baixa condutividade térmica, elevado ponto de fusão, elevada área superficial, baixa densidade e essencialmente inerte à maioria dos líquidos e gases químicos [5]. A terra diatomácea, também chamada de diatomita, é usada pelas indústrias cervejeiras durante o processo de clarificação da cerveja, sendo posteriormente descartada como resíduo industrial. Uma empresa de grande porte de produção de cerveja pode gerar aproximadamente 30.000 kg/mês deste resíduo [6]. Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um suporte cerâmico poroso a partir de resíduo da terra diatomácea e ignimbrita pelo método de réplica a fim de atenuar os poluentes emitidos pela queima de tijolos e telhas provenientes da indústria da cerâmica vermelha.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a preparação e aplicação do suporte cerâmico foram realizadas as seguintes etapas: caracterização química e mineralógica das matérias-primas; caracterização química da diatomita após o tratamento térmico; preparação do suporte cerâmico; caracterização física e mecânica do suporte cerâmico; aplicação do suporte cerâmico na indústria cerâmica.

Matérias-primas

Neste trabalho foram utilizadas três matérias-primas: terra diatomácea, ignimbrita e a bentonita. A terra diatomácea foi doada como resíduo por uma indústria cervejeira localizada no Ceará. Foi obtida com alto teor de umidade, o qual foi reduzido através da secagem à temperatura ambiente, em torno de 30 °C, que foi chamada de diatomita saturada. Posteriormente foi submetida à calcinação em um forno mufla (800 °C, 2 h) para eliminação da matéria orgânica e impurezas absorvidas durante a etapa de filtração, a qual foi chamada de diatomita tratada. A ignimbrita é uma pedra vulcânica da cor branca, de alta

dureza. Foi extraída na pedreira de Añashuayco, situada ao oeste de Cerro Colorado no nordeste da cidade de Arequipa - Peru. Devido à sua composição química, tem uma elevada estabilidade ao ataque químico. A bentonita disponível utilizada neste trabalho foi doada por uma indústria cerâmica da Paraíba. Para análise da composição química e mineralógica das matérias-primas, foram realizados os ensaios de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX).

Preparação do suporte cerâmico

Para a fabricação do suporte cerâmico aplicou-se o método de réplica, o qual consiste na impregnação de uma esponja polimérica com uma suspensão cerâmica, seguida de um tratamento térmico, que visa à queima e eliminação do material poliuretano (esponja) e também a sinterização do esqueleto cerâmico [4]. Para o presente trabalho foi utilizada como matriz do suporte cerâmico uma esponja de poliuretano (PU), de densidade 16 kg/m³ com dimensões de 9 cm x 12 cm x 2 cm (Fig. 1).

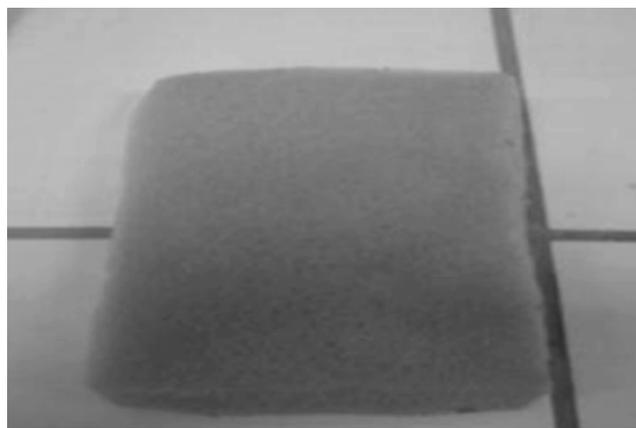


Figura 1: Imagem da esponja polimérica de poliuretano.
[Figure 1: Images of polymeric sponge of polyurethane.]

Para a preparação das suspensões cerâmicas, foram realizadas algumas misturas variando a proporção da massa de terra diatomácea utilizada (10% e 16%), assim como a massa de ignimbrita (10% e 16%), usando como aglomerante a bentonita, na proporção de 2% em massa e como solvente a água destilada na proporção de 72% do total de massa para todas as formulações. O tamanho dos grãos utilizados nas formulações foi de 200 mesh (0,074 mm) e 400 mesh (0,033 mm). Na Tabela I são apresentadas as misturas utilizadas nas formulações. Após o preparo das suspensões, estas foram homogeneizadas (10 a 15 min) a fim de se obter uma suspensão cerâmica com uma viscosidade aceitável para a impregnação da suspensão na esponja polimérica. Em seguida, as esponjas poliméricas (PU) foram impregnadas manualmente com a suspensão cerâmica. O excesso da suspensão foi retirado manualmente e a secagem foi realizada na estufa a 100 °C por aproximadamente 24 h. As esponjas impregnadas

passaram pelo processo de sinterização a 1100 °C em forno mufla (Jung, LF0312), por 60 min; a pirólise (queima) do polímero foi feita a 400 °C por 60 min. Após o tratamento térmico, obtiveram-se os filtros cerâmicos (espumas cerâmicas, Fig. 2).

Tabela I - Formulações das misturas da suspensão cerâmica.
[Table I - Formulations of mixtures of ceramic suspension.]

Materiais	F1	F2	F3	F4
Diatomita	16%	10%	16%	10%
Ignimbrita	10%	16%	10%	16%
Peneira	# 200 (0,074 mm)	# 200	# 400 (0,033 mm)	# 400

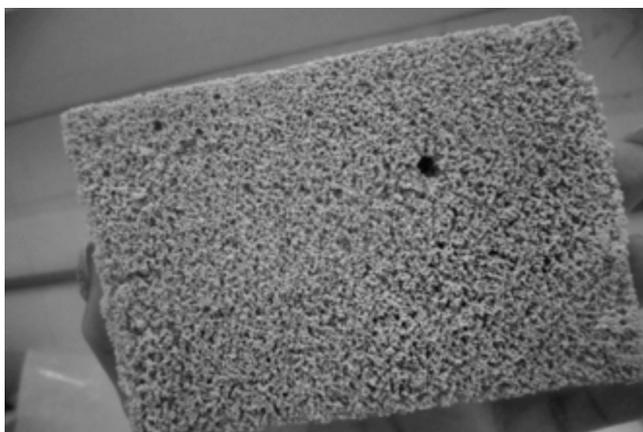


Figura 2: Imagem do filtro cerâmico.
[Figure 2: Image of ceramic filter.]

Após a obtenção da espuma cerâmica, foram realizadas as análises para a sua caracterização física e microestrutural: absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA), porosidade (PA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filtros foram submetidos a ensaios de resistência à compressão axial utilizando corpos de prova cilíndricos com aproximadamente 30 mm de diâmetro e 60 mm de altura. Os corpos de prova foram submetidos a uma compressão axial e levados à ruptura em uma prensa com uma velocidade de deformação constante de 5 mm/min.

Medição do material particulado com o uso da esponja cerâmica

A medição do material particulado foi feita pelo SENAI (Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial) utilizando o instrumento CIPA, coletor isocinético de poluentes atmosféricos. A referida medição foi feita em uma indústria de cerâmica vermelha no município de Russas, Ceará, que possui um forno intermitente, tipo paulistinha, com uma capacidade de produção 750 milheiros por mês de telhas, com um consumo aproximado de 900 a 950 m³ de lenha. As medições foram realizadas antes e depois do uso do suporte cerâmico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização química e mineralógica das matérias-primas

A Tabela II apresenta os resultados da composição química determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X das amostras. Observa-se que a amostra de bentonita apresentou um maior percentual de óxidos de SiO₂ (62,15%), Al₂O₃ (18,53%) e Fe₂O₃ (10,93%). Observa-se também que o teor de Na₂O (1,84%) é maior do que CaO (0,98%), o que indica tratar-se de uma bentonita sódica. A amostra da ignimbrita apresentou um teor de 73% de SiO₂, classificando-a como uma rocha ácida, devido ao seu percentual de SiO₂. Na sua caracterização foram detectados óxidos fundentes (CaO, K₂O, Na₂O e MgO), os quais têm a função de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante a etapa de sinterização e favorecem a formação de fase vítrea [3]. A amostra de diatomita apresentou uma elevada quantidade de SiO₂ (91%). O valor comumente encontrado varia de 80% a 90%, o que corrobora com os valores encontrados nas indústrias que usam a diatomita na etapa da filtração, onde além do elevado percentual de sílica também apresenta baixos percentuais de CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ e demais impurezas [5, 7].

Tabela II - Composição química das matérias-primas.
[Table II - Chemical composition of raw materials.]

Óxido	Bentonita (%)	Ignimbrita (%)	Diatomita saturada (%)
SiO ₂	62,15	73,4	91,02
Al ₂ O ₃	18,53	9,52	1,23
Fe ₂ O ₃	10,93	3,25	4,40
MgO	2,50	-	-
Na ₂ O	1,84	5,69	-
K ₂ O	1,33	5,18	0,59
TiO ₂	1,16	0,45	-
CaO	0,98	2,08	1,99
Cl	0,25	0,10	0,06
SO ₃	0,12	-	0,44
P ₂ O ₅	0,11	-	-
ZnO	-	-	0,23
SrO	0,03	0,16	-
Rb ₂ O	0,01	0,02	-
MnO	-	0,11	-

Caracterização química da diatomita após tratamento térmico

A Tabela III apresenta os dados da diatomita saturada e após o tratamento térmico. Os resultados mostraram

diminuição de SiO_2 (1,08%) na amostra tratada, com respeito à diatomita saturada, e aumentos nos teores de CaO , K_2O , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . A porcentagem de Fe_2O_3 na diatomita saturada foi de 4,40% e da diatomita tratada de 5,11%; esta diferença deve-se à oxidação do ferro durante o processo do tratamento térmico, dando-lhe uma coloração rosa à diatomita tratada. A composição química da terra diatomácea calcinada tem coloração rosa ou cinza. A coloração rosa é em função da oxidação do ferro presente [5]. Ensaio por perda de fogo para a diatomita tratada apresentaram perda de massa em média de 13%, indicando que a quantidade de matéria orgânica presente na diatomita saturada é alta e pode estar relacionada à presença de componentes voláteis (hidroxilas, matéria orgânica, etc.).

Tabela III - Composição química da diatomita depois do tratamento térmico.

[Table III - Chemical composition of the diatomite after heat treatment.]

Óxido	Diatomita tratada (%)
SiO_2	89,94
Al_2O_3	1,59
Fe_2O_3	5,11
K_2O	0,69
CaO	2,10
SO_3	0,33
ZnO	0,20

Caracterização física do suporte cerâmico

Os resultados da caracterização física do suporte cerâmico estão apresentados na Tabela IV para as quatro formulações realizadas conforme discriminado no procedimento experimental. Observa-se que as formulações que apresentam maior porcentagem de absorção de água são as que têm em sua composição maior quantidade de diatomita (F1 e F3). Comparando as quatro formulações, a que apresentou maior percentual de absorção de água foi a formulação F3 a qual tem menor tamanho de grão, menor quantidade de ignimbrita e maior quantidade de diatomita, absorvendo três vezes o seu peso úmido. A formulação que apresenta maior percentual de

massa específica aparente é a F2, o que se deduz que é devido à quantidade de ignimbrita que apresenta na sua composição uma maior quantidade de minerais. Observa-se que os valores de porosidade aparente encontrados nas formulações correspondem, aproximadamente, a uma faixa que varia de 79 a 81%. A porosidade aumenta devido ao tamanho do grão e à quantidade de diatomita presente na sua composição, indicando a influência da porosidade natural que a diatomita apresenta em sua estrutura.

Tabela IV - Resultados do ensaio de absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA) e porosidade aparente (PA) do suporte cerâmico sinterizado.

[Table IV - Test results for water absorption (AA), apparent bulk density (MEA) and apparent porosity (PA) of the sintered ceramic support.]

Amostra	Massa seca (g)	Massa úmida (g)	Massa imersa (g)	AA (%)	MEA (g/cm^3)	PA (%)
F1	25,30	82,95	11,63	228,1	0,358	80,69
F2	26,41	78,83	13,16	198,9	0,403	79,76
F3	25,25	102,7	7,88	306,8	0,278	81,62
F4	25,97	85,58	13,15	221,3	0,367	81,06

Resistência dos suportes cerâmicos

A Tabela V apresenta os resultados de ensaio de compressão, em termos de tensão de esmagamento, comparando as quatro formulações. A Formulação F4 foi a que apresentou maior resistência à compressão. Durante o ensaio teve uma deformação constante até a ruptura. De acordo os resultados obtidos na caracterização física e mecânica das formulações, foi selecionado o suporte da formulação F4, por apresentar a maior resistência à compressão. Em relação à porosidade, a formulação F4 obteve o segundo maior valor. Destaca-se que o aumento na porosidade influencia diretamente na resistência mecânica do material [4].

Microscopia eletrônica de varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no suporte da formulação F4. O

Tabela V - Resultados do ensaio de compressão para diferentes formulações.

[Table V - Results of compression test for different formulations.]

	Tamanho de grão		Fração de diatomita (%)	Fração de ignimbrita (%)	Resistência (MPa)
	Peneira	mm			
F1	# 200	0,074	16	10	0,11
F2	# 200	0,074	10	16	0,36
F3	# 400	0,033	16	10	0,77
F4	# 400	0,033	10	16	0,80

resultado mostrou a presença de esqueletos de diatomáceas com uma estrutura morfológica bem definida tipo circular e com porosidade em forma radial (Fig. 3). Na Fig. 4 observa-se a formação de dois poros abertos separados por uma parede cerâmica bem definida, interconectados entre si.

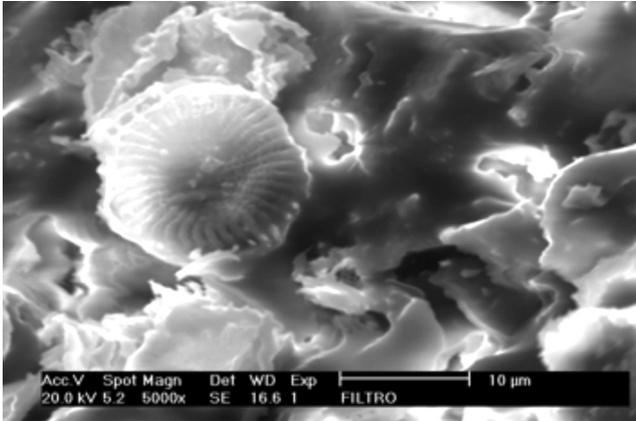


Figura 3: Imagem de MEV do suporte cerâmico.
[Figure 3: SEM image of ceramic support.]

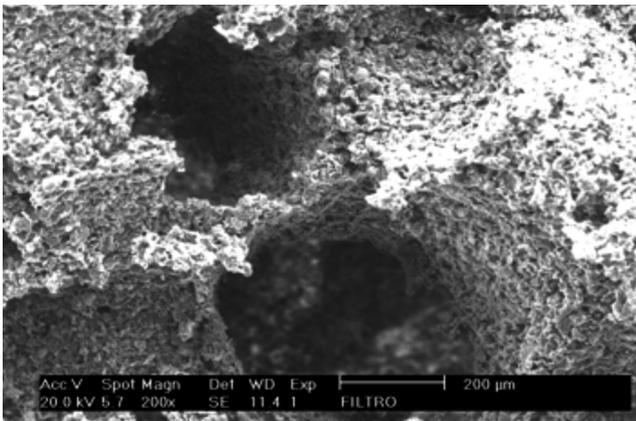


Figura 4: Micrografia da estrutura cerâmica.
[Figure 4: Micrograph of the ceramic structure.]

Medição do material particulado

Primeiro foram realizadas medições sem o suporte



Figura 5: Estrutura metálica para os suportes cerâmicos.
[Figure 5: Metallic structure for ceramic supports.]

cerâmico na chaminé, a uma distância de 6 m do topo da chaminé. Esta medição foi feita com objetivo de quantificar a concentração de material particulado emitida pela indústria de cerâmica vermelha. Foram feitas três medições, perfazendo um total de 60 min por medição, totalizando 3 h. Em um segundo momento, foi utilizada uma estrutura metálica onde foram colocados 19 suportes cerâmicos (Fig. 5). A estrutura metálica foi inserida no canal que dá acesso à chaminé da indústria cerâmica. O valor obtido de material particulado sem o suporte cerâmico foi de 1517,64 mg/N.m³ e com o suporte cerâmico foi de 231,85 mg/N.m³. Desta forma, a remoção obtida foi de aproximadamente 85%, estando desta forma dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução n° 382/2006 do CONAMA [8].

CONCLUSÃO

O aproveitamento de resíduos constitui um assunto de grande relevância nos dias atuais. Este trabalho utilizou uma mistura composta por terra diatomácea, que é um resíduo gerado pela indústria cervejeira, rocha vulcânica (ignimbrita), bentonita e água com o objetivo de produzir filtros cerâmicos pelo método da réplica para a retenção de material particulado proveniente de indústria cerâmica. A formulação escolhida para a elaboração do suporte cerâmico foi a F4 (10% de diatomita, 16% de bentonita, 2% de bentonita, 72% de água e peneira 400 mesh). Através do uso do suporte cerâmico selecionado, obteve-se uma redução de material particulado em aproximadamente 85%, estando dentro dos limites estabelecidos pela Resolução n° 382/2006 do CONAMA [8]. Tais resultados indicam o uso potencial do suporte cerâmico desenvolvido neste trabalho para a redução de poluentes provenientes da indústria da cerâmica vermelha. Destaca-se que o material particulado na atmosfera pode acarretar danos à saúde do homem e as iniciativas que busquem a minimização deste impacto ambiental devem ser incentivadas visando mitigar os problemas relacionados à poluição do ar.

REFERÊNCIAS

- [1] R.C.O. Romano, V.C. Pandolfelli, *Cerâmica* **52** (2006) 213.
- [2] A.L.R. Pires, A.C.K. Bierhalz, A.M. Moraes, *Quím. Nova* **38** (2015) 957.
- [3] R.P. de A. Souza. Diss. Mestrado, Coord. Pós-grad. Ciências dos Materiais. Univ. Fed. Rio Grande do Norte, Natal (2011).
- [4] K. Donadel, J.M. Gomes, C.R. Rambo, D. Hotza, A.P.N. Oliveira, *Exacta* **6** (2008) 41.
- [5] P.A. Pimentel, A.A. Paccola, *Rev. Energia Agricultura* **22** (2007) 69.
- [6] M.R. Goulart, C.B. Silveira, M.L. Campos, E.J.A. Almeida, S. Manfredi, A.F. Oliveira, *Quím. Nova* **34** (2011) 625.
- [7] P.L.B. Silva, L.D.A. de Sousa, V. da S. Pinheiro, E. Harima, J.Y.P. Leite, *Holos* **3** (2009) 52.
- [8] CONAMA, RESOLUÇÃO N. 382 (2006). (Rec. 21/05/2015, Rev. 18/09/2015, 06/10/2015, Ac. 11/10/2015)