

Vitrocerâmicas porosas do sistema LZSA utilizando resíduos orgânicos como agentes formadores de poros¹

Eliandra de Sousa¹, Carlos Renato Rambo^{1,2,4}, Oscar Rubem Klegues Montedo³, Dachamir Hotza^{1,2,4}, Antonio Pedro Novaes de Oliveira^{1,4}

¹Pgmat-UFSC. Florianópolis – SC [Brasil]; ²ENQ-UFSC. Florianópolis – SC [Brasil]; ³CTCMat-Senai. Criciúma – SC [Brasil]; ⁴Camat-UFSC. Florianópolis – SC [Brasil]
eliandra@qmc.ufsc.br

Nas últimas décadas, tem crescido o uso de cerâmicas porosas em aplicações tecnológicas, tais como filtros, suportes catalíticos, materiais para implantes ósseos e estruturais. Entre os métodos de obtenção de cerâmicas porosas, o de adição do agente formador de poros ao pó cerâmico é amplamente utilizado, devido à sua simplicidade. Visando a um reaproveitamento de resíduos orgânicos e subprodutos vegetais, este trabalho trata sobre a produção de vitrocerâmicas porosas do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) por meio da adição de bagaço da cana-de-açúcar e de pó de madeira ao pó vítreo, como agentes formadores de poros. A degradação térmica desses agentes, após calcinação/sinterização a 750 graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$), foi estudada por termogravimetria e espectroscopia de infravermelho. Avaliou-se a microestrutura dos materiais porosos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foram obtidas porosidades na faixa de 49 a 73%.

Palavras-chave: Bagaço de cana-de-açúcar.
Formador de poro. Pó de madeira.



1 Introdução

As cerâmicas porosas possuem um elevado potencial para serem usadas em diversas aplicações tecnológicas, tais como filtros, suportes catalíticos, materiais para implantes ósseos e estruturais (SAGGIO-WOYANKY; SCOTT; MINNEAR, 1992; MONTANARO et al., 1998; SEPÚLVEDA, 1997). Combinando adequadamente as matérias-primas e as técnicas de processamento, é possível obter cerâmicas porosas com elevados valores de resistência mecânica e refratariedade, resistência ao ataque químico e uniformidade estrutural.

Entre os métodos de obtenção de cerâmicas porosas, o de adição do agente formador de poros ao pó cerâmico é amplamente utilizado, e razão de sua simplicidade. Ele consiste na incorporação de materiais orgânicos, removidos durante a etapa de tratamento térmico, ao pó cerâmico. Tal sistema permite um ajuste direto das características dos poros, ou seja, controle sobre a quantidade, tamanho, forma e distribuição do agente formador de poros. O tipo de poro, aberto ou fechado, presente na cerâmica celular final, depende da maneira como o material orgânico ficou distribuído no pó cerâmico. A porosidade da cerâmica pode variar amplamente, uma vez que está relacionada à quantidade de material orgânico adicionado ao pó cerâmico, e ao tamanho de suas partículas (SHE; OHJI, 2003; DUTRA; PONTES, 2002).

O agente formador de poros pode ser natural ou sintético e os materiais mais utilizados são pó de madeira, grafite e polímeros sintéticos ou naturais. O bagaço de cana-de-açúcar, por exemplo, é um subproduto abundante das usinas de açúcar e álcool existentes no Brasil, e o pó de madeira vem, principalmente, de resíduos do beneficiamento da madeira para indústria de móveis e de papel. Ambos são constituídos, basicamente, de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas (QUENSANGA; PICARD, 1988; GREIL, 2001). A com-

posição química desses materiais varia largamente conforme o estágio de crescimento da planta e o ambiente no qual ela se desenvolveu. Baseado no peso seco, esses materiais orgânicos apresentam aproximadamente a seguinte composição química: 40-50% celulose; 20-35% hemicelulose; 15-35% lignina; 6% extrativos, e 2% cinzas (QUENSANGA; PICARD, 1988). São poucos os trabalhos que descrevem o uso de materiais vitrocerâmicos para a fabricação de cerâmicas porosas (BOBKOVA et al., 2000; SOUSA et al., 2005; 2006a; 2006b). O vitrocerâmico pertencente ao sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) apresenta uma série de propriedades interessantes, tais como excelente durabilidade química, grande poder isolante, elevada resistência ao choque térmico e baixo coeficiente de expansão térmica. Suas principais fases cristalinas são espodumeno- β ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$), silicato de zircônio (ZrSiO_4) e metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) (MONTEDO, 2005).

Neste trabalho, tratamos da produção de vitrocerâmicas LZSA porosas, por meio da adição de pós de bagaço da cana-de-açúcar e madeira ao precursor vitrocerâmico, como agentes formadores de poros. Visamos ao reaproveitamento dos resíduos orgânicos e dos subprodutos vegetais.

2 Metodologia experimental

O precursor vitrocerâmico LZSA foi preparado a partir das matérias-primas Li_2CO_3 , ZrSiO_4 , SiO_2 e espodumeno. Detalhes da preparação e caracterização estão descritos em outro trabalho (SOUSA et al., 2005). O quadro 1 apresenta as propriedades químicas do LZSA, da bentonita e dos agentes formadores de poros. O amido de milho comercial (Maizena) foi utilizado sem nenhum tratamento químico ou físico preliminar. Os agentes formadores de poros, cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e pó de madeira (*Pinus elliotti*),

foram fornecidos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), unidade Florestas Colombo, no Paraná.

Matérias-primas	Tamanho médio de partícula (µm)	Área de superfície específica (m ² /g)	Densidade (g/cm ³)
LZSA	3,22	4,95	2,63
Bentonita	4,47	29,45	2,49
Bagaço de cana-de-açúcar	> 840	-	1,41
Pó de madeira	> 840	-	1,44

Quadro 1: Propriedades químicas do LZSA, da bentonita e dos agentes formadores de poros

Fonte: O autor.

A suspensão foi preparada em isopropanol, contendo 60% em massa de LZSA (Colorminas), 5% de bentonita (ligante, Colorminas), e 1% de silicato de sódio (dispersante, Merck, Natronwasserglas 105621, 7,5-8,5% de Na₂O; 25,5-28,5% de SiO₂). A mistura de LZSA com bentonita foi desaglomerada em moinho de bolas, durante cinco minutos. Em seguida, silicato de sódio foi adicionado à mistura, novamente desaglomerada em moinhos de bolas, por mais cinco minutos. Posteriormente, adicionaram-se os agentes formadores de poros à suspensão cerâmica; na seqüência, foi acrescentado amido de milho. A nova mistura foi homogeneizada manualmente e submetida à gelação. Nessa etapa, submeteu-se a suspensão ao banho térmico a 60°C, por quatro minutos, sob lenta agitação, com o objetivo de aumentar a viscosidade do sistema antes da moldagem. Depois desse processo, a suspensão foi vertida em moldes cilíndricos plásticos (raio = 3 centímetros [cm] e altura = 4,5 cm). As amostras foram secas em temperatura ambiente por 24 horas e, depois, desmoldados os materiais consolidados. Após a secagem, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico, aquecidas até 600°C durante uma hora,

com taxa de aquecimento de 1°C por minuto (°C/min) para a eliminação da matéria orgânica. Em seguida, as amostras foram sinterizadas a 750°C durante uma hora, com taxa de aquecimento de 3°C/min. O resfriamento continuou, inercialmente, até a temperatura ambiente.

Os pós de bagaço de cana-de-açúcar e de madeira foram submetidos à análise termogravimétrica (ATG, Schimadzu TGA-50, Japão), utilizando-se uma velocidade de aquecimento de 10°C/min em ar para determinação da perda de massa. A análise da decomposição térmica dos materiais mencionados foi realizada em um forno tubular, acoplado a um espectrofotômetro, na região do infravermelho (IV, Perkin Elmer FT-IR 1600, Estados Unidos), com o objetivo de analisar os componentes de decomposição. A microestrutura das vitrocerâmicas porosas LZSA foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips XL-30, Holanda).

3 Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as curvas de ATG e de derivada da curva termogravimétrica (DTG), referentes ao bagaço de cana-de-açúcar. Pela análise

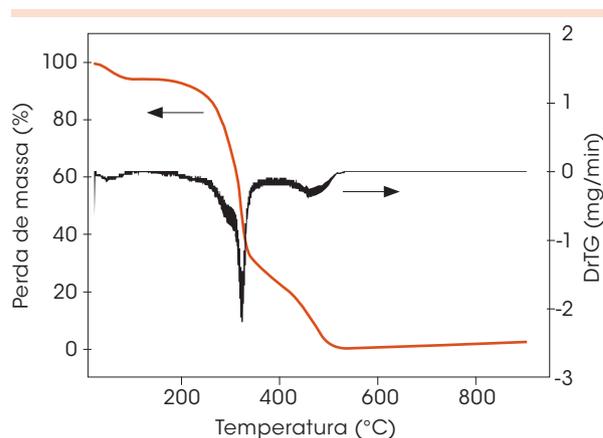


Figura 1: Curvas de ATG e DTG para o bagaço de cana-de-açúcar

Fonte: Os autores.



da curva de ATG, pode-se observar três estágios de perda de massa, sendo o primeiro de 5%; o segundo, de 69%, e o terceiro, de 24%, que correspondem, respectivamente, às temperaturas de 44, 323 e 463°C, observadas pela curva de DTG. Na curva, observa-se, ainda, cerca de 2% de resíduo.

Resultados semelhantes foram obtidos para o pó de madeira. Analisando as curvas de ATG e DTG (Figura 2), verificam-se também três estágios de perda de massa, sendo o primeiro de 9%; o segundo, de 59%, e o terceiro, de 32% nas temperaturas de 60, 323 e 441°C, respectivamente.

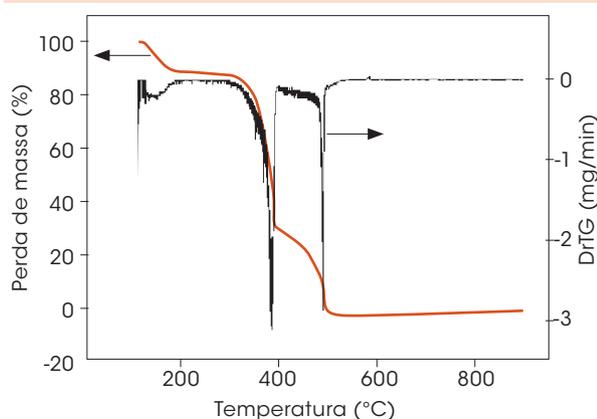


Figura 2: Curvas de análise termogravimétrica (ATG, DTG) para o pó de madeira

Fonte: Os autores.

Em ambos os casos, o primeiro estágio de perda de massa está relacionado à eliminação de umidade presente nas amostras; o segundo, à decomposição da hemicelulose e lignina. A hemicelulose, por ser constituída de vários polissacarídeos ramificados (xilose, arabinose, glicose, manose, galactose), é menos estável termicamente. Para os dois materiais, bagaço de cana-de-açúcar e pó de madeira, a temperatura de decomposição do segundo estágio é a mesma: 323°C. O terceiro está relacionado à decomposição da celulose e lignina.

A rápida degradação térmica da celulose (estreita faixa de temperatura) e a lenta decomposição da lignina (larga faixa de temperatura) podem ser

explicadas pelo fato de a celulose apresentar um arranjo linear das unidades de D-glicopiranosídeo- β unidas ao modo 1 \rightarrow 4, ao passo que a lignina é um polímero constituído por repetidas unidades de p-OH fenilpropanol interligadas uma às outras por ligações éter, ésteres e/ou carbono-carbono (Figura 3) (QUENSANGA; PICARD, 1988; GREIL, 2001; BYRNE; NAGLE, 1997).

Nesse último estágio, uma pequena diferença nas temperaturas de decomposição é observada: 463 °C para o bagaço de cana-de-açúcar e 441°C para o pó de madeira. Essa pequena diferença pode ser explicada com base na variação dos percentuais dos constituintes químicos desses dois materiais. Neste caso, a madeira deve possuir, em média, um teor de lignina mais elevado que o do bagaço de cana-de-açúcar.

Dessa forma, pode-se concluir (GREIL, 2001; BYRNE; NAGLE, 1997) que os principais mecanismos envolvidos na degradação dos polissacarídeos celulose, hemicelulose e lignina, são:

- Liberação da água absorvida até 150 °C;
- Liberação de água estrutural da celulose entre 150 e 240 °C;
- Quebras das ligações de C-O e C-C dentro do anel, liberando CO e CO₂, e entre 240 e 400 °C;
- Formação de camadas de grafite, acima de 400 °C;
- Liberação de espécies voláteis como H₂O, CO₂, álcoois, fenóis e grupos carboxílicos, enquanto os *clusters* e radicais livres de espécies de carbono permanecem no resíduo.

Com base nos resultados de análises termogravimétricas discutidos, foi possível determinar o ciclo de tratamento térmico para os agentes formadores de poros. Para evitar a eliminação brusca dos polissacarídeos que compõem os agentes formadores de poros, foi utilizada uma taxa de

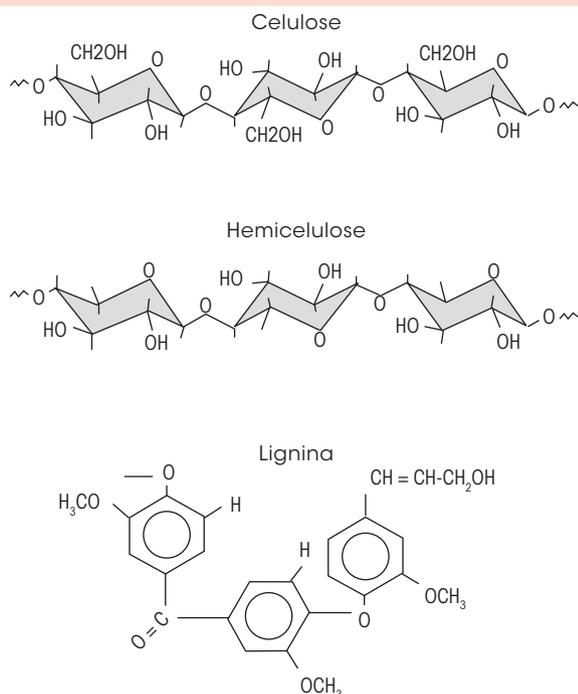


Figura 3: Estrutura química dos principais constituintes químicos do bagaço de cana-de-açúcar e do pó de madeira: celulose, hemicelulose e lignina

Fonte: Os autores.

aquecimento de 1 °C/min. Após o patamar de 60 minutos, a temperatura foi elevada a 750°C e mantida por outros 60 minutos, para promover a sinterização e a cristalização das vitrocerâmicas porosas LZSA. A partir dos resultados de ATG, foram também determinados os produtos de decomposição dos agentes formadores de poros. Dois espectros de IV foram adquiridos para ambos os materiais, próximos ao segundo e ao terceiro estágios de decomposição.

A Figura 4 apresenta os espectros de IV do bagaço de cana-de-açúcar e do pó de madeira. Para o primeiro estágio de decomposição do bagaço de cana-de-açúcar a 320°C, observam-se bandas características de deformações axiais de: O-H em ligação hidrogênio intermolecular em 3335 cm⁻¹; CH em 2991 cm⁻¹; assimétrica e simétrica de CH₂ em 3829 e 2734 cm⁻¹, respectivamente; superposição de bandas: C = C em 1662 cm⁻¹ e C = O em 1644 cm⁻¹, C-O em 1187 cm⁻¹ e de CO₂ em 2202

e 437 cm⁻¹. Com o aumento da temperatura de 320 para 460°C, observa-se uma diminuição nas bandas assimétrica e simétrica de CH₂ e de CH na região de 3000 e 2700 cm⁻¹, uma diminuição nas bandas de deformação de CO₂ e o surgimento de uma banda de absorção larga na região de 700-450 cm⁻¹ devido à deformação angular fora do plano do grupo O-H (álcoois e fenóis) em ligação hidrogênio.

Resultados semelhantes no espectro do bagaço de cana-de-açúcar foram obtidos para o pó de madeira nos dois estágios de decomposição, a 320 e 440°C. Observam-se bandas características de deformação axial de O-H em 3.323 cm⁻¹, superposição de bandas de C = C em 1.662 cm⁻¹ e C = O em 1.633 cm⁻¹, CO₂ em 2.231 e 414 cm⁻¹ e na região de 3.000-2.700 cm⁻¹ bandas características dos grupamentos CH e CH₂. Com o aumento da temperatura de 320 para 440°C, nota-se, novamente, uma diminuição nas bandas assimétrica e simétrica de CH₂ e de CH na região de 3.000 e 2.700 cm⁻¹ e nas bandas de deformação de CO₂, além do surgimento de uma banda de absorção larga na região de 700-450 cm⁻¹.

A Figura 5 mostra micrografias MEV das vitrocerâmicas porosas obtidas.

Grandes poros com morfologia regular, arredondada e tamanhos variando entre 300 micrometros (μm) e 1 milímetro (mm), homogeneamente distribuídos na matriz vitrocerâmica densa, podem ser observados em todas as amostras (Figuras 5a-e). As amostras com menor quantidade de pós orgânicos apresentaram porosidade menor (Figuras 5a e 5c), mas tamanhos de poros semelhantes, o que sugere que o tamanho de partícula inicial do agente orgânico é fator determinante no diâmetro final de poro, e sua quantidade determina a porosidade final. As porosidades totais das amostras produzidas com bagaço de cana-de-açúcar foram de 49,8% (10% de pó) e 55,6% (20% de pó). Para as amostras

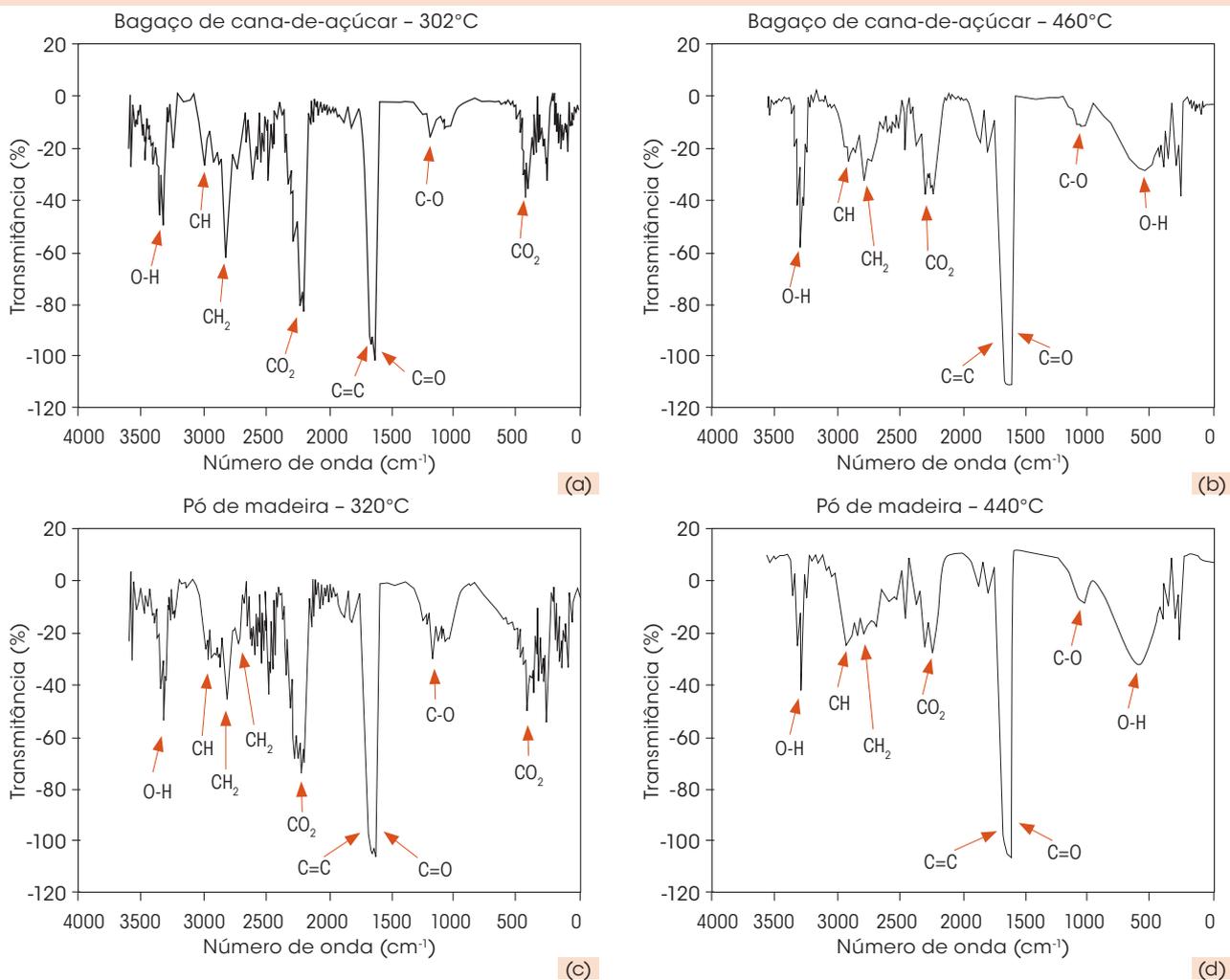


Figura 4: Espectros de IV obtidos a partir da degradação dos agentes formadores de poros: a) bagaço de cana-de-açúcar aquecido a 320 °C; b) bagaço de cana-de-açúcar aquecido a 460 °C; c) pó de madeira aquecido a 320 °C; e d) pó de madeira aquecido a 440 °C.

Fonte: Os autores.

produzidas com pó de madeira, as porosidades foram de 53,5 e 73,3%, utilizando-se adições de 10 e 20% de pó, respectivamente. A liberação dos gases, provenientes da degradação dos agentes orgânicos, promove a formação de uma rede de poros interconectados, que caracteriza as vitrocerâmicas porosas como materiais com estrutura celular aberta (SOUSA et al., 2006a).

Não foram observadas diferenças morfológicas e microestruturais significativas com relação ao agente orgânico formador de poros. A micrografia da Figura 5e mostra a microestrutura da fração sólida que compõe a matriz vitrocerâmica.

Também a parte sólida entre os poros exibe porosidade formada de microporos com formatos esféricos e tamanhos entre 5 e 10 μm , distribuídos na matriz vitrocerâmica (seta na Figura 5e). Esses poros foram formados durante a degradação e liberação do amido utilizado como aditivo ligante para a prensagem.

Vitrocêramicas porosas com porosidade aberta interconectada e com baixo coeficiente de expansão térmica são, potencialmente, viáveis para aplicações como suporte para catalisadores que trabalham com processos de filtragem de gases a altas temperaturas.

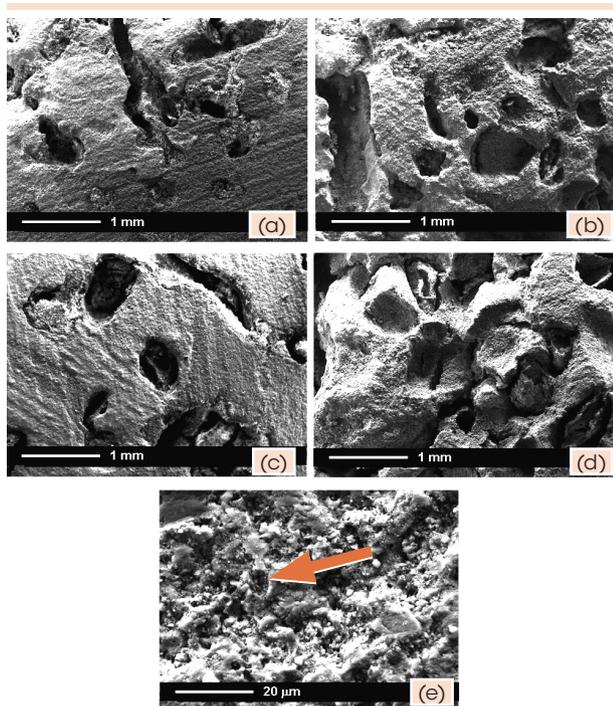


Figura 5: Micrografias correspondentes às vitrocerâmicas porosas LZSA: a) 10%; b) 20% de bagaço de cana-de-açúcar; c) 10%; d) 20%; e) 20% de pó de madeira

Fonte: Os autores.

4 Considerações finais

Por meio do método de adição do agente formador de poro ao pó cerâmico foi possível obter vitrocerâmicas porosas do sistema LZSA, com porosidade aberta e interconectada. As análises de espectroscopia no infravermelho indicaram a presença de CO_2 , CO, grupos álcoois e fenólicos, como os principais produtos de decomposição térmica. As vitrocerâmicas porosas apresentaram porosidades entre 49 e 73%, dependendo do tipo de agente formador, e poros abertos com tamanhos máximos de 2 mm, distribuídos, homoganeamente, na matriz vitrocerâmica, que também contém microporos provenientes da degradação do amido adicionado como ligante. O processo relatado permite, pela escolha dos resíduos e de suas proprie-

dades iniciais, o controle das propriedades finais dos elementos porosos.

Porous glass ceramics of LZSA system using organic wastes as pore forming agent

In last decades, the use of porous ceramics has been increased in several technological applications, such as filters, catalytic supports, structural materials and materials for bone implants. Among several methods to obtain porous ceramics, the addition of pore-forming agent to the ceramic powder is widely used due to its simplicity. Aiming the reuse of organic wastes and vegetable subproducts, in the present work it is proposed the production of porous glass ceramics belonging to the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) system by addition of powders of sugarcane bagasse and wood powder as pore-forming agents to the glass powder. Thermal degradation of the pore-former agents, during thermal treatment up to 750 °C, was studied by thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. The porous materials microstructure was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). It were achieved porosities in the range of 49-73%.

Key-words: porous glass ceramic. Pore-forming agent. Sugarcane bagasse. Wood powder.

Notas

- 1 Trabalho apresentado no 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica – Blumenau, SC, 22-25 maio 2006.

Referências

- BOBKOVA, N. M. et al. Porous glass ceramic bioimplants. *Glass and Ceramics*, v. 57, n. 11-12, p. 412-414, 2000.
- BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. Carbonisation of wood for advanced materials application. *Carbon*, v. 35, n. 2, p. 259-66, 1997.
- DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. A. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. *Cerâmica*, v. 48, n. 308, p. 223-230, 2002.



GREIL, P. Biomorphous ceramics from lignocellulosics. *Journal of the European Ceramic Society*, Oxford, v. 21, p. 105-118, 2001.

MONTANARO, L. et al. Ceramic foams by powder processing. *Journal of the European Ceramic Society*, Oxford, v. 18, n. 9, p. 1.339-1.350, 1998.

MONTEDO, O. R. K. *Caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída pro vitrocerâmico do sistema LZSA*. 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

QUENSANGA, A.; PICARD, C. Thermal degradation of sugar cane bagasse. *Thermochimica Acta*, v. 125, p. 89-97, 1988.

SAGGIO-WOYANKY, J.; SCOTT, C. E.; MINNEAR, W. P. Processing of porous ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 71, n. 11, p. 1.674-1.682, 1992.

SEPÚLVEDA, P. Gelcasting foams for porous ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 76, n. 10, p. 61-65, 1997.

SHE, J. H.; OHJI, T. Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, v. 80, n. 3, p. 610-614, 2003.

SOUSA, E. de. et al. Low-temperature sintered LZSA cellular glass ceramics. *Ceramic Transactions*, v. 193, p. 49-57, 2006.

SOUSA, E. de. et al. LZSA glass ceramic foams prepared by replication process. *Advances in Applied Ceramic*, v. 104, n. 1, p. 22-29, 2005.

SOUSA, E. de. et al. Microestrutura e propriedades mecânicas de espumas vitrocerâmicas do sistema LZSA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 50., 2006a. Blumenau. *Anais...* Blumenau, 2006.

Recebido em 2 ago. 2006 / aprovado em 3 out. 2006

Para referenciar este texto

SOUZA, E. de. et al. Vitrocerâmicas porosas do sistema LZSA utilizando resíduos orgânicos como agentes formadores de poros. *Exacta*, São Paulo, v. 4, n. 2, p. 289-296, jul./dez. 2006.