

Processamento e caracterização de espumas cerâmicas de microfibras naturais de sílica amorfa obtidas pelo método de réplica¹

Karina Donadel

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais
e doutoranda no Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSC.
Florianópolis, SC [Brasil]
donadel@emc.ufsc.br

Jerônimo Moraes Gomes

Graduando do Curso de Engenharia
de Materiais – UFSC
Florianópolis, SC [Brasil]
jerônimo_mg@hotmail.com

Carlos Renato Rambo

Professor – Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais e do
Departamento de Engenharia Química – UFSC.
Florianópolis, SC [Brasil]
rambo@enq.ufsc.br

Dachamir Hotza

Professor – Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais e do
Departamento de Engenharia Química – UFSC.
Florianópolis, SC [Brasil]
dhotza@gmail.com

Antônio Pedro Novaes de Oliveira

Professor – Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais e do
Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC.
Florianópolis, SC [Brasil]
pedronovaes@emc.ufsc.br

Cerâmicas celulares são materiais frágeis de elevada porosidade, constituídas de um arranjo regular e tridimensional de células ocas. O grande interesse por essa classe de materiais está relacionado à suas propriedades específicas como baixas densidade e condutividade térmica e alta permeabilidade. Neste trabalho, foram preparadas espumas cerâmicas pelo método de réplica. Espumas comerciais de poliuretano com diferentes tamanhos de células foram utilizadas para a produção das espumas de microfibras naturais de sílica amorfa (MFSA). As espumas poliméricas foram imersas na suspensão (MFSA, bentonita, silicato de sódio e água), secas e tratadas termicamente. A eliminação da espuma polimérica ocorreu em 400°C e, em seguida, o corpo cerâmico foi sinterizado a 1150°C em um intervalo de tempo compreendidos entre 15 e 120 min. A influência das condições de sinterização na resistência mecânica das espumas cerâmicas foi investigada. A resistência à compressão das espumas de MFSA variou de 6 a 260 kPa.

Palavras-chave: Cerâmica. Espumas cerâmicas.
Método de réplica. Microfibras de sílica amorfa.



1 Introdução

Cerâmicas celulares são materiais frágeis de elevada porosidade constituídas de arranjo regular e tridimensional de células ocas. A estrutura celular pode apresentar poros fechados, abertos ou interconectados. As cerâmicas celulares podem ser classificadas em dois grupos: *honeycombs* e espumas cerâmicas. As espumas cerâmicas podem ser caracterizadas como uma rede interconectada de poliedros de células abertas e/ou fechadas com baixa densidade (ZESCHKY et al; FREITAS; MANIERO; COURY, 2003/2004; SALAZAR, 2006).

O grande interesse por esta classe de materiais está relacionado a suas propriedades específicas, tais como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta permeabilidade e grande área superficial. As propriedades das espumas cerâmicas estão diretamente ligadas à sua microestrutura. Essas propriedades tornam esses materiais viáveis para diversas aplicações, tais como suporte de catalisador, filtros para gases quentes, filtros para metais fundidos, queimadores de gás combustível, dentre outras (ZESCHKY et al., 2003; FREITAS; MANIERO; COURY, 2004; SALAZAR et al., 2006; GOUVEA; SAVAGLIA NETO; CAPOCCHI, 1999).

Existem vários métodos de processamento para a fabricação de cerâmicas celulares, tais como método da réplica, *gelcasting*, incorporação de aditivos de sacrifício, geração de bolhas, entre outros. Entre todos esses processos de fabricação, o método de réplica tem sido o de maior utilização. Esse método foi patenteado em 1963, por Schwartzwald e Somers (1963), e consiste na impregnação de uma esponja polimérica com uma suspensão cerâmica, seguida de um tratamento térmico, que visa à queima e eliminação do material orgânico (esponja) e também à sinterização do esqueleto cerâmico (SCHWARTZWALDER;

SOMERS, 1963; MONTANARO et al., 1998; RAMBO et al., 2006).

As microfibras naturais de sílica amorfa (MFSA) são produzidas a partir do beneficiamento do minério espongilito, possuindo formatos cilíndricos, tubulares, com ambas as extremidades afinadas. O espongilito é uma rocha sedimentar biogênica, formada em ambientes lênticos continentais. É composta, particularmente, de espículas silicosas (pequenas agulhas compostas por sílica amorfa hidratada ou opala), associadas à argila, grãos de areia, carapaças de diatomáceas e matéria orgânica. Essas espículas são constituintes inorgânicos da estrutura de suporte do corpo das esponjas, animais multicelulares primitivos. No Brasil, o espongilito é conhecido como “pó-de-mico” e são pouco divulgados e utilizados em aplicações industriais. No entanto, a composição, forma e tamanho das espículas são potencialmente favoráveis para várias aplicações (ESPER, 2000; SALIBA, 2003; SILVA, 2004). Nesse contexto, este trabalho preliminar, tem como objetivo o processamento e a caracterização dos pós e das espumas cerâmicas obtidas a partir de microfibras naturais de sílica amorfa. Futuramente, deseja-se verificar a compatibilidade dos suportes (espumas cerâmicas) obtidos com catalisadores específicos para a purificação de gases de combustão.

2 Materiais e métodos

2.1 Caracterização dos materiais

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram caracterizadas por espectrometria de fluorescência de raios X – FRX (Philips, modelo PW 2400), microscopia eletrônica de varredura – MEV (Philips, modelo XL30), difração de raios X – DRX (Philips, modelo X’Pert com radiação $\text{CuK}\alpha 1 \lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), dilatometria ótica (Expert System - Misura) realizada em pequenos compactos de pós

obtidos por compactação uniaxial mediante aplicação de força manual, microscópio estereoscópio (Olympus- SZ60) e resistência à compressão (EMIC DL2000) realizada em corpos de prova (cinco corpos para cada condição de tratamento térmico) com dimensões nominais de 10 x 10 x 10 mm ensaiados a uma velocidade de 1 mm/mim.

2.2 Preparação da suspensão cerâmica e das espumas cerâmicas

A suspensão cerâmica foi preparada com 35% em massa de microfibras de sílica amorfa, 1% em massa de silicato de sódio utilizado como dispersante, 5% em massa de bentonita utilizada como ligante e 59% em massa de água destilada como solvente. A suspensão foi homogeneizada em um moinho de alumina com bolas de alumina por 15 minutos. Em seguida, as espumas ou esponjas poliméricas foram impregnadas com a suspensão cerâmica. 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 foram tratadas termicamente em forno mufla (Schaly-18SR) para eliminação do material polimérico e consolidação do corpo ou esqueleto cerâmico. A pirólise (queima) do polímero foi feita a 400°C, com uma taxa de aquecimento de 1°C/min e 60 minutos de patamar, de acordo com informações obtidas em trabalho realizado preliminarmente (SOUSA, 2005). A sinterização do esqueleto cerâmico foi feita em

1150°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com patamares de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos.

3 Resultados e discussão

A Tabela 1 mostra a composição química obtida por fluorescência de raios X (FRX) das MFSA

no estado de fornecimento (sem tratamento térmico). A partir da análise da Tabela 1, pode-se verificar que as microfibras de sílica amorfa são constituídas, predominantemente, por sílica (94,83%) e outros óxidos em menores quantidades. A perda ao fogo, relacionada, neste caso, à água de constituição e/ou matéria orgânica presentes na amostra, foi de 3,79%.

Óxidos constituintes	% em peso
SiO ₂	94,83
Al ₂ O ₃	0,24
Fe ₂ O ₃	0,02
CaO	0,08
Na ₂ O	0,05
K ₂ O	<0,01
MnO	<0,01
TiO ₂	0,02
MgO	0,96
P ₂ O ₅	<0,01
ZrO ₂	----
Perda ao fogo	3,79

Tabela 1: Composição química das microfibras naturais de sílica amorfa (MFSA)

Fonte: os autores.

A Figura 1 mostra uma micrografia referente às MFSA, obtida por microscopia eletrônica de varredura. Pode-se observar, a partir dessa figura, que as MFSA são constituídas por espículas com as extremidades pontiagudas na forma de agulhas. Pode-se verificar, também, que as fibras apresentam comprimentos médios similares (200-600 µm), com diâmetros médio de 10 µm contendo um orifício central com diâmetro médio de 1 µm.

A temperatura de sinterização do corpo cerâmico, após a eliminação da esponja polimérica, foi determinada a partir da curva de retração linear (Figura 2) a qual foi obtida por dilatométrica ótica de amostras de compactos de pós.

De acordo com a curva da Figura 2, pode-se verificar que a densificação do material teve

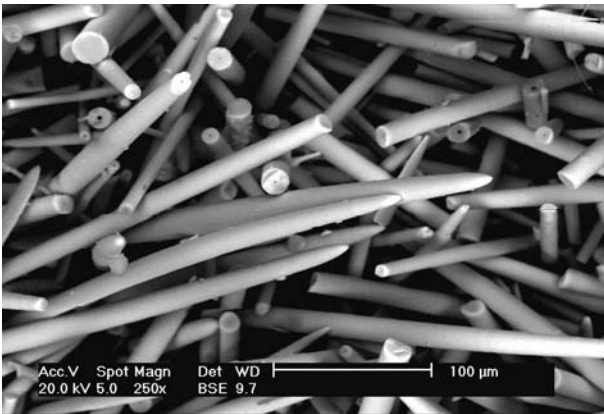


Figura 1: Micrografia (MEV) das microfibras naturais de sílica amorfa (MFSA)

Fonte: os autores.

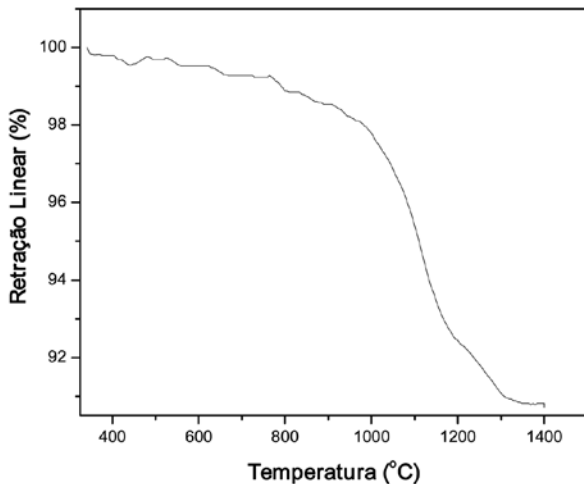


Figura 2: Curva de retração linear das microfibras naturais de sílica amorfa. Taxa de aquecimento = 5 °C/min

Fonte: os autores.

início a aproximadamente 800°C e atingiu valor máximo a 1300°C, quando teve início a cristalização do material, ou seja, a formação de cristobalita, de acordo com análise de DRX realizada a 1500°C (Figura 3). Portanto, considerando o compromisso entre permeabilidade e resistência mecânica, já que maiores temperaturas e tempos de sinterização resultam em maior densificação, foi selecionada a temperatura de 1150°C para a sinterização dos compactos de pós e espumas cerâmicas. Além disso, nessa faixa de tempe-

ratura, a sílica permanece no estado amorfo e, portanto, apresenta um coeficiente de expansão térmica linear ($\alpha_{148-1250^{\circ}\text{C}} = 2,56 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ – determinado experimentalmente) muito menor que aquele observado a temperaturas superior e correspondente à cristobalita ($-20-600^{\circ}\text{C} = 27,1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) (STRNAD, 1986). Coeficientes de expansão térmica baixos, próximos de zero, resultam em materiais com elevada resistência ao choque térmico, outro importante requisito de filtros ou suportes catalíticos para exaustão de gases a temperaturas elevadas.

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X das microfibras naturais de sílica amorfa no estado de fornecimento, tratadas termicamente em 1150 °C em diferentes tempos e tratada a 1500 °C. É possível observar, a partir da análise da Figura 3, que os materiais tratados a 1150 °C durante diferentes tempos apresentaram caráter amorfo análogo ao material no estado de fornecimento. Já em 1500 °C, observa-se a formação de picos cristalinos referentes à fase cristobalita conforme cartão JCPDS 39-1425 (ICDD; JCPDS 1981).

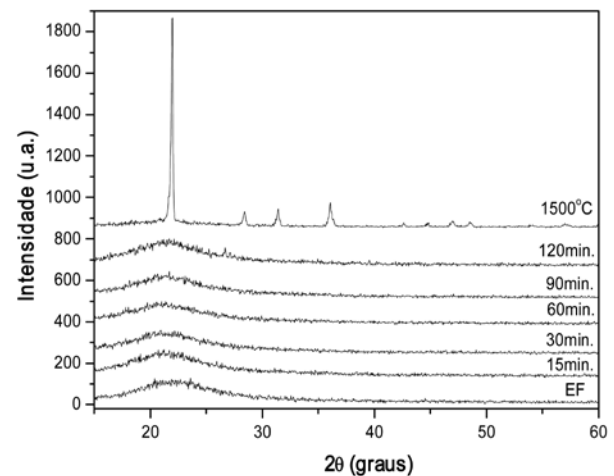


Figura 3: Difratogramas das MFSA no estado de fornecimento (EF), tratadas termicamente em 1150 °C por diferentes tempos e tratada a 1500 °C

Fonte: os autores.

A variação da resistência à compressão para diferentes tempos de sinterização das espumas cerâmicas está apresentada na Figura 4. Pode-se notar que, independentemente do tempo, as espumas com células pequenas (tamanho médio de célula 1,09mm), apresentaram melhor resistência mecânica à ruptura, com valores praticamente constantes, em ambos os casos, entre 15 e 60 minutos de tratamento térmico a 1150 °C. Tal comportamento se explica pelo fato de células maiores (com tamanho médio de 1,65 mm), absorverem menos material da suspensão, resultando em uma má-distribuição desse material nas paredes das células, o que aumenta a probabilidade de ruptura em pontos com menor quantidade de material depositado. Por outro lado, células menores, apesar de terem arestas mais finas, absorvem mais material da suspensão, resultando, portanto, em uma melhor distribuição das partículas sólidas ao longo do corpo celular, o que diminui a possibilidade de falhas.

De fato, de acordo com a Figura 5 (a-b), referente às espumas cerâmicas de células pequenas (5a) e células grandes (5b) pode-se observar que algumas das células estão obstruídas por uma fina camada do material depositado durante a

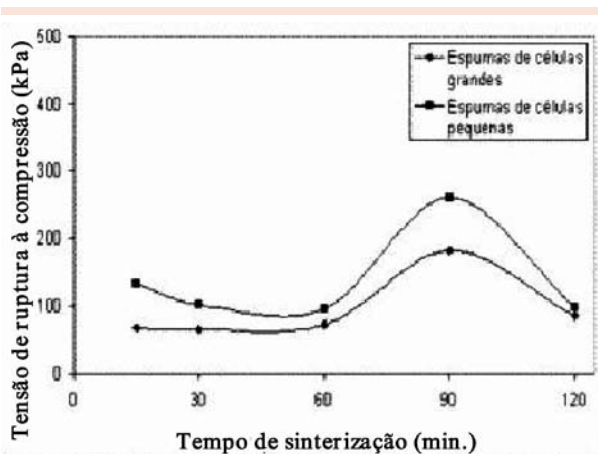
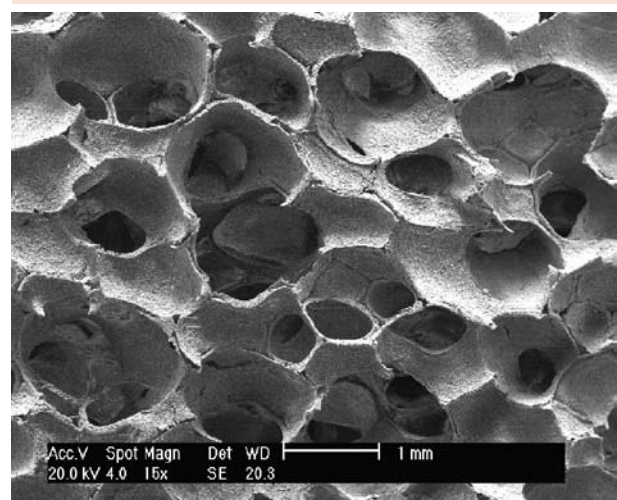


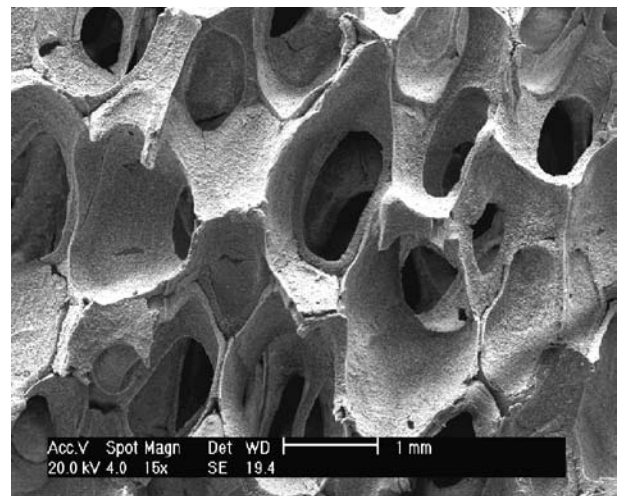
Figura 4: Curva relacionando a tensão de ruptura à compressão e o tempo de sinterização de amostras sinterizadas a 1150° C

Fonte: os autores.

impregnação. Com relação ao tempo de sinterização, as espumas que apresentaram melhor resistência mecânica à compressão foram aquelas tratadas por 90 minutos a 1150°C. Este aumento de resistência mecânica com o tempo na temperatura de sinterização pode estar associado a um aumento da densificação (diminuição da porosidade). No entanto, a subsequente diminuição da resistência mecânica, observada a partir de 90 min, está associada, provavelmente, ao aumento da porosidade.



(a)



(b)

Figura 5: Micrografia das espumas cerâmicas de células pequenas: (a) e células grandes; (b) obtidas por microscopia eletrônica de varredura

Fonte: os autores.



4 Considerações finais

As MFSA apresentam uma morfologia caracterizada por uma elevada razão de aspecto (elevada relação comprimento, 200-600 μm /diâmetro, 10 μm), com teor relativamente elevado de sílica (cerca de 95%). Por difração de raios X, constatou-se que as MFSA no estado de fornecimento são realmente amorfas, mantendo-se neste estado até temperaturas de aproximadamente 1300° C, quando se forma a cristobalita, que, inclusive, delimita o final da densificação (taxa nula de densificação), a qual teve início a aproximadamente 800° C. O melhor resultado de resistência mecânica (260 kPa) foi obtido para as amostras de células pequenas sinterizadas a 1150°C por 90 minutos.

Dessa forma, pode-se afirmar que as MFSA são potenciais candidatas para a produção de suportes catalíticos celulares e filtros para exaustão de gases a elevadas temperaturas, pois são compatíveis com alguns catalisadores apresentando, provavelmente, boa resistência ao choque térmico, já que possuem baixo coeficiente de expansão térmica linear.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq.

Processing and characterization of ceramic foams obtained from natural amorphous silica fibers by the replication method

Cellular ceramics are brittle materials containing high porosity and constituted by a regular and tridimensional arrangement of hollow cells. The great interest on this group of materials is related to their specific properties such

as low density, low thermal conductivity and high permeability. In this work, ceramic foams were processed by the replication method. Commercial polyurethane foams with different cell sizes were used to produce foams constituted by microfibers of natural amorphous silica. The polymeric foams were immersed in the ceramic suspension (natural amorphous silica fibers - NASF, bentonite, sodium silicate and water) and then dried and heat-treated for consolidation. The polymeric foam was burned out at 400°C and sintering was carried out at 1150° C for 15-120 min. The obtained sintered samples were subjected to mechanical strength tests, so that compression strength values between 6 and 260 kPa were obtained.

Key words: Ceramics. Ceramic foams. Natural amorphous silica fibers. Replication method.

Nota

- 1 Apresentado no 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 3 jul. 2007, Salvador BA.

Referências

- ESPER, J. A. M. M. *Caracterização de espongilito da região de João Pinheiro, MG*. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)- Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2000.
- FREITAS, N. L.; MANIERO, M. G.; COURY J. R. Estudo da permeabilidade de filtros cerâmicos para filtração de aerossol em altas temperaturas. *Projeções*, v. 21/22, p. 29-38, 2003/2004.
- GOUVEA, D.; SAVAGLIA NETO, W. A.; CAPOCCHI, J. D. T. Utilização de uma resina preparada pelo método da solução líquida de citratos como ligante durante a preparação de filtros cerâmicos à base de alumina. *Cerâmica*, São Paulo, v. 45, n. 295, p.150-154, 1999.
- INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). *Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. Pennsylvania, USA, 1981.
- MONTANARO, L. et al. Ceramic foams by powder processing. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 1339-1350, 1998.
- RAMBO, C. R. et al. Processing of cellular glass ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, p. 3373-3378, 2006.

SALAZAR, J. M. G. et al. Compression strength and wear resistance of ceramic foams–polymer composites. *Materials Letters*, v. 60, n.13-14, p.1687-1692, 2006.

SALIBA, C. C. J. *Avaliação das propriedades mecânicas do poliuretano tendo como agentes de reforço uma nova fibra inorgânica natural*. 2003. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Minas Gerais, 2003.

SCHWARTZWALDER, K.; SOMERS, A. V. Method of making porous ceramic articles. *US Pat.* n. 3 090 094, May, 21, 1963.

SILVA, J. L. L. *O esponjilite de Três Lagoas, MS: registro e caracterização com ênfase em micropalenteologia*. 2004. Tese (Doutorado em Geologia Sedimentologia)- Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, Rio Grande do Sul, 2004.

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

STRNAD, Z. *Glass-Ceramic Materials*. New York: Elsevier Publishing Company, 1986.

ZESCHKY, J. et al. Pre ceramic polymer derived cellular ceramics. *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 2361-2370, 2003.

Recebido em 5 mar. 2008 / aprovado em 5 maio 2008

Para referenciar este texto

DONADEL, K. et al. Processamento e caracterização de espumas cerâmicas de microfibras naturais de sílica amorfa obtidas pelo método de réplica. *Exacta*, São Paulo, v. 6, n. 1, p. 41-47, jan./jun. 2008.

