

Processamento coloidal de membranas porosas para iluminação por biogás

S.C. Santos^{1,a}, S.R.H. Mello-Castanho^{2,b}

^{1,2} Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/São Paulo, Brazil.

^asilascsc@ipen.br, ^bsrsmello@ipen.br

RESUMO

Atualmente a disposição final do lixo urbano é um dos grandes desafios econômicos e ambientais em todo o mundo. Os resíduos sólidos acumulados de forma contínua em aterros sob a influência de agentes naturais sofrem bioconversão na forma biogás, o qual pode ser aproveitado como fonte de energia em diversas aplicações, como iluminação urbana. Contudo, a tecnologia para fabricação de componentes cerâmicos porosos para iluminação ainda não está consolidada no Brasil. Neste trabalho foram confeccionadas membranas porosas à base de um concentrado de terras raras-ítria (Ct-Y) pelo método de réplica com potencial para uso em queimadores de biogás. Foram avaliados os efeitos da concentração de sólidos e ligante no comportamento reológico das suspensões de Ct-Y. Pelas curvas de fluxo, verificou-se que suspensões com 25%vol e 0,2% m de ligante apresentaram viscosidade adequada para o processo de réplica. As amostras sinterizadas mantiveram a morfologia da estrutura matriz e apresentaram boa estabilidade estrutural.

Palavras chave: biogás, biomassa, reologia, réplica, processamento cerâmico.

1. Introdução

Atualmente com o aumento populacional, como também do consumo de bens e serviços e saturação dos aterros sanitários, o lixo se tornou um grande problema logístico, econômico e ambiental para os governos municipal e estadual dos grandes centros urbanos. Uma maneira econômica e ambientalmente sustentável para resolver esta situação consiste no aproveitamento energético do lixo. O biogás derivado da decomposição

anaeróbia de resíduos orgânicos (urbano, rural e esgoto) é composto basicamente pelos gases (50%), CO₂ (40%), Ni₂ (7%), O₂ (3%)^[1]. Por apresentar um percentual significativo de metano (CH₄), o biogás pode ser utilizado como substituto ao gás natural para acionamento de motores. Iluminação e outras atividades. Associado ao aproveitamento energético do biogás está à questão dos créditos de carbono. De acordo com o estudo realizado pelo Centro Nacional de referência em biomassa (Cenbio)^[2], o Brasil poderia arrecadar cerca de U\$S 150 milhões ao ano em certificados apenas com o biogás a partir de dejetos bovinos, ou seja, sem contar com os suínos, caprinos e eqüinos.

A iluminação à gás a partir de componentes cerâmicos porosos é mais eficiente se comparada a queima por chama livre, pois a estrutura porosa atua como um circulador de calor, proporcionando maior velocidade e estabilidade a chama^[3]. Além disso, esta tecnologia atende as recomendações do Plano de Emissão de Baixo Carbono^[4] das Nações Unidas (ONU). Neste sentido, estudos têm sido elaborados para melhorar a eficiência de queima destes componentes, onde a seleção de materiais é fator fundamental, pois o ambiente de trabalho é muito agressivo^[5-9].

Os óxidos de terras raras apresentam distintas propriedades ópticas e térmicas, sendo utilizados em diversas aplicações luminescentes^[5-12]. Portanto, esses materiais apresentam-se com grande potencial para serem utilizados em componentes porosos para iluminação por biogás.

O processo de conformação por réplica é o método usualmente utilizado para fabricação de componentes cerâmicos porosos e de geometria complexa, contudo, para utilizá-lo é fundamental o controle da estrutura (estabilidade) da suspensão cerâmica de forma a resultar em peças com geometria, porosidade e resistência mecânica adequadas^[13-17]. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é confeccionar membranas cerâmicas porosas por réplica com potencial para iluminação por biogás, a partir do estudo reológico das suspensões aquosas de Ctr-Y.

2. Materiais e métodos

Neste trabalho foi utilizado um concentrado de terras raras - ítria (Ctr-Y) de origem nacional (Nuclemon - Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda). Os meios de condicionamento do respectivo material foram descritos em nosso trabalho anterior^[17]. Os pós de Ctr-Y apresentaram as seguintes características: diâmetro médio (d_{50}) = 441,0nm, área de superfície específica de 37,62 m².g⁻¹ (método BET) e densidade de 6,83 g.cm⁻³.

As suspensões foram preparadas utilizando-se as condições de estabilidade previamente estudadas e definidas^[4] (pH 10, 1% em massa de poliacrilato de amônio - PAA). Neste estudo avaliou-se o comportamento reológico das suspensões de Ctr-Y em função da concentração de sólidos (15-25%vol) e do ligante carboximetilcelulose (CMC). Em todos os ensaios as suspensões foram desagregadas num dispersor de alto cisalhamento (Quimis, Q-252-K18) por 10 minutos para quebra de eventuais aglomerados. A homogeneização ocorreu num agitador mecânico (Heidolph, modelo RZR1) por 1 hora. O estudo reológico das suspensões aquosas foi realizado utilizando-se o reômetro (HAAKE RS600®, Alemanha), com sensor duplo cone.

As propriedades das curvas de fluxo foram analisadas em função das condições de tensão e velocidade de cisalhamento, utilizando-se o método de Controle de velocidade de cisalhamento ("Controlled Rate" - CR). A caracterização reológica das suspensões foi realizada comparando-se as curvas de fluxo com os modelos reológicos. A etapa de trabalho (CR) consistiu em três fases: (F₁) curva de subida, (F₂) patamar e (F₃) curva de descida. Para cada fase (F) foram medidos 200 pontos.

Como matriz de réplica utilizou-se tela mista de nylon-algodão (TNA). As matrizes TNA foram impregnadas com a suspensão de CtrY otimizada. Uma vez eliminado o excesso de suspensão, as réplicas impregnadas foram secas ao ar durante 24 horas e posteriormente submetidas a tratamento térmico.

As TNAs foram submetidas à análise termogravimétrica (ATG), onde se determinou as condições básicas para tratamento térmico das réplicas à verde. Para este estudo utilizou-se uma mufla (até 1100 °C, EDG 3000) e um forno vertical (até 1750 °C, Lindberg/Blue M).

3. Resultados e discussão

O resultado da análise química do CtrY apresentado na Tabela 1 mostra que este é um concentrado de terras raras contendo respectivamente Y_2O_3 (56,6%), seguido dos óxidos de Dy_2O_3 (19,4%), Er_2O_3 (6,4%) e demais terras raras em menores proporções (8,3%). Devido aos seus constituintes, este concentrado apresenta-se como potencial insumo para aplicações ópticas.

Tabela 1 -Composição química do CtrY por FRX (%massa)

Y_2O_3	$56,6 \pm 0,1$
Dy_2O_3	$19,4 \pm 0,5$
Er_2O_3	$6,5 \pm 0,1$
Lu_2O_3	$4,1 \pm 0,4$
Outros	$13,4 \pm 0,1$

Na Figura 1 é apresentada a variação do comportamento reológico das suspensões de Ctr-Y preparadas com 1% em massa (%m) de PAA e pH 10 em função da concentração de sólidos (15-25%vol). Observa-se que as suspensões com 15- 20%vol apresentaram um comportamento ao fluxo linear correspondente ao Newtoniano^[Erro! Indicador não definido.], onde a viscosidade não varia em função da taxa de cisalhamento aplicada. Contudo, aumentando-se a concentração de sólidos de 20vol% para 25vol%, nota-se uma área entre as curvas de subida e descida, caracterizada como tixotropia^[18]. Esta diferença entre as curvas ($1178Pa.s^{-1}$) é resultante da quebra de aglomerados formados em função da maior concentração de sólidos e também da reorganização das partículas durante o cisalhamento. Neste caso, o comportamento reológico apresentado pela suspensão corresponde ao modelo de Herschel–Bulkley^[14] ($r=0.9966$). Suspensões com este tipo de comportamento reológico são desejáveis para conformação por réplica, pois apresentam alta viscosidade em repouso e baixa viscosidade (maior fluidez) quando submetidas ao cisalhamento.

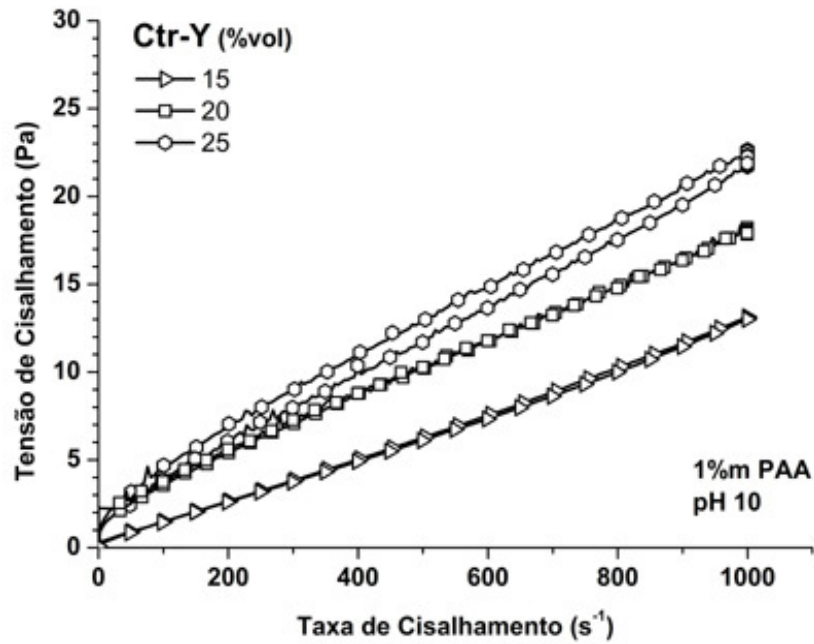


Figura 1– Curvas de fluxo CR das suspensões de Ctr-Y com 15-25%vol.

O efeito da concentração do ligante CMC na variação da viscosidade das suspensões de Ctr-Y com 25%vol está indicado na fig. 2. Nota-se que adições de CMC (0,2-0,7%*m*) favoreceram um aumento significativo na viscosidade aparente de 30*mPa.s* (0,2%*m*) a 650*mPa.s* (0,7%*m*), o que corresponde à ação flocculante deste aditivo.

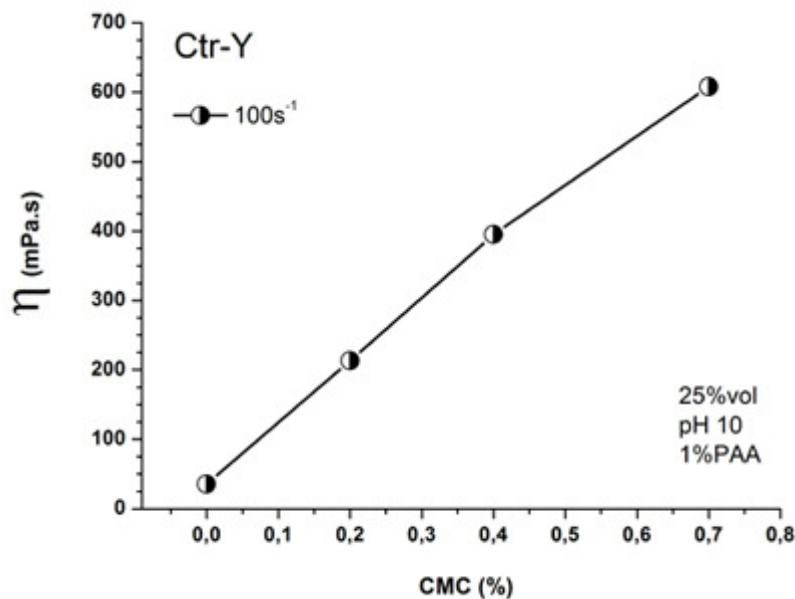


Figure 1 – Variação da viscosidade aparente das suspensões de Ctr-Y com 25%vol em função da concentração de CMC (%*m*)

Suspensões altamente viscosas não recobrem uniformemente a superfície da matriz de réplica e não penetram adequadamente nas suas respectivas cavidades. Além disso, a retirada do excesso de suspensão é difícil, resultando em muitas cavidades da matriz preenchidas indevidamente. Neste sentido, determinou-se a concentração de 0,2% m de CMC como parâmetro e avaliou-se o comportamento de fluxo da respectiva suspensão (fig. x). Verifica-se que a suspensão apresentou comportamento de fluxo tixotrópico (modelo de Herschel Bulkley)^[14], em função da quebra dos aglomerados formados pelas moléculas de CMC e reordenamento das partículas. Nestas condições a suspensão com 0,2% de CMC apresentou as características adequadas para o processo de conformação por réplica. Baseado nestes resultados, na Tabela 2 estão indicados os parâmetros de processamento determinados para o método de réplica.

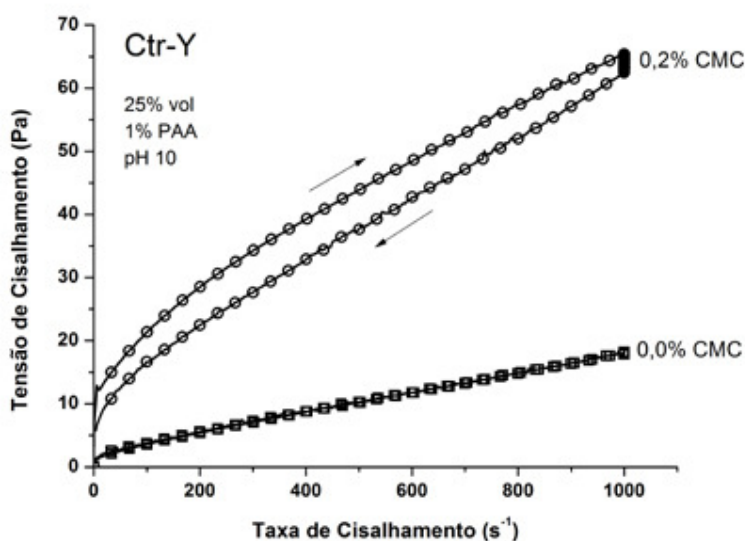


Figure 2 – Curvas de fluxo das suspensões de Ctr-Y com 25%vol em função da concentração de CMC (%m)

Tabela 2- Parâmetros de processamento para o método de replica

Concentração de sólidos (%vol)	Dispersante PAA (%m)	Ligante CMC (%m)	η (mPa.s)	τ (Pa)	Thixotropy (Pa.s ⁻¹)
25,0	1,0	0,2	213,0	21,4	6413

η : viscosidade aparente a 100s⁻¹

Pela análise termogravimétrica (ATG) realizada para a amostra TNA (Figura 2), nota-se que até a temperatura de 250°C ocorre uma pequena perda de massa (<4%). A partir desta temperatura até aproximadamente 350°C ocorre uma expressiva perda de massa em torno de 77%, onde o processo de decomposição continua até a temperatura de 650°C. Nestas condições, as amostras de TNA impregnadas foram sinterizadas a 1600°C/1h com velocidade de aquecimento de 8°C/min.

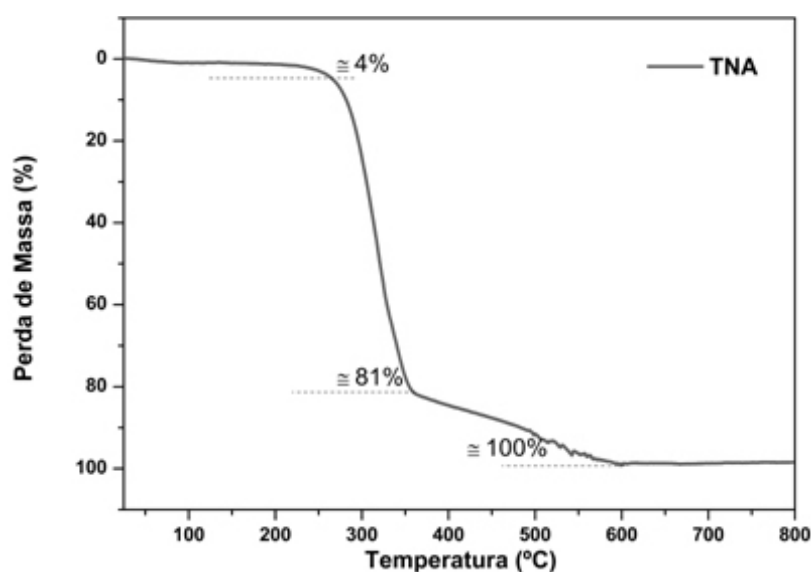


Figura 2 - Análise termogravimétrica da matriz TNA (10°C/min, em ar)

A suspensão selecionada para impregnação apresentou boa adesão a superfície da matriz TNA, formando uma fina camada de material cerâmico e sem fechar os poros da mesma. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é apresentada uma fotografia comparativa entre a matriz TNA (A) e a réplica sinterizada à 1600°C/1h (B). Observa-se que a peça (réplica) apresentou a mesma morfologia da matriz orgânica, sem trincas aparentes e resistência ao manuseio.

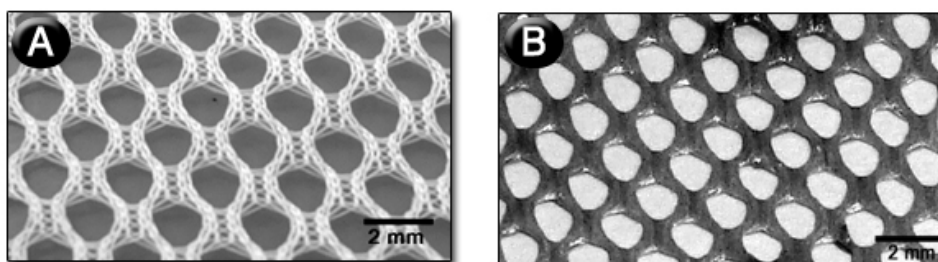


Figura 3 - Membrana porosa de CtrY sinterizada a 1600°C/ 1h.

CONCLUSÕES

Membranas porosas à base de concentrado de terras raras-ítria (Ctr-Y) foram confeccionadas por réplica, a partir de suspensões coloidais e uma tela mista de nylon-algodão como matriz. Suspensões com 25%vol de Ctr-Y, 1% m de PAA, pH 10 e 0,2% m de CMC mostraram -se adequadas para o processo de réplica. As amostras sinterizadas à 1600°C/1h apresentaram a mesma morfologia da matriz orgânica, sem trincas aparentes e com resistência mecânica ao manejo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapesp e ao CNPq. Em particular à Capes pela bolsa de doutorado do aluno Silas Cardoso dos Santos.

Colloidal processing of porous membranes for biogas lighting

ABSTRACT

Nowadays the urban garbage is a great economic and environmental challenge in the whole world. Solid wastes stored in continuous form in landfills are subject of natural variables, transforming them (by bioconversão) in biogas which can be used as energy font in many applications as urban lighting. However, technology to produce it has not been stabilized in Brazil yet. So, in this work porous membranes of rare earth -yttria concentrate (Ctr-Y) with potential to be used as biogas mantles were produced by replica method. The effect of solids and binder concentration on rheological behavior of Ctr-Y suspensions were evaluated by flux curves. According to the results, suspensions with 25vol% and 0,2wt% of CMC showed adequated viscosity and rheological behavior (thixotropy) for replica method. Sintered samples presented the same morphology of template and good handle strength.

Key words: biogas, biomass, *ceramic processing, rheology, replica method*

References

- [1] PAULO, G. D. E. D. S., "Biogás - Pesquisas e Projetos no Brasil," S. D. M. A. C. D. T. D. S. A. (CETESB), Ed., ed. São Paulo, 2006, p. 186.
- [2] COELHO, S. T. G., P. G; MONTEIRO, M. B. C, "Metodologia de estimativa de reduções de GEE provenientes da biodigestão de resíduos animais," Centro Nacional de referência em biomassa, São Paulo, 2010.
- [3] MOHAMAD, A. A. *Combustion in porous media: fundamentals and applications* vol. 3: Pergamon Press, 2005.
- [4] (AGECC), T. S.-G. S. A. G. O. E. A. C. C., "Energy for a Sustainable Future," 2010.
- [5] AKBARI, M. H., *et al.* Lean flammability limits for stable performance with a porous burner. *Applied Energy*. v. 86, pp. 2635-2643, 2009.
- [6] GOMEZ, S. Y., *et al.* ZrO₂ foams for porous radiant burners. *Journal of Materials Science*. v. 44, pp. 3466-3471, 2009.
- [7] KAMIUTO, K.; YEE, S. S. Heat transfer correlations for open-cellular porous materials. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. v. 32, pp. 947-953, 2005.
- [8] MUJEEBU, M. A., *et al.* Combustion in porous media and its applications - A comprehensive survey. *Journal of Environmental Management*. v. 90, pp. 2287-2312, 2009.
- [9] QIU, K.; HAYDEN, A. C. S. Increasing the efficiency of radiant burners by using polymer membranes. *Applied Energy*. v. 86, pp. 349-354, 2009.
- [10] SHINODA, M., *et al.* The characteristics of a heat-recirculating ceramic burner. *Chemical Engineering Journal*. v. 71, pp. 207-212, 1998.
- [11] TANAKA, R., *et al.* Combustion characteristics of a heat-recirculating ceramic burner using a low-calorific-fuel. *Energy Conversion and Management*. v. 42, pp. 1897-1907, 2001.
- [12] WOOD, S.; HARRIS, A. T. Porous burners for lean-burn applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. v. 34, pp. 667-684, 2008.
- [13] STUART, A. R., *et al.* Processing routes to macroporous ceramics: A review. *Journal of the American Ceramic Society*. v. 89, pp. 1771-1789, 2006.
- [14] BOTELLA, R. M. *Reologia de suspensiones cerámicas*, 2005.
- [15] JIN, L., *et al.* Optimization of the rheological properties of yttria suspensions. *Ceramics International*. v. 35, pp. 925-927, 2009.
- [16] SANTOS, S. C., *et al.* Rheological study of yttrium oxide aqueous suspensions. *Materials Science Forum*. v. 660-661, pp. 712-717, 2010.
- [17] SANTOS, S. C. D. Processamento coloidal de componentes cerâmicos para queimadores de gás. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2010.
- [18] MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 147-48, pp. 214-227, 2009.