

## **ESTUDO E CARACTERIZACAO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS UTILIZADOS COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A OBTENCAO VIDROS SILICATOS SODA-CAL**

M. S. Araujo<sup>1</sup>, L. A. Genova<sup>1</sup>, U. S. do Prado<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

*Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM*

*Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo*

<sup>2</sup>LINING - Repr. Consult. & Projetos Ltda.

e-mail: [araujo.mariaana@gmail.com](mailto:araujo.mariaana@gmail.com)

### **RESUMO**

*Neste trabalho foram estudadas as características físico-químicas de dois resíduos sólidos industriais (RSI), gerados em grande quantidade no Brasil, que estão sendo estudados para a obtenção de vidros silicatos soda-cal destinados a produção de embalagens. Os resíduos avaliados foram a cinza de casca de arroz (CCA) e o catalisador usado das unidades de Craqueamento Catalítico Fluido das Petroquímicas (ECAT). Esta nova proposta para destinação desses resíduos é uma alternativa às atuais disposições, buscando não apenas minimizar os impactos ambientais gerados, mas, a valorização dos mesmos como matérias-primas. Os resultados obtidos demonstraram que ambos podem ser utilizados na forma bruta (sem tratamento prévio) substituindo matérias-primas importantes, fontes de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  necessários na formação dos vidros estudados.*

Palavras-chave: Resíduos sólidos industriais, cinza da casca de arroz, resíduos de catalisador, vidros, vidros soda-cal;

## INTRODUÇÃO

### Revolução dos Recursos: Resíduos Sólidos Industriais como fonte alternativa de matéria-prima

O aumento da produtividade de recursos<sup>1</sup> é uma preocupação atual na qual se faz cada vez mais necessário a substituição de materiais dispendiosos e escassos por materiais mais baratos, eficientes e que promovam alternativas aos processos produtivos, visando um crescimento orgânico e sustentável da produção (1).

Tal aumento pode surgir da simples combinação da tecnologia de informação, ciência dos materiais e compreensão da biologia com a tecnologia e infraestrutura industriais (1).

A possibilidade de crescimento da produtividade dos recursos representa uma alternativa para acompanhar o aumento da demanda mundial, uma vez que a elevação na riqueza em países em desenvolvimento, como a China e Índia, abrem portas para preocupações, pois, afinal, bilhões de pessoas em breve terão uma renda para consumir muito mais recursos do que já tiveram antes. Deixando assim, a população mundial prestes a colocar uma demanda sem precedentes sobre os recursos naturais justamente quando os mesmos estão minguando (1).

Entretanto, avaliando as oportunidades e mudanças do uso de recursos em novas tecnologias aplicadas na indústria, podemos concluir que estamos, na verdade, no limiar da maior oportunidade de negócios em um século. De forma que ao invés de enfrentar uma crise proveniente da escassez de recursos não renováveis, temos em mãos a possibilidade de reformular a economia do mundo e criar margem para lucros consideráveis. Desta forma, os processos usuais exigiriam uma nova abordagem de gestão, unindo as cadeias produtivas em uma condição vantajosa.

O comércio brasileiro de resíduos sólidos industriais (RSI) movimenta em torno de R\$250 milhões de reais por ano, quando possui um potencial estimado para

---

<sup>1</sup> A produtividade é o quociente entre quantidade de bens/serviços gerados e insumos utilizados. Em outras palavras, é a quantidade de bens e serviços obtidos com a utilização de uma unidade de insumo. Neste caso, a produtividade dos recursos refere-se a quantidade de bens produzidos através da utilização de uma unidade de recurso. Portanto, aumento na produtividade de recursos é um aumento na quantidade marginal produzida, dado a utilização de uma unidade de recurso.

chegar a R\$1 bilhão por ano (2). Em decorrência desta má utilização deste potencial, na literatura brasileira há uma vasta gama de resíduos sólidos industriais que não possuem um gerenciamento adequado.

Em suma, a recuperação dos RSI e sua respectiva incorporação nos processos produtivos permitem não apenas minimizar os impactos ambientais, mas sua valorização e comercialização no mercado como matéria-prima.

### A origem dos RSI estudados

Neste trabalho, serão estudados os RSI que podem ser usados como matérias-primas para a produção de vidros destinados à embalagem: a cinza da casca de arroz (CCA) proveniente do ciclo de industrialização do arroz e o resíduo dos catalisadores utilizados nas unidades de Craqueamento Catalítico Fluido das Petroquímicas (ECAT). Ambos os resíduos podem ser classificados como resíduos sólidos classe II de acordo com a NBR 10.004 (3).

A CCA é um subproduto da queima da casca de arroz utilizada para geração de energia em termelétricas e outros processos caloríficos (4). Contém alto teor de sílica (~ 92%). Segundo dados da CONAB (5) referente à safra do arroz durante o período de 2014, se toda a casca de arroz disponível no país fosse queimada, a produção de cinza seria em torno de 500 mil toneladas, uma vez que representa cerca de 20% do peso da casca (6).

Entretanto, devido a uma combinação de ineficiência gerencial e insuficiência de demanda para utilização da casca do arroz, atualmente é estimado de forma conservadora que 40% desse montante é de fato gerado anualmente, o que com certeza ainda representa uma quantidade copiosa (7).

Além de a CCA apresentar a sílica, óxido formador de rede vítrea, como composto majoritário em sua composição, possui também teores de outros óxidos importantes na produção de vidros, como a alumina, óxido de cálcio, entre outros, podendo ainda conter reduzidas quantidades de metais e ligas.

O ECAT é o resíduo resultante da substituição contínua de catalisadores no processo de craqueamento nas unidades de craqueamento catalítico (FCC), que transforma o gásóleo em materiais mais nobres como a gasolina, óleo diesel e gás liquefeito de petróleo (GLP). Esta substituição é necessária quando sua capacidade de catálise diminui devido à impregnação de metais oriundos do petróleo.

O ECAT é composto majoritariamente por sílica e alumina, contendo aindalantânio presente no catalisador virgem e alguns metais, principalmente níquel e vanádio, que são incorporados ao catalisador durante o processo de catalise.

No Brasil existem três unidades catalíticas finais que disponibilizam o ECAT, que juntas somam cerca de 25 mil toneladas do resíduo por ano (8).

### Resíduos como matéria-prima: Estado da arte

Apesar de haver muitos trabalhos reportados com métodos de incorporação envolvendo tais resíduos, principalmente a CCA, as que são postas em prática ainda não representam uma porcentagem considerável frente à geração destes resíduos, de forma que o volume reaproveitado ainda é muito baixo diante do que é gerado. Estudos realizados desde a década 1920 mostram tentativas de substituição destes resíduos nos processos, principalmente de cerâmicas tradicionais, isto, sem alterar e/ou prejudicar as propriedades do produto final.

Alternativas para a aplicabilidade da CCA foram apresentadas tais como a produção de carbetos de silício, extração de sílica pura a partir do beneficiamento da CCA, utilização desta como carga em polímeros, produção de cimentos e uso em concretos, utilização como adsorventes, suporte de catalisadores metálicos, síntese de zeólitas e incorporação em diferentes tipos de silicatos (6).

Além destas propostas, foi realizado um estudo das propriedades estruturais e ópticas de vidros do sistema  $x\text{BaO}:(80-x)\text{B}_2\text{O}_3:20\text{CCA}$  com a incorporação de 20% em massa de CCA, utilizando o resíduo após tratamento térmico a 1100°C e patamar 5 horas como fonte de sílica (9).

Foram também apresentados resultados satisfatórios para a incorporação de CCA previamente beneficiada, com tratamento térmico a 1000°C e patamar 5 horas, na produção de vidros coloridos dopados com terras raras. A composição adotada foi  $(55-x)\text{SiO}_2:13\text{B}_2\text{O}_3:1\text{Al}_2\text{O}_3:6.3\text{CaO}:4.5\text{BaO}:0.2\text{Sb}_2\text{O}_3:20\text{Na}_2\text{O}$ , onde toda a sílica foi substituída pela CCA beneficiada e x representa a porcentagem molar do dopante (10).

O ECAT foi objeto de estudo como substituto do caulim na formulação de fritas cerâmicas (11). E ainda avaliado quanto sua influência e ação no processamento, além de características estéticas na obtenção destes materiais (8).

De mesmo modo, foram ainda reportados estudos utilizando tanto o ECAT como a CCA na produção de geopolímeros (materiais artificiais obtidos por ativação alcalina de materiais alumino-silicatados) devido à elevada reatividade e atividade pozolânica de ambos resíduos (12-14).

Atualmente, empresas multinacionais apresentam interesse nas pesquisas já desenvolvidas, inclusive aplicando-as em escala industrial, promovendo a incorporação de novos recursos (matérias-primas) na produção de seus produtos. Um exemplo que pode ser dado é o da empresa italiana Pirelli que montou uma fábrica exclusivamente para o beneficiamento da CCA para a obtenção de sílica pura. Em uma nota publicada em janeiro de 2015, a empresa alega que já ultrapassou a marca de 1 milhão de pneus produzidos com a incorporação de renováveis, atingindo uma produção em torno de 100 toneladas de sílica pura por mês (15).

Entretanto, apesar de estes números serem representativos na escala de produção, a quantidade de CCA reaproveitada neste processo não chega a 1% de sua estimativa de geração anual.

O apelo deste trabalho é justamente o fato de que na fabricação dos vidros pode ser empregado um grande número de matérias-primas naturais e sintéticas, tornando-o uma alternativa promissora para utilização de RSIs, os quais apresentam dificuldade de serem reaproveitados nos processos convencionais em grande porcentagem.

Em alternativa, os vidros com sua estrutura amorfa, permitem a solubilização de grandes quantidades de diferentes elementos. E tendo posto que sua base e principal componente para fabricação é a sílica, a expectativa de incorporação dos resíduos neste processo é de no mínimo 60%, visando não só a incorporação, mas a substituição desta matéria-prima e de outros componentes essenciais, utilizando ambos resíduos como fonte.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Caracterização dos resíduos estudados

Com o intuito de calcular a composição do vidro silicato soda-cal com a incorporação dos RSI, foi realizada a caracterização dos resíduos por

espectrometria de fluorescência de raios X (marca Shimadzu, modelo EDX-720), espalhamento a laser (marca Cilas, modelo 1600), difração de raios X (marca Rigaku, modelo Miniflex) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (marca Hitachi, modelo TM3000).

### Obtenção de vidros de embalagem a partir dos resíduos

Para a formulação dos vidros, foi tomado como base a região do diagrama de equilíbrio do sistema  $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$  (16) a qual representa as composições comerciais utilizadas pelas indústrias, associada à análise química elementar por espectrometria de fluorescência de raios X de embalagens finais de perfumes empregadas no mercado de embalagens.

Os vidros de embalagem foram obtidos pela fusão dos resíduos (ECAT e CCA) mais carbonato de sódio comercial ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 95%) e Óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ , 99%) em forno elétrico vertical.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### Caracterização dos resíduos estudados

A partir das análises químicas obtidas por espectrometria de fluorescência de raios X, observadas na tabela 1, foi possível observar o elevado teor de  $\text{SiO}_2$  em ambos os resíduos estudados, além da presença predominante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no resíduo ECAT e a existência de outros óxidos minoritários na CCA.

Tabela 1. Composição química elementar dos RSI obtida por espectrometria de fluorescência de raios X (% em massa)

| Composição                     | CCA  | ECAT |
|--------------------------------|------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 96,0 | 43,7 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -    | 49,7 |
| K <sub>2</sub> O               | 2,2  | -    |
| CaO                            | 0,8  | -    |
| MnO                            | 0,2  | -    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1  | 0,9  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -    | 1,6  |
| NiO                            | -    | 1,1  |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -    | 2,9  |
| Outros                         | 0,7  | 0,1  |

A partir das análises granulométricas realizadas por espalhamento a laser, ambos resíduos apresentaram granulometria adequadas para a aplicação, indicando uma variação no diâmetro das partículas entre 1 e 100 µm para a CCA, e entre 50 e 150µm para o ECAT, conforme observado na figura 1.

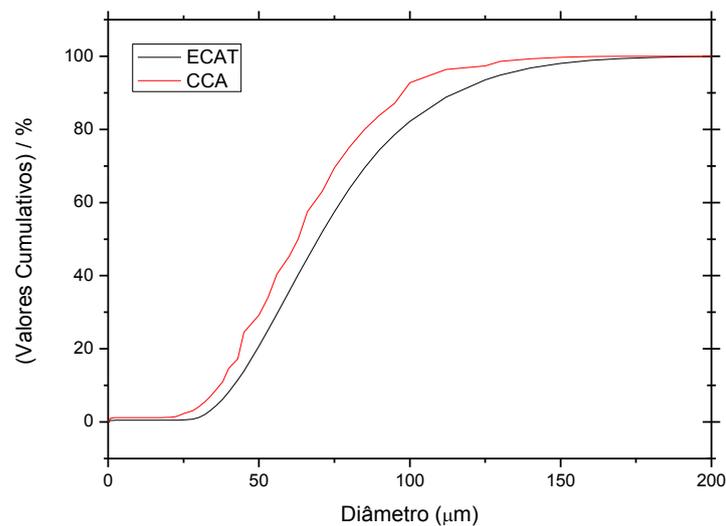


Figura 1. Análise de distribuição de tamanhos de partículas por espalhamento a laser.

A partir das análises de difração de Raios-X, pôde-se observar que a sílica encontrada na CCA está na forma de cristobalita (fase cristalina polimórfica da sílica), devido à temperatura na qual a casca de arroz é queimada ser favorável para a formação desta fase da sílica (17). Já no caso do ECAT, teve como predominância picos referente à Zeólita Y ( $(Al_{1.79}Al_5Si_{10.25}O_{24})_{96}$ ) e outros à alumina em sua fase gama, também esperado devido à conhecida procedência do catalisador (8).

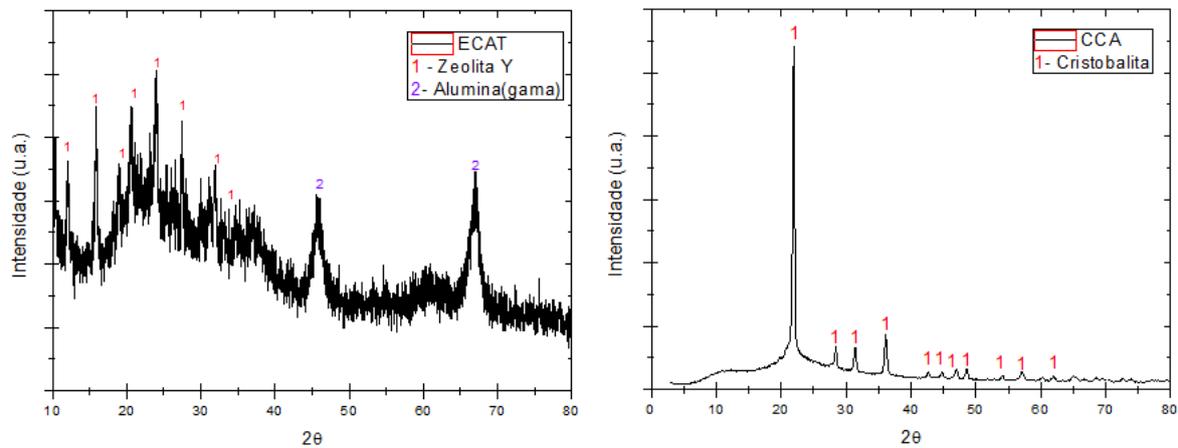


Figura 2. Difratogramas dos resíduos ECAT (a) e CCA (b).

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram que a CCA possui uma morfologia irregular, sendo nítida a presença de extremidades angulosas e pontiagudas, além da rugosidade proveniente do seu formato natural já reportado anteriormente na literatura (18). E, o ECAT mostrou partículas com morfologia regular e de formato arredondado comparado à CCA, característico deste tipo de resíduo (8).

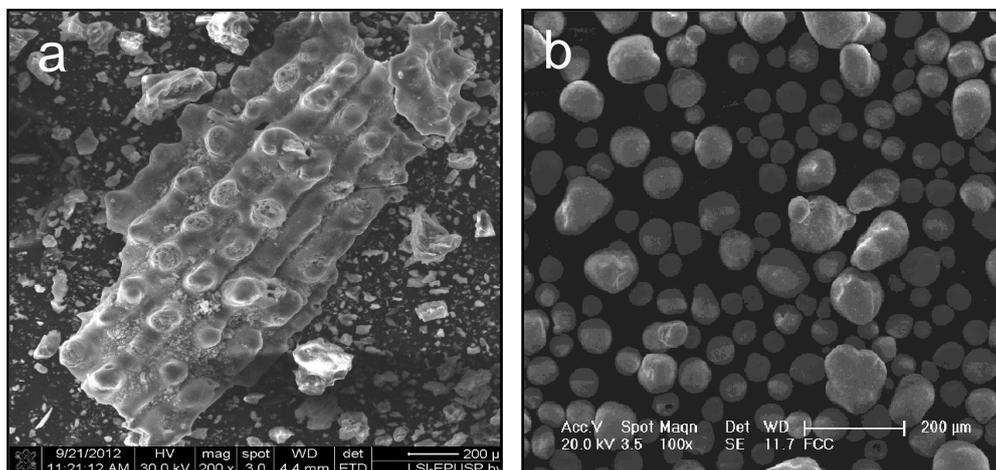


Figura 3. (a) e (b) Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos resíduos CCA (a) e do ECAT (b).

### Obtenção de vidros de embalagem a partir dos resíduos

Os vidros obtidos tiveram como fonte integral os resíduos em sua forma bruta, ou seja, sem qualquer beneficiamento prévio, proporcionando também à composição o teor dos óxidos minoritários.

Na tabela 2, é possível verificar as composições elementares dos vidros estudados, obtidas através de espectrometria de fluorescência de Raios-X, onde temos a composição do vidro comercial (CO) tomado como referência, composição teórica calculada do vidro com incorporação dos RSI (RSI-C) e a composição da amostra produzida obtida com incorporação de RSI.

Tabela 2. Composição química elementar dos vidros por espectrometria de fluorescência de raios X (% em massa).

| <b>Composição</b>                  | <b>CO</b> | <b>RSI-C</b> | <b>RSI</b> |
|------------------------------------|-----------|--------------|------------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 70,8      | 69,9         | 70,5       |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 13,2      | 11,6         | 11,8       |
| <b>CaO</b>                         | 12,5      | 11,5         | 9,8        |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 3,3       | 4,3          | 6,0        |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | -         | 1,7          | 1,2        |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | -         | -            | 0,1        |
| <b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | -         | -            | 0,1        |
| <b>NiO</b>                         | -         | -            | 0,1        |
| <b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | -         | 0,2          | 0,1        |
| <b>Outros</b>                      | 0,2       | 0,8          | 0,3        |

As amostras obtidas manifestaram a cor âmbar devido à presença do níquel (íon Ni<sup>2+</sup>) proveniente do resíduo ECAT, que quando incorporado em vidros silicatos soda-cal, se manifesta na cor âmbar (“amarelo amarronzado”) (16). Estas

apresentaram ainda uma boa homogeneidade, ou seja, ausência de bolhas e estrias.

Desta forma, o vidro obtido se mostra adequado para aplicações que exigem menor transmissão luminosa, como por exemplo, vidros de embalagens coloridas em geral, que não exigem perfeita visibilidade e transparência.

## CONCLUSÕES

O bom conhecimento dos resíduos propostos é fundamental para sua utilização como matéria prima para fabricação de vidros. A análise de ambos confirmam estudos realizados anteriormente, e qualificam ambos os resíduos como fonte de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para produção de vidros comerciais.

Os estudos realizados neste trabalho mostraram que tais resíduos podem ser utilizados como matéria-prima na fabricação de vidros em sua forma bruta, não precisando de tratamento ou processamento intermediário. Isto se faz importante diante da cadeia produtiva, pois reduziria os custos envolvidos na produção viabilizando a alternativa de seu uso.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Dr. José Roberto Martinelli (in memorian), ao CNPq pela bolsa de estudos e ao IPEN.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) HECK, Stefan; Rogers, Matt. **Resource Revolution**. Seattle : Amazon Publishing, 2014.
- (2) Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada(IPEA).**Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais**.Brasília, 2012.
- (3) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 1004).
- (4) ARAUJO, M. S. de. **Produção de Vidros Silicatos a partir da Cinza da Casca de Arroz**. Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 2013.
- (5) CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira: grãos, Quarto levantamento, janeiro 2015**. Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília: Conab, 2015.

- (6) FOLETTO, Edson. Luiz, Ronaldo Hoffmann. **Aplicabilidade Das Cinzas Da Casca de Arroz**. *Química Nova* 28(6):1055–60, 2005.
- (7) MAYER, Flávio Dias. **Aproveitamento da casca de arroz em uma micro central termoelétrica - Avaliação dos impactos econômicos e ambientais para o setor arrozeiro do Rio Grande Do Sul.** Universidade Federal de Santa Maria, 2009.
- (8) PRADO, Ulisses Soares do, José Roberto Martinelli, José Alfredo da Silveira, Luciano Luis Silva. **Utilização do refugo de catalisador usado nas Unidades Petroquímicas de Craqueamento Catalítico Fluído (FCC) na composição de fritas cerâmicas.** 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Pernambuco, 2011.
- (9) TUSCHAROENA S., KAEWKHAO J., LIMSUWAN P., CHEWPRADITKULA W. **Structural, Optical and Radiation Shielding Properties of BaO-B2O3-Rice Husk Ash Glasses**. *Procedia Engineering*, v. 32, p.734-739, 2011.
- (10) KAEWKHAO J., LIMSUWAN, P. **Utilization of rice husk fly ash in the color glass production**. *Procedia Engineering*, v.32, p. 670-675, 2012.
- (11) ESCARDINO A., AMOROS J. L., MORENO A., SANCHEZ E. **Utilizing the used catalyst from refinery FCC units as a substitute for kaolin in formulating ceramic frits**. *Waste Management & Research*, v.13, p.569-578, 1995.
- (12) TASHIMA M.M., AKASAKI J.L., CASTALDELLI V.N., SORIANO L., MONZÓ J., PAYÁ J., BORRACHERO M.V. **New geopolymetric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC)**. *Materials letters*, v. 80, p.50-52, 2012.
- (13) VAN, Viet-Thien-an, RÖBLER, C., BUI, Danh-Dai, LUDWIG, Horst-Michael. **Pozzolanic reactivity of mesoporous amorphous rice husk ash in portlandite solution**. *Construction and Building Materials*, v.59, p.111-119, 2014.
- (14) BOUZÓN, N., PAYÁ J., BORRACHERO M.V., SORIANO L., TASHIMA M.M., MONZÓ J. **Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders**. *Materials letters*, v. 115, p.72-74, 2014.
- (15) **Pirelli comemora mais de um milhão de pneus produzidos com sílica extraída da cinza da casca de arroz**. Disponível em:

<<http://www.pirelli.com/tyre/br/pt/news/2015/01/29/pirelli-comemora-mais-de-um-milhao-de-pneus/>>. Acesso em fevereiro, 2015.

- (16) NAVARRO, J.M. F. **El vidrio**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Fundación Centro Nacional del Vidrio. 2.ed. España.1991.
- (17) SERRANO, Antonio G. S., **Incorporação de Cinzas de Casca de Arroz em argila vermelha**. 2012.
- (18) DELLA V P., KUHN I., HOTZA D.**Reciclagem de resíduos agro-industriais: cinza decasca de arroz como fonte alternativa de sílica**. Cerâmica Industrial, v.10, n°02, páginas 22-25. São Paulo Março/Abril, 2005.

## **ESTUDY AND CHARACTERIZATION OF INDUSTRIAL SOLID WASTES USED AS RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF SODA-LIME GLASSES**

### **ABSTRACT**

*In this study, the use of two industrial solid wastes (ISW), generated in large quantities in Brazil, were presented in production of soda-lime silicate glass for packaging. The evaluated wastes were rice husk ash (RHA) and the catalyst used at the Petrochemical Fluid Catalytic Cracking units (ECAT). This new proposal for the allocation of such wastes is an alternative to current provisions, seeking not only to minimize environmental impacts, but also enrich them as raw materials. The results demonstrated that both can be used in raw form (without treatment) replacing important raw materials, sources of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ , necessary for the formation of glasses.*

Key-words: industrial solid wastes, rice rusk ash, used catalyst, glass, soda-lime glass;