

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CATALISADOR (ECAT) E CINZAS DA CASCA DE ARROZ (CCA) NA ELABORAÇÃO DE VIDROS SILICATOS SODA-CAL DESTINADOS AO SETOR DE EMBALAGEM

M. S. Araujo¹, J. R. Martinelli¹, L. A. Genova¹, U. S. do Prado¹,

¹Instituto 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

e-mail: araujo.mariaana@gmail.com

RESUMO

Estudo realizado sobre a utilização de cinza da casca de arroz (CCA) e resíduos de catalisador (ECAT), dois resíduos sólidos industriais gerados em grande quantidade no Brasil, para a obtenção de vidros soda-cal destinados à produção de embalagens. Ambos os resíduos podem ser classificados como resíduos sólidos de classe II de acordo com a norma NBR 10.004. As amostras foram produzidas com a adição de óxido fundente (Na_2CO_3) e estabilizante (CaO) visando obter uma composição dentro do intervalo de vidros soda-cal comerciais. Os resultados obtidos demonstraram que ambos podem ser usados “in natura” (sem tratamento prévio) substituindo matérias-primas importantes, fontes de Al_2O_3 e SiO_2 , necessárias para a formação de vidros. As amostras produzidas apresentaram a cor âmbar devido a presença de níquel (íons Ni^{2+}) proveniente do ECAT e transmitância óptica de 18%. Estas, ainda demonstraram boa homogeneidade, i.e., ausência de bolhas e estrias e, razão de dissolução inferior ao vidro comercial soda-cal avaliado. De uma maneira geral, as amostras se apresentaram adequadas para aplicações que exigem baixa transmitância, como embalagens de vidros coloridas, as quais não requerem perfeita visibilidade e transparência. Por fim, o teor de incorporação de resíduos no vidro estudado foi de aproximadamente 78% em massa.

Palavras-chave: vidro, soda-cal, cinza da casca de arroz, resíduos de catalisador, incorporação.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os resíduos sólidos industriais (RSI) se tornaram um dos problemas ambientais mais preocupantes que a sociedade moderna enfrenta, exigindo políticas públicas mais eficientes na gestão dos resíduos, induzindo a regulamentações específicas, como a instituição da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) em 2010 (1).

A PNRS pressupõe ações preventivas e a redução na geração de resíduos, por meio de práticas sustentáveis associadas a padrões que possam potencializar a reciclagem e reutilização de resíduos nos processos, agregando valor econômico aos mesmos (1). Para tal, deve-se tornar mais comum a reciclagem e/ou reutilização de resíduos sólidos objetivando a diminuição dos impactos ambientais negativos causados em sua maioria pelo descarte inadequado.

Como alguns resíduos permitem sua incorporação em novos materiais, inclusive cerâmicos, torna-se bastante atrativo a pesquisa e desenvolvimento de materiais alternativos, de desempenho similar aos tradicionais, com custo possivelmente inferior e com a vantagem de dar uma destinação mais adequada aos resíduos (2).

O vidro, por ser um material no qual pode ser utilizado um grande número de matérias-primas naturais e/ou sintéticas, é uma alternativa promissora para incorporação de RSI's. Ainda, por apresentarem estrutura amorfa, permitem a solubilização de grandes quantidades de diferentes compostos, inclusive resíduos (3;4).

No presente trabalho foram desenvolvidos vidros soda-cal com substituição total da sílica e alumina por dois RSI's, a cinza da casca de arroz (CCA) e o resíduo de catalisador exaurido (ECAT), ambos resíduos de classe II de acordo com a NBR1004 (5)

A CCA é um subproduto da queima da casca de arroz utilizada na geração de energia em termelétricas e outros processos caloríficos. Sua produção mundial anual ultrapassa 80 milhões e ainda possui um poder calorífico interno de 13,15 MJ.kg⁻¹ (6).

No Brasil, estima-se que a produção de cinza poderia ultrapassar 2,5 milhões de toneladas (7). Entretanto, devido a uma combinação de ineficiência gerencial e insuficiência de demanda para utilização deste resíduo, atualmente pode-se afirmar que apenas 40% desse montante é de fato gerado anualmente, o que com certeza ainda representa uma quantidade copiosa (8).

Além da CCA possuir a sílica, óxido formador de rede vítrea, como composto majoritário em sua composição (~92%), 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 (6).

O ECAT é o resíduo resultante da substituição de catalisadores no processo nas unidades de craqueamento catalítico fluido - UFCC (unidades de conversão do refino do petróleo), quando sua capacidade de catálise diminui devido à impregnação de metais oriundos do petróleo.

O resíduo de catalisador exaurido é composto majoritariamente por sílica e alumina, contendo ainda, lantânio presente no catalisador virgem e alguns metais, principalmente níquel e vanádio, que são incorporados ao catalisador durante o processo de catalise (9). No Brasil as UFCC's geram cerca de 25 mil toneladas do resíduo por ano (10).

Estudos realizados desde a década 1920 mostram tentativas de incorporação destes resíduos nos processos industriais, principalmente de cerâmicas tradicionais, alterar e/ou prejudicar as propriedades do produto final.

Alternativas para o reuso de ambos os resíduos foram apresentadas tais como a produção de carbetos de silício, extração de sílica pura a partir da CCA e recuperação de metais e produção de fritas cerâmicas com o ECAT. Devido a elevada área superficial e atividade pozolânica, ambos os resíduos já foram incorporados aos cimentos e concretos (10-16).

Atualmente, até mesmo empresas multinacionais têm apresentado interesse nas pesquisas desenvolvidas, com o intuito de aplicá-las em escala industrial através da incorporação de novos recursos (matérias-primas). Um exemplo 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 um milhão de pneus produzidos com a incorporação de renováveis, atingindo uma produção em torno de 100 toneladas de sílica pura por mês (17).

Contudo, apesar de estes números serem representativos na escala de produção, a quantidade de resíduo reaproveitada neste processo não chega a 1% do valor estimado de geração anual.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os materiais utilizados para a produção do vidro soda-cal do presente estudo foram: a cinza da casca de arroz, denominado como “CCA”, o resíduo de catalizador exaurido das petroquímicas, denominado “ECAT”, carbonato de sódio comercial (Na_2CO_3 , 95%) e óxido de cálcio (CaO , 99%).

O resíduo CCA utilizado foi concedido pela empresa TECSOL (São Paulo) que utiliza a casca do arroz como biomassa para geração de energia elétrica para suas instalações. E o resíduo ECAT é resultante dos processos da refinaria da Petrobrás - RECAP (Capuava - SP);

As embalagens utilizadas como referência neste trabalho, com fins comparativos, foram da empresa Natura da linha de perfumes “Águas Campo de Violetas” (Vidro 1 e 2) e da linha Lily do grupo O Boticário (Vidro 3 e 4).

Metodologia

No presente trabalho, foi tomado como base um intervalo de composições comumente utilizado na produção de vidros embalagens empregados na indústria. A composição dos vidros produzidos foi estabelecida através de cálculos estequiométricos concomitantes a análise da composição química por fluorescência de raios-X de amostras utilizadas no mercado de embalagens (18-20)

Foi realizada uma aproximação de composição baseando-se na composição química dos resíduos, de maneira que os teores de sílica e alumina indicados tiveram como fonte integral os resíduos como recebido, ou seja, sem qualquer beneficiamento prévio, proporcionando também à composição os teores dos óxidos minoritários.

A fusão da mistura calculada e pesada foi realizada em forno elétrico (marca Lindberg modelo Blue M) a 1580°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de uma hora. E, a massa fundida foi vertida em molde de aço inoxidável pré-aquecido a 530°C e em sequência recozida a 530°C patamar de 4 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ambos os resíduos foram caracterizados em trabalhos anteriores como ponto de partida do estudo (21). Com os resultados obtidos previamente pôde-se calcular e ajustar a composição e propriedades esperadas a serem obtidas.

A tabela 1, abaixo, apresenta a média das composições químicas obtidas por fluorescência de raios-X das amostras dos vidros de embalagem mencionados na seção anterior, a composição calculada e a média das composições de 3 amostras obtidas através da metodologia adotada.

Tabela 1. Composição química obtida por fluorescência de raios-X das amostras obtidas (% em massa).

Elementos	Composições estudadas		
	Média Comercial	Calculada	Média obtida
SiO₂	72,236	69,900	69,548
Na₂O	12,269	11,600	11,561
CaO	11,663	11,500	10,212
Al₂O₃	3,563	4,300	6,775
K₂O	-	1,700	1,229
La₂O₃	-	0,200	0,148
MnO	-	0,200	0,148
V₂O₅	-	0,140	0,115
Fe₂O₃	0,024	0,160	0,142
NiO	-	0,120	0,078
Outros	0,246	0,08	0,043

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 1* é possível observar que a composição média obtida apresentou teores próximos à composição dos vidros comerciais e à calculada inicialmente. Houve, porém, um maior teor de Al₂O₃ que é decorrente de incorporação indesejada do cadinho utilizado (de alumina), que foi produzido em laboratório.

Na Figura 1 pode-se observar os difratogramas obtidos por meio da análise de difração de raios-X de uma amostra comercial e uma obtida, os quais validam os

parâmetros de produção e recozimento adotados, de forma que foi comprovada a amorficidade da amostra obtida, com a presença do halo característico de materiais amorfos na região de $2\theta = 25^\circ$.

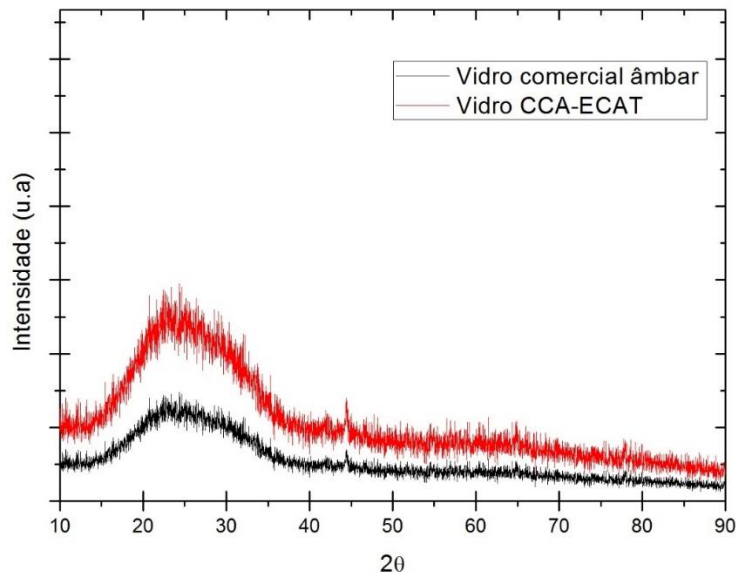


Figura 1. Difratograma do vidro comercial âmbar e de uma das amostras obtidas (1CCA-ECAT).

A partir de análises térmicas diferenciais realizadas, foi possível calcular a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras, onde foi observada que todas apresentaram T_g semelhantes, em torno de 555°C . Este valor era esperado uma vez que literaturas disponíveis apresentaram T_g de 550°C para vidros soda-cal de composição semelhante.

O gráfico obtido através da análise térmica diferencial pode ser observado na Figura 2, com identificação da faixa da T_g .

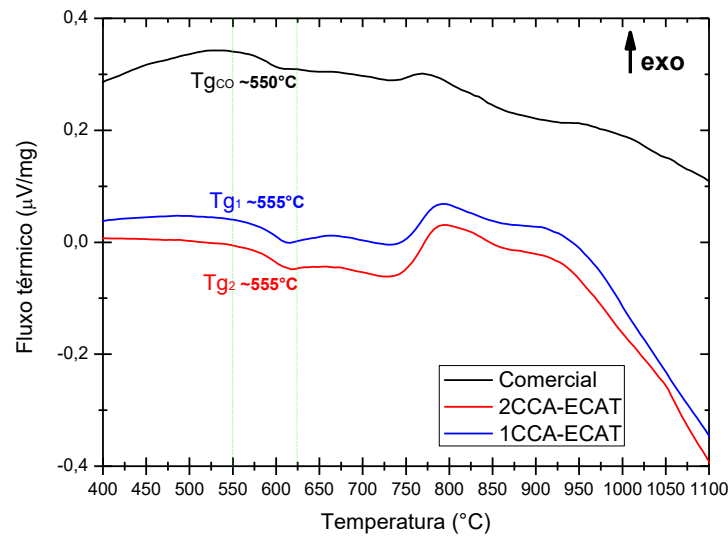


Figura 2. Análise térmica diferencial do vidro comercial âmbar, e de duas amostras produzidas (2CCA-ECAT e 1CCA-ECAT).

O ensaio de resistência hidrolítica foi realizado de acordo com a norma técnica ISO 695–1984 (E) pelo período de 14 dias (22). No qual, a partir das medidas de perda de massa durante o ensaio, foi possível determinar a razão de dissolução das amostras.

A Figura 3 representa o gráfico da evolução do ensaio de resistência hidrolítica através da variação da razão de dissolução média encontradas nos intervalos de 1, 3, 7 e 14 dias.

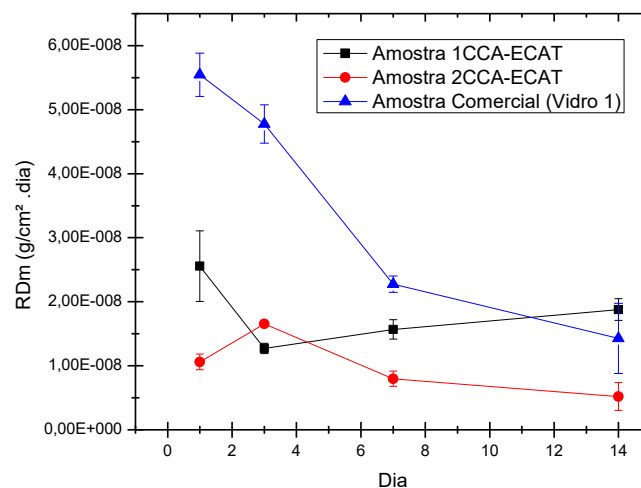


Figura 3. Gráfico da Razão de dissolução média em função dos dias das amostras produzidas 1CCA-ECAT, 2CCA-ECAT e do vidro comercial âmbar estudado do início ao fim do ensaio de lixiviação.

A partir do gráfico obtido pôde-se observar que após o sexto dia de ensaio os valores da razão de dissolução de todas as amostras estabilizaram. Com isso, o ensaio pôde ser interrompido no 14º dia. Pois, de acordo com a norma, caso os valores não estejam estabilizados no 14º dia, o ensaio não deve ser interrompido até que a mesma seja obtida, interrompendo-o para medição a cada 7 dias.

Os resultados obtidos garantem a integridade das amostras produzidas, de maneira que foi possível obter uma razão de dissolução média da ordem de 10^{-8} g/(cm²·min) para ambas as amostras testadas. Este resultado é considerado satisfatório visto que a amostra comercial apresentou resultados na mesma ordem de grandeza.

Um espectrômetro de luz visível e infravermelha também foi utilizado para obter espectros de transmitância e absorbância das amostras vítreas, sendo a transmitância tomada como a medida da fração da luz que atravessa um sólido e a absorbância a fração reflete.

Nota-se que a transmitância do vidro soda-cal produzido a partir dos resíduos varia de 4 a 25% nas faixas do visível até início do infravermelho próximo. Para o vidro comercial varia de 0 a 38% nas mesmas faixas do espectro. Estes resultados comprovam que o vidro fabricado baixa transmissão luminosa, ideal para aplicações que não exijam perfeita visibilidade, como o vidro de embalagens.

As amostras manifestaram a cor âmbar devido à presença do níquel (íon Ni²⁺) proveniente do resíduo ECAT, que quando incorporado em vidros silicatos soda-cal, se manifesta na cor âmbar (“amarelo amarronzado”) (23) conforme observado no espectro de absorbância óptica.

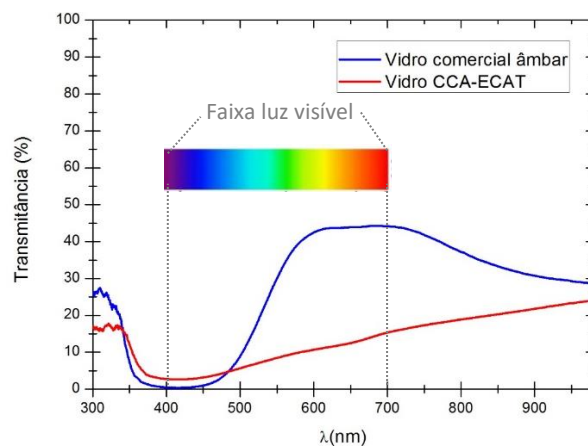
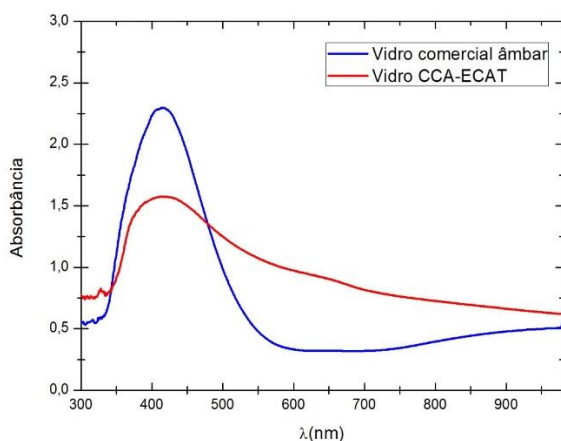


Figura 4. Gráficos de absorvância e transmitância ópticas obtidos por transmissão e absorção óptica das amostras comercial âmbar e produzida (1CCA-ECAT).

As amostras apresentaram ainda uma boa homogeneidade, ou seja, ausência de bolhas e estrias, como pode ser observado na figura 5.



Figura 5. Amostra vidro soda-cal a partir de resíduos obtido.

Na figura 6, através do sistema de cor CIE é possível observar de uma maneira mais efetiva a coloração que o vidro manifestou, indicando estar entre o laranja e o amarelo e **muito próximo de um vidro âmbar comercial usado como referência (24)**.

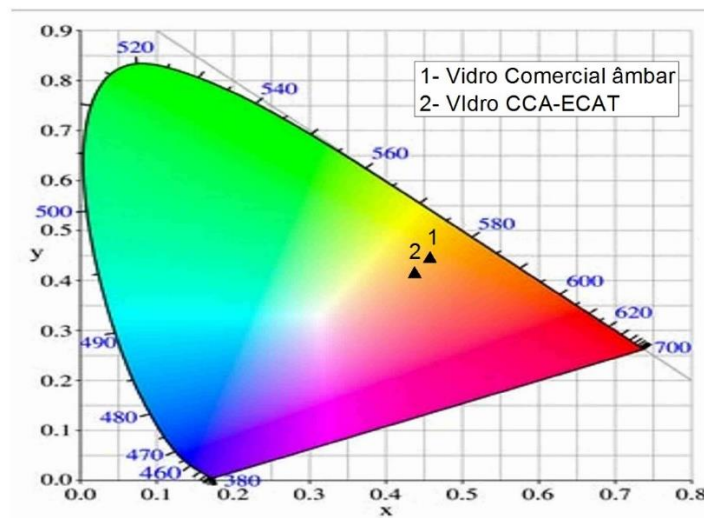


Figura 8. Coordenadas no sistema CIE do vidro comercial âmbar e da amostra produzida (1CCA-ECAT).

CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho mostraram que tais resíduos podem ser utilizados como matéria-prima na fabricação de vidros, 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.

A metodologia adotada para a fabricação de vidros se mostrou eficiente, de forma que a sílica e alumina presente na composição final tiveram como precursores os próprios resíduos.

Os resultados comprovam que o vidro obtido se mostra adequado para a aplicação sugerida, a qual exige menor transmissão luminosa, baixa visibilidade e transparência para manter e/ou prolongar as propriedades do material a ser armazenado.

Este trabalho apresentou os resultados experimentais satisfatórios comprovando a viabilidade incorporação dos RSIs CCA e ECAT em vidros silicatos soda-cal, permitindo a incorporação em torno de 78% em massa de resíduos na composição final do vidro.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BRASIL. Ministério do meio ambiente. Política nacional dos resíduos sólidos. Brasília, 2012.
- (2) MENEZES, R.R.; GELMIRE, A. N.; HEBER, C. F. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.2, 2002, 303p.
- (3) STRNAD, Z. "Glass ceramic materials. In: Glass science and technology. Prague: Elsevier, 1986.
- (4) PANNHORST, W. Glass ceramic: state-of-the –art. Journal of Non-Crystalline Solids, n. 219, p. 198-204, 1997.
- (5) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 1004: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 1987.

- (6) FOLETTTO, Edson. Luiz, Ronaldo Hoffmann. Aplicabilidade Das Cinzas Da Casca de Arroz. *Química Nova* 28(6):1055–60, 2005.
- (7) COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento de safra brasileira: grãos, Quarto levantamento, janeiro 2015. Brasília, 2015.
- (8) 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.
- (9) 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.
- (10) 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.*
- (11) 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.
- (12) KAEWKHAO J., LIMSUWAN, P. Utilization of rice husk fly ash in the color glass production. *Procedia Engineering*, v.32, p. 670-675, 2012.
- (13) 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.
- (14) TASHIMA M.M., AKASAKI J.L., CASTALDELLI V.N., SORIANO L., MONZÓ J., PAYÁ J., BORRACHERO M.V. New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC). *Materials letters*, v. 80, p.50-52, 2012.
- (15) 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.
- (16) 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.
- (17) PIRELLI. Pirelli comemora mais de um milhão de pneus, São Paulo, 29 jan. 2015. 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.
- (18) SHELBY, J.E. *Introduction to Glass Science and Technology*. 2º ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005
- (19) VARSHNEYA, A.K. *Fundamentals of inorganic Glasses*, 1ª ed. Academic Press, 1994.
- (20) ROTH, S. R. NEGAS, T. CONN. L. P. *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society.

(21) ARAUJO, Mariana S. de, Prado, Ulisses Soares do, José Roberto Martinelli. Utilização de resíduos sólidos industriais como matéria-prima para vidros soda-cal destinados à produção de embalagens. *59º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Sergipe, 2016.*

(22) INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION. Glass - Resistance to attack by a boiling aqueous solution of mixed álcali Method of test and classification. Geneve Switzerland, 1991. (695-1984 (E))

(23) NAVARRO, J.M. F. El vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Fundación Centro Nacional del Vidrio. 2.ed. España. 1991.

(24) INTERNATIONAL COMMISSION ON ILLUMINATION. CIE System. Disponível em <<http://cie.co.at/>>. Acesso em: maio de 2015

USE OF RICE RUSK ASH AND SPENT CATALYST AS A SOURCE OF RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SODA-LIME SILICATE GLASSES DESTINED FOR PACKAGING

ABSTRACT

Study on the use of rice husk ash (RHA) and waste catalyst (ECAT), two industrial solid waste generated in large quantities in Brazil, getting soda-lime glass for the production of packaging. Both the waste may be classified as class II waste according to NBR 10,004. Samples were produced adding Na_2CO_3 and CaO to obtain a composition within the range of commercial soda-lime glasses. The results showed that both can be used as received (without any previous treatment) replacing important raw materials, source of Al_2O_3 and SiO_2 , necessary for glass formation. The produced samples were amber due to the presence of nickel (Ni^{2+} ions) from the ECAT and optical transmittance of 18%. These also showed good homogeneity, i.e., absence of bubbles and striae and dissolution rate higher than a commercial soda-lime glass. In general, the samples are presented suitable for applications that require low transmittance such as colored glass containers, which does not require perfect visibility and transparency. Finally, the waste level of incorporation was approximately 78 mass%.

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