VIDROS OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

D. Bortoluzzi[a], J. Oliveira Fillho[a], E. Uggioni[a], A.M. Bernardin[a,b]

amb@unesc.net

[a]Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Avenida Universitária 1105, Bairro Universitário, Criciúma, Santa Catarina, 88806-000, Brazil

[b]Tecnologia em Cerâmica, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Rodovia BR 101 km 163, Centro, Tijucas, Santa Catarina, 88020-000, Brazil

Este trabalho trata do estudo do mecanismo de vitrificação de resíduos industriais com objetivo de inertização de metais pesados. Cinzas de carvão mineral (termelétrica), resíduos de mineração (fluorita e feldspato) e resíduo de galvanização foram utilizados para compor um sistema vítreo formulado por planejamento de misturas. A composição química dos resíduos foi determinada (FRX) e as formulações obtidas foram fundidas a 1450°C por 2h utilizando-se 10% $CaCO_3$ (fundente), sendo vertidas em um molde e recozidas. As temperaturas características do sistema vítreo foram determinadas por análise térmica (ATD, ao ar, 20°C/min) e o comportamento mecânico por microdureza Vickers. A temperatura de amolecimento dos sistemas vítreos é fortemente dependente do teor de sílica de cada vidro estudado, sendo o resíduo de fluorita o que mais afeta a Tm, por ser constituído basicamente por sílica. A microdureza do sistema vítreo é muito afetada pelo resíduo de galvanização devido aos elevados teores de ferro e zinco deste resíduo.

Palavras-chave: resíduos, vitrificação, reciclagem, metais pesados.

1. Introdução

Mais de 6,6% da eletricidade produzida no Brasil é gerada a partir do carvão. Quando o carvão é queimado em uma termelétrica deixa cinzas como resíduo, sendo que parte se deposita no fundo das caldeiras (cinzas pesadas) e outra parte é transportada pelos gases quentes (cinzas volantes). Para evitar que as cinzas entrem em contato com a atmosfera, as usinas utilizam diversos dispositivos de coleta para evitar que sejam transportadas com os gases de escape. A combustão do carvão no Brasil gera mais de 820 mil toneladas de produtos de combustão a cada ano. Essa quantidade tende a aumentar com o maior consumo de carvão utilizado para gerar eletricidade (ANEEL, 2009).

A cinza de carvão combustível produzida a partir de termelétricas é muito semelhante às cinzas vulcânicas. É constituída de cal, ferro, alumina, sílica, argila e essencialmente a partir de materiais da crosta terrestre que derreteram com o calor de combustão para formar compostos de vidro. Além disso, as cinzas de carvão contêm traços (ppm) de formas oxidadas de outros elementos de ocorrência natural. Esses mesmos elementos existem no solo, nas rochas e no carvão, bem como, elementos-traço que podem incluir arsênio, boro, cádmio, cromo, cobre, chumbo, selênio e zinco (CHIMENOS et al., 1999; BENAVIDEZ et al., 2003).

As cinzas de carvão têm propriedades físicas e químicas que as tornam úteis para a construção e para materiais industriais. As cinzas volantes são usadas como matéria-prima para a produção de cimento Portland, estabilização de solo, reciclagem de pavimentos asfálticos, enchimento de estruturas, e como um material para ligas leves fundidas. As cinzas pesadas são utilizadas como substitutas para areia, cascalho e pedra britada, mas o concreto continua a ser a principal utilização das cinzas, embora novas e promissoras tecnologias continuem a ser introduzidas, eliminando a necessidade de construir mais aterros. No Brasil, a maioria dos produtos da combustão do carvão é depositada em aterros, e apenas as cinzas leves ou volantes são usadas para produção de cimento Portland (VILCHES et al., 2003; PARK e HEO, 2002; BOCCACCINI e RAWLINGS, 2002; CIMDINS et al., 2000; FERREIRA et al., 2003).

A eliminação ou qualquer utilização de cinzas de carvão tornaram-se um problema importante devido ao potencial destas de contaminar águas superficiais e subterrâneas com arsênio, boro e metais pesados. O conhecimento sobre a química das cinzas volantes é essencial no desenvolvimento de uma metodologia que possa predizer a taxa de liberação e a concentração dos constituintes químicos poluentes.

A eliminação segura das cinzas, no que diz respeito às águas superficiais e subterrâneas, depende do know-how para avaliar o potencial de dada cinza para liberar poluentes tóxicos (APPENDINO et al., 2004; DANA et al., 2005).

As cinzas de carvão são compostas por três tipos de sólidos: 1) sólidos quimicamente estáveis em relação à água (SiO, FeO, AIO), 2) sólidos relativamente solúveis em água (metal-SO_4, metal-BO_3), e 3) óxidos metálicos reativos em água (CaO, MgO, K_2O, Na_2O). As cinzas variam de ácidas a alcalinas devido à origem química do carvão. A aparência física varia dependendo do tipo de carvão e do forno. Todas as cinzas são compostas principalmente de amostras de esferas de vidro poroso, que variam em sua composição química no que diz respeito à razão entre Al/Si/Fe, tendo um pH variando de baixo (~3) a próximo a 12. As cinzas alcalinas são freqüentemente associadas com níveis elevados de boro e exibem alta capacidade de tamponamento para pHs extremamente baixos (WANG et al., 1998; BARBIERI et al., 2000).

Como as cinzas contêm elementos tóxicos, os aterros devem ser monitorizados com relação a um excessivo acúmulo de metais pesados, sais e alcalinidade. Atualmente, as cinzas volantes são estabilizadas integrando-as em materiais à base de cimento. Particularmente, nos casos em que as cinzas contêm alta concentração de cloretos alcalinos, é difícil aplicar as técnicas à base de cimento, pois os cloretos alcalinos podem inibir a hidratação do cimento, e a matriz de cimento não pode ser totalmente solidificada ou estabilizada (VILCHES et al., 2003; BOCCACCINI e RAWLINGS, 2002; FERREIRA et al., 2003).

Por isso, é necessária a busca de novas técnicas de tratamento das cinzas. A vitrificação é uma das soluções mais promissoras entre as diversas tecnologias disponíveis. Além disso, compostos orgânicos tóxicos tais como as dioxinas podem ser destruídos durante o processo de vitrificação. Há vários estudos sobre a vitrificação de resíduos sólidos (CHENG e CHEN, 2004; KARAMANOV et al., 2003). Foi demonstrado que a adição de cinza pesada e resíduos vítreos em cinzas leves facilitou a formação de vidros após a fusão e resfriamento rápido.

O objetivo deste trabalho foi determinar a eventual utilização de cinzas (volantes e pesadas) como matérias-primas para a indústria de vidro. Neste estudo inicial as cinzas de carvão são misturadas com outros resíduos obtidos a partir da mineração de feldspato e fluorita e do processo de galvanização. Uma abordagem

por planejamento estatístico de misturas foi utilizada para determinar as melhores características que poderiam ser obtidas a partir de cada resíduo.

2. Procedimento Experimental

Cinzas pesadas da empresa Tractebel Energia (Capivari de Baixo, Brasil) foram vitrificadas com resíduos de feldspato, fluorita e galvanização. Todos os resíduos foram analisados por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX, Philips PW2400, amostra fundida), tabela 1. A vitrificação dos resíduos foi realizada com adição de 10% de Na_2CO_3 em misturas de 500g, à máxima temperatura de 1450°C por 2h, ao ar, em um forno a gás utilizando cadinhos de alumina. Os vidros resultantes tinham coloração marrom-escura.

Tabela 1. A análise química dos resíduos

Resíduo	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	MgO	Na_2O	CaO	F	Zn	Cl	SO_3	PF
Cinza	69,0	24,8	1,9	1,9	1,1	0,3	0,2	0,2	-	-	-	-	0,3
Fluorita	80,0	9,7	1,6	3.3	0,4	0,3	0,6	0,9	0,9	-	-	0,2	1,7
Galvânico	1,2	0,2	19,9	-	-	-	-	9,3	4,1	9,4	14,0	0,3	41,3
Feldspato	73,5	16,3	1,3	2,2	0,1	0,3	3,3	1,0	-	-	-	-	0,9

Cinco formulações com quatro fatores em dois níveis foram formadas. Os resíduos foram secos, peneirados, misturados de acordo com o planejamento experimental e fundidos a 1450°C durante 2h para estabilização. Os vidros foram vertidos em um molde resfriado em água. A cinza, a lama galvânica, o resíduo de fluorita e o resíduo de feldspato foram os fatores e suas frações em cada vidro formaram os níveis do experimento, tabela 2. A composição 5C representa o ponto central do planejamento e os demais pontos representam os vértices (V).

Tabela 2. Planejamento de misturas para o processo de vitrificação

Comp. (%)	Cinza	Feldspato.	Fluorita	Galv.	Tg (°C)	Tm (°C)	HV (kgf/mm²)
1V	20	30	20	30	602,3	690,0	608,6
2V	20	30	40	10	599,0	681,2	566,6
3V	20	50	20	10	577,1	653,7	578,4
4V	40	30	20	10	552,3	650,9	566,4

5C	25	35	25	15	549,8	670,2	567,4	

A análise térmica foi realizada por análise térmica diferencial (NETZSCH 409). O estudo foi realizado utilizando ar ambiente como atmosfera e taxa de aquecimento de 20°C/min. A dureza Vickers (HV) foi determinada para os vidros por um microdurômetro (SHIMADZU).

3. Resultados e Discussão

A análise química dos resíduos é mostrada na tabela 1: as cinzas e os resíduos de feldspato e fluorita têm composição semelhante, com teor relativamente alto de SiO_2, Al_2O_3 e óxidos alcalinos; o resíduo galvânico apresenta principalmente Fe_2O_3, CaO e halogênios, com uma acentuada perda ao fogo.

A tabela 3 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a temperatura de amolecimento (Tm, tabela 2) para o planejamento por misturas. A análise revela uma forte dependência linear dos fatores, com uma alta significância estatística (p>95%) e um excelente ajuste ao modelo linear (R^2~1). A temperatura de transição vítrea (Tg, tabela 2) não pode ser analisada, pois os resultados não foram estatisticamente significativos neste estudo. A figura 1 mostra o gráfico da curva de nível para a temperatura.

Tabela 3. ANOVA para a temperatura de amolecimento do sistema (°C)

Modelo	SQ_{efeito}	gl_{efeito}	MQ_{efeito}	SQ_{erro}	gl_{erro}	MQ_{erro}	F	p	R^2
Linear	1151,5	3	383,8	1,25	1	1,25	307,1	0,04	0,999
Quadrático	1,25	1	1,25	0	0	0			
Total	1152,8	4	288,2						

Onde: SQ representa as somas quadráticas, MQ as médias quadráticas, gl os graus de liberdade, tanto para os efeitos principais quanto para o erro da análise, e F e p são fatores estatísticos.

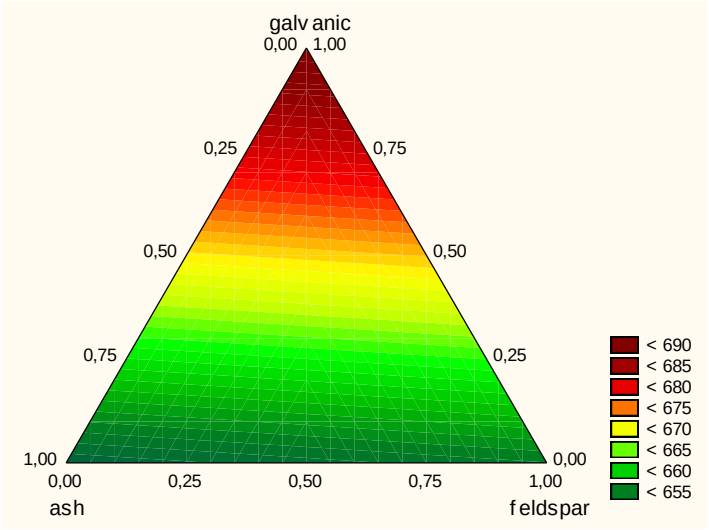

Figura 1. Curva de nível para a temperatura de amolecimento do sistema

A temperatura vítrea é fortemente afetada pelo teor de sílica do sistema. O resíduo de fluorita tende a elevar a temperatura de amolecimento do sistema vítreo, apesar do seu conteúdo em óxidos fundentes. Provavelmente o excesso de sílica relacionado ao resíduo de fluorita causa esse efeito. Por outro lado, a cinza e o resíduo de feldspato tendem a diminuir a temperatura de fusão, apesar de seu teor de alumina. Mas a matéria-prima responsável pelas temperaturas de amolecimento mais elevadas é o resíduo galvânico: ele é formado principalmente por óxidos de ferro e cálcio e halogênios, mas não contêm qualquer sílica. A equação 1 mostra a relação entre a temperatura de amolecimento e o teor de resíduo.

$$Tm=+651,15X_{cinza}+653,95X_{feldspato}+681,45X_{fluorita}+690,25X_{galvânico} \qquad (1)$$

A tabela 4 mostra a ANOVA para a microdureza Vickers (HV, tabela 2) para o sistema vítreo estudado. A análise mostra uma dependência linear dos fatores com uma baixa significância (p~70%). A figura 2 mostra o gráfico da curva de nível para a dureza dos vidros.

Tabela 4. ANOVA para a dureza Vickers do sistema vítreo (kgf/mm²)

Modelo	SQ_{efeito}	gl_{efeito}	MQ_{efeito}	SQ_{erro}	gl_{erro}	MQ_{erro}	F	p	R^2
Linear	1185	3	395	127	1	127	3,11	0,39	0,90
Quadrático	127	1	127	0	0	0			

Total	1312	4	328

A dureza do sistema vítreo é fortemente afetada pelo teor do resíduo galvânico. Todos os resíduos tendem a aumentar a dureza, mas o resíduo galvânico é o mais eficaz em fazer isto, equação 2.

$$HV=+563,88X_{cinza}+575,88X_{feldspato}+564,08X_{fluorita}+606,08X_{galvânico} \quad (2)$$

A estrutura do vidro é geralmente considerada como uma rede aleatória. Os elementos são geralmente classificados em três tipos: (1) átomos formadores de rede, tais como Si, B, P, Ge; (2) modificadores de rede (ou fluxos) como Na, K, Li, Ca, Mg; e (3) intermediários tais como Al, Fe, Zn, Ti, Mo A estrutura do vidro é influenciada principalmente pela sua composição. Os componentes que formam as ligações mais fortes nos vidros resultam em um aumento da temperatura de amolecimento e da dureza, enquanto que aqueles que formam as ligações mais fracas geralmente diminuem sua Tm e dureza [12].

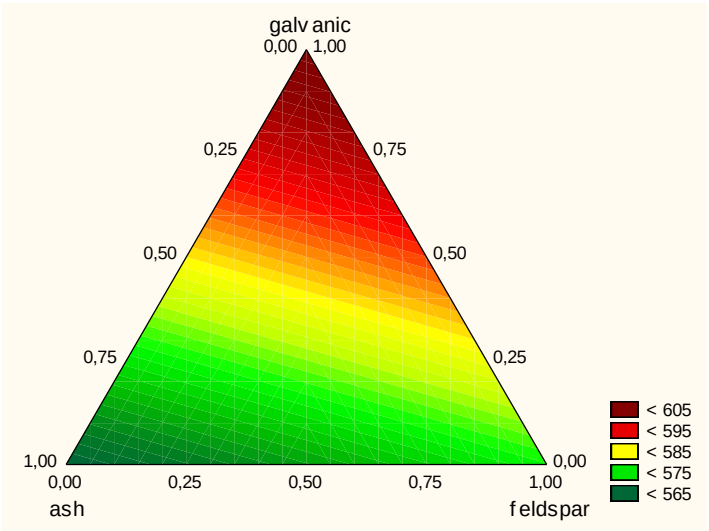

Figura 2. Curva de nível para a dureza Vickers do sistema

A adição de SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3 e ZrO_2 pode melhorar estas propriedades; e a adição de óxidos de metais alcalinos pode diminuí-las. Se os óxidos inorgânicos presentes nos resíduos são insuficientes em formadores de vidro, formadores adicionais devem ser usados durante o processo. Deste modo, se as cinzas de

carvão não contêm uma quantidade adequada de óxidos para a formação de um vidro, aditivos podem ser necessários. As cinzas de carvão utilizadas contêm altos teores de SiO_2 e Al_2O_3, mas ainda insuficientes em modificadores de rede vítrea. Embora os modificadores de rede (tais como os metais alcalinos) possam piorar as propriedades do vidro, eles são importantes para controlar a viscosidade e o comportamento térmico do vidro fundido. O modificador de vidro mais eficaz é o Na_2O. Ao contrário do CaO ou MgO, o Na_2O acrescentando ao vidro não irá aumentar sua tendência à cristalização. Do ponto de vista econômico, quanto menos aditivo melhor o sistema (BARBIERI et al., 2000; CHENG e CHEN, 2004; KARAMANOV, 2003).

Deste modo, o resíduo galvânico, devido ao seu conteúdo em óxidos de Fe e Zn é o mais adequado para se obter vidros com temperaturas de transição vítrea (Tg) e de amolecimento (Tm) mais elevadas, pois estes óxidos formam ligações mais fortes quando comparados com os resíduos contendo metais alcalinos e alcalino-terrosos. Além disso, ele atua como um agente nucleante, promovendo a devitrificação do sistema vítreo, mas esta característica não foi estudada neste trabalho prévio.

Finalmente, a vitrificação de resíduos sólidos é um processo bem conhecido, utilizado para imobilizar elementos perigosos, mas os ensaios de lixiviação e os testes biológicos não foram realizados nesta fase da investigação.

4. Conclusão

O planejamento estatístico de misturas é uma técnica útil para determinar qual resíduo é capaz de formar vidros com temperaturas de amolecimento altas ou baixas e boas propriedades mecânicas. A vitrificação de resíduos, com objetivo de se obter vidros comuns de baixo custo é um conhecido mecanismo para imobilizar elementos perigosos e para transformá-los em vitrocerâmicas contendo fases cristalinas com excelentes propriedades mecânicas e químicas.

As cinzas de termoelétricas pertencem ao sistema Si-Al-Fe e por isso podem facilmente formar vidros. Para diminuir a viscosidade dos vidros (visível como uma redução da temperatura de transição vítrea em DTA), é necessário aumentar o teor de Na_2O. Além disso, a presença de Fe_2O_3 e ZnO no resíduo galvânico resulta em maior energia de ligação da estrutura do vidro e pode promover um processo de

devitrificação do sistema, com a transformação destes materiais não cristalinos nos correspondentes produtos vitrocerâmicos, características não exploradas no presente trabalho.

5. Referências

ANEEL. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/08-Carvao(2).pdf. Acesso em 2009.

CHIMENOS, J.M.; SEGARRA, M.; FERNÁNDEZ, M.A.; ESPIELL, F. Journal of Hazardous Materials A, v.64, p.211-222, 1999.

BENAVIDEZ, E.; GRASSELLI, C.; QUARANTA, N. Ceramics International, v.29, p.61-68, 2003.

VILCHES, L.F.; FERNÁNDEZ-PEREIRA,C.; VALLE, J.O.; VALE, J. Chemical Engineering Journal, v.95, p.155-161, 2003.

PARK, Y.J.; HEO, J. Ceramics International, v.28, p.689-694, 2002.

BOCCACCINI, A.; RAWLINGS, R. Materials World, v.10, n.5, p.16-18, 2002.

CIMDINS, R.; ROZENSTRAUHA, I.; BERZINA, L.; BOSSERT, J.; BÜCKER, M. Resources, Conservation and Recycling, v.29, p.285-290, 2000.

FERREIRA, C.; RIBEIRO, A.; OTTOSEN, L. Journal of Hazardous Materials B, v.96, p.201-216, 2003.

APPENDINO, P.; FERRARIS, M.; MATEKOVITS, I.; SALVO, M. Journal of the European Ceramic Society, v.24, p.803-810, 2004.

DANA, K.; DEY, J.; DAS, S.K. Ceramics International, v.31, n.1, p.147-152, 2005.

WANG, K.-S.; CHIANG, K.-Y.; PERNG, J.-K.; SUN, C.-J. Journal of Hazardous Materials, v.59, p.201-210, 1998.

BARBIERI, L.; CORRADI, A.; LANCELLOTTI, I. Journal of the European Ceramic Society, v.20, p.1637-1643, 2000.

CHENG, T.W.; CHEN, Y.S. Ceramics International, v.30, n.3, p.343-349, 2004.

KARAMANOV, A.; PELINO, M.; SALVO, M.; METEKOVITS, I. Journal of the European Ceramic Society, v.23, p.1609-1615, 2003.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade do Extremo Sul Catarinense pelas bolsas de estudo e apoio financeiro concedidos pelo Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica 2008, e à empresa Tractebel Energia, pelo apoio financeiro concedido pelo projeto “Desenvolvimento de produtos cerâmicos com a utilização de cinzas pesadas de carvão mineral provenientes de usinas termelétricas” Tractebel/ANEEL n° 161.2008.

GLASSES OBTAINED FROM INDUSTRIAL WASTES

ABSTRACT

This paper deals with the study of the vitrification mechanism as an inertization method for industrial wastes contaminated with heavy metals. Ashes from coal (thermoelectric), wastes from mining (fluorite and feldspar) and plating residue were used to compose vitreous systems planed by mixture design. The chemical composition of the wastes was determined by XRF and the formulations were melted at 1450°C for 2h using 10%wt of $CaCO_3$ (fluxing agent). The glasses were poured into a mold and annealed (600°C). The characteristic temperatures were determined by thermal analysis (DTA, air, 20°C/min) and the mechanical behavior by Vickers microhardness. As a result, the melting temperature is strongly dependent on silica content of each glass, and the fluorite residue, being composed mainly by silica, strongly affects Tm. The microhardness of all glasses is mainly affected by the plating residue due to the high iron and zinc content of this waste.

Keywords: cellular ceramic, vitreous waste, recycling.