

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS PARA UTILIZAÇÃO COMO MATÉRIA-PRIMA ALTERNATIVA EM CERÂMICA VERMELHA*

Lorena Raphael Rodrigues¹

Elias Rudío Rodrigues²

Alessandra Savazzini dos Reis³

Desilvia Machado Louzada⁴

Viviana Possamai Della Sagrillo⁵

Resumo

Atualmente, diversos segmentos industriais têm buscado alternativas à disposição dos resíduos sólidos gerados. Contudo, alguns resíduos industriais são de difícil reaproveitamento, como o dregs, originado durante o processo *Kraft* de fabricação de celulose, e o resíduo de beneficiamento de vidros planos. Assim, este trabalho teve o objetivo de caracterizar ambos resíduos e uma argila, visando avaliar a potencialidade da incorporação dos resíduos em massas argilosas para fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Os resíduos e a argila foram secos, destorroados e submetidos às seguintes técnicas de caracterização: análise granulométrica, fluorescência de raios X, difração de raios X e análise térmica diferencial e termogravimétrica. Ambos resíduos apresentaram alta concentração de óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos, indicando a possibilidade da formulação de massas utilizando-os como matérias-primas alternativas, em função de elevarem a proporção de óxidos fundentes da massa, presentes em baixos teores na argila avaliada.

Palavras-chave: Resíduos Sólidos Industriais; Dregs; Resíduo de Lapidação de Vidros Planos; Cerâmica Vermelha.

CHARACTERIZATION OF INDUSTRIAL SOLID WASTES AS RAW MATERIAL FOR RED CERAMIC DEVELOPMENT

Abstract

Nowadays, some industries have been looking for alternatives to solid wastes disposal. Although, there are industrial wastes that are hard to reutilize, e. g., dregs, from Kraft process, and flat glass cutting waste. Therefore, the aim of this study was characterized both wastes in order to evaluate its potentiality to incorporate in red clay. Wastes and clay were dried and ground, then they were subjected to the following techniques: particle size analysis, X ray fluorescence, X ray diffraction, differential thermal analysis and thermogravimetric analysis. Both wastes showed high alkali or alkaline-earth oxide contents, indicating the possibility to use them as alternative raw material to prepare clayey products, due to increase the flux content in the mixture, which are in low percentage in clay.

Keywords: Industrial Solid Wastes; Dregs; Flat Glass Cutting Waste; Red Ceramic.

¹ Engenheira Metalurgista, Mestre, Doutoranda, DEMa, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

² Graduando em Engenharia Metalúrgica, Coordenadoria de Metalurgia, IFES, Vitória, ES, Brasil.

³ Engenheira Civil, Doutora, Professora, Coordenadoria de Edificações, IFES, Vitória, ES, Brasil.

⁴ Engenheira Civil, Doutora, Professora, Coordenadoria de Edificações, IFES, Vitória, ES, Brasil.

⁵ Química Industrial, Doutora, Professora, Propemm, IFES, Vitória, ES, Brasil..

1 INTRODUÇÃO

Devido às legislações ambientais mais rigorosas e exigências da sociedade por um desenvolvimento sustentável, as indústrias têm buscado alternativas à disposição de resíduos sólidos industriais em aterros, seja na utilização no próprio processo ou como matéria-prima alternativa na fabricação de novos produtos. Assim, é possível agregar valor aos resíduos e os mesmos passam a ser de interesse comercial, sendo então denominados coprodutos. Contudo, algumas indústrias, as quais podem incluir indústrias de beneficiamento de vidros e do setor de celulose, geram resíduos de difícil reaproveitamento.

A indústria beneficiadora de vidros, que realiza o acabamento das chapas de vidros planos, gera um resíduo na forma de lama, devido a utilização de água no processo de corte e lapidação das chapas. Em função da fina granulometria, esse resíduo não pode ser reciclado em fornos de fusão de vidros, por causar problemas na operação do forno.

Indústrias produtoras de celulose que empregam o processo *Kraft*, também são responsáveis pela geração de um grande volume de resíduos sólidos, da ordem de 70 kg de resíduos sólidos secos por tonelada de celulose seca ao ar [1]. Na etapa de recuperação dos reagentes químicos do processo *Kraft*, um dos resíduos inorgânicos gerados é o dregs. Esse resíduo é alcalino, essencialmente constituído de carbonatos, e, em grande parte, disposto em aterros [2].

Alguns autores [3, 4, 5, 6, 7] já avaliaram a adição de diversos tipos de resíduo de vidro em massas argilosas, tendo obtido resultados positivos em decorrência da característica fundente do vidro. Também já foi reportada a potencialidade de incorporação em massas argilosas de resíduos do processo *Kraft* [8,9] e outros resíduos com alta concentração de CaCO_3 [10]. Dessa forma, o presente estudo tem o objetivo de caracterizar amostras de dregs, resíduo de lapidação de vidros planos e uma argila para avaliar o potencial de aplicação desses resíduos como matéria-prima alternativa para fabricação de cerâmica vermelha.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O dregs, resíduo de lapidação de vidros planos e argila analisados são provenientes de indústrias do estado do Espírito Santo.

Foi realizada análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), em um equipamento PANalytical, modelo AxiosMax, com tubo de 4 kW e alvo de ródio. As fases presentes foram analisadas pela técnica de difração de raios X (DRX), em difratômetro Brucker, modelo D8 Advanced, utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$, intervalo de varredura de 10 a 100° (2θ) e velocidade de 0,02°/s. Para identificação das fases foi utilizada a base de dados do ICDD-PDF. A distribuição de tamanho de partícula (DTP) foi determinada pela técnica de difratometria a laser, em equipamento Malvern Mastersize Hydro 2000UM, utilizando água destilada como dispersante. O comportamento térmico dos resíduos foi avaliado por análise térmica diferencial/termogravimétrica (ATD/TG), realizada em equipamento de análise térmica simultânea Netzsch STA 409 E, com ar sintético (fluxo de 10 cm^3/min), taxa de aquecimento de 10°C/min, entre 20 e 1110°C e 60 mg de amostra.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 pode ser observado o aspecto visual dos resíduos *in natura* e da argila seca e desaglomerada.

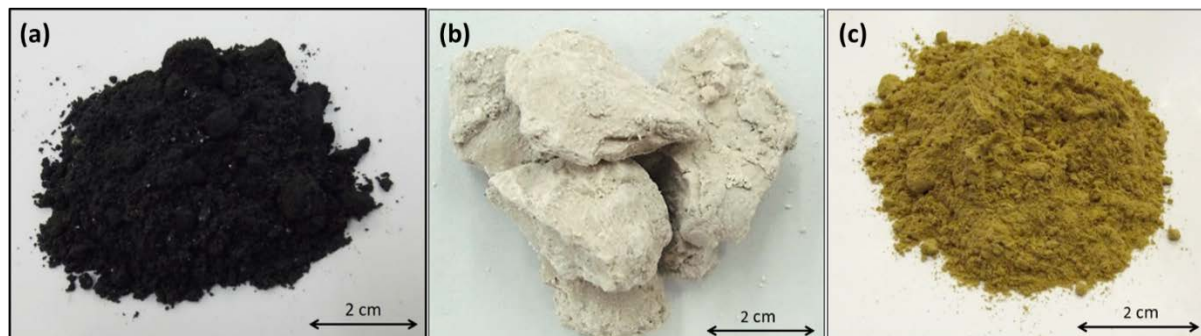


Figura 1. Aspecto visual dos resíduos *in natura* da argila seca e desaglomerada: (a) Dregs; (b) Resíduo de lapidação de vidros planos; (c) argila.

O Dregs, Figura 1 (a), possui coloração escura com algumas partículas brancas, possivelmente de CaCO_3 . Já o resíduo de lapidação de vidros planos (RLVP), Figura 1 (b), possui coloração acinzentada e clara, indicando que o vidro processado possuía baixos teores de corantes. A argila analisada apresenta coloração amarelada, indicando que possui teor de óxido de ferro suficiente para promover queima vermelha, como constatado pela análise química.

3.1 Análise Química

A composição química das matérias-primas, avaliada por fluorescência de raios X (FRX), e perda ao fogo são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição das matérias-primas (% em massa)

Componentes	RLVP	Dregs	Argila
SiO_2	69,67	3,01	47,25
Na_2O	11,25	8,34	0,11
CaO	9,43	32,60	0,10
MgO	2,64	5,85	0,45
Al_2O_3	2,02	0,71	28,52
Fe_2O_3	1,01	0,45	9,07
K_2O	0,33	0,21	0,81
Cr_2O_3	<0,1	0,34	nd
SrO	<0,1	0,16	nd
BaO	<0,1	<0,1	nd
Co_2O_3	<0,1	<0,1	nd
PbO	<0,1	<0,1	nd
ZnO	<0,1	<0,1	nd
$\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$	<0,1	<0,1	nd
TiO_2	0,08	<0,05	1,25
P_2O_5	<0,05	0,51	0,08
MnO	<0,05	0,29	<0,05
SO_3	nd	4,53	nd
Perda ao Fogo	3,41	42,8	12,32

Nota: nd = componentes não identificados.

O principal componente do dregs é o CaO, seguido dos óxidos Na₂O, MgO e SiO₂. Os resultados da análise por FRX desse resíduo estão de acordo com os reportados na literatura [9,11,12]. O dregs foi a matéria-prima que apresentou maior perda ao fogo, associada a decomposição de carbonatos e matéria orgânica.

O resíduo de lapidação de vidros planos (RLVP) apresentou uma composição química característica de vidros sodo-cálcicos, com teor de SiO₂ próximo a 70% e concentrações de Na₂O e CaO em torno de 10%. A perda ao fogo determinada para esse resíduo, de 3,41%, foi resultante da decomposição do flocculante polimérico utilizado para favorecer a decantação do RLVP.

A análise química da argila mostrou que a mesma apresenta percentual significativo de Fe₂O₃, superior a 9%, o que sugere que essa argila apresenta queima vermelha. Essa argila apresentou perda ao fogo de 12,32%, decorrente principalmente da decomposição do argilomineral, além da decomposição da matéria orgânica e de carbonatos.

Como os resíduos contêm maiores teores de óxidos fundentes, como Na₂O, MgO e CaO, em relação à argila, sua aplicação em massas argilosas favorece o processo de queima, por reduzir a temperatura de sinterização. Na faixa de temperatura de queima de cerâmica vermelha esses óxidos contribuem para densificação das peças cerâmicas [13].

3.2 Análise Mineralógica

De acordo com o difratograma de raios X (DRX) do dregs (Figura 2), a única fase cristalina presente no resíduo é a calcita (CaCO₃). A presença de Ca na forma de carbonato justifica a elevada perda ao fogo, mostrada na análise química. Em altas temperaturas, o CaCO₃ se decompõe em CaO e CO₂, segundo a seguinte reação:

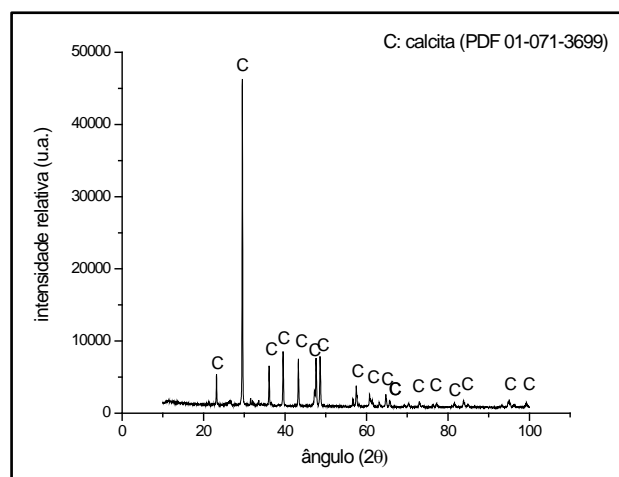
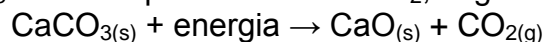


Figura 2. Difratograma de raios X do dregs.

No DRX do RLVP (Figura 3) é evidenciada a característica amorfa do resíduo, devido à ausência de picos característicos de fases cristalinas.

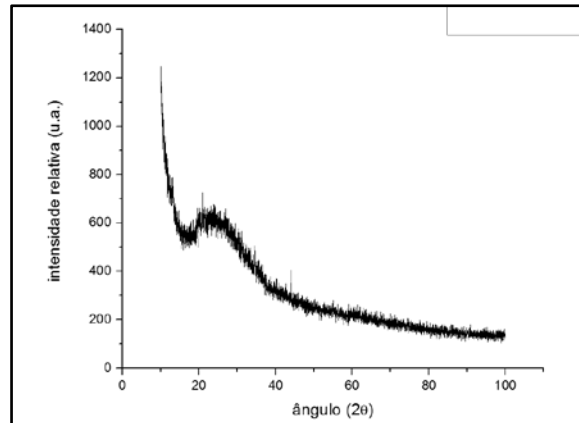


Figura 3. Difratograma de raios X do resíduo de lapidação de vidros planos.

A partir da análise mineralógica da argila (Figura 4) foi possível inferir que é uma argila caulinitica. A principal impureza dessa argila é o quartzo, o qual contribui para redução da plasticidade. Os demais componentes, além da SiO_2 e Al_2O_3 , identificados na análise química não foram suficientes para formar fase cristalinas em teores possíveis de serem detectados pelo ensaio de DRX.

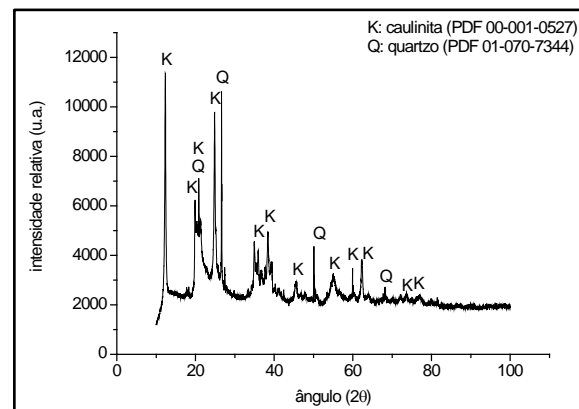


Figura 4. Difratograma de raios X da argila.

3.3 Análise Granulométrica

O resultado da análise granulométrica dos resíduos e da argila por difratometria a laser é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Distribuição granulométrica dos resíduos

Componentes	Diâmetro		
	10%	50%	90%
Dregs	<7,55µm	<24,72µm	<58,69µm
RLVP	<1,77µm	<12,15µm	<40,38µm
Argila	<1,26µm	<6,19µm	<17,78µm

Observa-se que os resíduos têm granulometria mais grosseira que a argila, sugerindo que seja possível a formulação de massas cerâmicas com maior densidade à verde.

3.4 Análise Térmica

O comportamento térmico das matérias-primas, avaliado por análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), é apresentado na Figura 5.

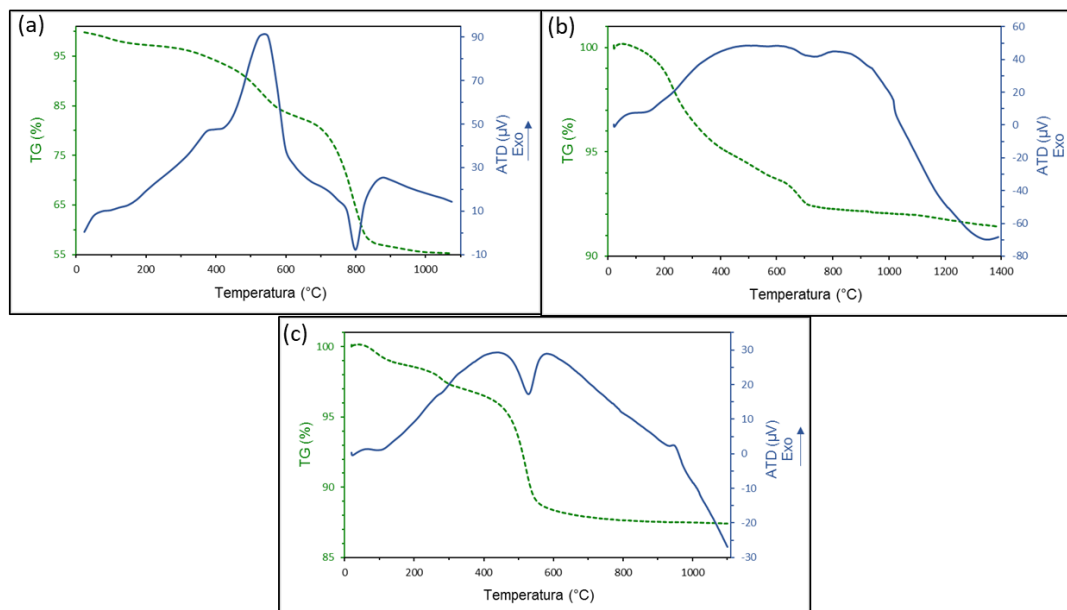


Figura 5. Análise térmica diferencial e termogravimétrica: (a) dregs, (b) resíduo de lapidação de vidros planos, (c) argila.

O dregs, Fig. 5 (a), foi a matéria-prima que apresentou maior perda de massa, em torno de 43%, em decorrência da decomposição da calcita, que ocorre em 809°C. Na curva ATD do dregs notou-se a presença de um pico exotérmico em 527,9°C, acompanhado de perda de massa da ordem de 12%. Esse pico pode ser associado a decomposição da lignina, que ocorre próxima a 530°C [14].

Nas curvas ATD/TG do RLVP (Figura 5 (b)), pode-se observar que a maior perda de massa ocorreu entre 230 e 600°C e foi em torno de 4,4%. Essa perda foi consequência da decomposição dos flocculantes poliméricos utilizados na estação de tratamento dos efluentes da empresa beneficiadora de vidros planos. Em torno de 680°C notou-se um deslocamento na linha de base da curva ATD, associada a transição vítrea do material. A temperatura de fusão do RLVP foi em torno de 1350°C, onde foi apresentado um pico endotérmico.

A perda de massa total da argila, inferida pela curva da análise termogravimétrica, foi de cerca de 12%. Nas curvas ATD/TG foi observado um pico endotérmico em 528,1°C, associado a perda de massa de 9%, o qual está relacionado a desidroxilação da caulinita e formação da metacaulinita [15]. Próximo a 940°C foi notado um pico exotérmico de baixa intensidade, associado a cristalização de novas fases a partir da metacaulinita, como um espinélio Al-Si [16].

Observou-se que a perda de massa das matérias-primas ocorreu abaixo de 950°C, temperatura máxima usual de queima de cerâmica vermelha. Como o dregs foi o resíduo com maior perda de massa, a substituição de teores mais elevados de argila pelo dregs, possivelmente superiores a 20%, poderia acarretar aumento excessivo da porosidade do produto. Já o resíduo de lapidação de vidros apresentou perda de massa inferior à da argila, sugerindo que seja possível incorporar maior teor de RLVP em formulações com incorporação simultânea de dregs e RLVP, sem elevar a porosidade do produto e, conseqüentemente, prejudicar sua resistência mecânica.

4 CONCLUSÃO

A caracterização dos resíduos permitiu avaliar seu potencial para aplicação como matéria prima secundária de produtos de cerâmica vermelha. Essa substituição seria positiva do ponto de vista ambiental, pois reduziria a exploração de matéria-prima argilosa, bem como a disposição desses resíduos em aterros. As análises mostraram que a argila é caulínica e apresenta baixo teor de óxidos fundentes. Portanto, a incorporação de ambos resíduos permite elevar a proporção de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos na massa argilosa, que atuam como fundentes, favorecendo a densificação durante a queima. A granulometria de ambos resíduos, apesar de apresentarem maior fração de partículas grossas, ainda permite sua aplicação como substitutos parciais da argila. Além disso, o comportamento térmico das matérias-primas indicou que seria possível a incorporação de maiores teores de resíduo de lapidação de vidros planos na massa argilosa, devido a esse resíduo apresentar perda de massa inferior ao dregs.

Agradecimentos

À FAPES pela bolsa de mestrado concedida (PROCAP 2015 – Mestrado; processo 71895116).

REFERÊNCIAS

- 1 Foelkel C. Resíduos Sólidos Industriais do Processo de Fabricação de Celulose Kraft de Eucalipto. Parte 05: Resíduos Minerais. ABTCP, 2011.
- 2 Mankinen K, Nurmesniemi H, Pöykiö R. Total and extractable nonprocess elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semichemical pulp mill. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 166: 954-961.
- 3 Matteucci F, Dondi M, Guarini G. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*. 2002; 28: 873-880.
- 4 Pontikes Y. et al. Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007; 27: 1657–1663.
- 5 Dondi M. et al. Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. *Waste Management*. 2009; 29: 1945–1951.
- 6 Loryuenyong V. et al. Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks. *Waste Management*. 2009; 29: 2717–2721.
- 7 Phonphuak N, Kanyakam S, Chindapasirt P. Utilization of waste glass to enhance physical-mechanical properties of fired clay brick. *Journal of Cleaner Production*. 2016; 112: 3057-3062.
- 8 Izidio LL, Subtil GW, de Andrade AA. Utilização de Resíduos Sólidos da Indústria de Celulose como Matéria-Prima para Fabricação de Tijolos. *Revista O Papel*. 2014; p. 50-52.
- 9 Wolff E, Schwabe WK, Conceição SV. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics. *Journal of Cleaner Production*. 2015; 96: 282-289.
- 10 Montero MA et al. The use of a calcium carbonate residue from the stone industry in manufacturing of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*. 2009; 43: 186– 189.
- 11 MARTINS FM et al. Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 147: 610–617.

- 12 Nurmesniemi H et al. The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. *Chemosphere*. 2005; 61: 1475–1484.
- 13 Manhães JPVT, Moreira JMS, Holanda JNF. Variação microestrutural de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental. *Cerâmica*. 2009; 55: 371-378.
- 14 Tsujiyama S, Miyamori A. Assignment of DSC thermograms of wood and its components. *Thermochimica Acta*. 2000; 351: 177-181.
- 15 Santos PS. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2ª. ed. São Paulo: Edgar Blucher, v. 1, 1989.
- 16 Silva RA et al. Nucleation kinetics of crystalline phases from a kaolinitic body used in the processing of red ceramics. *Applied Clay Science*. 2011; 52: 165-170.