

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS PARA A PRODUÇÃO DE VIDROS SUSTENTÁVEIS

Tauany de Fatima Amorim dos Santos
Fatec São Paulo - tauanysantos2001@gmail.com

Vanessa Duarte Del Cacho
Fatec São Paulo - vainessacacho@gmail.com

1. Introdução

Matérias-primas sustentáveis constituem um importante segmento de pesquisas tecnológicas na tentativa de melhorar as características dos materiais e diminuir o seu custo. A transformação de resíduos é uma alternativa que permite não apenas minimizar os impactos ambientais, como também, a sua valorização e comercialização como matéria-prima. O aproveitamento de resíduos tem sido alvo de muitas pesquisas, pois há necessidade na inovação das formas de reciclagem e na reutilização de materiais na indústria vidreira [1].

Este trabalho tem como objetivo o beneficiamento de resíduos agroindustriais, como a casca de arroz (CA) e a casca de ovo galináceo (COG), como matérias-primas alternativas para obtenção de sílica e óxido de cálcio de elevada pureza, visando a incorporação em matrizes de vidros sodo-cálcicos.

2. Metodologia e Materiais

Os resíduos CA e COG foram beneficiados de acordo com os fluxogramas apresentados na Figura 1.

Figura 1 - Fluxogramas simplificados do processo de beneficiamento dos resíduos CA (acima) e COG (abaixo).



Fonte: Autora¹

Para todos os processos de beneficiamento da CA, a casca foi previamente lavada com água deionizada (DI) e seca a 100°C por 24 h. Logo em seguida foi submetida a uma etapa de lixiviação ácida, sob agitação magnética com aquecimento ou uma etapa na autoclave com uma determinada pressão. Após isso, foi lavada sucessivamente com água DI, filtrada e seca a 80°C por 24 h. O processo foi finalizado com tratamento térmico com diferentes temperaturas para cada processo apresentado na tabela 1.

Para os processos de beneficiamento da COG, inicialmente foi feita uma lavagem com água DI e secagem a 100°C por 24 h. A COG lavada foi submetida

a uma etapa de lixiviação com uma base forte (NaOH) sob agitação magnética sem aquecimento, usando diferentes tempos de agitação (6 h e 24 h). A COG resultante foi lavada novamente com água DI, filtrada e seca, para ser submetida ao tratamento térmico a 900°C por 2 h.

Para um detalhamento dos processos de beneficiamento, a Tabela 1 exhibe as condições de síntese utilizadas em cada amostra de CA e COG.

Tabela 1 – Condições de síntese usadas no beneficiamento dos resíduos e massas antes e após tratamento térmico.

Resíduo	Reagente	Equipamento	Condição	Tratamento Térmico
I CA	HNO ₃ (1M)	Autoclave	1 kgf/cm ² 120°C 1h	1050°C / 3h 5g – 1,97g
II CA	HCl (1M)	Agitador magnético	60°C por 2h	700°C / 2h 5g – 0,95g
III COG	NaOH (1M)	Agitador magnético	Ambiente por 6h	900°C / 2h 4,12g – 2,20g
IV COG	NaOH (1M)	Agitador magnético	Ambiente por 24h	900°C / 2h 4g – 2,05g

Fonte: Autora¹

Após os beneficiamentos dos resíduos, foram analisadas as condições experimentais apresentadas na Tabela 1. Para cada resíduo, CA e COG, foram escolhidas as condições II e III, respectivamente, baseadas nos resultados das caracterizações e tempo de processo.

A fabricação da amostra vítrea a partir da incorporação dos resíduos está descrita a seguir. Inicialmente, os reagentes e resíduos foram pesados individualmente em uma balança analítica e em seguida, misturados manualmente. A mistura foi então transferida em um cadinho de alumina. O cadinho contendo a composição do vidro, foi colocado no forno antes do início do aquecimento programado para que o aquecimento do cadinho ocorresse juntamente com o forno. O cadinho foi levado a um forno elétrico para a fusão a 1600°C durante 1h30 com taxa de aquecimento de 15°C/min. O forno elétrico utilizado, da marca EDG F1700-I, que pertence ao LM²C² do PMT (Poli-USP).

Após o tempo de fusão, a massa vítrea foi vertida em uma placa metálica em temperatura ambiente. Em seguida, o vidro é transferido a um refratário pré-aquecido a 530°C, que corresponde a temperatura de tratamento térmico. O vidro foi então levado ao tratamento térmico a 530°C durante 3 horas. Após este período, o forno contendo a amostra vítrea, é resfriado lentamente até a temperatura ambiente.

A amostra produzida foi submetida ao corte, lixamento e polimento em uma politriz, com lixas d'água de diferentes granulções (de 180 a 2000). Na última

etapa é utilizada uma suspensão de alumina, de granulometrias entre 1 e 5 μm .

O fluxograma simplificado do processo de fabricação da amostra vítrea está apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Fluxogramas do processo de fabricação do vidro produzido a partir dos resíduos beneficiados.



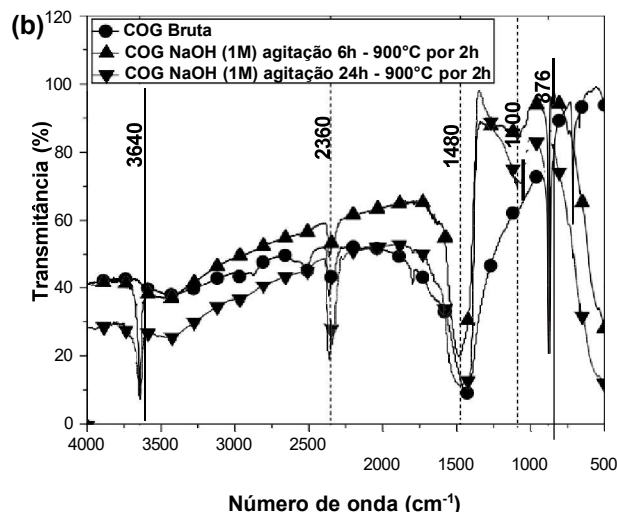
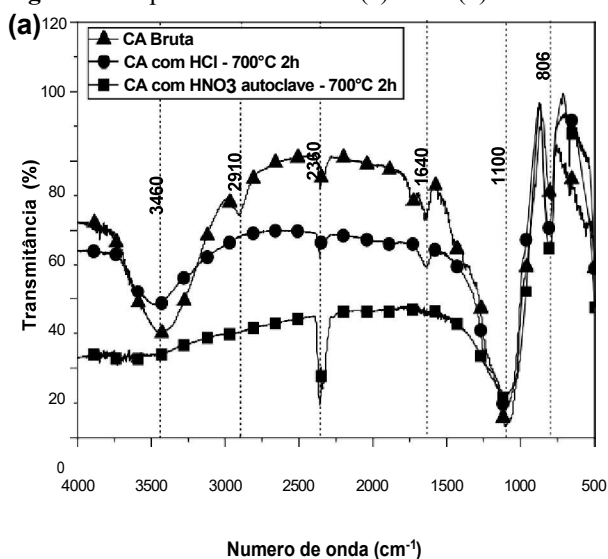
Fonte: Autora¹

Foram caracterizados tanto os resíduos beneficiados, quanto o vidro produzido. As técnicas utilizadas foram: Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com o equipamento do CCTM do IPEN. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos resíduos e do vidro, utilizando o equipamento do PMT (POLI-USP). Além disso, foi feito a Difração de Raios X (DRX) nos resíduos beneficiados.

3. Resultados

Os espectros de FTIR dos resíduos, apresentados na Figura 3, indicam a melhoria das amostras beneficiadas em comparação com as amostras brutas. Estas evidenciam um aumento na banda em 1100 cm^{-1} que indica a presença de ligações de O-Si-O na CA. Na COG, a banda com maior intensidade em aproximadamente 876 cm^{-1} indica a presença do óxido de cálcio.

Figura 3 - Espectros de FTIR de (a) CA e (b) COG.



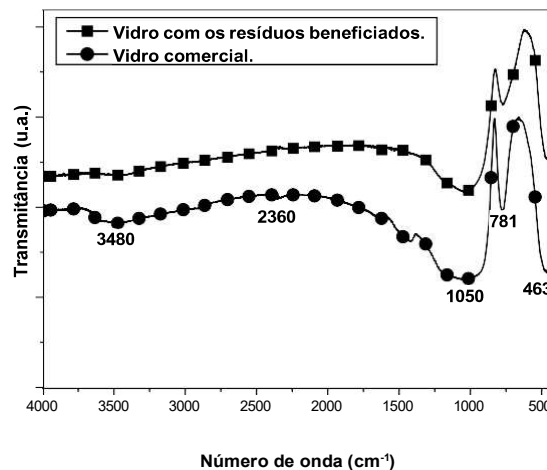
Fonte: Autora¹

Na Figura 3 (a), segundo a literatura, é possível identificar a banda em aproximadamente 3460 cm^{-1} , que corresponde aos grupos hidroxilas OH [2]. Já a banda em torno de 2910 cm^{-1} representa as ligações CH e C=O [3] e a banda em 2360 cm^{-1} corresponde a ligação de Si-H [2]. A banda em aproximadamente 1640 cm^{-1} corresponde a ligação de C=C. A banda em 1100 cm^{-1} , corresponde as ligações de O-Si-O e a banda presente em 806 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento das ligações de Si-C [4].

Na Figura 3 (b), o espectro apresenta uma banda em aproximadamente 3640 cm^{-1} , atribuída ao modo de vibração dos grupos de hidroxila, ligados ao óxido de cálcio [5]. Já as bandas em torno de $1480, 1100$ e 876 cm^{-1} correspondem ao modo de alongamento assimétrico da ligação C-O, dos grupos CO_3^{2-} , do carbonato. Por fim, a banda de absorção próxima a 2360 cm^{-1} indica presença do radical (HCO_3^-) na COG [6].

Na Figura 4, estão apresentados os espectros de FTIR do vidro sodo-cálcico comercial (para comparação) e do vidro produzido a partir dos resíduos beneficiados (CA e COG). Foram identificadas as bandas de transmitância de grupos funcionais característicos de um vidro sodo-cálcico.

Figura 4 - Espectro de FTIR do vidro produzido a partir dos resíduos.

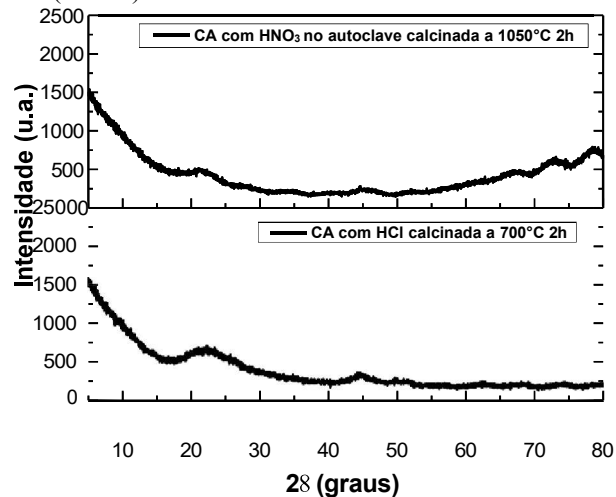


Os resultados apontam que as bandas encontradas em aproximadamente $1050, 781$ e 463 cm^{-1} correspondem à ligação Si-O-Si, presentes em vidros sodo-cálcicos [7, 8]. E não há bandas referentes aos grupos orgânicos dos resíduos que foram apresentados na Figura 3 (a e b), pois

foram eliminados com o beneficiamento dos resíduos seguido do tratamento térmico.

A seguir, estão apresentados os resultados de DRX dos resíduos beneficiados. A Figura 5, exibe os difratogramas das amostras de CA lixiviadas.

Figura 5 – Difratogramas das amostras de CA I (acima) e II (abaixo).

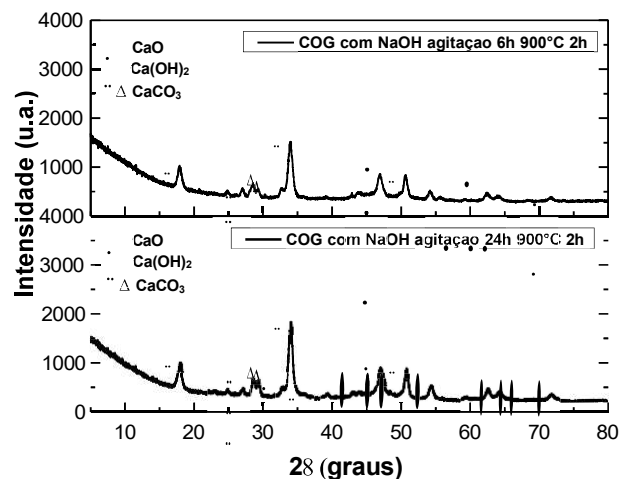


Fonte: Autora¹

Os difratogramas na Figura 5, apresentam um pico largo localizado em aproximadamente 22° (2θ) que, segundo a literatura, corresponde à sílica amorfa [9]. Estes resultados eram esperados, pois a fase cristalina da sílica ocorre para tratamentos térmicos acima de 1100°C.

Na Figura 6, estão apresentados os difratogramas das amostras beneficiadas de COG.

Figura 6- Difratogramas das amostras de COG III (acima) e IV (abaixo).



Fonte: Autora¹

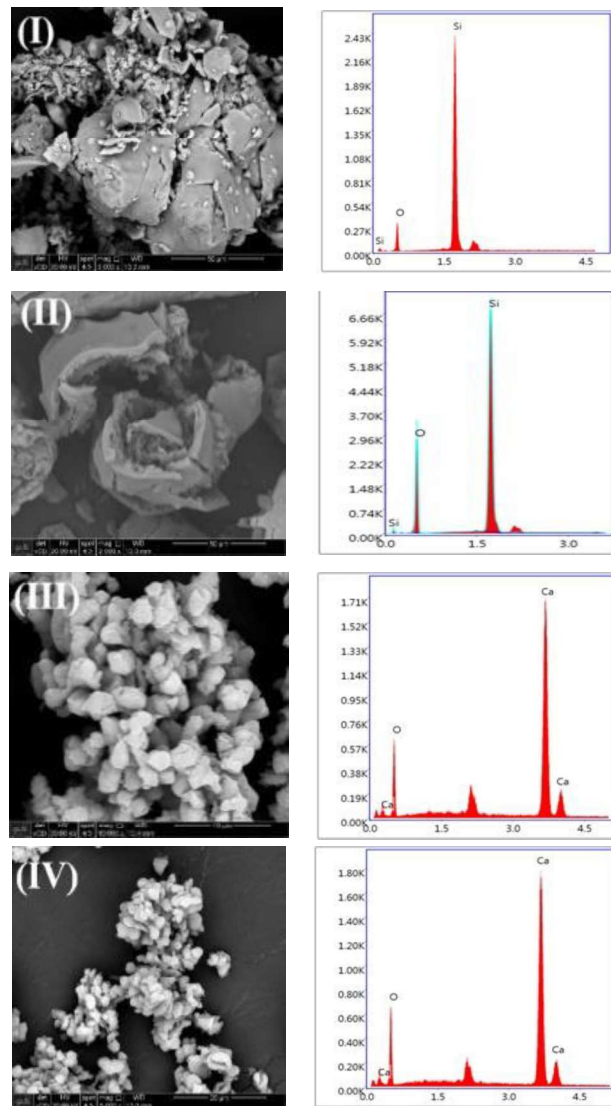
Nos difratogramas da Figura 6, os picos apresentados são característicos da fase cristalina do óxido de cálcio (CaO), Hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e carbonato de cálcio (CaCO₃), que foram obtidos após tratamento térmico e o beneficiamento realizado [5, 10]. Além disso, os dois difratogramas são bastante semelhantes e apresentam maior cristalinidade quando comparado a CA tratada.

As micrografias de MEV apresentadas na Figura 7 mostram a morfologia e a composição química obtida por EDS, após cada beneficiamento químico nos resíduos.

As análises por EDS revelaram que as amostras I e II da CA atingiram uma concentração de sílica (SiO₂) maior que 99%, após o processo de beneficiamento. E para as amostras III e IV da COG, a presença de óxido de cálcio (CaO), com mais de 99% de pureza.

Quanto a granulometria da CA, o tamanho médio foi de aproximadamente 148,4 μm para a amostra I e 106,3 μm para a amostra II. Para as amostras de COG, as granulometrias médias foram de aproximadamente 23,6 μm e 21,6 μm, para as amostras III e IV, respectivamente,

Figura 7 – Micrografias de MEV à esquerda, com ampliações de 2000X (I e II) e 5000X (III e IV). Resultados de EDS da CA (I e II) e COG (III e IV), à direita.

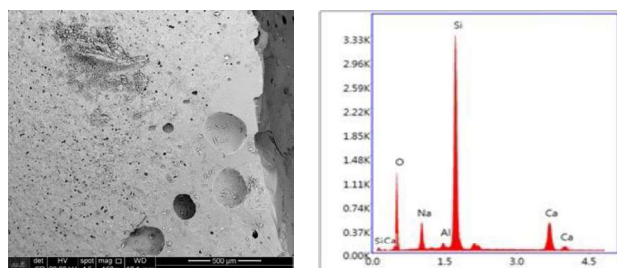


Fonte: Autora¹

Para o vidro sodo-cálcico produzido, a micrografia de MEV e análise de EDS estão apresentadas na Figura 8.

A Tabela 2 apresenta a composição química, em porcentagem em peso, dos componentes presentes no vidro, obtidos por EDS.

Figura 8 – Micrografia com ampliação de 150X (à esquerda). Resultado de EDS do vidro sodo-cálcico produzido a partir dos resíduos beneficiados (à direita).



Fonte: Autora¹

Tabela 2 – Composição química obtida por EDS do vidro produzido a partir dos resíduos beneficiados.

Composição	(% em peso)
SiO ₂	71,34
CaO	14,18
Na ₂ O	12,23
Al ₂ O ₃	2,24

Fonte: Autora¹

De acordo com os resultados apresentados, a composição química corresponde ao vidro sodo-cálcico, no qual, todas as impurezas metálicas que estavam presentes nos resíduos, principalmente Fe, Mg e K, foram eliminados no beneficiamento. A presença de Al₂O₃ no vidro produzido é devido a corrosão do cadinho durante a fusão. No entanto, a alumina está prevista dentro da composição comercial, que segundo a literatura é de até 7% em peso [11].

4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que os resíduos CA e COG podem ser usados como fontes alternativas de sílica e óxido de cálcio respectivamente, e que podem ser utilizados como substituição de matérias-primas comerciais na fabricação de vidros sodo-cálcicos.

5. Referências

[1] CORNEJO, I. A., et al., Am. Ceram. Soc. Bull, 93 (2014) 24-27.
 [2] CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N.; PRAVEEN, L. Effect of organic acid treatment on the properties of rice husk silica. J. Mater. Sci, v. 40, p. 6535–6544, 2005.
 [3] LIMA, C. A. Caracterização bioquímica de lesões neoplásicas via espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier. Universidade de São Paulo. [S.l.]. 2015.
 [4] COSTA, J. A. S.; PARANHOS, C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. Journal of Cleaner Production, v. 192, p. 688– 697, 2018.
 [5] B. HADDAD, A. M. J. M. E. A. Synthesis and characterization of Egg shell (ES) and Egg shell. Chemical Data Collections, v. 33, 2021.
 [6] LAOHAVISUTI, N.; BOONCHOM, B. Simple recycling of biowaste eggshells to various calcium

phosphates for specific industries. Nature, v. 11, n. 15143, 2021.

[2] KHALIL E. M. A., E. A. Infrared absorption spectra of transition metals-doped soda lime silica glasses. Physica B, v. 405, p. 1294-1300, 2010.

[3] HUSUNG, R. D.; DOREMUS, R. H. Infrared transmission spectra of four silicate glasses. J. Mater. Res., v. 5, n. 10, Oct 1990.

[4] LIOU, T.-H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. Mater. Sci. Eng, v. 364, p. 313–323, 2004.

[5] RIVERA, E. M. et al. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. Mater. Lett, v. 41, p. 128-134, 1999.

[6] MAIA, S. B. O vidro e a sua Fabricação. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2003.

Agradecimentos

À Fatec-SP, ao LM²C² do PMT (Poli-USP) e CCTM do IPEN, pela disponibilização dos equipamentos. Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica. ¹ Aluna de IC do CNPq.