

PRÊMIO SPM – DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2007**VALORIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS DA CELULOSE DO CAIMA POR TÉCNICAS DE VITRIFICAÇÃO**

A. S. M. RIBEIRO^{1*}, E. J. R. DAVIM¹, R. C. MONTEIRO², M. H. V. FERNANDES¹,

¹Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro e CICECO,
Universidade de Aveiro, 3800-193 Aveiro

²Departamento de Ciências dos Materiais, CENIMAT, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica

* *asmrana@gmail.com*

SUMÁRIO: Um dos mais graves problemas ambientais com que se debatem actualmente os países civilizados está relacionado com a dificuldade de encontrar o destino certo para os resíduos industriais.

Um exemplo destes resíduos são as escórias produzidas pelas caldeiras de biomassa, as quais são habitualmente reutilizadas em misturas com lamas para correctivo de solos, no enchimento de estradas, na inertização de lamas de etares ou são simplesmente depositadas em aterros. São estes resíduos, sem utilização ou indesejáveis pelo seu detentor, que podem apresentar potencialidades para valorização.

O objectivo deste trabalho foi testar uma forma de valorizar este tipo de resíduos. Foram utilizadas escórias provenientes do leito da caldeira de biomassa da Celulose do Caima, indústria produtora de papel situada em Constância-Sul que origina cerca de 70 toneladas de escórias por mês. A vitrificação destas escórias foi o processo testado, tendo em conta a sua composição química e mineralógica.

As escórias foram caracterizadas física, química, mineralógica e termicamente, sendo notório o seu elevado teor em SiO₂ (> 81%) e o reduzido tamanho médio de partículas (entre 0,06 e 53 µm). Para favorecer a formação de um fundido com viscosidade adequada ao vazamento utilizou-se Na₂O, como agente fundente, proveniente da soda Solvay. A mistura fundida a 1450 °C deu origem a um vidro de cor verde, homogéneo e trabalhável. Os resultados da caracterização deste vidro por Análise Térmica Diferencial e por Análise Dilatométrica sugeriram que o material obtido tem propriedades térmicas idênticas à de outros materiais obtidos por vitrificação de resíduos e tem potencialidades para ser submetido a tratamentos térmicos posteriores que conduzam à obtenção de materiais estruturais com aplicação na construção civil tais como revestimento e pavimento.

Palavras-chave: escórias, pasta, vitrificação, análises térmicas

ABSTRACT: One of the most serious environmental problems of the developed countries is related with the difficulty in finding alternative treatments for the produced industrial wastes.

Slag produced by biomass boilers is an example of these industrial wastes and is usually used for road wadding, land corrective mixtures, sludge inertization or landfilling. However, these undesirable wastes can offer interesting valorisation capabilities.

The main purpose of this work was to try an alternative way of recycling industrial wastes from a biomass boiler. The slag was produced in a Portuguese plant “Celulose do Caima”, located in Constância-Sul, and producing about 70 tons of slag per month. Vitrification of the slag was the tested procedure as suggested by its chemical and mineralogical composition. Physical, chemical, mineralogical and thermal characterisation of the slag indicated a high proportion of SiO₂ (>81%) and a particle size distribution in the range 0,06-53 µm. In order to produce a melt of suitable viscosity for casting and aiming to favour vitrification, Na₂O was used as fluxing agent, which was provided by soda Solvay. The mixture was heated at 1450 °C and gave rise to a castable melt and a homogeneous green coloured glass on cooling. Characterisation of the obtained glass by differential thermal analysis and dilatometry showed thermal properties similar to the ones of other glasses obtained from waste vitrification. The results also indicated that these glasses are capable of being further heat treated to obtain structural materials to be used in building applications, such as floor and wall cladding panels.

Keywords: Slag, Pulp, Glass Melting, Thermal analysis

1. INTRODUÇÃO

Os países desenvolvidos enfrentam a nível ambiental e económico um grave problema com o tratamento de resíduos industriais e urbanos. Assim, o desenvolvimento de novas tecnologias de reciclagem, economicamente viáveis, é imprescindível por razões que se relacionam com a escassez de reservas de matérias-primas, a falta de espaço para a acomodação de resíduos e o seu elevado custo, as legislações ambientais cada vez mais severas e também pelo facto da quantidade destes subprodutos estar a aumentar acentuadamente.

As escórias em estudo são um subproduto industrial resultante do leito da caldeira de biomassa da Celulose do Caima, indústria produtora de papel.

Em meados do século XIX a madeira passou a ser a principal matéria-prima para fabricação de papel e só a partir dos anos 60 é que o eucalipto se tornou amplamente utilizado como principal fonte de fibra para fabricação do papel. Para o eucalipto ser utilizado é necessário retirar-lhe a casca. Esta operação é efectuada na empresa de celulose, o que implicou a necessidade de encontrar uma forma de reverter a casca retirada. A implantação de uma caldeira de biomassa de leito fluidizado de areia foi a solução encontrada. Esta iniciativa contribuiu para aumentar a competitividade da empresa, que passou a ter produção própria de energia eléctrica.

A caldeira de biomassa construída produz 70 toneladas de escórias por mês. Parte delas são utilizadas na mistura com lamas para correctivo de solos, no enchimento de estradas, inertização das lamas de etares ou em último caso, são depositadas em aterros. Existirão, pois, vias alternativas para o reaproveitamento destas escórias.

A vitrificação das cinzas da Celulose do Caima pode ser uma interessante via para conduzir a produtos com aplicação prática, tendo em conta o seu elevado teor em sílica. A técnica de vitrificação é considerada uma das mais promissoras soluções para o tratamento de resíduos porque destrói componentes orgânicos perigosos, imobiliza metais pesados e ainda promove a diminuição de volume. A vitrificação tem, no entanto, como limitação, o elevado consumo de energia associada à fusão, necessária para converter as matérias-primas em produtos de elevada qualidade, com propriedades optimizadas.^[1,2]

O conhecimento da composição química dos resíduos e das suas características físicas, mineralógicas e térmicas é fundamental para projectar uma mistura vitrificável. Do mesmo modo é importante determinar as características dos materiais obtidos e prever as possibilidades de melhorar as suas propriedades^[3]. Neste trabalho verificou-se que os resíduos em estudo possuem uma quantidade significativa de formadores de rede (SiO_2 , Al_2O_3), de fundentes (Na_2O , K_2O) e de estabilizantes (CaO , MgO , PbO) capazes de conferir ao produto final propriedades físico-químicas interessantes e com possibilidade de posterior valorização para aplicações estruturais.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparação e caracterização da matéria-prima

2.1.1. Preparação da matéria-prima

Após a recepção da matéria-prima proveniente da Caima, as escórias foram colocadas num tabuleiro em estufa a 120°C , a fim de libertar alguma humidade.

Procedeu-se à moagem das escórias em almofariz de porcelana, efectuando a amostragem do lote inicial de material pelo método de enquarteração, o que neste trabalho é muito importante pois assim é garantida a reprodutibilidade dos resultados. A matéria-prima utilizada é constituída por uma mistura de partículas, de tamanho e forma variável.

2.1.2. Caracterização química

A caracterização química das escórias foi feita por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) a técnica considerada mais indicada para a determinação dos óxidos e dos elementos metálicos em amostras sólidas. Utilizou-se um espectrómetro Philips Pw1400 com uma voltagem de 40 kW e uma corrente de 70 mA para os óxidos e 60 kV com 40 mA para os elementos metálicos, ambos com uma radiação $\text{Rh K}\alpha$. Os resultados foram expressos em termos de percentagem de óxidos, pois as escórias foram obtidas sob condições oxidantes.

2.1.3. Caracterização mineralógica

Para a identificação das fases presentes nas escórias procedeu-se à realização de uma análise de difracção de raios-X num difractómetro Rigaku "Geigerflex" D/Max-Série C. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$, entre 8 a 70° (2θ), com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5405\text{Å}$), monocromatizada com filtro de níquel.

2.1.4. Caracterização física

Foram determinadas a densidade, a distribuição granulométrica e a área superficial específica (ASE).

A densidade das escórias foi obtida através do picnómetro de hélio QuantaChrome, usando uma amostra de 6,7 g.

A distribuição granulométrica das escórias foi determinada no intervalo $0,040$ a $2000\ \mu\text{m}$ usando como equipamento um COULTER (modelo LS230). Este método é particularmente rápido e não é sensível à forma das partículas, sendo os resultados expressos em termos do diâmetro equivalente de uma partícula esférica.

Um dos métodos mais simples de determinação da ASE, realizado num equipamento Quantasorb da QuantaChrome, é o de adsorção gasosa, sendo o modelo de maior destaque o proposto por Braunauer, Emmet e Teller (B.E.T.),

2.1.5. Caracterização térmica

As escórias foram caracterizadas através de uma análise térmica gravimétrica (ATG) utilizando um equipamento L81 Thermobalance-Linseis, ao ar, com velocidade de aquecimento de $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até $1000\ ^\circ\text{C}$, para uma amostra de 25 mg.

2.2. Preparação e caracterização térmica do vidro

2.2.1. Preparação do vidro

Como na análise térmica se verificou a presença de carbonatos foi efectuada uma calcinação das escórias num forno Termolab FP21 Shimaden, a 1150 °C, durante duas horas.

Procedeu-se à moagem, em almofariz de porcelana, das escórias calcinadas. Efectuaram-se fusões, com cargas de 50 g, em cadinhos de silimanite, num forno eléctrico da marca Termolab com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, durante 2 horas ao ar. Para se obter um fundido homogéneo com adequada viscosidade para ser vazado foi necessário variar a percentagem de aditivo adicionado. Foram preparadas três cargas diferentes (tabela I) considerando-se a seguinte terminologia: o valor da percentagem ponderal das escórias calcinadas seguido de EC e o valor da percentagem ponderal de Na₂O seguido de N. Efectuou-se a fusão das cargas variando a temperatura entre 1350°C e 1450°C dependendo da quantidade de aditivo, soda Solvay, fonte de Na₂O. A escolha deste aditivo deveu-se ao facto de ser uma matéria-prima barata utilizada na indústria vidreira. Vazando o fundido directamente para a água obteve-se uma frita que, após secagem e moagem, foi submetida a análise por difracção de raios-X para avaliar a sua natureza cristalina ou amorfa. Seleccionou-se para estudos sistemáticos a composição 80 EC + 20 N.

Tabela I: Composição nominal das cargas preparadas para as fusões efectuadas.

Composição nominal (% peso)	100 EC	90 EC + 10 N	80 EC + 20 N
SiO ₂	81,84	73,66	65,47
Al ₂ O ₃	5,92	5,33	4,73
CaO	5,45	4,90	4,36
K ₂ O	2,87	2,59	2,30
Fe ₂ O ₃	2,19	1,97	1,75
MgO	0,69	0,62	0,55
Na ₂ O	0,61	10,55	20,49
TiO ₂	0,30	0,27	0,24
P ₂ O ₅	0,13	0,12	0,11

2.2.2. Caracterização térmica do vidro seleccionado

O vidro produzido foi analisado por ATD com o objectivo de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e ter indicação das temperaturas adequadas para os tratamentos térmicos a realizar posteriormente. Este ensaio foi realizado a uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 800°C, em cadinhos de alumina e utilizando como referência alumina calcinada. Foi utilizada uma montagem laboratorial constituída por um forno tubular, acoplado a um controlador de variação linear de temperatura Shimaden SR-53 e a um registador KIPP & ZONEN.

Analisou-se o comportamento dilatométrico do pó de vidro, prensando-o uniaxialmente a seco a uma pressão de 156,8

MPa para obter um compacto prismático que foi posteriormente sujeito a corte, de forma a obter uma amostra com dimensões de 15×4,5×4,5 mm³. Para a realização deste ensaio utilizou-se um dilatómetro Bahr Dil 801 L com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

2.2.3. Caracterização física do vidro

A densidade do vidro foi determinada através do picnómetro de hélio QuantaChrome, usando uma amostra de 5,9g.

3. RESULTADOS

Nas tabelas II e III são apresentados os resultados para a composição química das escórias, obtidos por FRX, em óxidos (tabela II) e em elementos metálicos (tabela III).

Tabela II - Composição química (% ponderal) das escórias provenientes da Caima.

Óxidos	% Ponderal
SiO ₂	81,84
Al ₂ O ₃	5,92
CaO	5,45
K ₂ O	2,87
Fe ₂ O ₃	2,19
MgO	0,69
Na ₂ O	0,61
TiO ₂	0,30
P ₂ O ₅	0,13
Perda ao Rubro (%)	1,81

Tabela III - Elementos metálicos (% ponderal) nas escórias provenientes da Caima.

Elementos metálicos	% Ponderal
Ba	0,0481
Sn	0,0007
Zr	0,0115
Nb	0,0015
Y	0,0022
Sr	0,0236
Rb	0,0091
As	<0,0005*
Pb	0,0084
Zn	0,0315
W	0,0012
Cu	0,0061
Ni	0,0027
Co	<0,0005*
Cr	0,0072
V	0,0058

* - Quantidade presente menor que a detectável pelo equipamento

Na figura 1 está representado o espectro de DRX das escórias da Celulose do Caima.

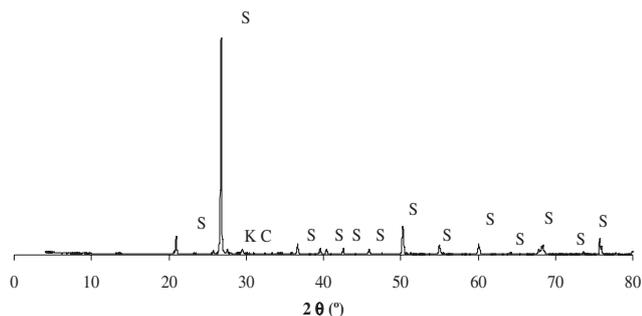


Figura 1 - Difractograma de raios X das escórias da Caima.

Abreviaturas: S = Quartzo (SiO₂), K = Microclina (KAlSi₃O₈), C = Calcite (CaCO₃).

A tabela IV apresenta algumas características físicas das escórias nomeadamente a densidade, o tamanho médio de partícula e a área superficial específica.

Tabela IV: Propriedades físicas das escórias secas e moídas.

Propriedades físicas	Valor obtido
Densidade	2,51
Tamanho médio de partícula (µm)	11,92
Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	2,40

Nas figuras 2 e 3 são apresentados, respectivamente, os resultados obtidos para a distribuição granulométrica das escórias e o registo da ATG.

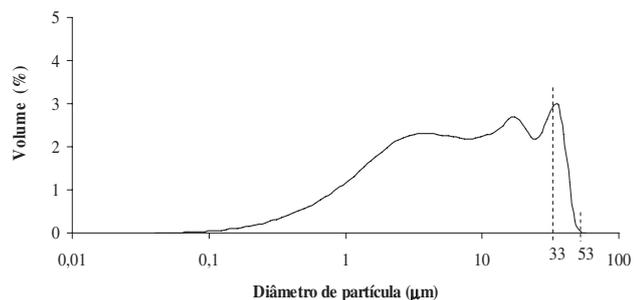


Figura 2 - Distribuição do tamanho de partícula das escórias.

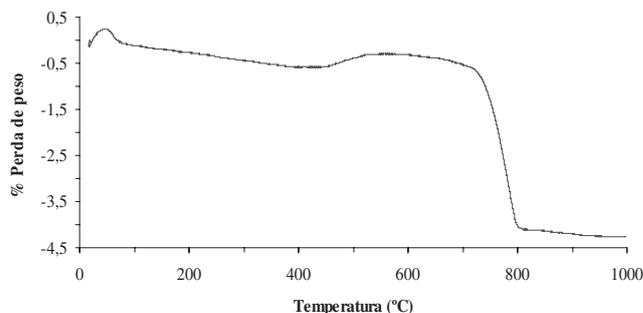


Figura 3 - Resultado da análise térmica gravimétrica das escórias tal como recebidas.

A composição química da mistura vitrificável seleccionada para o estudo é apresentada na tabela V. O material vazado foi analisado por DRX, tendo-se obtido o resultado que se mostra na figura 4.

Tabela V - Composição química da mistura vitrificável

Composição nominal (% peso)	80 EC + 20 N
SiO ₂	65,47
Al ₂ O ₃	4,73
CaO	4,36
K ₂ O	2,30
Fe ₂ O ₃	1,75
MgO	0,55
Na ₂ O	20,49
TiO ₂	0,24
P ₂ O ₅	0,11

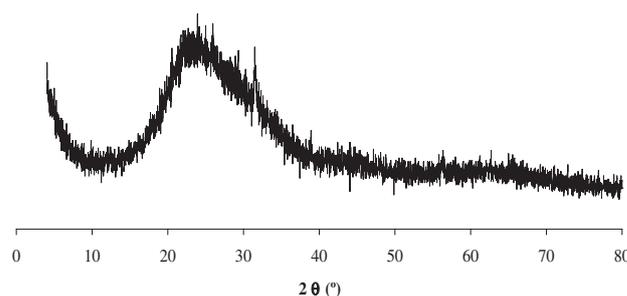


Figura 4 - Difractograma de raios-X do vidro obtido.

Na figura 5 apresenta-se o resultado da ATD, indispensável para a caracterização térmica do vidro e planeamento de futuros tratamentos.

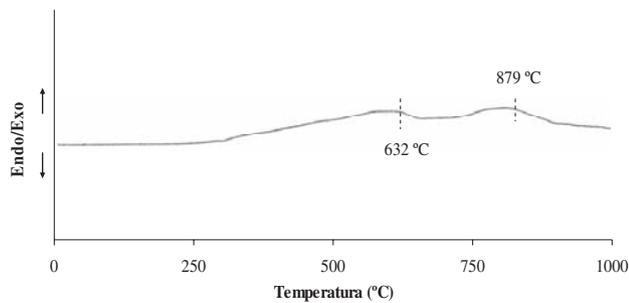


Figura 5 - Análise térmica diferencial do vidro obtido

Alguns dos resultados retirados das análises térmicas são indicados na tabela VI.

Tabela VI - Resultados obtidos para a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_c) do vidro

Ensaio	T_g (°C)	T_c (°C)	$\alpha_{200-400}$ (K ⁻¹)
ATD	632	879	-
AD	Ilegível*	-	$13,69 \times 10^{-6}$

* - O traçado da curva não permite a leitura.

Para efeitos de comparação, apresenta-se na tabela VII a densidade obtida para o vidro em estudo, a densidade de um vidro comercial e de outros obtidos a partir de resíduos.

Tabela VII - Densidade do vidro estudado e de outros vidros conhecidos.

	Densidade
Vidro estudado	2,32
Vidro de cinzas volantes [2]	2,66
Vidro de RSU [4]	2,69
Vidro sodocálcico [5]	2,49

4. DISCUSSÃO

A caracterização química das escórias provenientes da Celulose do Caima revelou a presença de óxidos com potencial valor para obtenção de vidros. Os resultados apresentados na tabela I mostram que os componentes maioritários são a sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃) e o óxido de cálcio (CaO) perfazendo 93% em peso da amostra. Este facto poderá explicar a elevada viscosidade dos fundidos e a necessidade de adição de Na₂O, óxido modificador [2], às cargas, fundamental para a obtenção de materiais vítreos trabalháveis e com baixo ponto de fusão. Verifica-se, ainda, a existência de óxido de ferro (Fe₂O₃) habitualmente responsável pela cor e também promotor da cristalização. Embora o TiO₂ e P₂O₃ se encontrem em pequenas quantidades, estes podem actuar como agentes nucleantes. Os elementos metálicos, tabela II, apresentam valores percentuais inferiores a 0,17%.

O difractograma de raios-X (figura 1) realizado às escórias revelou uma composição mineralógica praticamente pura e totalitária de quartzo (SiO₂), apenas com ligeira presença de microclina (KAlSi₃O₈) e de calcite (CaCO₃), como seria de esperar visto que as escórias são provenientes de um leito de areia.

A elevada massa específica, superior a 2 g.cm⁻³ (tabela IV) sugere uma boa capacidade de homogeneização e de mistura com outros constituintes, o que confere com a distribuição bimodal e a variação granulométrica entre 0,06 e 53 µm. O facto das escórias apresentarem um tamanho médio de partícula reduzido (11,92 µm) e uma elevada área superficial específica (2,40 m².g⁻¹) explica a boa reactividade quando misturada.

Na ATG (figura 3) observa-se que a perda de massa cessa a cerca de 950°C, o que sugere que o processo de calcinação deverá ser efectuado a esta temperatura ou superior. A perda de peso registada pela ATG é de aproximadamente 3%, que é um pouco superior ao valor da perda ao rubro obtido (tabela II). O facto de a forma de tratamento da amostra ser diferente nas duas técnicas pode explicar a disparidade encontrada.

A mistura com a composição química indicada na tabela V deu lugar a um fundido homogéneo, com viscosidade adequada para ser vazado. O difractograma (figura 4) obtido para o material vazado e arrefecido evidencia a existência de uma bossa característica de um material amorfo. [4]

Na tabela VI apresentam-se as temperaturas de transição vítrea e de cristalização do vidro, obtidas a partir da análise térmica diferencial.

O valor elevado de coeficiente de expansão térmica e o baixo valor de temperatura de transição podem atribuir-se à presença do óxido de sódio, proveniente da soda Solvay. O Na₂O funciona como modificador de rede, provocando a formação de pontos de descontinuidade na estrutura vítrea devido à ruptura das ligações Si-O-Si e, por isso, a criação de oxigénios não ligantes.

Tal como se verifica na tabela VII a densidade do vidro em estudo é próxima da de um vidro sodico-cálcico comercial e da de outros materiais vítreos obtidos a partir de resíduos para valorização.

A detecção de uma temperatura de cristalização a 879°C indica que é possível tratar termicamente este vidro com vista à obtenção de um vidro ceramizado com propriedades melhoradas relativamente ao vidro base.

5. CONCLUSÕES

A análise das escórias revelou uma composição química complexa sendo a SiO₂ o composto maioritário, que juntamente com Al₂O₃ e CaO perfazem um total de 93% em peso da amostra, iniciando a necessidade de utilizar matérias-primas adicionais para favorecer a fusão e a vitrificação. As escórias apresentam-se na forma de um pó fino, que pode ser misturado eficientemente com outras matérias-primas.

Os resultados obtidos permitem concluir que é possível obter vidros a partir das escórias da Celulose do Caima, com

o devido ajuste da composição química da mistura através da adição de sódio, que permite baixar o ponto de fusão e tornar o fundido trabalhável. A vitrificação total das escórias foi obtida com a fusão deste resíduo a uma temperatura de 1450°C e com a utilização de 20% de aditivo (soda Solvay). Obteve-se um fundido homogêneo de cor verde, com viscosidade adequada para ser vazado, o que indica a exequibilidade deste material para ser usado no desenvolvimento de produtos vítreos.

A possibilidade de efectuar tratamentos térmicos a este vidro que permitam transformá-lo num vidro ceramizado e com propriedades melhoradas com aplicações estruturais, nomeadamente em pavimento e revestimento, constitui um incentivo à reutilização das cinzas do Caima pelo procedimento aqui apresentado.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de expressar o seu agradecimento à Celulose do Caima, S.G.P.S., S.A pelo fornecimento das escórias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MSJG Alendouro, RCC Monteiro, CFML Figueiredo, RMS Martins, RJC Silva, MC Ferro, MHV Fernandes: Microstructural characterization and properties of a glass and a glass-ceramic made from municipal incinerator bottom ash, *Materials Science Fórum*, 455-456, 827-830, (2004).
- [2] MAC Ferro: Reciclagem de cinzas volantes por vitroceramização, dissertação de mestrado apresentada à Universidade de Aveiro, (2003).
- [3] RR Menezes, GA Neves, HC Ferreira: O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 6, 303-313, (2002).
- [4] RCC Monteiro, SJG Alendouro, FML Figueiredo, MC Ferro, MHV Fernandes: Development and properties of a glass made from MSWI bottom ash, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 130-135, (2006).
- [5] EB Shand, *Glass engineering handbook*, McGraw-Hill Book Company, 17, (1958)