

RECICLAGEM DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: UMA ALTERNATIVA PROMISSORA E SUSTENTÁVEL NA PRODUÇÃO DE VIDROS

CACHO, V.D.D.

FATEC-SP – Departamento de Ensino Geral/Tecnologia em Materiais
vanessa.cacho@fatec.sp.gov.br

Recycling of agro-industrial waste: a promising and sustainable alternative in glass production

Eixo Tecnológico: Recursos Naturais.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo apresentar uma alternativa sustentável e inovadora para a fabricação de materiais vítreos, a partir da utilização de resíduos provenientes do setor agroindustrial. Foram utilizados diferentes resíduos, como a cinza da casca de arroz (CCA), a casca de ovo galináceo (COG), e a cinza da casca de café (CCC) como matérias-primas para fabricação de um vidro sodo-cálcico, comercialmente mais usado. Neste vidro, o formador de rede é fornecido pela sílica presente na cinza da casca de arroz (CCA), o modificador estabilizante é o carbonato de cálcio, encontrado na casca de ovo galináceo (COG) e a substituição do modificador K_2O pela cinza da casca de café (CCC), todos com características químicas e mineralógicas adequadas para adição em formulações vítreas. A casca de café foi previamente beneficiada e caracterizada, pois ainda não havia sido estudada em trabalhos anteriores. Inicialmente foi realizada a etapa de moagem, em moinho de facas, para a redução granulométrica das partículas, seguida pela etapa de calcinação a 700 °C por 12h. Os resíduos foram caracterizados por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX). Foram produzidas amostras de vidro sodo-cálcicos a partir da incorporação da CCA, COG e CCC. As amostras vítreas foram analisadas por FRX, Transmitância no UV-VIS e FTIR. Os vidros produzidos com os 3 resíduos apresentaram uma composição final análoga a composição comercial de referência, confirmando assim, a viabilidade da incorporação de resíduos agroindustriais em materiais vítreos com propriedades compatíveis com os vidros comerciais.

Palavras-chave: vidros sustentáveis, cinza da casca de arroz, casca de ovo galináceo, cinza da casca do café, resíduos agroindustriais.

Abstract

This work aims to present a sustainable and innovative alternative for the manufacture of glass materials, using waste from the agro-industrial sector. Different residues were used, such as rice husk ash (CCA), chicken eggshell (COG), and coffee husk ash (CCC) as raw materials for the manufacture of soda-lime glass, commercially more used. In this glass, the network former is provided by the silica present in rice husk ash (CCA), the stabilizing modifier is calcium carbonate found in chicken eggshells (COG) and the replacement of the K_2O modifier by rice husk ash coffee (CCC), all with chemical and mineralogical characteristics suitable for addition to glass formulations. The coffee husk was previously processed and characterized, as it had not yet been studied in previous studies. Initially, the grinding stage was carried out in a knife mill to reduce the particle size, followed by the calcination stage at 700 °C for 12 hours. The residues were characterized by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF). Soda-lime glass samples were produced by incorporating CCA, COG and CCC. The vitreous samples were analyzed by XRF, UV-VIS transmittance and FTIR. The glasses produced with the 3 residues presented a final composition analogous to the commercial reference composition, thus confirming the feasibility of incorporating agro-industrial residues into glass materials with properties compatible with commercial glasses.

Keywords: sustainable glass, rice husk ash, chicken eggshell, coffee husk ash, agro-industrial waste.

1. Introdução

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

A crescente necessidade de preservação ambiental e a tendência de escassez dos recursos naturais têm forçado a indústria a adquirir novos conceitos e soluções técnicas que visem a sustentabilidade de suas atividades, bem como a diminuição ou mesmo eliminação de resíduos industriais [1].

Inúmeros trabalhos já demonstraram que a reciclagem, apesar de usar matéria-prima secundária, desenvolve produtos com alta qualidade e com características similares aqueles desenvolvidos com a matéria-prima natural, fazendo com que a sua reinserção no processo produtivo prolongue ou não interrompa o seu ciclo de vida, contribuindo assim para extensão da vida útil dos aterros sanitários, economia de matérias-primas e recursos naturais, retornando ao mercado, evitando o seu descarte e muitas vezes propiciando economia de recursos energéticos [2].

A utilização de resíduos na composição de vidros também tem sido alvo de pesquisas, porque a estrutura amorfa dos vidros permite a solubilização de grandes quantidades de diferentes elementos na sua composição. Além disso, existe claramente uma necessidade na indústria vidreira de inovação nas formas de reciclagem e reutilização de materiais mais baratos para reduzir custos e resíduos. A incorporação de resíduos em matrizes vítreas é menos estudada e com poucas publicações [3-5].

Dentro desse contexto, este trabalho apresenta uma possibilidade de utilização de resíduos da agroindústria na composição de vidros sodo-cálcicos, para a produção de materiais sustentáveis. Os vidros sodo-cálcicos representam a maior parcela da produção mundial de vidros comerciais, e devido à sua vasta aplicação, foi o vidro escolhido para ser fabricado.

Evidencia-se que apesar de haver trabalhos reportados na literatura para um amplo conjunto de resíduos sólidos industriais introduzidos com sucesso em matrizes cerâmicas, há poucas publicações na literatura referente à fabricação de vidros sodo-cálcicos utilizando cinzas provenientes de resíduos alimentares [3-5].

Neste trabalho foi estudado o aproveitamento de resíduos agroindustriais, como a cinza da casca de arroz (CCA), a casca de ovo galináceo (COG), e a cinza da casca de café (CCC), como alternativa para substituição de matérias-primas naturais, na produção de vidros sodo-cálcicos de baixo custo e compatíveis com os vidros comerciais.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

A casca de arroz (CA) utilizada neste trabalho foi cedida pela empresa Cerealista São João localizada na cidade de Rio Brilhante (MS). Já a casca de ovo galináceo (COG) foi fornecida pela empresa alimentícia Casa de Bolos (unidade Bom Retiro), e a casca de café (CC) foi doada pela empresa Um Coffee (unidade Bom Retiro).

Para a fabricação das amostras vítreas foram utilizados, além dos resíduos mencionados (CA, COG e CC), os reagentes comerciais: carbonato de sódio (Na_2CO_3) da Sigma Aldrich, óxido de cálcio (CaO) da Vetec e sílica (SiO_2) da mineradora Jundu.

2.2. Metodologia

2.2.1 Beneficiamento dos resíduos

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

A casca de arroz na forma bruta (denominado de amostra CA) foi seca em estufa a 65°C por 24 horas, uma vez que apresentou umidade. A segunda etapa do beneficiamento da CA foi a moagem em moinho de facas Thomas Wiley modelo 4, e peneiramento, com peneira da marca Granutest, abertura de 0,30 mm, ABNT 50 e tyler 48, para separação granulométrica da casca. O moinho de facas utilizado pertence ao LM²C² (Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos) do PMT (Poli-USP).

A CA foi calcinada em um forno elétrico do Laboratório de Síntese de Materiais (LSM) da FATEC-SP, na temperatura de 1200°C por 12h com taxa de 10°C/min, para eliminação de matéria orgânica. As condições de queima foram baseadas em trabalhos anteriores [6,7], e constataram que, tempos mais longos são necessários para eliminação do alto teor de impurezas orgânicas presentes na casca de arroz.

A casca de ovo galináceo foi lavada diversas vezes em água corrente e mantida de molho por algumas horas. Após enxágue, foram retiradas as membranas internas, e lavadas novamente em água deionizada por 24 horas. Após a remoção do banho, as cascas foram quebradas manualmente, para diminuir o volume, facilitando seu armazenamento.

A etapa de secagem foi realizada em uma estufa a 100°C por 24 h do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM), da FATEC-SP. Após o resfriamento foi realizada a etapa de moagem em moinho de bolas por 24 h para redução granulométrica, obtendo um pó fino da COG. A calcinação foi realizada a 950°C por 3 horas em um forno elétrico da marca Jung do LPCM.

A casca de café passou pela etapa de moagem em moinho de facas, o mesmo usado para a casca de arroz. Em seguida a CC foi peneirada para separação granulométrica. O pó mais fino, resultante do peneiramento, foi calcinado em um forno elétrico a uma temperatura de 700°C por 12h, no LSM da FATEC-SP.

2.2.2. Fabricação das Amostras Vítreas

Amostras vítreas de silicato sodo-cálcico foram produzidas a partir da fusão das matérias-primas comerciais e os resíduos propostos neste trabalho (CCA, COG e CCC), de acordo com a Tab 1.

Tab. 1 – Precursores utilizados na preparação das amostras.

Óxidos	Função do Óxido	Precursores utilizados
SiO ₂	Formador	CA (calcinada) /areia
NaO	Fundente	Na ₂ CO ₃ Comercial
CaO	Estabilizante	COG/CaO Comercial
K ₂ O	Fundente	CC (Bruta/Calcinada)

Fonte: Elaboração própria

Para as amostras fabricadas, foram utilizados como fonte do óxido formador: CA calcinada a 1200°C por 12 horas e sílica comercial (areia). As fontes do óxido estabilizante foram: COG calcinada 950°C por 3 horas e CaO comercial. As fontes do óxido fundente foram: carbonato de sódio comercial (Na₂CO₃) e a CC bruta e calcinada a 700°C por 12 horas. Os outros óxidos presentes na composição vítrea seriam a alumina (Al₂O₃), proveniente do cadinho usado durante a fusão, e as impurezas contidas nas matérias-primas.

As proporções em peso utilizadas neste trabalho foram baseadas na composição comercial de vidros sodo-cálcicos [8], conforme apresentada na Tabela 2.

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

Foram produzidas 3 amostras, descritas na Tab. 2, para avaliar o potencial da casca de café em substituição da SiO₂, CaO e K₂O na composição do vidro. Os outros resíduos, a cinza de casca de arroz (CCA) e a casca de ovo galináceo (COG), já foram estudados anteriormente pelo grupo e também foram incorporados como fontes de SiO₂ (sílica) e CaO (óxido de cálcio) na fabricação das amostras [6,7].

Tab. 2 - Matérias-primas e composição química (% peso) para a fabricação das amostras.

Amostras	Fonte de SiO ₂	Fonte de CaO	Fonte de Na ₂ O	Fonte de K ₂ O
Vidro 1	Areia Comercial	CaO	Na ₂ CO ₃	CC (700°C/12h)
Vidro 2	Areia Comercial	CaO	Na ₂ CO ₃	CC bruta
Vidro 3	CA (1200°C/12h)	COG (950°C/3h)	Na ₂ CO ₃	CC (700°C/12h)
Composição	71 % peso	12 % peso	14 % peso	2% peso

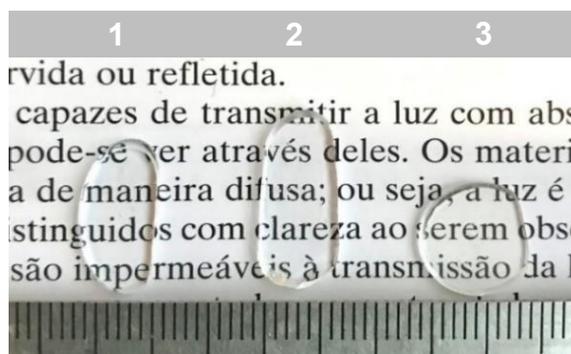
Fonte:

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 1h (para as amostras 1 e 2) e 1h30 (para a amostra 3), com taxa de aquecimento de 15°C/min. O forno elétrico utilizado, da marca EDG F1700-I, 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.

As amostras produzidas foram submetidas ao corte, lixamento e polimento em uma politriz, com lixas d'água de diferentes granulacões (180, 400, 600, 1200 e 2000). Na última etapa é utilizada uma suspensão de alumina, de granulometrias entre 1 e 5 µm. A fig.1 apresenta imagem das amostras produzidas (1 a 3) de acordo com os reagentes e resíduos da tab.2.

Fig. 1 - Amostras produzidas a partir da incorporação dos resíduos.



Fonte: Elaboração própria

2.2.3 Caracterização

Os resíduos CA, COG e CC foram analisados por Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX) no equipamento Shimadzu EDX720, do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) no IPEN/USP.

As amostras de vidro produzidas foram analisadas por FTIR (Transformada de Fourier no Infravermelho) no Nexus 670 FTIR Thermo Nicolet do CCTM no IPEN/USP.

Os espectros de transmissão das amostras de vidro foram obtidos utilizando um espectrômetro visível da Ocean Optics, do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da FATEC-SP. As amostras vítreas também foram caracterizadas por FRX no equipamento Shimadzu EDX720 do IPEN/USP.

3. Resultados e Discussão

A Tab. 3 apresenta os resultados de FRX com as porcentagens (em peso) dos componentes inorgânicos presentes nos resíduos (CA, COG e CC) após a calcinação. Os componentes químicos detectados na análise de FRX permitem estimar a fusibilidade das cinzas da casca de arroz, casca ovo galináceo e casca de café.

Tab. 3: Resultados de FRX da CA, COG e CC após etapa de calcinação.

Componentes	CA	COG	CC
	1200°C/12h (%peso)	950°C/3h (%peso)	700°C/12h (%peso)
SiO ₂	96,042	-	3,213
CaO	0,802	99,464	14,097
K ₂ O	2,210	0,167	73,872
P ₂ O ₅	0,589	-	3,951
MnO	0,253	-	0,187
Fe ₂ O ₃	0,091	-	1,896
SrO	-	0,224	0,184
SO ₃	-	0,111	2,334
Outros	0,013	0,035	0,266

Fonte: Elaboração própria

Os resultados apresentados na Tab.3 comprovam que a composição química dos resíduos é afetada pelo processo de calcinação, pois no processo de queima, ocorre à volatilização de elementos orgânicos, do teor de água adsorvida e de carbono residual presentes nas cascas.

Portanto, as temperaturas usadas no processo de calcinação das cascas foram efetivas para clarear as cinzas, reduzir o teor de carbono e outras impurezas, aumentando o percentual de óxidos como a sílica, o óxido de cálcio e o óxido de potássio, presentes na composição de vidros sodo-cálcicos.

A Tab. 4 apresenta os resultados da análise química, obtida por FRX dos vidros sodo-cálcicos produzidos a partir dos resíduos CCA, COG e CCC. A tabela 2 da Metodologia descreve as matérias-primas e composições utilizadas na fabricação das amostras 1, 2 e 3 mencionadas a seguir.

Anais da VII Mostra de Docentes em RJ

Tab. 4: Composição química (% em peso) obtida a partir de FRX dos vidros produzidos.

Componentes	Vidro 1	Vidro 2	Vidro 3
SiO ₂	72,104	76,588	71,068
CaO	8,969	8,001	9,122
Na ₂ O	8,904	8,998	8,605
Al ₂ O ₃	7,883	5,985	8,552
K ₂ O	1,970	0,323	2,256
Fe ₂ O ₃	0,089	0,050	0,133
Outros	0,081	0,055	0,264

Fonte: Elaboração própria

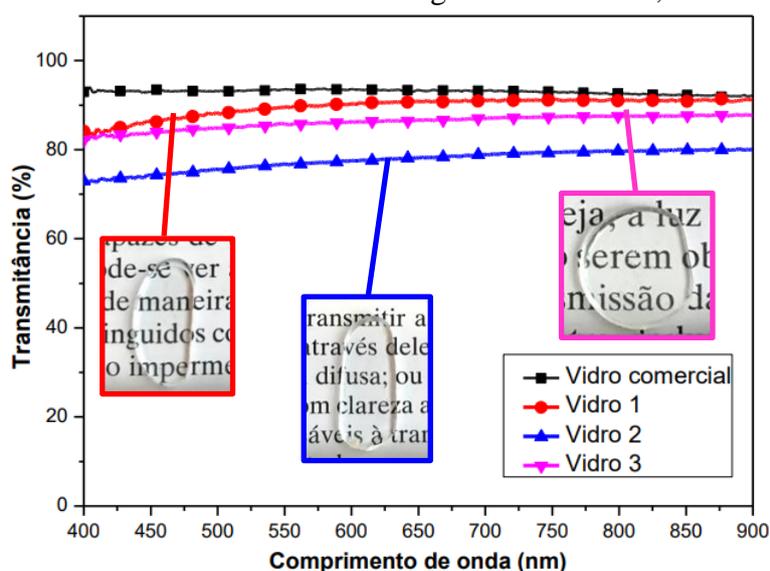
Na tabela 4, destaca-se o vidro 3, no qual foram utilizados 3 resíduos CCA, COG e CCC, ambos calcinados. De acordo com a tabela 4, ocorreu uma incorporação elevada de Al₂O₃, de 6-8% em peso, ocasionada pela corrosão do cadinho durante a fusão. O percentual de Al₂O₃ para o vidro 3 foi maior (~8,6%) pois o tempo de fusão foi superior (1h30) as amostras 1 e 2 (1h).

Para o vidro 2, o teor de K₂O foi pequeno (~0,3%), inferior aos demais, pois como foi usada a CC na forma bruta, houve grande perda de material por decomposição na temperatura de fusão, perda que ficou acima do previsto no cálculo estequiométrico para este resíduo. Este déficit não aconteceu para o vidro 3, pois a casca de café foi previamente calcinada e como grande parte do material orgânico foi removido, estas perdas não ocorreram durante a fusão.

Os resultados de composição química obtidos para as amostras 1, 2 e 3, comprovam a compatibilidade das matérias-primas e dos resíduos, bem como, a obtenção de composições dentro do intervalo proposto, similares aos vidros comerciais.

A fig. 2 apresenta os espectros de Transmitância no UV-VIS das amostras vítreas produzidas, como também de um vidro sodo-cálcico comercial, para critério de comparação.

Fig. 2 - Espectros de transmitância dos vidros produzidos e de um vidro comercial de referência. O inset mostra imagens dos vidros 1, 2 e 3.



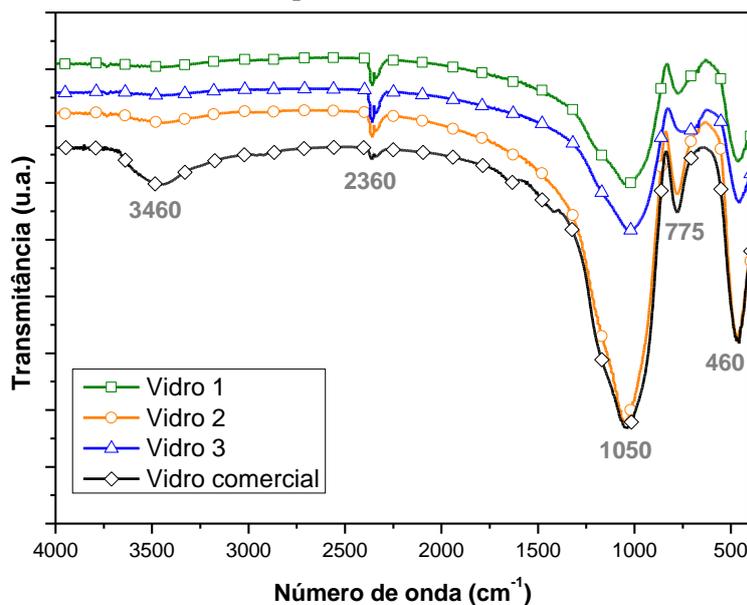
Fonte: Elaboração própria

Anais da VII Mostra de Docentes em RJJ

Na Fig. 2, as transmitâncias máximas das amostras variaram entre ≈ 79 e 91% nas mesmas faixas do visível até início do infravermelho próximo. Para o vidro sodo-cálcico comercial, a transmitância máxima foi de $\approx 93\%$. A amostra 3, produzida com os 3 resíduos (CCA, COG e CCC) apresentou uma alta transmitância luminosa, $\approx 87\%$, sem coloração, evidenciando baixas concentrações de impurezas, por exemplo, íons de metais de transição como o ferro, que gera uma perda de transmitância óptica no vidro.

Na fig. 3, estão apresentados os espectros de infravermelho do vidro sodo-cálcico comercial (para comparação) e dos vidros produzidos a partir dos resíduos (CA, COG e CC). A banda presente na faixa de $450\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ está relacionada ao modo de vibração da ligação Si–O–Si [9]. A banda próxima a 775 cm^{-1} está relacionada ao modo de estiramento simétrico da ligação Si–O–Si dos oxigênios dos tetraedros de sílica [10]. A banda presente em torno de 1050 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional de estiramento assimétrico da ligação Si–O–Si da sílica [9]. A banda presente em 2360 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento da ligação de Si–H. Em aproximadamente 3460 cm^{-1} , observa-se a banda associada aos grupos silanóis (SiOH), moléculas de água absorvidas e ligações ao hidrogênio [9,10].

Fig. 3 – Espectros de FTIR dos vidros produzidos com resíduos e de uma amostra comercial.



Fonte: Elaboração própria

Os resultados de FTIR confirmam que as bandas encontradas (1050 , 775 e 460 cm^{-1}) correspondem à ligação Si-O-Si presentes em vidros sodo-cálcicos. E não há bandas referentes aos grupos orgânicos dos resíduos que foram eliminados na calcinação, confirmando a viabilidade de produzir vidros sodo-cálcicos a partir dos resíduos propostos (CA, COG e CC).

4. Considerações finais

Este trabalho apresentou resultados da caracterização de vidros sodo-cálcicos produzidos a partir da incorporação de resíduos agroindustriais como a casca de arroz (CCA), casca de ovo galináceo (COG) e a casca de café (CCC), utilizados para substituir a sílica, o calcário e o feldspato, respectivamente, como uma alternativa mais sustentável para a produção de vidros.

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

As análises de FRX dos resíduos mostraram que as composições químicas da CA, COG e CC após calcinação são semelhantes às matérias-primas usadas na fabricação do vidro sodo-cálcico. Os resultados da composição química dos vidros por FRX comprovam a possibilidade de produzir amostras vítreas a partir de resíduos com composição dentro do intervalo da composição comercial. As medidas de transmitância no UV-VIS indicaram que a amostra com os 3 resíduos (CCA, COG e CCC) apresentou uma alta transmitância luminosa, $\approx 87\%$, sem coloração, evidenciando baixas concentrações de impurezas e propriedades ópticas compatíveis aos vidros sodo-cálcicos comerciais.

Os resultados de FTIR dos vidros confirmam que as bandas encontradas (1050 , 775 e 460 cm^{-1}) correspondem à ligação Si-O-Si presentes em vidros sodo-cálcicos. Estes resultados confirmam que é possível produzir vidros a partir da substituição de matérias-primas por resíduos agroindustriais (como a casca de arroz, a casca de ovo galináceo, e casca de café), com propriedades compatíveis com os vidros comerciais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FATEC-SP e ao CNPq pela bolsa de IC. Ao LTMFO da Fatec-SP, ao LM²C² do PMT (Poli-USP) e CCTM do IPEN, pela disponibilização dos equipamentos.

Referências

- [1] SOUZA, T. I, CARDOSO, A.V, Utilização de Resíduos Sólidos da Indústria de Celulose Kraft na Fabricação de Cimento: Caracterização Físico-Química, 18^oCBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, PE, Brasil, 2008.
- [2] LIMA, R. M. R.; ROMEIRO FILHO, E. A reciclagem de materiais e suas aplicações no desenvolvimento de novos produtos: um estudo de caso. In: Congresso Brasileiro de Gestão de Desenvolvimento de Produto, Florianópolis, 2001.
- [3] CORNEJO, I.A.; RAMALINGAM, S.; et. al., Hidden treasures: Turning food waste into glass. American Ceramic Society Bulletin, v. 93, n. 6, 2014. Disponível em: <http://ceramics.org/wp-content/uploads/2014/07/Cover-Story_Aug14.pdf>.
- [4] CORNEJO, I.A.; REIMANIS, I.E.; et.al., Methods of making glass from organic waste food streams, Patent Application Publication, Colorado School of Mines, US 2015/0065329 A1, 2015. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/a2/30/d7/a0676c459c23de/US20150065329A1.pdf>>
- [5] GONÇALVES, J. et al. Production of Transparent Soda-Lime Glass from Rice Husk Containing Iron and Manganese Impurities. Ceramics, v.3, 494-506p., 2020. <https://doi.org/10.3390/ceramics3040040>
- [6] VIEIRA, F. P. Caracterização de resíduos agroindustriais para a fabricação de vidros sodo-cálcicos. Faculdade de tecnologia de São Paulo. Monografia, São Paulo, 82p., 2019.
- [7] SEMENSIN, J. G. C. Incorporação de Resíduos Sólidos Agroindustriais Na Fabricação de Vidros Sodo-Cálcicos. Faculdade de Tecnologia de São Paulo. Monografia, São Paulo, 96p. 2016.
- [8] AXINTE, E. "Glasses as engineering materials: A review". Materials and Design, v. 32, p. 1717–1732, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.057>
- [9] KHALIL E. M. A., et al. Infrared absorption spectra of transition metals-doped soda lime silica glasses. Physica B: Condensed Matter, v. 405, 1294 -1300p., 2010. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.11.070>
- [10] HUSUNG, R. D.; DOREMUS, R. H. "Infrared transmission spectra of four silicate glasses before and after exposure to water". J. Mater. Res., v. 5, 2209-2217p., 1990. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2209>