



APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DE MINERAÇÃO DE AREIA E BRITA COMO FONTE DE ALUMÍNIO E FERRO NA COMPOSIÇÃO DE VIDROS DE EMBALAGEM

Cuchierato, G. & Sant'Agostino, L.M.

Rua do Lago, 562 – Cidade Universitária – São Paulo – CEP: 05508-900

E-mail: glaucuchi@hotmail.com

Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

RESUMO

Vislumbrando a possibilidade de fontes sucedâneas de matérias-primas, foram realizados ensaios de fusibilidade com a substituição dos fundentes da massa de vidros para embalagem por resíduos de minerações de areia e brita. Os rejeitos finos destas minerações apresentam distribuição granulométrica entre 0,59 e 0,074 mm, sendo caracterizados como areia feldspática, com importante conteúdo de alumínio e álcalis. Sua aplicação na massa do vidro foi verificada, como fonte total de alumínio na formulação da mistura, e também como fonte total de ferro, ajustando a mistura com adições de outros componentes. Os ensaios tecnológicos realizados indicaram que os resíduos, quando utilizados como fonte de Al_2O_3 , apresentam o comportamento à fusibilidade bastante interessante para sua utilização na indústria do vidro, sem máculas ou trincas. No caso da utilização dos finos de mineração de areia como fonte de Fe_2O_3 , houve produção de um vidro não homogêneo devido à alta viscosidade do fundido, com baixa resistência mecânica.

Palavras-chave: resíduos de agregados, mineração de areia e brita, fontes de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , vidros de embalagem.

INTRODUÇÃO

No contexto de um estudo pormenorizado sobre os resíduos gerados pela mineração de areia e brita da Região Metropolitana de São Paulo, realizado por Cuchierato ⁽¹⁾, foram feitas avaliações preliminares sobre as potenciais aplicações



destes materiais, incluindo neste universo seu uso como fonte alternativa de alumínio e ferro na composição de vidros de embalagem.

Os resíduos estudados compreendem as frações granulométricas não comercializadas pelas minerações ou subaproveitados, que são geralmente dispostos em pilhas de estoque ou acumulados em bacias de decantação.

Nas minerações de brita (pedreiras), são observados dois tipos de resíduos que podem ser utilizados como matéria-prima para a indústria do vidro: o pó de pedra, definido como um material resultante de britagem de rochas, com diâmetro nominal menor que 4,8 mm, produzido e comercializado a seco, com oferta maior que a demanda; e a areia de brita, com intervalo granulométrico entre 4,8 e 0,074 mm, que também é um material resultante da britagem de rochas, produto de beneficiamento a úmido em que há lavagem das pedras britadas e retirada da fração abaixo de 0,074 mm. Apesar dos resíduos diferirem quanto ao tipo de beneficiamento, ambos foram considerados para aplicação na composição da massa para vidro pois contém a fração granulométrica que atende às especificações da indústria vidreira.

O resíduo de mineração de areia é produzido por desmonte hidráulico em espessos mantos de alteração de rochas graníticas, e classificação de produtos em diversas frações arenosas com descarte de finos em bacias de decantação, cujo aproveitamento é de 50 a 70 % em massa. O resíduo estudado para fabricação de vidro tem granulometria silto-arenosa e composição quartzo-feldspática, sendo resultado de beneficiamento por meio de processos gravitacionais / decantação, em silos de armazenamento, que ocasiona grande geração de resíduos.

O estudo da utilização dos resíduos da mineração de areia e brita para fabricação de vidro se apoiou no fato deste ser um dos materiais básicos, que pode ser transformado em grande número de produtos com propriedades físicas e químicas bem distintas, e utilizado em vários segmentos industriais e na construção civil, sendo um material amplamente difundido na sociedade. Em termos técnicos, o vidro é definido pela ASTM como um material inorgânico formado pelo processo de fusão, que foi resfriado a uma condição rígida, sem cristalizar ⁽²⁾. As qualidades desejáveis do vidro dependem do uso a ser dado ao material, e caso a caso variam as propriedades mecânicas (dureza, resistência, durabilidade, etc.), térmicas (isolante), óticas (transparência) ou elétricas (isolante). O vidro é fabricado a partir de matérias-primas abundantes, tais como: areia, barrilha, borax, calcário, dolomita, feldspato, nefelina



sienito, sulfato de sódio, hematita, silicato de chumbo entre outros, além do próprio caco de vidro.

Os vidros são classificados segundo seu uso final, em cinco tipos: vidro de embalagem (perfumaria, fármacos, bebidas, etc.), vidro plano, fibra de vidro, vidro de uso doméstico; e vidro técnico (iluminação, cinescópios, isoladores/tijolos, garrafas térmicas, ampolas, oftálmico e laboratório).

O principal componente dos vidros é a sílica (SiO_2), sendo que dentre todos os tipos produzidos quase 90% do vidro fabricado mundialmente é denominado vidro soda-cal. Para reduzir a temperatura de fusão da sílica é necessário utilizar um fundente, sendo que o mais utilizado na indústria de vidros é o óxido de sódio. O sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ tem um baixo ponto de fusão, porém o vidro formado é solúvel em água e é necessário acrescentar um terceiro elemento, o óxido de cálcio, para dar estabilidade química. Estes três componentes, SiO_2 , Na_2O e CaO , constituem mais do que 90% da composição do vidro soda-cal. O vidro soda-cal industrial é normalmente composto por outros elementos, como os óxidos de magnésio e potássio que podem substituir parcialmente os óxidos de cálcio e sódio, respectivamente, conforme a disponibilidade de matérias primas. Além destes cinco óxidos principais, o vidro soda-cal tem mais dois óxidos de importância na formulação, que são o Al_2O_3 e Fe_2O_3 . A alumina é acrescida à formulação para melhorar a durabilidade química do vidro, inibir a cristalização durante o seu resfriamento e controlar a viscosidade do fundido, propriedade muito importante em todas as etapas de fusão, conformação e recozimento do vidro.

O Fe_2O_3 é uma impureza na maioria das matérias-primas naturais e para os vidros brancos de alta qualidade é necessário minimizar a quantidade deste óxido na formulação. Este óxido tem uma grande influência na coloração dos vidros, e para o setor de vidros transparentes de alta qualidade é essencial utilizar-se areias com teores de Fe_2O_3 bem reduzidos (<0,02%).

ESPECIFICAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As especificações de matérias-primas para fabricação do vidro refletem o ideal para a indústria vidreira, dentro da realidade do mercado fornecedor de insumos no Brasil. No entanto, nada impede que, por motivos econômicos seja considerado o uso de matérias-primas estratégicas que, embora não se enquadrem exatamente nestas



especificações, possuam contaminantes aceitáveis e com variações de teores que possam ser toleradas. Nestes termos, uma areia feldspática cujos teores de SiO_2 e Al_2O_3 estejam fora das especificações tradicionais poderia ser utilizada, desde que as proporções de feldspato fossem mantidas constantes, com regularidade das propriedades químicas e físicas, e principalmente no fornecimento.

As especificações para a fabricação do vidro contêm indicações sobre as composições granulométricas das matérias primas, que devem ser bem definidas para as misturas, dentre outras indicações. A composição mineralógica das matérias primas, a menos da presença de minerais infusíveis, não é uma das características que influem na escolha da matéria prima para o vidro.

Outro parâmetro estabelecido nas especificações diz respeito a: limites de valores máximos e mínimos dos componentes maiores e elementos prejudiciais, tais como Fe_2O_3 , óxidos colorantes, etc., ressaltando-se que a composição química nada mais é que o reflexo da assembléia mineralógica existente. Nas especificações técnicas para vidros de embalagem, observa-se a composição química total do produto na Tabela I.

Tabela I – Composição química de alguns vidros (% em peso)

TIPO DE VIDRO	SiO_2	Al_2O_3	Álcalis	MgO	CaO	BaO	Fe_2O_3
Semibranco para embalagens	69 - 73	1 - 2,5	12 - 17	1 - 2,5	8 - 10	0,5	< 0,1
Verde para embalagens	65 - 71	1 - 5	12 - 17	1 - 2	8 - 12	-	0,2 - 2

METODOLOGIA

Vislumbrando a possibilidade de fontes sucedâneas de matérias-primas, esta pesquisa partiu da hipótese da substituição de uma parcela da areia e dos fundentes da massa total dos vidros para embalagem por resíduos das minerações de areia e brita, após a comparação dos resultados de caracterização tecnológica dos resíduos e os dados de especificação dos vidros mais comuns.

Os resíduos foram submetidos à estudos de Caracterização Tecnológica⁽³⁾, que pressupõe o estudo de recursos minerais, tendo em vista as tecnologias usuais de seu processamento. Este termo vem sendo empregado no Brasil para denominar o estudo das propriedades físicas, químicas e fisico-químicas de matérias-primas minerais para fins de beneficiamento ou aplicação, abrangendo o estudo das características do material e o levantamento de parâmetros tecnológicos.



Preparação de amostras: para os resíduos de mineração de brita, as amostras foram secas ao ar livre e, após homogeneização/quarteamento, foram classificadas por peneiramento a úmido, segundo a fração de interesse aos ensaios tecnológicos específicos para o setor da indústria vidreira. Desta fração separaram-se alíquotas para serem submetidas às análises instrumentais (química e mineralógica), e ao ensaio de fusibilidade. As amostras de resíduos de mineração de areia foram homogeneizadas por mistura e agitação em recipientes adequados, sendo trabalhado todo o material coletado.

Ensaio tecnológico específico: os ensaios tecnológicos voltados para a indústria vidreira tiveram como objetivo verificar a utilização dos resíduos da mineração de areia e brita em alguns tipos de vidros com aplicação mais tradicional, com maior flexibilidade de especificações, como os vidros para embalagens.

As composições de matéria-prima feitas seguiram as recomendações do Instituto de Cerâmica e Vidro de Madrid, referência básica da indústria do vidro e utilizadas no Centro de Técnico de Elaboração do Vidro (CETEV) da Vidraria Santa Marina, onde foram realizados os ensaios de fusibilidade.

Os ensaios de fusibilidade foram feitos para checar se o material poderia ser usado na massa do vidro como fonte total de alumínio na formulação da mistura, sendo que a contribuição deste óxido viria principalmente dos feldspatos e, secundariamente de minerais micáceos, presentes nos resíduos. Um outro teste foi também feito com a amostra AR42c (caso 2), considerando-a como fonte total de ferro e ajustando a mistura com adições de outros componentes.

Para a execução do ensaio de fusibilidade foram feitas misturas dos resíduos com areia padrão utilizada na Vidraria Santa Marina (areia Jundu), balanceada com barrilha e sulfato de sódio, à qual se adicionou fundente (calcário), em algumas dosagens pré-estabelecidas. Os materiais foram aplicados na sua granulometria original, e foram compostas misturas com massas adequadas para gerar 1 kg de vidro. As misturas foram mecanicamente homogeneizadas em pó, procedimento necessário apenas em escala de laboratório, pois na escala industrial a homogeneização das matérias-primas acontece diretamente dentro do forno.

A mistura homogeneizada foi colocada em um cadinho (platina-ouro-ródio) central a um forno pré-aquecido na temperatura de 1.460°C. A mistura foi colocada,



paulatinamente, em três operações defasadas de 30 minutos, visando permitir a natural migração e eliminação de bolhas formadas na fusão. Após 1h30' a temperatura é elevada para 1.520°C, permanecendo por 1 hora. Ocorre, então, injeção de argônio na massa fundida, também com objetivo de eliminação de bolhas. Completado o ciclo de 3h00', a massa fundida é vertida em um molde. O vidro acomodado no molde e, ainda incandescente, é colocado em uma mufla para recozimento à temperatura de 670°C por um período de 15 horas. Por métodos visuais faz-se a avaliação da qualidade do vidro formado quanto à homogeneidade, cor e presença de infusíveis ou de máculas.

MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização dos ensaios tecnológicos foram selecionados dois casos de resíduos gerados em minerações de brita e um caso de resíduo gerado em mineração de areia. A fração granulométrica dos resíduos utilizada para a execução dos ensaios foi determinada pelas especificações requeridas para a fabricação de vidros (intervalo passante em 28 # e retido em 200 #, ou seja, de 0,59 a 0,074mm).

Os resíduos da mineração de brita escolhidos apresentaram teores inferiores a 3,5 % Fe_2O_3 , os menores observados no conjunto de resíduos contemplados pelo projeto de Cuchierato ⁽¹⁾. No caso da pedra BR 12 (Pedreira Embu, localizada na região de Perus, município de São Paulo), a geração de resíduos corresponde a cerca de 10 % da produção da mineração, produção equivalente a 420.000 m³/ano. A fração granulométrica separada para a realização do ensaio corresponde a 38,3 % do total do pó de pedra produzido pela pedra, que significa cerca de 4% da produção total da mineração. A rocha-fonte da brita, e, conseqüentemente, de resíduos, é um granito maciço, do tipo 3b, leucocrático, equigranular, com textura fanerítica média a fina.

No caso da pedra BR 31 (Pedreira Reago, localizada no município de Guarulhos), a geração de resíduo é de cerca de 14 % da produção da mineração, o que corresponde a 720.000 m³/ano. A fração granulométrica separada para a realização do ensaio corresponde a 43,4 % do total do pó de pedra produzido pela pedra, que representa cerca de 6% da produção total da mineração. Neste caso, a rocha-fonte é um granodiorito levemente orientado, leucocrático, equigranular, com textura fanerítica média.

O resíduo de mineração de areia foi destacado por apresentar grande quantidade de material com granulometria acima de 0,074 mm, em relação aos outros



casos estudados. A mineração de areia AR42c (Mineração Viterbo Machado Luz, localizada na região de Parelheiros, município de São Paulo), a geração de resíduo é de cerca de 40 % da produção da mineração, o que corresponde a 120.000 m³/ano. A fração granulométrica separada para a realização do ensaio corresponde a 47 % do total descartado como resíduo, sendo o significado desta fração na produção total da mineração de cerca de 19 %. A rocha-fonte de areia neste caso é o espesso manto de alteração de maciço granítico (Prata Interlagos).

De um modo geral, os resíduos se caracterizam como uma areia feldspática de interesse pelo conteúdo de alumínio e álcalis (Tabela II), embora possuam teores excessivos de ferro e titânio, o que restringe a expectativa de sua aplicabilidade aos vidros coloridos de embalagem. Os casos selecionados apresentam os teores de óxidos colorantes destacados na tabela em negrito.

Tabela II – Composição química da fração -0,59+0,074 mm, por Fluorescência de Raios-X

ÓXIDO (% em peso)	BR12	BR31	AR42c
SiO ₂	72,5	76,2	62,0
Al ₂ O ₃	12,6	10,8	21,2
Na ₂ O	2,75	2,72	0,40
K ₂ O	4,31	3,21	6,28
CaO	1,87	1,64	0,20
MgO	0,96	0,48	0,50
MnO	0,05	0,03	0,08
Fe ₂ O ₃	3,32	1,86	3,28
TiO ₂	0,56	0,17	0,28
P ₂ O ₅	<0,01	0,06	0,06
P.F.	0,75	1,75	5,50
Outros	0,41	1,06	-

MASSAS ELABORADAS DE VIDRO DE EMBALAGEM

A massa do vidro utilizada no ensaio teve a composição de mistura das matérias-primas que se apoiou em formulações para vidro de embalagem soda-cal, conforme ilustrado na Figura 1 e apresentado na Tabela III. As massas aplicadas nas formulações foram sensivelmente maiores para os resíduos de mineração de brita.

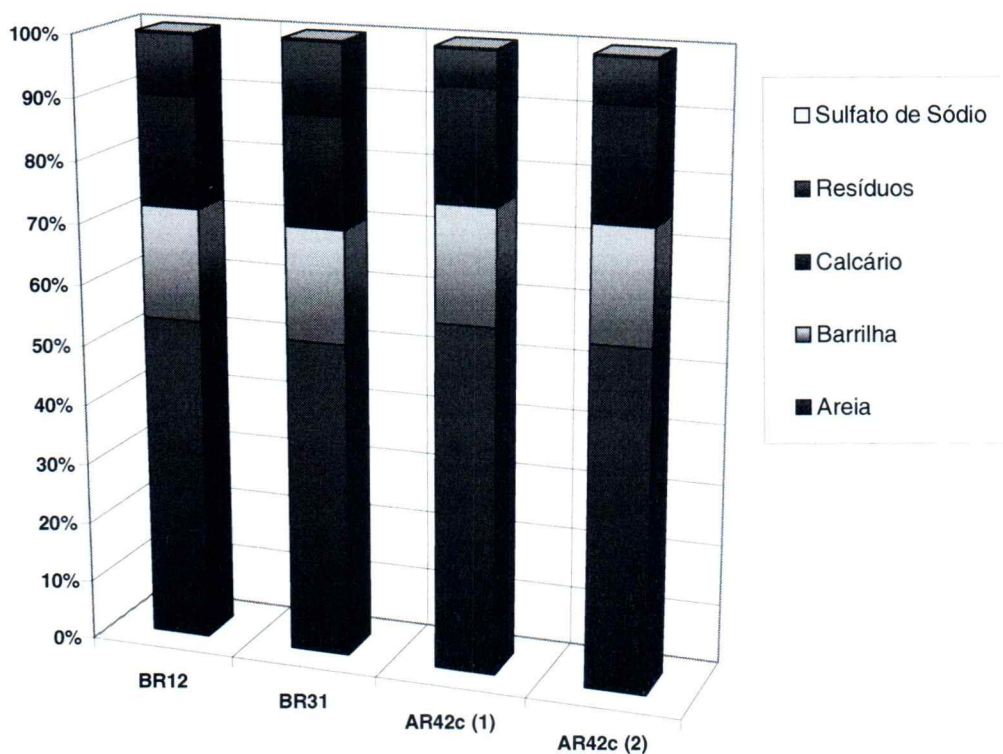


Figura 1 – Distribuição das matérias-primas na composição dos vidros

Tabela III – Formulação das matérias-primas na composição dos vidros

MATÉRIAS-PRIMAS (% em peso)	BR12	BR31	AR42c (caso 1)	AR42c (caso 2)
Areia (Jundu)	53,67	52,23	57,34	56,30
Barrilha	18,50	18,52	19,02	18,88
Sulfato de Sódio	0,24	0,24	0,24	0,24
Calcário	17,86	17,86	18,16	18,15
Resíduos	9,73	11,36	5,77	7,02

As formulações referentes ao ajuste pelo alumínio (BR12, BR31 e AR42c caso 1) mostram fundamentais diferenças em relação ao padrão utilizado pela Vidraria Santa Marina, quanto aos teores de K_2O (inferiores) e MgO (superiores), como indicado na Tabela IV. A composição feita com o resíduo da pedreira BR12 apresentou teores ainda mais elevados de magnésio, ferro e titânio, em relação às demais.



Tabela IV – Composição química dos vidros ensaiados, por Fluorescência de Raios-X

ÓXIDO (% em peso)	Composição padrão	BR12	BR31	AR42c (caso 1)	AR42c (caso2)
SiO ₂	71,83	71,93	72,13	72,16	71,84
Al ₂ O ₃	1,50	1,50	1,50	1,50	1,81
Na ₂ O	13,0	13,20	13,27	13,27	13,18
K ₂ O	0,70	0,50	0,43	0,43	0,52
MgO	0,00	0,13	0,07	0,06	0,06
CaO	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Fe ₂ O ₃	0,30	0,41	0,30	0,30	0,30
TiO ₂	-	0,07	0,03	0,03	0,03
SO ₃	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos foram indicativos do comportamento dos resíduos, avaliado por comparação de cores e características dos vidros elaborados. Um estudo mais detalhado, não contemplado por esta pesquisa, deveria incluir maior destaque da fonte geradora de resíduos para a verificação da constância no fornecimento como matéria-prima, bem como a execução de testes em escala industrial.

Os ensaios tecnológicos realizados indicaram que os resíduos, quando utilizados como fonte de Al₂O₃, apresentam o comportamento à fusibilidade bastante interessante para sua utilização na indústria do vidro, sem gerar máculas ou trincas no produto. Para o setor de embalagens, a coloração obtida no vidro entre verde claro e verde médio é aceitável, uma vez que o vidro foi elaborado em ambiente redutor em laboratório. Nesta escala, os desvios da formulação padrão notados nas composições químicas mostraram-se com pouca interferência na qualidade do produto. As diferenças se fizeram notar no aspecto de cor, no qual a formulação com maior quantidade de ferro e titânio também forneceu um vidro de tonalidade clara (BR12 – Figura 1), mais clara ainda que o vidro elaborado com o resíduo da BR31 (Figura 2), que continha cerca de 45 % a menos de ferro e titânio. O vidro elaborado com o resíduo AR42 caso 1 (Figura 3) apresentou uma coloração intermediária.



A formulação feita com o resíduo da mineração de areia AR42c *caso 2*, feita para o ajuste do Fe_2O_3 , embora com teores mais interessantes para o potássio, acabou ficando com significativo excesso de alumínio, e o ensaio de fusibilidade produziu um vidro não homogêneo, devido à alta viscosidade do fundido, e com baixa resistência mecânica (Figura 4).

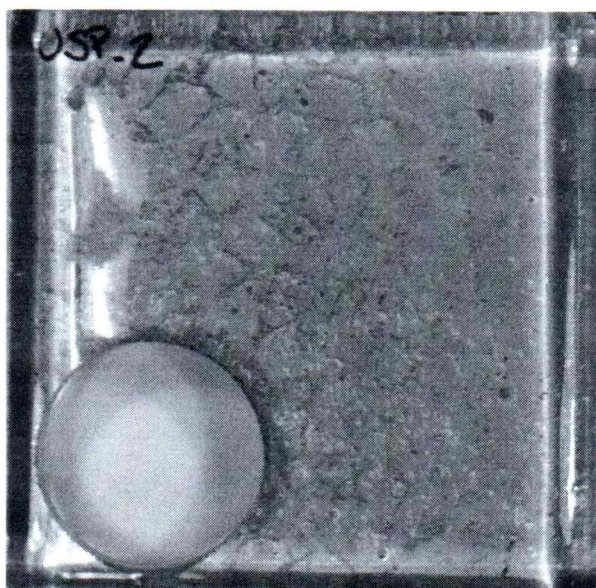


Figura 1 – Vidro feito com o resíduo BR12

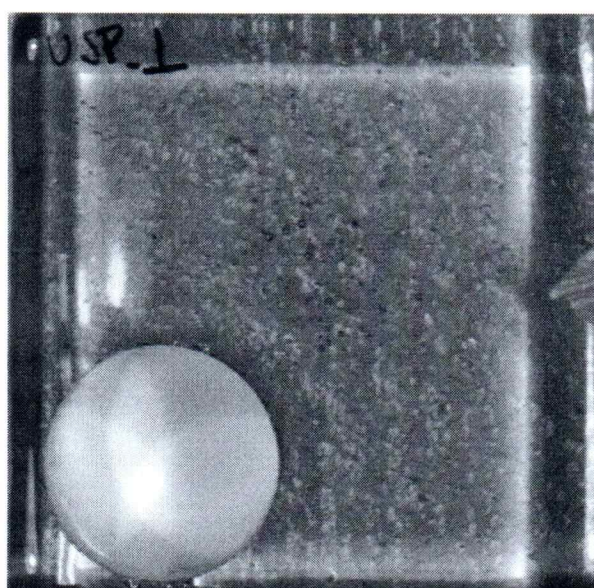


Figura 2 – Vidro feito com o resíduo BR31

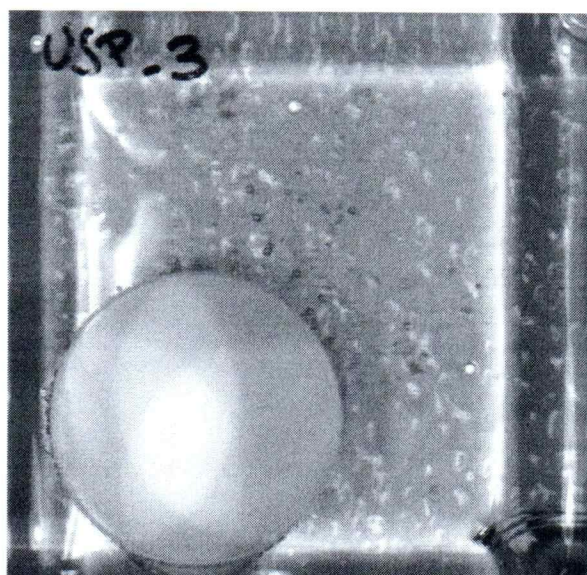


Figura 3 – Vidro feito com o resíduo AR42c
(*caso 1*)



Figura 4 – Vidro feito com o resíduo AR42c
(*caso 2*)

CONCLUSÕES



Os resultados obtidos para os resíduos como fontes alternativas para a indústria vidreira foram positivos do ponto de vista tecnológico, baseando-se apenas no ensaio preliminar de fusibilidade. A constância nos teores dos resíduos é outro dos fatores a ser verificado, pois mesmo quantidades altas de ferro, por exemplo, não inviabilizariam seu uso, se fossem mantidas constantes, como é o caso dos fonolitos de Santa Catarina ora utilizados para vidros coloridos. Em havendo interesse das minerações na aplicação de seus resíduos na indústria vidreira, e considerando as características mineralógicas observadas, sugere-se que sejam realizados aprimoramentos no beneficiamento de forma a gerar melhor qualidade e constância nos resíduos. Separações magnéticas de média a alta intensidade poderiam reduzir teores de ferro a níveis que possibilitariam aplicações mais nobres, agregando valor ao produto.

Porém, não apenas estes fatores são levados em consideração, uma vez que este segmento industrial é tradicionalista e rígido quanto à qualidade da matéria-prima. De qualquer forma, tem-se que os resíduos de mineração de areia e brita podem ser considerados matérias-primas estratégicas para a elaboração de vidros de embalagem, devendo ser melhor equacionados caso a caso.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo - Processos 98/00798-0 e 98/02917-7), pelo financiamento da bolsa de estudos e projeto de auxílio à pesquisa e ao Químico Marcos H. Gibin, da Vidraria Santa Marina, pela execução dos ensaios de vidro, realizados no Centro de Técnico de Elaboração do Vidro (CETEV).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G. Cuchierato, Caracterização Tecnológica dos resíduos da mineração de agregados da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), visando seu aproveitamento econômico. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da USP, São Paulo (2000), 201p.
2. Associação Brasileira da Indústria do Vidro, Especificações de matérias-primas para fabricação do vidro, <http://www.abividro.org.br/vidComp.htm>, 15/03/2000).



3. L. M. Sant'Agostino; H. Kahn, Caracterização de granitos para aproveitamento como matéria prima para vidro, Cerâmica, 44, 285/286 (1998) p.78-79.



AGGREGATE MINING WASTES APPLICATION AS ALUMINUM AND IRON SOURCE IN THE COLOURED VESSEL GLASSES COMPOSITION

ABSTRACT

Evaluating alternatives in raw material supply, fusibility tests were realized applying wastes from sand and crushed stone mining as fluxing substitutes in the mixture of colored vessel glasses. These fine wastes show grain size distribution between 0,59 e 0,074 mm, being characterized as feldspathic sand with interesting aluminum and alkalis contents. The use of these wastes as aluminum and iron source in glass mixture was tested, balanced with other raw materials. The bench tests performed showed very interesting behavior when the wastes were applied as total aluminum source in the mixture, giving a light colored glass without shadows or fractures. In the study case of sand mining waste used as total iron source, the bench test result was a heterogeneous glass, consequence of a melt high viscosity, with low mechanical resistance.

Key words: wastes, sand mining and quarries, storage glasses