

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE VIDRO DE LÂMPADA  
FLUORESCENTE EM CERÂMICA VERMELHA

**ALLINE SARDINHA CORDEIRO MORAIS**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ  
DEZEMBRO – 2013

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE VIDRO DE LÂMPADA  
FLUORESCENTE EM CERÂMICA VERMELHA

**ALLINE SARDINHA CORDEIRO MORAIS**

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente  
Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Fontes Vieira

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE VIDRO DE LÂMPADA  
FLUORESCENTE EM CERÂMICA VERMELHA

**ALLINE SARDINHA CORDEIRO MORAIS**

“Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Aprovada em 18 de dezembro de 2013

Comissão Examinadora:

---

Prof. Sebastião Ribeiro (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) – EEL/USP

---

Prof. Gustavo de Castro Xavier (D.Sc., Eng. Civil) - UENF

---

Prof. Sergio Neves Monteiro (PhD., Eng. e Ciências dos Materiais) – IME

---

Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - UENF  
Orientador

*“Trabalhemos como se tudo dependesse de nós, confiemos como se tudo dependesse de Deus”.*

Dom João Bosco

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela força que tem me dado em todos os momentos.

A Marcelo e Pedro Germano, pelo incentivo e compreensão durante os momentos de ausência e *stress* e pelo carinho dedicado ao longo do doutorado.

Aos meus pais e irmãs por terem me ajudado a chegar até aqui.

Aos amigos: Kátia Faria, Mariane Costalonga, Lara Pessin, Michele Babisk, Thaís Caldas, Mário Lucas, Mônica Manhães e Felipe Perissé pela amizade e ajuda prestada.

Aos bolsistas Rômulo e Thaís Mardegan pela ajuda indispensável e pela amizade.

Ao meu orientador, Carlos Maurício Fontes Vieira, pela compreensão e orientação durante a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudo que possibilitou a dedicação exclusiva durante parte deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, pela oportunidade deste doutorado.

Ao professor Sergio Neves, pelas recomendações, as quais contribuíram muito para a realização deste trabalho, pelo apoio dispensado em diversos momentos e pelo aceite em compor a banca.

Aos professores do LAMAV, com quem tive a satisfação de conviver e pelas experiências transmitidas, em especial aos professores Eduardo Atem e Rubén Sánchez pela ajuda prestada nas análises estatísticas e térmicas.

A equipe técnica do LECIV pelo auxílio na consecução dos ensaios, em especial ao Milton e Vanúzia.

A Elaine e Michel pela ajuda nas análises de DRX e MO.

A Rosane Toledo pela amizade e ajuda prestada.

Ao professor Gustavo Xavier por gentilmente se dispor em compor a banca.

Ao professor Sebastião Ribeiro pela disponibilidade e interesse em participar da banca de tese como membro externo e pelos ensaios de molhabilidade.

A COPPE/UFRJ, pela disponibilidade de equipamentos imprescindíveis à realização desta pesquisa.

A Rodolfo Azevedo Gama pela ajuda prestada e experiência compartilhada e aos funcionários da Cerâmica Sardinha Ltda pela ajuda no teste industrial.

Ao IDEA Cíclica, através das pessoas do João Ricardo Viana (KK Viana) e Luís, pela gentil atenção e presteza.

Aos amigos e familiares de perto e de longe, pelo apoio e preocupação. Obrigada a vocês que aliviaram minhas horas difíceis, me alimentando de certezas, força e alegria.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta pesquisa.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE SIGLAS</b> .....	<i>xii</i>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<i>xiii</i>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<i>xiv</i>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<i>xix</i>
<b>RESUMO</b> .....	<i>xx</i>
<b>ABSTRACT</b> .....	<i>xxi</i>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<i>1</i>
1.1. Considerações preliminares.....	<i>1</i>
1.2. Estrutura e organização da tese.....	<i>4</i>
<b>CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS</b> .....	<i>7</i>
2.1. Objetivo principal.....	<i>7</i>
2.2. Objetivos específicos.....	<i>7</i>
<b>CAPÍTULO 3 – JUSTIFICATIVA E INEDITISMO DO TEMA</b> .....	<i>8</i>
<b>CAPÍTULO 4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<i>10</i>
<b>4.1. Vidros</b> .....	<i>10</i>
4.1.1. Característica e definição.....	<i>10</i>
4.1.2. Estrutura dos vidros.....	<i>12</i>
4.1.3. Tipos de vidros.....	<i>16</i>
4.1.4. Propriedade dos vidros.....	<i>19</i>
<b>4.2. Resíduos Sólidos</b> .....	<i>24</i>
4.2.1. Definição e classificação de resíduos sólidos.....	<i>24</i>

4.2.2. Reciclagem de resíduos sólidos.....	29
4.2.3. Resíduos sólidos para emprego em cerâmica vermelha.....	31
<b>4.3. Reciclagem de resíduo de vidro.....</b>	<b>34</b>
<b>4.4. Incorporação de resíduo de vidro em cerâmica vermelha.....</b>	<b>37</b>
<b>4.5. Reciclagem de lâmpadas fluorescentes.....</b>	<b>48</b>
4.3.1. Métodos de tratamento de lâmpadas fluorescentes.....	51
4.3.2. Problemas relacionados ao descarte da lâmpada fluorescente.....	55
4.3.3. Utilização de resíduos de lâmpada fluorescente.....	57
<b>4.6. O processo de sinterização.....</b>	<b>62</b>
4.6.1. Sinterização no estado sólido.....	63
4.6.2. Sinterização por fase líquida.....	64
<b>CAPÍTULO 5 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>67</b>
<b>5.1. Matérias-primas utilizadas.....</b>	<b>68</b>
<b>5.2. Metodologias empregadas.....</b>	<b>73</b>
I. Teste Laboratorial.....	73
5.2.1. Beneficiamento das matérias-primas.....	73
5.2.2. Caracterização das matérias-primas.....	73
5.2.2.1. Fluorescência de raios X (FRX).....	74
5.2.2.2. Difração de raios X (DRX).....	74
5.2.2.3. Análises térmicas.....	74
5.2.2.3.1. Análise dilatométrica óptica.....	74
5.2.2.3.2. Análises térmicas diferenciais (ATD/TG).....	75
5.2.2.4. Peneiramento e Sedimentação por gravimetria.....	75
5.2.2.5. Microscopia Óptica (MO).....	76
5.2.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76

5.2.2.7. Análise da Molhabilidade.....	77
5.2.3. Preparação das formulações.....	79
5.2.3.1. Plasticidade das formulações.....	80
5.2.3.1.1. Método de Atterberg.....	80
5.2.3.1.2. Método de Pfefferkorn.....	81
5.2.4. Processamento dos corpos de prova.....	82
5.2.5. Ensaio físicos e mecânicos dos corpos de prova.....	83
5.2.4.1. Densidade aparente a seco.....	83
5.2.4.2. Densidade relativa.....	83
5.2.4.3. Retração linear de queima.....	84
5.2.4.4. Tensão de ruptura à flexão.....	84
5.2.4.5. Absorção de água.....	85
5.2.6. Análise microestrutural.....	85
5.2.5.1. Microscopia óptica (MO).....	85
5.2.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	86
5.2.5.3. Difração de raios X (DRX).....	86
5.2.7. Tratamento estatístico dos dados experimentais.....	86
5.2.7.1. Determinação de Lotes Mínimos.....	86
5.2.7.2. Estatística de Weibull.....	88
II. Teste industrial.....	89
5.2.8. Confeção das peças.....	89
5.2.9. Determinação das propriedades físicas e mecânicas.....	91
<b>CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>93</b>
<b>I. Teste Laboratorial.....</b>	<b>93</b>
<b>6.1. Caracterização das matérias-primas.....</b>	<b>93</b>

6.1.1. Análise química.....	93
6.1.2. Análise mineralógica.....	95
6.1.3. Análise térmica.....	96
6.1.5.1. Análise dilatométrica óptica.....	96
6.1.5.2. Análise térmica diferencial.....	98
6.1.4. Análise granulométrica.....	99
6.1.5. Análise morfológica.....	103
6.1.5.1. Microscopia Óptica (MO).....	103
6.1.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	103
6.1.6. Molhabilidade do resíduo de vidro.....	104
<b>6.2. Resultados experimentais das massas cerâmicas com adição do RVL..</b>	<b>106</b>
6.2.1. Plasticidade.....	106
6.2.2. Propriedades físicas e mecânicas.....	110
6.2.2.1. Pré-testes.....	110
6.2.2.2. Densidade aparente a seco e Densidade relativa.....	114
6.2.2.3. Absorção de água.....	115
6.2.2.4. Retração linear de queima.....	117
6.2.2.5. Tensão de ruptura à flexão.....	119
6.2.3. Avaliação microestrutural.....	120
6.2.3.1. Análise por difração de raios X.....	120
6.2.3.2. Microscopia óptica (MO).....	122
6.2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura(MEV).....	127
6.2.4. Tratamento estatístico dos dados experimentais.....	132
6.2.4.1. Determinação de Lotes Mínimos.....	132
6.2.4.2. Diagrama de Weibull.....	133
<b>II. Teste Industrial.....</b>	<b>137</b>

<b>6.3. Aspectos visuais e de processamento.....</b>	<b>137</b>
<b>6.4. Propriedades físicas e mecânicas.....</b>	<b>138</b>
<b>6.5. Análise simplificada de investimentos para incorporação do RVL em cerâmica vermelha.....</b>	<b>139</b>
<b>CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>143</b>
<b>CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES.....</b>	<b>146</b>
<b>CAPÍTULO 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>147</b>

## LISTA DE SIGLAS

**ABILUX** - Associação Brasileira da Indústria de Iluminação

**ABIVIDRO** - Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro

**ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas

**CEMPRE** - Compromisso Empresarial com a Reciclagem

**IBGE** - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

**IDEA Cíclica** - Instituto para Desenvolvimento Ambiental e Tecnológico

**MRT** - Mercury Recovery Technology

**NBR** - Norma Brasileira Regulamentadora

**SINDUSCON-SP** - Sindicato da Indústria da Construção Civil do Estado de São Paulo

**PNEf** - Plano Nacional de Eficiência Energética

**MME** - Ministério de Minas e Energia

**USEPA** - United States Environmental Protection Agency

**IPT** - Instituto de Pesquisas Tecnológicas

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Comparativo entre composições de vidros sodo-cálcicos.....	17
Tabela 4.2 – Composição química dos vidros utilizados.....	40
Tabela 4.3 – Composição química dos vidros utilizados.....	44
Tabela 4.4 – Composição química do vidro de lâmpada fluorescente.....	61
Tabela 5.1 - Resultados quantitativos do extrato de lixiviação.....	71
Tabela 5.2 - Resultados analíticos do extrato de solubilização.....	72
Tabela 5.3 – Formulações das massas estudadas.....	80
Tabela 6.1 - Composição química das matérias-primas (% em peso).....	94
Tabela 6.2 – Distribuição das faixas granulométricas da argila, RVL em 100 mesh e das amostras.....	101
Tabela 6.3 - Densidade a seco, densidade teórica e densidade relativa a seco das composições.....	115
Tabela 6.4 – Lote Mínimo para RLQ, AA e TRF.....	133
Tabela 6.5 – Parâmetros de Weibull para TRF.....	136
Tabela 6.6 – Propriedades físicas e mecânicas das telhas francesas.....	139

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Unidade estrutural básica da rede de sílica.....	13
Figura 4.2 - Comparativo entre a sílica cristalina e a não cristalina.....	14
Figura 4.3 - Diagrama demonstrando a relação entre os estados vítreo, líquido e sólido cristalino.....	15
Figura 4.4 - Intervalo da transição vítrea.....	16
Figura 4.5 - Funções relativas dos óxidos no vidro.....	20
Figura 4.6 – Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para vidros...	21
Figura 4.7 - Gráfico tensão x deformação característico de um vidro a temperatura ambiente.....	22
Figura 4.8 - Classificação dos resíduos sólidos quanto à origem.....	25
Figura 4.9 - Esquema simplificado para classificação dos resíduos sólidos de acordo com a NBR 10004.....	28
Figura 4.10 - Propriedades tecnológicas da incorporação de resíduos de vidros em massa cerâmica argilosa.....	40
Figura 4.11 - Micrografias por MEV das cerâmicas com 30% de vidro queimadas nas três temperaturas.....	42
Figura 4.12 – Retração linear de queima das amostras com os pós de vidros ( $\alpha$ e $\beta$ ).....	45
Figura 4.13 – Retração linear de queima das amostras com os pós de vidros ( $\alpha$ e $\beta$ ).....	46
Figura 4.14 – Resistência a flexão das amostras com os pós de vidros ( $\alpha$ e $\beta$ )...	46
Figura 4.15 – Ilustração de uma lâmpada fluorescente tubular.....	49
Figura 4.16 - Sequência ambientalmente correta para as lâmpadas fluorescentes.....	50
Figura 4.17 – Representação esquemática das etapas de sinterização de pós	

cerâmicos.....	62
Figura 4.18 – Representação esquemática dos estágios de sinterização: inicial, intermediário e final.....	63
Figura 4.19 – Representação esquemática da sinterização por fase líquida.....	65
Figura 5.1 - Fluxograma representativo das atividades experimentais realizadas.....	67
Figura 5.2 – “Papa-lâmpadas”.....	69
Figura 5.3 – Fragmentos de lâmpadas dentro do tambor do “Papa-lâmpada”.....	70
Figura 5.4 - Beneficiamento do RVL na empresa fornecedora.....	70
Figura 5.5 - Representação das energias interfaciais ( $\gamma_{SL}$ - sólido-líquido, $\gamma_{LV}$ - líquido-vapor e $\gamma_{SV}$ - sólido-vapor) e ângulo de contato.....	77
Figura 5.6 – Amostra cilíndrica do RVL sobre a cerâmica na temperatura ambiente.....	78
Figura 5.7 - Equipamentos do sistema experimental utilizado para os testes de molhabilidade.....	78
Figura 5.8 – Etapas do processamento das telhas no teste industrial.....	90
Figura 5.9 – Etapas de secagem (a) e queima na produção de telhas francesas (b).....	90
Figura 5.10 – Submersão das telhas no ensaio de Absorção de Água.....	91
Figura 5.11 – Ensaio de Resistência à Flexão.....	92
Figura 6.1 - Difratoograma de raios X da argila.....	95
Figura 6.2 – Difratoograma de raios X do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente.....	96
Figura 6.3 – Resultados da dilatométrica óptica para o resíduo de vidro de lâmpada fluorescente.....	97
Figura 6.4 - Curvas de ATD/TG/DTG da argila.....	98
Figura 6.5 – Curvas ATD/TG/DTG do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente	99

Figura 6.6 - Distribuição de tamanho de partícula da argila e do resíduo de vidro lâmpada fluorescente bruto e em 100 mesh.....	101
Figura 6.7 - Diagrama de Winkler com a localização da argila, do resíduo de vidro e das amostras.....	102
Figura 6.8 – MO do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente.....	103
Figura 6.9 – MEV do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente.....	104
Figura 6.10 – MEV do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente com mapeamento de EDS.....	104
Figura 6.11 – Comportamento de molhabilidade do sistema cerâmica/RVL nas temperaturas indicadas.....	105
Figura 6.12 - Prognóstico de extrusão por meio dos limites de Atterberg.....	107
Figura 6.13 - Determinação do índice de plasticidade de Pfefferkorn da composição 0%.....	108
Figura 6.14 - Determinação do índice de plasticidade de Pfefferkorn da composição 10%.....	108
Figura 6.15 - Determinação do índice de plasticidade de Pfefferkorn da composição 20%.....	109
Figura 6.16 - Determinação do índice de plasticidade de Pfefferkorn da composição 30%.....	109
Figura 6.17 – Pré-teste realizado com resíduo bruto.....	110
Figura 6.18 – Pré-teste realizado com resíduo em 40 mesh.....	111
Figura 6.19 – Retração linear de queima das composições (a) com resíduo com granulometria inferior a 100 mesh (b) com resíduo com granulometria inferior a 200 mesh.....	112
Figura 6.20 – Absorção de água das composições (a) com resíduo com granulometria inferior a 100 mesh (b) com resíduo com granulometria inferior a 200 mesh.....	113
Figura 6.21 – Tensão de ruptura à flexão das composições (a) com resíduo com granulometria inferior a 100 mesh (b) com resíduo com granulometria inferior a 200 mesh.....	114

Figura 6.22 - Absorção de água em função do teor de RVL incorporado e da temperatura de queima.....	117
Figura 6.23 – Retração Linear em função do teor de RVL incorporado e da temperatura de queima.....	118
Figura 6.24 – Tensão de Ruptura a Flexão em função do teor de RVL incorporado e da temperatura de queima.....	120
Figura 6.25 – Difratoograma de raios X das amostras queimadas sem adição de RVL.....	121
Figura 6.26 – Difratoograma de raios X das amostras queimadas com adição de 30% de RVL.....	122
Figura 6.27 – Microscopia óptica das peças com 0,10, 20 e 30% de RVL queimadas a 850°C.....	123
Figura 6.28 – Microscopia óptica das peças com 0,10, 20 e 30% de RVL queimadas a 1000°C.....	124
Figura 6.29 – Microscopia óptica das peças com 0,10, 20 e 30% de RVL queimadas a 1100°C.....	124
Figura 6.30 – Microscopia óptica das peças com 30% de RVL queimadas a 850°C.....	126
Figura 6.31 – Microscopia óptica das peças com 30% de RVL queimadas a 1000°C.....	126
Figura 6.32 – Microscopia óptica das peças com 30% de RVL queimadas a 1100°C.....	127
Figura 6.33 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0,10, 20 e 30% de RVL queimadas a 850°C.....	128
Figura 6.34 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0,10, 20 e 30% de RVL queimadas a 1000°C.....	129
Figura 6.35 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0,10, 20 e 30% de RVL queimadas a 1100°C.....	130
Figura 6.36 - Micrografia de MEV com espectro de EDS com 30% de RVL a 850°C.....	131
Figura 6.37 - Micrografia de MEV com espectro de EDS com 30% de RVL a 1000°C.....	131

Figura 6.38 - Micrografia de MEV com espectro de EDS com 30% de RVL a 1100°C.....	132
Figura 6.39 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 0% de RVL.....	134
Figura 6.40 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 10% de RVL.....	135
Figura 6.41 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 20% de RVL.....	135
Figura 6.42 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 30% de RVL.....	136
Figura 6.43 – Telhas à esquerda sem RVL e à direita com RVL.....	137
Figura 6.44 – Telhas à esquerda sem RVL e à direita com RVL.....	138
Figura 6.45 – Moinho de bolas industrial.....	141
Figura 6.46 – Dosador de material particulado em pó.....	141

## LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 - Definições de vidro.....	11
Quadro 4.2 - Características gerais dos vidros.....	12
Quadro 4.3 - Classificação dos resíduos sólidos de acordo com a ABNT.....	27
Quadro 4.4 – Comparação de material reciclado de vidro e seus ganhos ecológicos.....	35
Quadro 4.5 - Tipos de vidros recicláveis e não recicláveis.....	36
Quadro 4.6 – Empresas brasileiras recicladoras de lâmpadas fluorescentes.....	55

## RESUMO

MORAIS, A. S. C. **Incorporação de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente em cerâmica vermelha.** 2013. 179f. Tese (Doutorado) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2013.

Resíduos industriais, frequentemente descartados pela sociedade, contribuem cada vez mais para a poluição ambiental. O resíduo de vidro de lâmpadas fluorescentes contaminado com mercúrio representa um grave perigo em função, principalmente, da dificuldade de reciclagem convencional para produção de novos vidros. Uma possível solução poderia ser a sua incorporação em uma massa argilosa para fabricação de cerâmica vermelha, tais como tijolos e telhas. Neste sentido, este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da incorporação de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente em cerâmica vermelha. No desenvolvimento do trabalho foram utilizadas como matérias-primas uma argila caulínica do município de Campos dos Goytacazes e resíduo de vidro de lâmpada fluorescente, proveniente de um processo de descontaminação de mercúrio através do equipamento “Papa-lâmpadas”. O resíduo foi adicionado à argila em percentuais de 0, 10, 20 e 30% em peso. Corpos-de-prova foram elaborados por prensagem uniaxial 20 MPa e posteriormente submetidos ao processo de queima em temperaturas de 850, 900, 950, 1000, 1050 e 1100°C. As matérias-primas foram submetidas à caracterização química, mineralógica e térmica. Foram avaliadas as propriedades físicas e mecânicas como, retração linear, absorção de água e resistência mecânica à flexão dos corpos de prova queimados. A microestrutura foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO) e difração de raios X (DRX). A incorporação do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente na indústria cerâmica pode favorecer a redução da temperatura de sinterização, gerando produtos de melhor qualidade. Com base no resultados, verificou-se que o resíduo adicionado em 20%, com temperatura de queima de 1050°C, influenciou positivamente nas propriedades da cerâmica, tornando possível sua incorporação na indústria de cerâmica vermelha.

## ABSTRACT

MORAIS, A. S. C. **Incorporation of fluorescent lamp glass waste into clayey ceramic.** 2013. 179f. Thesis (Doctoral) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2013.

Industrialized wastes components, regularly discarded by the society, are increasingly contributing to the environmental pollution. The glass of these lamps is contaminated with mercury, which a serious hazard due to conventional recycling by melting with other glasses. A possible solution could be its incorporation into a clay body to fabricate common fired ceramics such as bricks and tiles. In this way, the objective of this work was to evaluate the effect of incorporation of fluorescent lamp glass waste into clayey ceramic. In the development of the work were used as raw materials a kaolinitic clay from Campos dos Goytacazes and fluorescent lamp glass waste, from a mercury decontamination process through the "Papa-lâmpadas" equipment. The waste was added on the clay in percentages of 0, 10, 20 and 30 wt%. Specimens were prepared by uniaxial 20 MPa and afterward submitted to the firing process on temperatures spotted in 850, 900, 950, 1000, 1050 and 1100°C. The raw materials were submitted to chemical, mineralogical and thermal characterization. It were evaluated the physical and mechanical properties as the linear shrinkage, water absorption and flexural strength of the fired specimens. The microstructure was evaluated by Microscopy Electronic Scanning (SEM), Optical Microscopy (MO) and X-ray Diffraction (XRD). The incorporation of fluorescent lamp glass waste in the ceramics industry might favor a decrease in the sintering temperature, generating better quality products. Based on those results, it was verified that 20 wt% the waste added to 1050°C fired had a positive influence on the ceramic properties, making possible its incorporation in the red ceramic industry.

# CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações preliminares

O aumento populacional, a industrialização e o incremento nas atividades configuram como os principais motivos da multiplicação dos resíduos. O crescimento acelerado da população implica na expansão automática da industrialização para atender às novas demandas, o que significa um aumento considerável no volume de resíduos gerados, tanto do ponto de vista doméstico quanto industrial.

As indústrias gradativamente estão buscando novas alternativas para a disposição de seus resíduos sólidos industriais, devido às pressões dos órgãos ambientais ou pelo fato de adquirirem aumento da credibilidade perante o mercado consumidor.

Dentre os resíduos gerados encontra-se o vidro, que é um material totalmente reciclável, entretanto, quando descartado poderá ficar acumulado durante várias gerações. Neste sentido, o resíduo de vidro se insere como um grave problema ambiental quando simplesmente descartado, pois há acúmulo de grande quantidade desse material que não é absorvida na natureza. O reaproveitamento de resíduos vítreos, além de reduzir o impacto ambiental, pode contribuir para a melhoria da qualidade dos produtos finais e para a diminuição dos custos finais de sua produção (CAVALCANTI, *et al.* 2010).

O vidro do bulbo de lâmpada fluorescente encontra-se em uma categoria ainda mais complexa dentro do panorama da reciclagem de resíduos de vidro. De acordo com Raposo *et al.* (2003), lâmpadas fluorescentes usam mercúrio como componente vital para seu funcionamento. Este metal altamente tóxico pode contaminar o solo, os animais e a água. O problema se agrava em proporções muito maiores se levarmos em consideração as projeções de consumo de lâmpadas fluorescentes.

Devido ao racionamento de energia, o governo tem preconizado mudanças nos hábitos de consumo através do programa brasileiro de substituição de lâmpadas incandescentes por lâmpadas fluorescentes dentro do Plano Nacional de Eficiência

Energética (PNEf, 2011). A rigor, este programa determina que até junho de 2016, as lâmpadas incandescentes deixarão de ser produzidas ou comercializadas no país em função do gasto energético comparativamente menor de uma lâmpada fluorescente (MME, 2011). Esta decisão, no entanto, pode agravar os efeitos nocivos causados pela contaminação de mercúrio no meio ambiente em função do aumento da quantidade de lâmpadas fluorescentes descartadas.

Segundo Raposo *et al.* (2003), ao final de sua vida útil, lâmpadas fluorescentes, diferentemente das incandescentes que são classificadas como não tóxicas e inertes, não podem ser simplesmente descartadas para o meio ambiente como lixo comum em aterros municipais. Durante sua operação, os componentes de uma lâmpada fluorescente são submetidos à adsorção de mercúrio, especialmente o revestimento interior de fósforo e, em menor proporção, o vidro.

É também possível que todos os componentes metálicos, tais como filamentos, fios, pinos e os tampões também sejam contaminados com mercúrio. Além disso, a interação de mercúrio com o vidro da lâmpada cresce com o tempo de operação (Thaler *et al.*, 1995; Doughty *et al.*, 1995). Como consequência, o interior de uma lâmpada fluorescente descartada pode estar completamente contaminado.

Mesmo após um processo de descontaminação, os vidros do bulbo da lâmpada são impróprios para processos de reciclagens tradicionais e fabricação de um novo vidro, tornando-se imprescindível a busca por novas alternativas de destinação para estes resíduos (HIRAJIMA *et al.*, 2005).

Neste contexto, o uso de lâmpadas fluorescentes pode representar uma significativa economia de energia elétrica. Porém, as substâncias químicas presentes em sua composição causam danos ambientais, se não tiverem a destinação correta. Esta questão tem levado pesquisadores e empresas a buscar soluções adequadas, atendendo as questões econômicas, sociais e ambientais, desenvolvendo-se assim técnicas de descontaminação e a reciclagem das lâmpadas fluorescentes. Em particular, se a reciclagem está a ser considerada, então não só a descontaminação do mercúrio, mas também de elementos, tais como berílio, chumbo e arsênio deve ser realizada.

Raposo e Roeser (2001) relatam em suas pesquisas que, no Brasil, a maior parte das lâmpadas fluorescentes é descartada de forma inadequada e apenas 3% são recicladas por meio de algum método de descontaminação. Conforme será detalhado mais adiante, após a descontaminação, boa parte dos componentes da

lâmpada fluorescente pode ser recuperada para servir de matéria-prima em processos produtivos, sobretudo o tubo de vidro que corresponde a mais de 95% em peso de uma lâmpada.

O Instituto para Desenvolvimento Ambiental e Tecnológico (IDEA Cíclica) atua na busca de alternativas que colaborem para que empresas e instituições, ecologicamente conscientes, possam dar um destino ambientalmente seguro a seus resíduos, e um dos maiores exemplos deste esforço, é o seu sistema de descontaminação de lâmpadas fluorescentes, o “Papa-Lâmpadas”.

O IDEA Cíclica recolhe as lâmpadas descartadas no próprio local e processa a descontaminação das lâmpadas de mercúrio. A etapa seguinte concentra-se na busca pelo destino correto para os resíduos oriundos deste processo, tais como: o vidro, alumínio e filtros saturados com metal pesado.

Dados da Associação Brasileira da Indústria de Iluminação (ABILUX, 2013) mostram que, apenas no ano de 2012, o consumo de lâmpadas fluorescentes no Brasil foi estimado em 290 milhões. Considerando-se que em média o peso da lâmpada é de 220g, pode-se inferir que cerca de 64.000 toneladas de lâmpadas fluorescentes foram eliminadas de forma inadequada e aproximadamente 1.900 toneladas (3%) de resíduos de vidro estavam disponíveis para a reciclagem.

Segundo Rabah (2004), a partir de processos adequados de reciclagem de lâmpadas descartadas pode-se reaproveitar grande parte dos materiais constituintes, em novos processos produtivos. O estudo mostra que um milhão de lâmpadas fluorescentes comuns, pode conduzir a 900.000 tubos de vidro limpo.

Assim, pode-se prever que, mais que o originalmente estimado de 3%, 90% dos tubos de vidro das lâmpadas poderiam ser descontaminados no país até o final desta década. Considerando a projeção de aumento anual de 20% no consumo, um montante de aproximadamente 130.000 toneladas de resíduos de vidro limpo estaria disponível para reciclagem no Brasil em 2016. Se não for devidamente reciclado, esta enorme quantidade de resíduos de vidro tornar-se-ão, por si só, um crescente problema ambiental.

Na prática, uma lâmpada fluorescente padrão exige um teor médio de mercúrio não inferior a 15 mg. Com efeito, um mínimo de 10 mg deve existir para evitar um tempo de vida útil reduzido em função de uma quantidade insuficiente deste elemento essencial (Raposo *et al.*, 2003). Portanto, pode-se deduzir que, hoje, no Brasil, cerca de 4,4 ton/ano de mercúrio está contaminando o meio ambiente, em

associação ao descarte das lâmpadas fluorescentes. Considerando as perspectivas supracitadas do aumento no consumo de lâmpadas fluorescentes é possível fazer projeções de uma grave contaminação ambiental de mercúrio ao longo desta década. A solução ideal para este problema ambiental é um programa de descontaminação e reciclagem maciça dos componentes da lâmpada fluorescentes.

A cerâmica vermelha ou tradicional é atualmente um dos setores da indústria cerâmica que vem utilizando como uma alternativa viável a incorporação de diversos resíduos como forma de minimizar os impactos ao meio ambiente, além do reaproveitamento como matéria-prima em substituição de outros materiais. O resíduo de vidro vem sendo estudado por diversos autores, (Zhang, 2013; Caldas *et al.*, 2012; Furlani *et al.*, 2011; Furlani *et al.*, 2010; Loryuenyong, *et al.*, 2009; Pontikes *et al.*, 2007; Godinho *et al.*, 2005; Grespam *et al.*, 2001; dentre outros), para serem empregados na indústria de cerâmica vermelha.

Teixeira *et al.*, (2008) afirmam que a adição de vidro em cerâmica vermelha provoca um aumento nos teores de óxidos fundentes, responsável pela formação da fase vítrea e pela densificação das massas cerâmicas durante o processo de queima, aumentando a sua resistência mecânica e reduzindo a absorção de água.

Esta pesquisa insere-se na linha da incorporação de resíduos sólidos em massa cerâmica para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Especificamente, este trabalho investiga a incorporação de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente em uma massa cerâmica industrial utilizada para a fabricação de tijolos e telhas.

## **1.2. Estrutura e organização da tese**

A concretização do presente trabalho de investigação apoiou-se em várias etapas que se apresentam em seguida. Numa fase inicial, foi efetuada uma pesquisa bibliográfica sobre os temas referentes à cerâmica vermelha, ao vidro e sua estrutura, à reciclagem do vidro (mais especificamente de lâmpadas fluorescentes), com o intuito de reunir um conjunto alargado de informação essencial à elaboração da presente tese, garantindo, nesta fase, um adequado apanhado literário sobre o tema.

Numa fase seguinte, efetuou-se o planejamento dos ensaios laboratoriais, isto é, definiram-se todos os pré-testes relevantes, bem como os parâmetros a variar, em cada ensaio, e a planificação cronológica dos mesmos.

Após a realização dos pré-testes, deu-se início à fase prática deste trabalho, a campanha experimental, desenvolvida no Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV- Laboratório de Processamento de Materiais 1, no Setor de Materiais e Meio Ambiente.

Realizados os ensaios, procedeu-se à análise e discussão dos resultados. Esta fase foi desenvolvida paralelamente à campanha experimental, possibilitando a análise do desempenho da atividade experimental, bem como a realização de uma análise crítica e justificativa dos resultados obtidos, referindo-se eventuais erros ocorridos, e comparando-se estes resultados com os obtidos por outros investigadores, citados na presente tese.

Portanto, a redação da tese desenvolveu-se paralelamente a todo o trabalho de investigação. O trabalho terminou com a revisão de toda a tese, sendo que esta se encontra estruturada em nove capítulos, cujo conteúdo é apresentado em seguida:

- ✓ Capítulo 1 - este capítulo consiste numa introdução, onde são apresentadas as considerações preliminares sobre a problemática que envolve o tema em apreço; assim como a estrutura do trabalho desde a pesquisa bibliográfica à versão final, e a organização da mesma, por capítulos;
- ✓ Capítulo 2 - neste capítulo, os principais objetivos da tese são expostos, sendo este delineado em objetivos específicos a serem alcançados.
- ✓ Capítulo 3 – neste capítulo é exposta a justificativa para o desenvolvimento desta pesquisa e o problema abordado bem como o ineditismo de tese.
- ✓ Capítulo 4 - neste capítulo é apresentada a compilação do levantamento do estado da arte, a nível nacional e internacional, onde são descritos e analisados os resultados de investigadores precedentes, relacionados às temáticas em estudo;

- ✓ Capítulo 5 - é neste capítulo que se descrevem todos os ensaios realizados, normalização a seguir, equipamentos necessários, procedimento a utilizar e forma de determinar os resultados;
- ✓ Capítulo 6 - este capítulo é dedicado à apresentação e análise dos resultados obtidos na parte experimental, tratada no Capítulo 5, com o intuito de se cumprir o que se expôs como objetivos da pesquisa.
- ✓ Capítulo 7 - neste capítulo final, são apresentadas as conclusões resultantes deste trabalho de investigação, realçando-se os efeitos da incorporação do resíduo na argila utilizada.
- ✓ São, ainda, apresentadas, no Capítulo 8, propostas de desenvolvimentos futuros em trabalhos de investigação, com vista ao desenvolvimento de questões não tratadas na presente tese, bem como ao aprofundamento do conhecimento em matéria de utilização de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente na produção de cerâmica vermelha.

Por fim, nesta tese, no Capítulo 9 são apresentadas as referências bibliográficas.

## CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

A seguir, para melhor entendimento dos objetivos deste trabalho, eles são divididos em objetivo principal e objetivos específicos.

### 2.1. Objetivo Principal

A partir da parceria entre o Instituto para Desenvolvimento Ambiental e Tecnológico – IDEIA Cíclica e o grupo de pesquisa Cerâmica Vermelha/Revestimento Cerâmico do LAMAV/UENF, esta pesquisa tem por objetivo geral avaliar o efeito da incorporação do resíduo de vidro moído proveniente da reciclagem de lâmpadas fluorescentes, em cerâmica vermelha.

### 2.2. Objetivos Específicos

Do objetivo principal emergem alguns objetivos secundários, tais como:

- Determinar as características físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente;
- Identificar a quantidade ideal do resíduo a ser incorporada em função do efeito na trabalhabilidade/plasticidade da massa argilosa;
- Produzir corpos-de-prova para avaliar o efeito das incorporações nas propriedades tecnológicas;
- Avaliar a influência da temperatura de queima nas propriedades e na microestrutura das cerâmicas;
- Correlacionar a microestrutura das cerâmicas queimadas com as propriedades físicas e mecânicas;
- Produzir peças cerâmicas no ambiente industrial e avaliar as propriedades físicas e mecânicas;
- Realizar um levantamento econômico para identificar o investimento necessário para utilização do resíduo no processo produtivo.

### CAPÍTULO 3 – JUSTIFICATIVAS E INEDITISMO DO TEMA

A principal justificativa desta pesquisa é a possibilidade de melhoria da qualidade da cerâmica vermelha com a utilização do resíduo de vidro de lâmpadas fluorescentes. Os fundentes atuam na formação de fase líquida o que facilita o preenchimento dos vazios na microestrutura do material, contribuindo para incrementar a densificação e reduzir a porosidade, por meio de um processo comumente chamado de vitrificação. A temperatura de queima, a percentagem e proporção dos óxidos alcalinos, bem como sua procedência mineralógica, são alguns dos fatores determinantes no processo de vitrificação.

O trabalho em questão também se fundamenta, pois os danos ecotoxicológicos provocados pelo acúmulo e liberação de mercúrio são muito significativos e irreversíveis. Desta maneira, torna-se extremamente necessário que a destinação seja conduzida de forma correta, pois no ciclo de vida do produto, é na etapa de descarte que ocorre a principal contribuição de impacto ambiental negativo das lâmpadas fluorescentes.

*O tema é atual.* Entender e elucidar o problema delineado justificaria, por si, a tese proposta. Isto decorre do fato de que é de grande interesse científico e prático a busca de alternativas viáveis para a valorização e reciclagem de resíduos sólidos poluentes. A gestão adequada destes resíduos reflete um equilíbrio entre a conservação de recursos naturais e o consumo.

A reciclagem de resíduos interfere na redução do volume de extração de matéria prima natural, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes, dentre outras aplicações.

*O tema é importante.* O caso específico de resíduos de vidro é de grande importância, pois no Brasil somente parte desses resíduos é reciclado de forma correta. Além disso, o entendimento da interação entre o resíduo e os componentes da massa cerâmica pode revelar significativos ganhos tecnológicos e melhoria na qualidade do produto final. O efeito do resíduo na microestrutura sinterizada é crucial para o entendimento da densificação e controle das propriedades físicas e mecânicas dos corpos cerâmicos. Acrescenta-se que a reciclagem de resíduos

poluentes é imprescindível e constitui-se num dos grandes desafios da sociedade moderna no século XXI, por suas repercussões econômicas, sociais e ambientais.

Portanto, a tese de doutorado desenvolvida no tema proposto, reaproveitamento de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente em cerâmica vermelha, certamente contribuirá para o desenvolvimento técnico-científico regional e nacional.

*A pesquisa é inédita.* Diversas alternativas de reaproveitamento de vidro de lâmpada fluorescente vêm sendo estudadas na tentativa de minimizar o impacto causado pelos mesmos, como para fabricação de contêineres não alimentícios, na produção de asfalto e, especialmente, na esmaltação de cerâmicas. Entretanto, a utilização deste tipo de resíduo na composição de massa de cerâmica vermelha ainda não foi investigada.

Neste sentido, o ineditismo desta pesquisa consiste na investigação da utilização de resíduo de vidro moído de lâmpada fluorescente em composição de massa de cerâmica vermelha. Destaca-se ainda a parceria com uma empresa que recolhe e descontamina este tipo de lâmpada no Estado do Rio de Janeiro. Portanto, esta pesquisa além de ser inédita tem aplicação tecnológica direta, podendo contribuir para a redução de custo da empresa responsável pelo resíduo, contribuir para a melhoria da qualidade da cerâmica vermelha de Campos dos Goytacazes, aumentar o faturamento das cerâmicas, além de possibilitar um destino ambientalmente correto e definitivo para este tipo de resíduo.

## CAPÍTULO 4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados conceitos teóricos relacionados a vidros, resíduos, reciclagem de vidros e de lâmpadas fluorescentes, assim como emprego de resíduos de vidro em cerâmica vermelha. Conceitos estes, baseados em trabalhos e pesquisas científicas fundamentais para a melhor compreensão deste trabalho.

### 4.1. Vidros

#### 4.1.1. Característica e definição

Os vidros são materiais amorfos bastante versáteis. Segundo Zanotto (1989), alguns vidros podem ser utilizados em temperaturas extremas. Outros conservam sua forma mesmo quando submetidos a variações bruscas de temperatura, sem que surjam danos, assim como conduzir ou bloquear a luz. Os vidros podem exibir diversos graus de resistência mecânica, ser densos ou leves, impermeáveis ou porosos.

Existem diversas definições sobre ele, sendo que NAVARRO (1991, *apud* Monbach, 2007) afirma que o vidro comum, tratando-se apenas das suas principais propriedades técnicas, é um produto inorgânico amorfo, constituído predominantemente por sílica ( $\text{SiO}_2$ ), duro, frágil e transparente, de elevada resistência química e deformável a alta temperatura.

Do ponto de vista físico, o vidro é um líquido super-resfriado, rígido, sem ponto de fusão definido, com viscosidade alta o suficiente para impedir a sua cristalização. Já quimicamente, é o resultado da união de vários óxidos inorgânicos não voláteis, provenientes da decomposição e da fusão de compostos alcalinos e alcalinos-terrosos e de outras substâncias em conjunto com a sílica, formando um produto final sem estrutura atômica definida, sendo considerado amorfo.

O Quadro 4.1 apresenta algumas definições de vidro utilizadas na década de 90 (ALVES, 2001).

Quadro 4.1 - Definições de vidro (Alves, 2001)

Autores	Definições
Elliott (1990)	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfos e sólidos não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea.”
Zarzycki (1991)	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus (1994)	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreas e amorfas.”
Varshneya (1994)	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios X”.
Shelby (1997)	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea”. “Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

Os vidros podem ser fabricados utilizando-se diversos tipos de matérias-primas, sendo que as principais são: areia, barrilha, borax, calcário, dolomita, feldspato, nefelina sienita, sulfato de sódio, silicato de chumbo, entre outros.

O processo de fabricação inicia com a formulação da mistura a seco das matérias-primas selecionadas de acordo com o tipo de vidro que se deseja fabricar. É importante destacar que o próprio caco de vidro pode ser reutilizado no *input* do processo produtivo como matéria-prima.

As matérias-primas selecionadas, devidamente misturadas e homogeneizadas, são levadas a um forno de fusão, as quais são fundidas a temperaturas até da ordem de 1500°C. O processo de fusão é bastante complexo e envolve reações químicas de alta temperatura entre as diversas matérias-primas. Neste processo são formadas fases líquidas homogêneas, eliminação dos gases produzidos nas reações químicas e, também, a formação de uma massa vítrea

homogênea pronta para ser fornecida às máquinas de conformação (ELLIOT, 2009; PAUL, 1982).

De acordo com a Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro - ABIVIDRO (2013) existe uma grande diversidade de formulações de vidros em função da aplicação, processo de produção e disponibilidade de matérias-primas. O Quadro 4.2 apresenta as características gerais dos vidros.

Quadro 4.2 - Características gerais dos vidros (ABIVIDRO, 2013)

<b>Tipos de Vidro</b>	<b>Características</b>
Sílica vítrea	Processo de fusão lento. São preparados com areia de sílica ou cristais de quartzo e por processo de deposição de vapor. Apresentam coeficiente de expansão térmico muito baixo. São utilizados para produção de fibra ótica.
Silicatos alcalinos	Óxidos alcalinos são excelentes fluxos. Adição de alcalinos diminui a resistência química do vidro.
Vidros sodo-cálcicos	Eles compreendem, de longe, a família de vidros mais antiga e largamente utilizada. Constituem a maior parte das garrafas, frascos, potes, janelas, bulbos e tubos de lâmpadas.
Vidros ao chumbo	Vidro ao chumbo é o vidro nobre aplicado em copos e taças finas. São usados largamente nas indústrias eletro-eletrônica e ótica.
Vidros borossilicatos	Apresentam alta resistência ao choque térmico. São empregados em produtos de mesa que podem ser levados ao forno. São resistentes ao ataque químico.
Vidros alumino-borossilicatos	Utilizados em tubos de combustão, fibras de reforço, vidros com alta resistência química e vitro-cerâmicas.

Sabe-se que o vidro é um material que está presente no dia-a-dia de todas as pessoas apresentando-se de diferentes formas, tamanhos e cores. Ele é utilizado na construção civil e automobilística, na produção de embalagens, móveis, utensílios domésticos, entre outros.

#### **4.1.2. Estrutura dos vidros**

Os vidros são classificados como materiais cerâmicos e possuem estrutura amorfa (não são cristalinos), alta resistência química e o mesmo índice de refração em todas as direções, não atuando sobre a luz polarizada.

Os sólidos não-cristalinos são definidos como sólidos que apresentam uma rede tridimensional com ordem atômica de curto alcance. Segundo Alves (2001), este conceito de ordem atômica de curto alcance remete a existência de uma unidade primária bem definida cuja ordem não se repete. A Figura 4.1 exibe a unidade básica da rede da sílica, que consiste no tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Neste tetraedro o átomo de silício encontra-se no centro, e os átomos de oxigênio nos vértices.

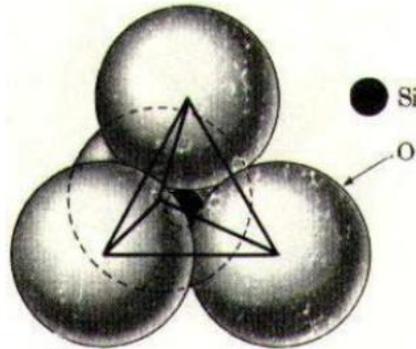


Figura 4.1 - Unidade estrutural básica da rede de sílica (AKERMAN, 2000)

A Figura 4.2 compara a estrutura da sílica não cristalina com a da sílica cristalina, exemplificando claramente a falta de organização da sílica não cristalina.

Diversas substâncias ou materiais se caracterizam por se solidificarem em um estado que é fundamentalmente não-cristalino e a importância destes materiais reside justamente no fato de apresentarem uma estrutura sólida desordenada (YAMAKI *et al.*, 2002, p.1).

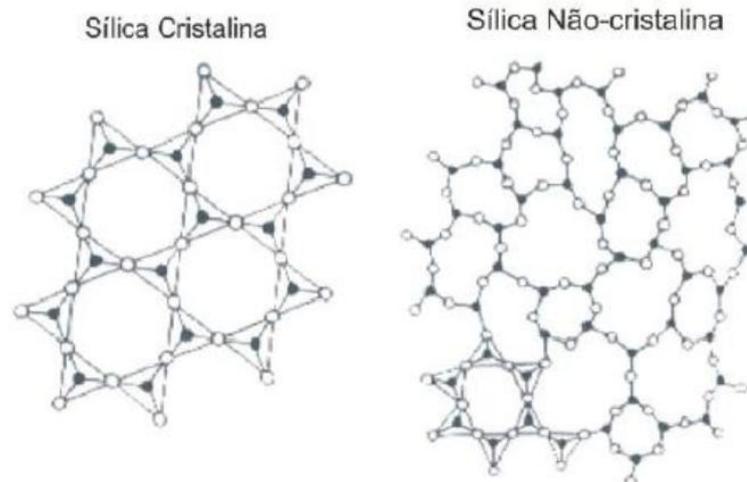


Figura 4.2 - Comparativo entre a sílica cristalina e a não cristalina (Akerman, 2000)

Basicamente os vidros são formados pela ligação química entre elementos químicos metálicos e não metálicos com o oxigênio e também pela junção de alguns semi-metais com o oxigênio como no caso da sílica. Na composição química dos vidros são encontrados três tipos especiais de óxidos:

- ✓ **Formadores de rede:** inclui óxidos que formam poliedros, que podem formar cadeias, pela ligação com os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  da rede associado com o  $\text{SiO}_2$  vítreo.
- ✓ **Modificadores de rede:** óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, tais como  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  não formam poliedros na estrutura vítrea, mas tende a quebrar a continuidade da rede de cadeias de poliedros de  $\text{SiO}_2$ .
- ✓ **Intermediários ou estabilizadores:** esses óxidos não podem formar vidro, mas podem substituir os íons  $\text{Si}^{+4}$  na rede, e conseqüentemente contribuir pra a estabilidade da rede.

A relação entre cristal, líquido e vidro pode ser explicada através de um diagrama volume x temperatura, como ilustra a Figura 4.3. Resfriando-se um líquido de um estado inicial A, seu volume vai diminuindo constantemente ao longo da faixa AB.

De acordo com Paul (2000), nos casos em que a taxa de resfriamento é lenta, a cristalização será favorecida, ocorrendo em uma temperatura característica denominada temperatura de fusão  $T_f$ . O volume continuará caindo

descontinuamente entre B e C e o sólido formado seguirá em contração ao longo de CD. Esta temperatura única de fusão, referente ao trecho descontínuo BC, é característica de materiais cristalinos. O trecho definido pela reta BC pode ser associado ao calor latente de fusão do material.

Se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, a cristalização não acontecerá em  $T_f$ . O volume do líquido super-resfriado que se forma decresce ao longo de BE, que pode ser considerada uma continuação de AB. A uma dada temperatura  $T_g$ , o gráfico volume vs. temperatura sofre uma significativa mudança, não abrupta, até exibir um declive semelhante ao de CD na formação de cristais.

Este ponto de transição  $T_g$  é chamado de temperatura de transformação ou de transição vítrea e somente abaixo dela um dado material é denominado vidro. Nesse caso, o líquido super-resfriado mantém a mesma taxa de contração volumétrica do líquido inicial. À medida que a temperatura decresce, há um aumento contínuo da viscosidade e a uma determinada temperatura  $T_g$  (que corresponde a uma viscosidade de  $10^{13}$  dPa.s) ocorre uma mudança de fase. O líquido super-resfriado passa ao estado vítreo e, em virtude disso,  $T_g$  é definida como temperatura de transição vítrea (ARAÚJO, 1997).

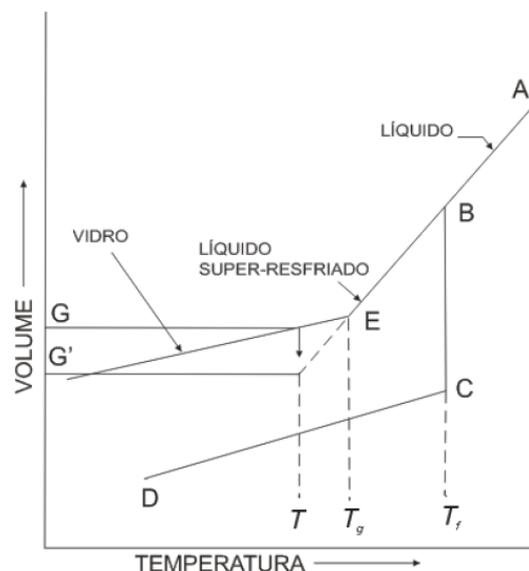


Figura 4.3 - Diagrama demonstrando a relação entre os estados vítreo, líquido e sólido cristalino (PAUL, 1990)

A temperatura  $T_g$  varia de acordo com a taxa de resfriamento, ou seja, aumentando a taxa de resfriamento,  $T_g$  vai se deslocar para temperaturas mais

elevadas. Conseqüentemente, diminuindo a taxa de resfriamento,  $T_g$  se deslocará para temperaturas menores. Conforme Yamaki (2002), esta faixa de temperatura que indica a transição vítrea deveria ser chamada de intervalo de temperatura de transformação vítrea (Figura 4.4).

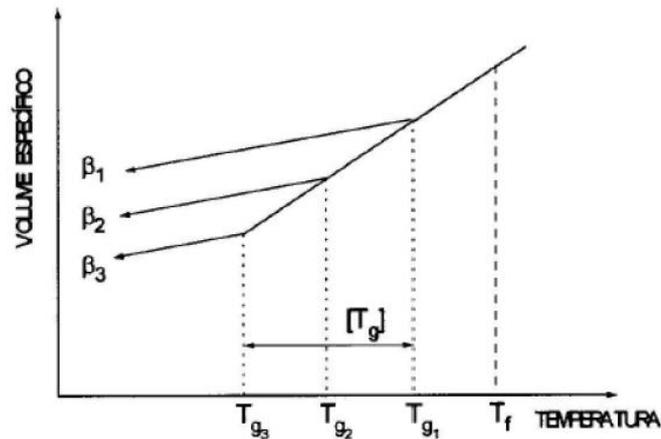


Figura 4.4 - Intervalo da transição vítrea (YAMAKI, 2002)

#### 4.1.3. Tipos de vidros

Existem infinitas formulações de vidros em função da aplicação, processo de produção e disponibilidade de matérias-primas. Porém, de acordo com Akerman (2000), podemos dividir os vidros em famílias principais descritas a seguir:

##### (a) Sílica Vítre

Possui uma temperatura de fusão de 1710°C; o seu processo de fusão é muito lento e o líquido obtido é muito viscoso. Caso ocorram bolhas durante a fusão, essas não conseguirão se libertar sozinhas. A sílica vítrea possui um coeficiente de expansão térmico muito baixo, sendo ideal para janelas de veículos espaciais, espelhos astronômicos e outras aplicações onde é necessário suportar altas temperaturas e manter as dimensões. Outra utilização é na produção de fibras óticas (AKERMAN, 2000).

### (b) Vidros alumino-silicato

Com a adição de alumina a uma composição de vidro silicático, o óxido de alumínio atua como formador de rede mesmo sendo incapaz de formar rede vítrea sozinho. A alumina exerce seu papel de óxido intermediário. Como o alumínio é trivalente e o silício é tetra-valente, a coordenação tetraédrica da alumina aumenta a coesão da estrutura do vidro. Como benefício, vidros alumino-silicatos podem ser aquecidos a altas temperaturas sem deformação quando comparados a vidros sodo-cálcicos e borossilicatos (AKERMAN, 2000).

### (c) Vidros Sodo- cálcicos

São os vidros mais antigos, porém mais utilizados até os dias de hoje, como, por exemplo, vidros de garrafas, frascos, potes, janelas, bulbos e tubos de lâmpadas. A composição dos vidros sodo-cálcicos está dentro de uma faixa estreita de composição. Eles contêm, normalmente, entre 8 e 12% em peso de óxido de cálcio e de 12 a 17 % de óxido de sódio, podendo-se compensar o sódio com potássio e o cálcio com magnésio (Akerman, 2000). A Tabela 4.1 apresenta um comparativo entre composições de vidros sodo-cálcicos.

Tabela 4.1 – Comparativo entre composições de vidros sodo-cálcicos

Componentes	Akerman (2000)		Callister (2008)	Mclellan & Shand (1984)	Cebrace (2011)
	Plano	Lâmpada			
SiO <sub>2</sub>	71	73	74	72,8	72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	1	1,4	0,7
Na <sub>2</sub> O	13,5	16,5	16	12,8	14
CaO	10	5	5	8,1	9
MgO	4	4	4	3,8	4
K <sub>2</sub> O	0,5	0,5	-	0,7	0,3
Outros	-	-	-	-	-

#### **(d) Vidro ao chumbo**

O óxido de chumbo é, normalmente, um modificador de rede, mas em algumas composições pode, aparentemente, atuar como um formador de rede. Vidros alcalinos ao chumbo têm uma longa faixa de trabalho (pequena alteração de viscosidade com diminuição de temperatura), e, desta maneira têm sido usados por séculos para produção de artigos finos de mesa e peças de arte. O chumbo também confere ao vidro um maior índice de refração, incrementando seu brilho. Vidro ao chumbo é o vidro nobre aplicado em copos e taças finas. Devido ao fato do óxido de chumbo ser um bom fluxo e não abaixar a resistividade elétrica, como faz os óxidos alcalinos, vidros ao chumbo são usados largamente na indústria eletro-eletrônica. Funil de tubo de televisão em cores é um exemplo de aplicação comercial devido essas características elétricas, assim como da propriedade de absorção dos raios X destes vidros. Vidros ao chumbo são também utilizados em ótica, devido aos seus altos índices de refração.

#### **(e) Vidro Borossilicato**

Segundo reportado por Akerman (2000), o óxido de boro, por si só, forma um vidro com resfriamento a partir de temperaturas acima do seu ponto de fusão a 460°C. Entretanto, ao invés da rede tridimensional da sílica vítrea, o óxido de boro vítreo é composto de uma rede de triângulos boro-oxigênio. Em vidros silicatos com baixo teor de alcalinos a altas temperaturas, o boro mantém sua coordenação trigonal plana, que diminui a coesão tridimensional da estrutura de vidros ao silicato. Devido a isso, este é frequentemente usado como fluxo em substituição aos óxidos alcalinos.

É frequentemente utilizado como agente fluxante em vidros comerciais, nos quais se deseja resistência ao choque térmico. Os vidros borossilicatos apresentam alta resistência ao choque térmico e por isso são empregados em produtos de mesa que podem ser levados ao forno. É o caso do Pyrex e do Marinex. Devido à menor quantidade de óxidos modificadores, além da resistência ao choque térmicos vidros borossilicatos são também muito resistentes ao ataque químico e por isso são utilizados em vários equipamentos de laboratório.

## **(f) Vidros Alumino-Borossilicato**

Quando se adiciona alumina (óxido de alumínio) em uma formulação de vidro silicato alcalino, o vidro se torna mais viscoso em temperaturas elevadas. Em vidros ao silicato, a alumina é um formador de rede (embora sozinha não forme vidro em condições normais) e assume uma coordenação tetraédrica similar à sílica. Sendo o alumínio trivalente, em contraste com o silício que é tetra-valente, a coordenação tetraédrica da alumina diminui o número de oxigênios não-pontantes, o que aumenta a coesão da estrutura do vidro. Como consequência, vidros alumino-silicatos comerciais podem ser aquecidos a temperaturas superiores sem deformação, comparativamente a vidros sodo-cálcicos ou à maioria dos borossilicatos. Vidros alumino-silicatos são utilizados em tubos de combustão, fibras de reforço, vidros com alta resistência química e vitro-cerâmicos.

### **4.1.4. Propriedade dos vidros**

Como todo material, as propriedades dos vidros dependem de sua estrutura, que por sua vez, resulta de sua composição química. Um ponto também importante é o histórico térmico do material. A variação das propriedades pode ser avaliada estudando a concentração de certos componentes, obtidos experimentalmente, para cada óxido e para cada propriedade. A Figura 4.5 ilustra qualitativamente a relação entre as propriedades e os óxidos componentes de um dado vidro (AKERMAN, 2000).

Pode-se observar que se aumentando os teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  do vidro, aumentam-se a sua fluidez, expansão e solubilidade. O aumento do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por exemplo, tende a aumentar a durabilidade do vidro. Verifica-se que o  $\text{BaO}$  e  $\text{PbO}$  tendem a aumentar a densidade, enquanto que o  $\text{CaO}$  favorece a devitrificação.

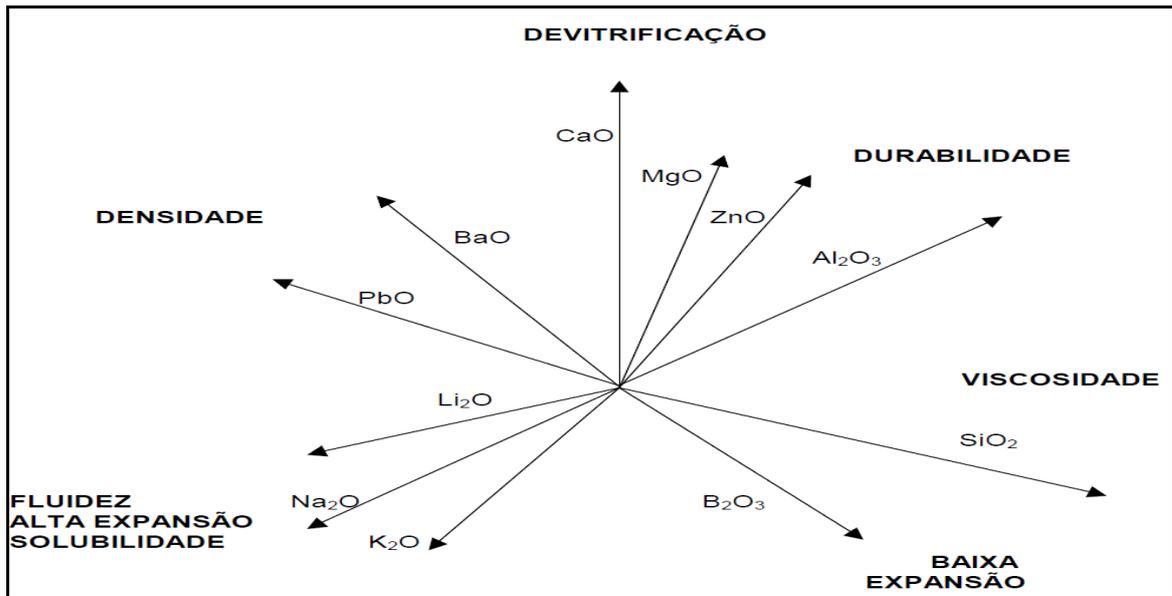


Figura 4.5 - Funções relativas dos óxidos no vidro (Alkerman, 2000)

### (a) Viscosidade

Entre todas as propriedades, a viscosidade talvez seja a mais importante do ponto de vista de processo. Através dela obtêm-se a temperatura de fusão, a temperatura de recozimento, os pontos de amolecimento e de trabalho. A viscosidade de um vidro depende da sua composição e da temperatura.

Em processos contínuos e automatizados utilizados na indústria vidreira, as máquinas de conformação devem ser alimentadas com vidros a uma viscosidade constante. Caso contrário, é possível que ocorram problemas, como por exemplo, variações dimensionais.

A Figura 4.6 mostra as curvas do logaritmo da viscosidade em função da temperatura para vidros de sílica fundida, vidros de alto teor de sílica, vidro borossilicato e vidros sodo-cálcicos, mostrando pontos específicos para o processamento de um vidro.

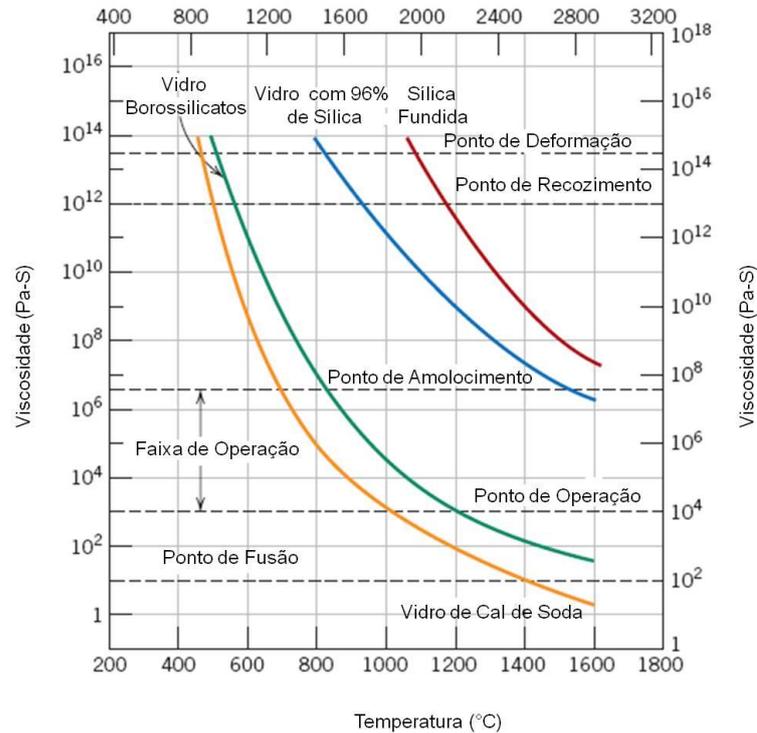


Figura 4.6 – Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para vidros (Callister, 2008).

A temperatura relativa ao ponto de trabalho significa que a viscosidade do vidro está própria para aplicações mecânicas de força como, por exemplo, a conformação. Temperaturas inferiores ao ponto de amolecimento ou “*softening point*” torna o vidro rígido demais, impossibilitando sua conformação.

Para vidros sodo-cálcicos, pode-se notar na Figura 4.6 que a faixa de trabalho onde ocorre à maioria das operações de conformação dos vidros, se encontra entre as temperaturas de amolecimento e de operação, sendo o ponto de amolecimento para este tipo de vidro a 700°C.

### (b) Resistência Mecânica

De acordo com Arkeman (2000), o vidro é um material frágil (baixa resistência ao impacto), porém não fraco (baixa resistência à ruptura). Além de resistente, o vidro também possui elevada dureza, o que possibilita seu uso em pisos; porém, não é tenaz, sendo inadequado para aplicações sujeitas a impactos.

O gráfico tensão *versus* deformação (Figura 4.7) típico de um vidro apresenta somente a fase elástica de um material. Ele comporta-se como uma mola, deforma-

se elasticamente, mas quando se retira a carga, retorna para seu tamanho e forma iniciais. Quando a aplicação de carga não é interrompida o vidro é levado ao seu limite de resistência que é igual à carga de ruptura. Vidros não apresentam deformação plástica macroscópica à temperatura ambiente (ZANOTTO E MIGLIORI, 1991).

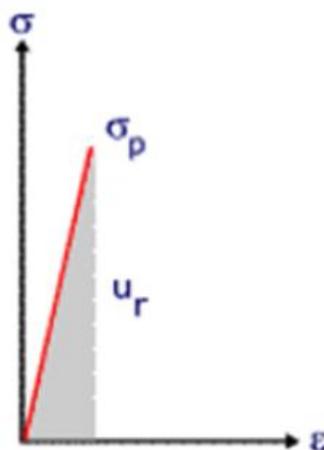


Figura 4.7 - Gráfico tensão x deformação característico de um vidro a temperatura ambiente (Callister, 2008).

A resistência teórica de um vidro é da ordem de 21GPa (2100Kg/mm<sup>2</sup>). Porém, este valor nunca foi alcançado na prática e o valor mais próximo obtido foi de 15 GPa (1500 Kg/mm<sup>2</sup>). Vidros de garrafas ou janelas possuem resistência da ordem de 0,01 a 0,1 GPa (1 a 10 Kg/mm<sup>2</sup>) (AKERMAN, 2000).

Esta diferença entre o valor teórico e aquele obtido na prática pode ser explicada pela presença de micro trincas e imperfeições nos vidros. Estas trincas atuam como concentradores de tensão, o que aumenta muito a tensão em uma região do corpo de prova, tensão esta, que ultrapassa facilmente o limite de resistência do material, fazendo com que se rompa.

Existem métodos para aumentar a resistência dos vidros. O mais básico e largamente utilizado é simplesmente proteger a superfície dos vidros contra possíveis arranhões ou fissuras. Outra forma de aumentar a resistência é utilizar a técnica de têmpera, ou seja, por meio de um resfriamento controlado a superfície do vidro passa a apresentar tensões compressivas, dificultando assim, o surgimento e a propagação de uma possível trinca.

### **(c) Resistência ao Choque Térmico**

O vidro não é um bom condutor térmico, ou seja, ao se aquecer a superfície de uma placa, a outra superfície leva um tempo maior para aquecer também. Isso faz com que apenas um lado do vidro se dilate termicamente, gerando tensões residuais de tração na superfície fria. Quando este valor de tensão ultrapassar o seu limite de resistência, o vidro irá fraturar.

Com isto pode-se afirmar que a capacidade de resistir a choques térmicos é inversamente proporcional ao coeficiente de dilatação térmica. A dilatação térmica é dependente da composição química do vidro. Vidros destinados a embalagens de peças com 5mm de espessura, resistem a 60°C de diferença de temperatura. Em contrapartida os vidros borossilicatos possuem uma dilatação térmica menor, tornando-os mais resistentes. Assim sendo, tais vidros resistem a uma variação de 160°C para a mesma espessura.

Observando esse fenômeno, pode-se dizer que, com uma menor espessura, vidros podem resistir melhor ao choque térmico, visto que esta diminuição facilitaria a transferência de calor de uma superfície para a outra (AKERMAN, 2000).

### **(d) Resistência ao Ataque Químico**

Vidros possuem elevada durabilidade química, mas não é possível afirmar que são rigorosamente inertes a todo o tipo de solução. Vidros são altamente resistentes a soluções ácidas e levemente básicas, com exceção do ácido fluorídrico, mas são atacados facilmente por soluções básicas mais concentradas.

Vidros sofrem mais ataque químico quando estão armazenados do que com seu uso propriamente dito, pois a relação entre o volume de solução e a superfície de vidro é importante.

A resistência hidrolítica varia de acordo com a composição do vidro. Vidros que possuem uma quantidade maior de elementos alcalinos e alcalinos terrosos serão mais suscetíveis ao ataque hidrolítico. Existem alguns tratamentos que podem ser utilizados para aumentar a resistência química dos vidros: consistem em retirar íons alcalinos da superfície deixando-a mais resistente (AKERMAN, 2000).

## **(e) Propriedades Ópticas**

O vidro por não apresentar estrutura cristalina, tem a característica de ser isotrópico, isto é, suas propriedades independem a posição na qual são analisadas. Portanto, quando uma massa de vidro é homogênea e não sujeita a tensões, ela é óticamente isotrópica.

Quando um feixe de luz incide sobre uma superfície de vidro, parte da luz é refletida e o restante passa para dentro do vidro, onde, devido à maior densidade deste, o feixe é desviado, ou refratado. Parte da energia luminosa é perdida por absorção no vidro. Com a saída do feixe pela superfície oposta, o fenômeno de reflexo e refração se repete. A transmitância do vidro é a relação entre a intensidade do feixe emergente e a intensidade do feixe incidente.

## **4.2. Resíduos Sólidos**

### **4.2.1. Definição e classificação de resíduos sólidos**

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT (2004) (Norma Brasileira Regulamentadora- NBR 10004 – Resíduos Sólidos: Classificação), os resíduos sólidos podem ser definidos como os resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Ainda de acordo com a ABNT (2004), a classificação dos Resíduos Sólidos Industriais (RSI) envolve a identificação do processo ou atividade de origem, os constituintes e características do resíduo. Os RSI constituem aqueles que são somente gerados de forma direta ou indireta durante o processo de transformação. O RSI é chamado “resíduo último”, isto é, aquele cujo gerador considerou “não aproveitável”, por qualquer razão técnica ou econômica, em determinado momento.

A caracterização física e química dos resíduos sólidos industriais é considerada de fundamental importância. Esta etapa objetiva o estabelecimento das diretrizes que guiam a elaboração dos programas institucionais de minimização, as operações de acondicionamento, coleta e transporte, a definição das técnicas de tratamento e a disposição final mais adequada ao resíduo em estudo.

Leripio (2004) aborda que na Europa a situação dos resíduos é determinada por uma forte inquietação em relação à recuperação e ao reaproveitamento energético. E, na China devido ao grande contingente de pessoas, o povo considera que os resíduos orgânicos são de responsabilidade de cada um e não do governo, ou melhor, do gerador.

A Figura 4.8 apresenta como são classificados os resíduos de acordo com o local em que eles se formam.

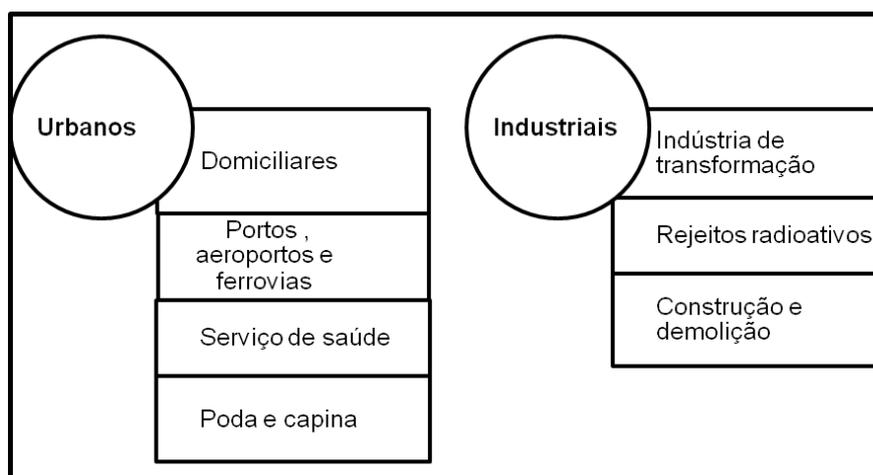


Figura 4.8 - Classificação dos resíduos sólidos quanto à origem (Ribeiro e Morelli, 2009)

De acordo com a norma NBR 10004 (ABNT, 2004), a segregação dos resíduos na fonte geradora e a identificação da sua origem são partes integrantes dos laudos de classificação, onde a descrição de matérias-primas, de insumos e do processo no qual o resíduo foi gerado devem ser explicitados.

A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem.

Os resíduos sólidos são classificados em dois grupos – perigosos (Resíduo classe I) e não perigosos (Resíduo classe II), sendo ainda este último grupo subdividido em não inerte (classe II – A) e inerte (classe II – B).

Os resíduos classe I, considerados perigosos pela norma, são todos aqueles que apresentam periculosidade ou características como:

- Corrosividade: atacam materiais e organismos vivos devido a suas características ácidas ou básicas intensas;
- Reatividade: reagem com outras substâncias, podendo liberar calor e energia;
- Toxicidade: agem sobre os organismos vivos, causando danos a suas estruturas biomoleculares;
- Inflamabilidade: podem entrar em combustão facilmente ou até de forma espontânea;
- Patogenicidade: apresentam características biológicas infecciosas, contendo microorganismos ou suas toxinas.

Qualquer resíduo que apresente pelo menos uma das cinco características acima descritas será classificado como resíduo perigoso e deverá ser tratado ou disposto em obediência a condições especiais. Segundo a NBR 10004/2004, alguns exemplos de resíduos classe II, são:

- Resíduo de restaurante (restos de comida);
- Resíduo de papel e papelão;
- Resíduo de madeira;
- Resíduo de borracha e plástico.

Os resíduos classe II A - Não Inertes, são definidos pela norma, como aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduo classe I – Perigosos ou de resíduos classe II B - Inertes, nos termos desta norma. Os resíduos classe II A - Não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Por sua vez, os resíduos classe II B – Inertes, são definidos como qualquer resíduo que, quando amostrado de forma representativa e, submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, a temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizado a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, executando-se aspecto, cor, dureza e sabor.

O Quadro 4.3 apresenta de forma sumarizada os critérios de classificação dos resíduos sólidos da NBR 10004 (ABNT, 2004), de acordo com a sua periculosidade.

Quadro 4.3 - Classificação dos resíduos sólidos de acordo com a ABNT (ABNT, 2004)

<b>Classes</b>	<b>Classificação</b>	<b>Características/Exemplos</b>
CLASSE I	Perigosos	Inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
CLASSE II	Não perigosos	Resíduo de restaurante (restos de comida); resíduo de papel e papelão; resíduo de madeira; resíduo de borracha e plástico.
CLASSE II - A	NÃO INERTE	Biodegradável, combustível e solúvel em água.
CLASSE II - B	INERTE	Não apresenta atividade, não reage, não é solúvel em água.

A Figura 4.9 ilustra o fluxograma com o método de classificação dos resíduos sólidos quanto ao risco à saúde pública e ao meio ambiente de acordo com a NBR 10004.

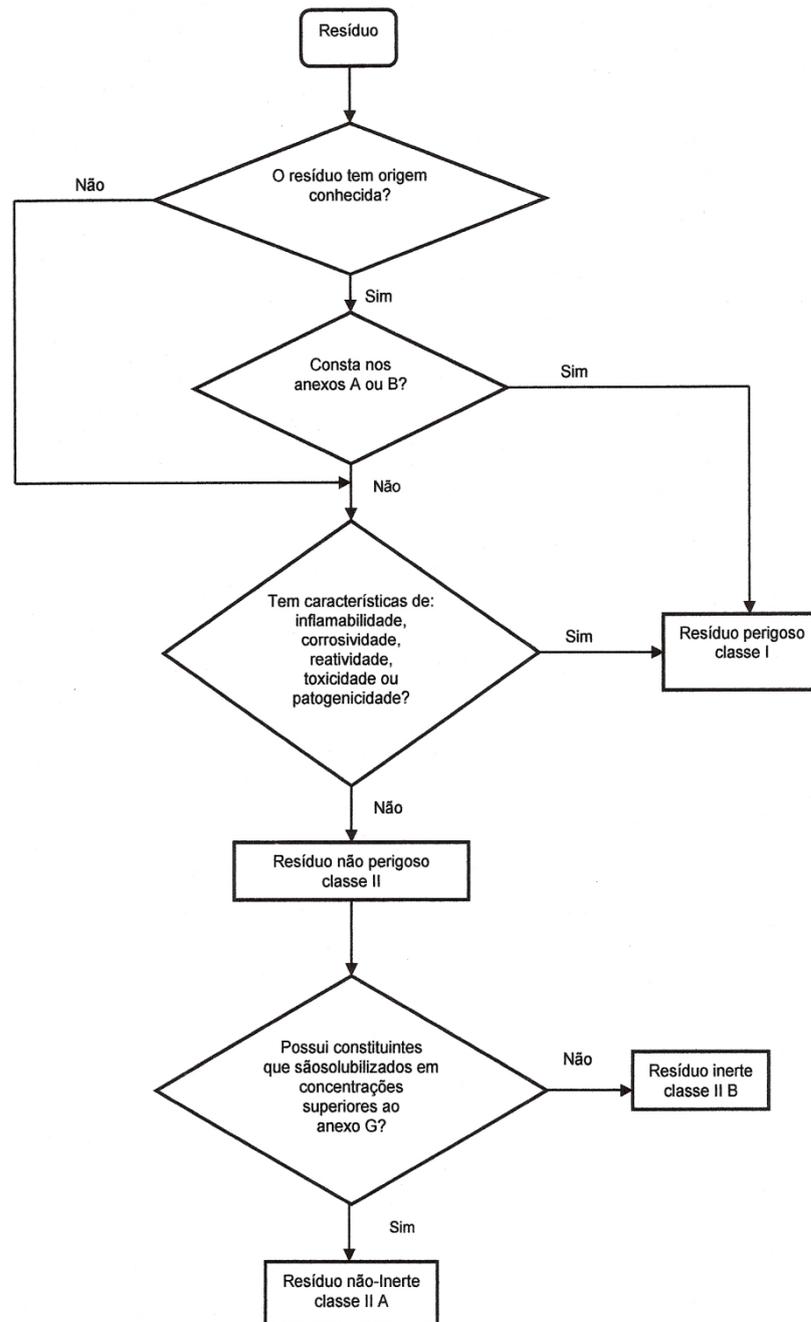


Figura 4.9 - Esquema simplificado para classificação dos resíduos sólidos de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004).

A norma NBR 10004 estabelece os critérios de classificação e os códigos para a identificação dos resíduos de acordo com suas características.

Todos os resíduos ou substâncias listados nos anexos A, B, D, E, F e H da norma têm uma letra para codificação, seguida de três dígitos.

Os resíduos perigosos constantes no anexo A são codificados pela letra F e são originados de fontes não específicas. Os constantes no anexo B são codificados pela letra K e são originados de fontes específicas.

Os resíduos perigosos classificados pelas suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e potogenicidade são codificados conforme indicado a seguir:

- ✓ D001: qualifica o resíduo como inflamável;
- ✓ D002: qualifica o resíduo como corrosivo;
- ✓ D003: qualifica o resíduo como reativo;
- ✓ D004: qualifica o resíduo como patogênico.

Os códigos D005 a D052 constantes no anexo F identificam resíduos perigosos devido à sua toxicidade, conforme ensaio de lixiviação realizado de acordo com ABNT NBR 10005.

Os códigos identificados pelas letras P e U, constantes nos anexos D e E, respectivamente, são de substâncias que, dada a sua presença, conferem periculosidade aos resíduos e serão adotados para codificar os resíduos classificados como perigosos pela sua característica de toxicidade.

#### **4.2.2. Reciclagem de Resíduos Sólidos**

Durante muitos anos a preocupação das indústrias foi de apenas produzir, sem se preocupar com o destino de seus resíduos, entretanto, hoje algumas empresas começam a ter ciência da limitação dos recursos naturais e dos impactos causados por seus rejeitos, e passam a adotar práticas para melhor aproveitamento dos recursos naturais e maior eficiência dos processos a fim de reduzir a geração de resíduos industriais.

Embora seja possível e prioritário reduzir a quantidade de resíduo durante a produção e até o pós-consumo, eles sempre são gerados. O fechamento do ciclo produtivo, gerando novos produtos a partir da reciclagem de resíduos, é uma alternativa insubstituível. Assim o desenvolvimento de tecnologias para reciclagem de resíduos ambientalmente eficientes e seguras, que resultem em produtos com desempenho técnico adequado e que sejam economicamente competitivas nos diferentes mercados é um desafio de fundamental importância (SILVA, 2006).

Outro fato a ser considerado é que embora a redução na geração de resíduo seja sempre uma ação necessária, ela é limitada, uma vez que existem impurezas na matéria-prima, envolve custos e patamares de desenvolvimento tecnológico (ÂNGULO *et al.*, 2001).

Uma grande variedade de resíduos vem sendo utilizados em substituição aos materiais convencionais, tanto por motivos econômicos, como ambientais. Plásticos, vidros, fibras naturais, entre outros são exemplos de materiais que já estão sendo utilizados, como agregados ou misturados, na produção de materiais como o concreto, por exemplo, abrindo assim um amplo campo para o desenvolvimento de novos produtos, com características físicas e mecânicas semelhantes ou melhoradas se comparada aos materiais convencionais (SILVA, 2006).

A reciclagem traz ainda os seguintes benefícios:

- ✓ Contribui para diminuir a poluição do solo, água e ar;
- ✓ Melhora a limpeza da cidade e a qualidade de vida da população;
- ✓ Prolonga a vida útil de aterros sanitários;
- ✓ Melhora a produção de compostos orgânicos;
- ✓ Gera empregos para a população não qualificada;
- ✓ Gera receita com a comercialização dos recicláveis;
- ✓ Estimula a concorrência, uma vez que produtos gerados a partir dos reciclados são comercializados em paralelo àqueles gerados a partir de matérias-primas virgens;
- ✓ Contribui para a valorização da limpeza pública e para formar uma consciência ecológica.

De acordo com Ângulo *et al.* (2001), um parâmetro que geralmente é desprezado na avaliação de produtos reciclados é o risco à saúde dos usuários do novo material, e dos próprios trabalhadores da indústria recicladora, devido a lixiviação de frações solúveis ou até mesmo pela evaporação de frações voláteis. Os resíduos muitas vezes são constituídos por elementos perigosos como metais pesados e compostos orgânicos voláteis. Estes materiais mesmo quando inertes nos materiais - após a reciclagem - podem apresentar riscos, pois nem sempre os processos de reciclagem garantem a imobilização destes componentes.

A valorização do produto reciclado, como opção ao tradicional, exige que o produto possua algumas características que demonstrem ao consumidor que ao utilizar este produto estará contribuindo diretamente para uma melhoria na qualidade de vida atual e futura através da redução dos níveis de impactos ambientais. Dessa forma um estudo de viabilidade técnica, econômica e ambiental é de extrema importância antes do lançamento do produto no mercado.

#### **4.2.3. Resíduos sólidos para emprego em cerâmica vermelha**

A indústria de cerâmica vermelha está entre as indústrias que mais incorporam resíduos industriais e urbanos; isto é devido a sua grande produção que facilita a incorporação de vários resíduos, além de suas propriedades físicas e mecânicas. O aproveitamento de resíduos industriais não é novidade e vem ocorrendo em vários países. São três as principais razões que levam um país a reciclar seus resíduos: o esgotamento da matéria-prima, o aumento do volume dos resíduos e a necessidade de compensar o desequilíbrio provocado pela alta do petróleo (SILVA, 2006).

Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, de vidro, da indústria de papel e celulose, da indústria metalúrgica, de saneamento e limpeza pública, energética, entre outros. De acordo com Santos *et al.* (2004), a heterogeneidade da argila tradicional possibilita a incorporação de vários tipos de resíduos (tais como: papel, da indústria têxtil, do refino do petróleo, resíduos urbanos, etc.) com um pequeno sacrifício na propriedade do produto final.

Entretanto, Dondi *et al.* (1997 a, b) ressaltam, que alguns tipos de resíduos podem melhorar o processamento e a qualidade da cerâmica. Devido à composição variada das massas argilosas e da sua plasticidade, é possível a incorporação de diversos tipos de resíduos com o objetivo de reduzir os resíduos provenientes de atividades diversificadas.

Ainda de acordo com os autores, podemos classificar os resíduos quanto a sua incorporação em cerâmica vermelha em:

- (i) Resíduos combustíveis;
- (ii) Cinzas;
- (iii) Resíduos fundentes;

(iv) Resíduos redutores de plasticidade e plastificantes.

A seguir apresenta-se de forma mais detalhada a classificação sugerida por Dondi *et al.* (1997 a,b):

- **Resíduos combustíveis:** os resíduos combustíveis, em geral, possuem elevada quantidade de matéria orgânica que, quando queimados, provocam reações exotérmicas, com a liberação de calor para o processo. Esta categoria inclui resíduos de rejeitos urbanos, de estações de tratamento de água, da indústria têxtil e de curtume, resíduos derivados da extração e refino de petróleo e indústria de madeira e de papel. Uma desvantagem gerada pela incorporação de resíduos combustíveis é a liberação de gases, alguns podendo ser tóxicos, ocasionado um aumento da porosidade do material após o processo de queima.
- **Cinzas:** são resíduos provenientes da queima de produtos com elevado teor de carbono, produzindo matéria inorgânica que não tem propriedades combustíveis. Pode-se citar como exemplo, a incineração de lixo urbano com objetivo de gerar energia, bem como reduzir o volume e a massa desses resíduos economizando espaço e promovendo a desinfecção do aterro com a queima da matéria orgânica.
- **Resíduos fundentes:** são aqueles que diminuem o ponto de fusão das massas cerâmicas, representando um ganho energético de combustível para a queima das massas cerâmicas ou a formação de fase vítrea com características adequadas ao processo cerâmico. Esses resíduos são geralmente provenientes do resíduo de vidros, da lama de esmaltação das cerâmicas e dos rejeitos da indústria mecânica e metalúrgica.
- **Resíduos redutores de plasticidade e plastificantes:** estes resíduos caracterizam-se por serem materiais que, quando adicionados às massas cerâmicas, provocam a redução de sua plasticidade geral. Eles são provenientes de resíduos de vidros, das indústrias de mineração, beneficiamento mineral, apresentando composição química e granulométrica bastante variável, dependendo da origem do material. As quantidades de resíduos redutores de plasticidade incorporados as massas cerâmicas podem variar bastante, provocando mudanças nas propriedades mecânicas, retração linear e absorção de água.

Vieira e Monteiro (2009) propuseram uma nova classificação sobre a incorporação de diferentes tipos de resíduos sólidos em cerâmica vermelha:

- **Resíduos combustíveis:** são ditos aqueles que apresentam alto poder calorífico devido à elevada concentração matéria orgânica. Essa categoria inclui resíduos da indústria de papel, lama de alto forno e resíduos derivados da extração e refino de petróleo.
- **Resíduos fundentes:** aqueles que apresentam uma quantidade relativamente alta de metais alcalinos e alcalinos terrosos ( $K_2O$  e  $Na_2O$ ) que em reação com a sílica e a alumina promovem a formação de fase líquida aumentando a densificação. Nessa categoria os autores incluem resíduo de vidro, de serragem de rochas ornamentais e cinzas.
- **Resíduos que afetam as propriedades cerâmicas:** são os resíduos que afetam as propriedades cerâmicas como aqueles que interferem na resistência mecânica, absorção de água e retração linear. Os autores classificam como resíduos que afetam as propriedades cerâmicas o chamote, resíduos de mineração, lodo de estação de tratamento de água e cinzas.

Os estudos sobre a incorporação de resíduos em cerâmicas vermelhas tem se tornado cada vez mais frequentes e assim se tornado alvo de grande interesse científico, visto que algumas vantagens são observadas. Além disso, a incorporação de resíduos em cerâmica vermelha pode minimizar os prováveis impactos causados ao ambiente se forem descartados no meio.

Nas seções que se seguem são discutidos os processos de reciclagem dos resíduos de vidros. Em especial, apresenta-se uma abordagem especial da reciclagem das lâmpadas fluorescentes. A reciclagem de resíduos de vidro é discutida no âmbito de sua incorporação em cerâmica vermelha.

### 4.3. Reciclagem de resíduo de vidro

O fato de se incorporar resíduo de vidro, está zelando-se pela sociedade. É uma questão em que são incluídos aspectos relevantes como a proteção ambiental. Uma das soluções viáveis é a utilização de reaproveitamento, que são muito usadas em processos industriais, que proporcionem um fim racional para o resíduo e ao mesmo tempo diminua o consumo dos recursos naturais como matéria-prima.

É difícil imaginar uma sociedade sem a utilização de materiais vítreos. Mas a mesma característica que o torna único para fabricação de embalagens (estabilidade química) é um problema para o seu descarte e também uma solução quando se

pensa em sua reciclagem. O vidro pode ser reciclado infinitas vezes sem perder suas propriedades. A reciclagem atualmente começa a se tornar não só um diferencial, mas sim um princípio básico para as indústrias em todos os ramos.

Na atualidade tem aumentado cada vez mais a quantidade de resíduos sólidos poluentes gerados nas atividades industriais e urbanas. Esta situação tem conduzido a sociedade à busca por novos métodos alternativos de disposição final, que sejam ambientalmente corretos e de baixo custo. Um caso particular são os resíduos sólidos de vidros que são gerados em enormes quantidades no mundo todo. A problemática da reciclagem de resíduos de vidros não é uma tarefa simples, principalmente para aqueles vidros que contêm quantidades significantes de metais pesados.

Segundo o SINDUSCON-SP, Sindicato da Indústria da Construção Civil do Estado de São Paulo (2005), tem-se que a utilização dos resíduos de vidros está ligada, além das citadas anteriormente, às questões destacadas abaixo:

- ✓ **Questão do lixo:** Os danos causados pelo lixo em que no caso específico deste trabalho, os resíduos do vidro, são inúmeros. Destacando dentre eles: proliferação de agentes transmissores de doenças; ocupação de vias e logradouros públicos por resíduos, gerando problemas na circulação de pessoas e veículos, degradando a paisagem urbana e a existência e acúmulo de resíduos que podem gerar riscos por sua periculosidade.
- ✓ **Aspecto econômico:** A utilização dos resíduos incorporando-se ao material cerâmico que acarretará redução nas despesas finais, gerenciando soluções que sejam oportunas e viáveis à indústria cerâmica.
- ✓ **Aspecto social:** O fato de se incorporar à cerâmica vermelha, resíduo de vidro, está zelando-se pela sociedade. É uma questão em que são incluídos aspectos como a proteção ambiental. Uma das soluções viáveis é a utilização de reaproveitamento, que são muito usadas em processos industriais, que proporcionem um fim racional para o resíduo e ao mesmo tempo diminua o consumo dos recursos naturais como matéria-prima. Na atualidade o aumento da quantidade de resíduos sólidos poluentes gerados nas atividades industriais e urbanas tem conduzido a sociedade na busca por novos métodos alternativos de disposição final, que sejam ambientalmente corretos e de baixo custo. Em particular, os resíduos sólidos de vidros são gerados em enorme quantidade no mundo todo.

A problemática da reciclagem de resíduos de vidros não é uma tarefa simples, principalmente para aqueles vidros que contém quantidades significantes de materiais pesados. Um dos métodos mais promissor para a reciclagem de vidros é a incorporação deles em massa cerâmica para a fabricação de produtos cerâmicos tradicionais, considerando que a indústria cerâmica muitas vezes se depara com a escassez de reservas de matéria-prima.

A reciclagem de vidros ocorre principalmente por meio da fusão do vidro e a formação de novos utensílios, como garrafas, vasilhames, telhas, calhas, fritas para cerâmica, etc. (ABIVIDRO, 2010). Na reciclagem tradicional os vidros são selecionados por cores: incolor, verde e marrom. De modo geral, os vidros encontrados nos lixões são provenientes do lixo doméstico e comercial, abrangendo garrafas, lâmpadas incandescentes, molduras, janelas e potes de conservação para alimentos.

Segundo Luz (2008), a maior preocupação com o resíduo de vidro é a contaminação. O vidro que vai para o derretimento (fusão) não pode conter materiais como metal, plástico, areia, material orgânico em excesso, etc. para não contaminar o produto final diminuindo a qualidade do produto que será formado.

Embalagens de vidro podem ser totalmente reaproveitadas no ciclo produtivo, sem nenhuma perda de material. A produção a partir do próprio vidro também consome menor quantidade de energia e emitem resíduos menos particulados de CO<sub>2</sub>, o que também contribui para a preservação do meio ambiente.

Outro aspecto é o menor descarte de lixo, reduzindo os custos de coleta urbana, e aumentando a vida útil dos aterros sanitários. Ao agregarmos o caco na fusão, diminuimos a retirada de matéria-prima da natureza, como demonstrado no Quadro 4.4.

Quadro 4.4 – Comparação de material reciclado de vidro e seus ganhos ecológicos (Luz, 2008)

<b>Material</b>	<b>Ganho ecológico</b>
10% de “cacos”	4% de ganho energético no processo
1 t de “cacos”	Economia de 1,2 t de matérias-primas
10% de “cacos”	Reduz em 5% a emissão de CO <sub>2</sub> (Protocolo de Kyoto)

Na reciclagem de vidros são usados dois processos básicos: derretimento e moagem. O derretimento é considerado o processo mais comum e mais conhecido. Ele requer menor energia para a fundição. Nesse processo o vidro é submetido à nova fusão (derretido) e é muito utilizado em escala industrial.

No processo de moagem o vidro é moído ou quebrado em cacos, objetivando a obtenção de menores granulometrias. Importante na moagem é evitar ou reduzir ao máximo a contaminação do produto a ser moído.

Em geral, os resíduos de vidros podem ser classificados como “recicláveis” e “não recicláveis”. Isto significa que um volume considerável de resíduos de vidros não pode ser reciclado via processos tradicionais. O quadro 4.5 apresenta os diversos tipos de vidros que são mais facilmente reciclados.

Quadro 4.5 - Tipos de vidros recicláveis e não recicláveis (ABIVIDRO, 2010)

<b>Vidros “Recicláveis”</b>	<b>Vidros “Não-recicláveis”</b>
Garrafas de bebida alcoólica e não alcoólica (refrigerantes, cerveja, suco, água, vinho, etc)	Espelhos, vidros de janela e box de banheiro, lâmpadas, cristal.
Frascos em geral (molhos, condimentos, remédios, perfumes e produtos de limpeza)	Ampolas de remédios, formas, travessas e utensílios de mesa de vidro temperado.
Potes de produtos alimentícios	Vidros de automóveis.
Cacos de embalagens	Tubos de televisão e válvulas.

No Brasil o vidro ainda não está no topo dos materiais reciclados. Os altos níveis de reciclagem estão mais associados ao valor das matérias-primas e aos altos níveis de pobreza e desemprego do que à educação e à conscientização ambiental. É por conta disto que o papel, o vidro, a resina pet, as latas de aço, e as embalagens cartonadas, de mais baixo valor de mercado, apresentam índices de reciclagem bem menores que as latas de alumínio (LUZ, 2008).

Existem muitos exemplos de aplicações da reciclagem do vidro na construção: isolamento térmico, agregados para concreto e asfalto e constituinte do cimento, como aditivo pozolânico, produção de fritas cerâmicas, em cerâmica vermelha, dentre outras.

#### 4.4. Incorporação de resíduo de vidro em cerâmica vermelha

Dentro da grande área cerâmica, a cerâmica vermelha é a área que consegue absorver as maiores quantidades de resíduos provenientes de diversos setores industriais. Estes resíduos são oriundos da: construção civil, indústria vidreira, lodos de tratamento de efluentes de várias indústrias, indústria têxtil, indústria de papel, indústria de curtume, processo de fabricação de granito e mármore, indústria siderúrgica e também da própria indústria cerâmica.

O vidro é um material com grande diferencial no seu reaproveitamento, já que pode ser reciclado e reaproveitado cem por cento. Em cerâmica vermelha, existem vários centros de pesquisas que trabalham com a incorporação de vidros em massas cerâmicas, isto acontece, pois o vidro apresenta geralmente em sua composição química, óxidos essenciais para a indústria cerâmica de um modo geral, e ainda possui teores considerados de óxidos fundentes que auxiliam muito no processo de sinterização, já que se reduz a temperatura de sinterização e consequentemente o gasto com combustível para o aquecimento do forno.

Este trabalho tem como objetivo principal investigar o reaproveitamento do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente em cerâmica vermelha. Neste sentido, cabe ressaltar que na literatura pesquisada não foram encontrados trabalhos desenvolvidos com o intuito de investigar a incorporação de vidro de lâmpada fluorescente em cerâmica vermelha, o que enfatiza o ineditismo do trabalho de doutoramento proposto. A seguir serão apresentados, sucintamente, alguns trabalhos que abordaram a incorporação de outros tipos de vidro para fabricação de cerâmica vermelha.

Pereira Filho *et al.* (2002) utilizaram em seu trabalho vidro soda-cal na forma de pó e adicionaram este resíduo a uma argila taguá da região de Jundiaí, SP, que é frequentemente usado para a fabricação de blocos e telhas cerâmicas, nos teores 5, 10 e 15% em peso. Os corpos-de-prova foram sinterizados a 950°C e algumas propriedades cerâmicas foram avaliadas, como retração linear, absorção de água e resistência mecânica.

Seus resultados mostraram que quanto maior o teor de vidro adicionado consegue-se uma redução sensível na absorção de água (10,5% para 2,0%), bem como um aumento expressivo na resistência à flexão (11,8 para 31,3 MPa), o que

reforça a ideia que este resíduo pode ser perfeitamente usado na fabricação de produtos cerâmicos.

Grespan Setz *et al.* (2001) estudaram os efeitos da incorporação de pó de vidro sodo-cálcico, proveniente da etapa de polimento de fabricação de peças de vidro em uma massa cerâmica vermelha conformada por prensagem a seco. Foram efetuados ensaios de resistência à flexão, absorção de água e retração após a sinterização. Devido à dispersão dos resultados nos materiais cerâmicos, os autores usaram o método estatístico de Weibull para comparar a resistência mecânica contendo diferentes teores de pó de vidro. As composições estudadas possuem 0, 6, 13% em peso de vidro adicionado e a temperatura de sinterização foi de 1000°C.

Seus resultados mostraram que a adição deste resíduo aumenta a retração linear e diminui a absorção de água à medida que o teor de vidro aumenta. Já para a tensão de ruptura, o maior valor encontrado pelos pesquisadores é para a composição com 6% de vidro ( $11,3 \pm 8,2$  MPa) seguido de perto da composição que possui 10% ( $10,7 \pm 4,5$  MPa). Nas conclusões, os autores relatam que a adição do vidro em pó aumenta a tensão de ruptura, reduz a absorção de água e aumenta a retração linear quando comparados com os corpos-de-prova confeccionados somente com uma argila Taguá.

Luz e Ribeiro (2007) estudaram os efeitos da adição de um resíduo de vidro, com teores de 5 e 20% em massas cerâmicas para produção de grés porcelanato. As temperaturas analisadas neste trabalho para a queima das peças variaram entre 1000 a 1250°C. Os resultados mostraram que o resíduo do pó de vidro atuou como fundente, em substituição parcial ao feldspato, assim melhorando o processo de densificação. As amostras referentes à composição 25% de Feldspato e 5% de vidro, apresentaram os melhores resultados de retração linear, absorção de água, módulos de ruptura e de Weibull.

Godinho *et al.* (2004 a, b; 2005) incorporaram três tipos de vidros (vasilhame, plano, e de tubo de TV), em uma massa argilosa usada na fabricação de telhas e avaliaram o comportamento de densificação das peças. As quantidades usadas destes materiais foram de 6, 13 e 20% em peso. Os corpos-de-prova foram sinterizados em três temperaturas: 900, 975 e 1050°C.

O comportamento das composições com a adição de vidro em comparação com a argila pura, assim como Grespan Setz *et al.* (2001), mostrou uma queda nos valores de absorção de água, e um aumento para a retração de queima e resistência

à flexão. Os valores para as composições com vidro de vasilhame e plano apresentaram influência similar nos parâmetros estudados. Já a composição com vidro de tubo de TV incorporado mostrou uma menor influência, resultado da sua granulometria mais grosseira.

De acordo com a Figura 4.10, observa-se que a adição de 6% em peso de vidro não influenciou de forma significativa as propriedades medidas, comparando-se com as propriedades dos corpos preparados com a massa sem adição de vidro. De forma geral, a adição de vidro diminuiu a absorção de água, aumentou a retração de queima e aumentou a tensão de ruptura. Quanto à influência de cada tipo de vidro adicionado, percebe-se que o vidro de vasilhame foi o que mais influenciou as propriedades das amostras, seguido pelo vidro plano e o de tubo de TV.

Com relação ao vidro de tubo de TV, este foi o que menos influenciou as propriedades. No entanto, este tipo de vidro apresentou a menor adição em volume e é também o mais grosseiro de todos. Apesar disso, seu comportamento não esteve tão abaixo. Este tipo de vidro possui menor quantidade de óxidos alcalinos, entretanto possui grande quantidade de óxido de chumbo. Os autores concluíram que a adição de vidro alterou a composição da massa, elevando os teores de óxidos fundentes. Isto, em princípio, auxilia a densificação da estrutura. Os resultados indicaram que a adição de vidro realmente ajuda a densificar a estrutura, pois a diminuição da absorção de água e o aumento da retração linear são sinais claros da maior densificação estrutural. Foi também verificado que o aumento da tensão de ruptura é consequência da diminuição da porosidade. Quanto maior a quantidade de fundente e melhor a dispersão, maior será o efeito do aditivo sobre a densificação.

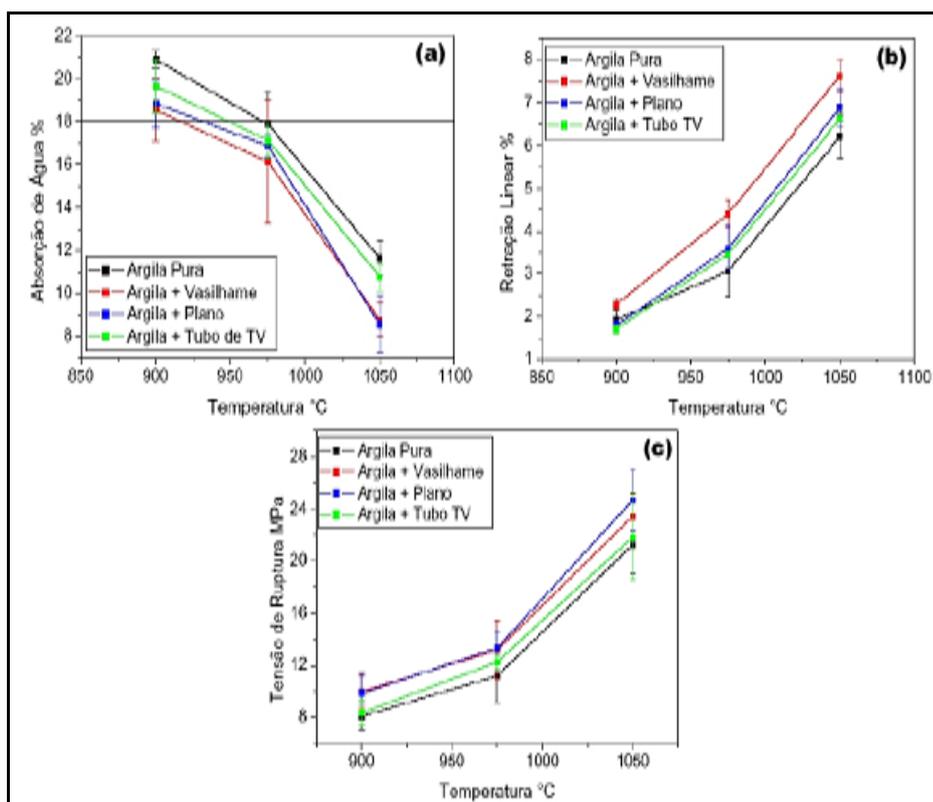


Figura 4.10 - Propriedades tecnológicas da incorporação de resíduos de vidros em massa cerâmica argilosa (Godinho *et al.*, 2004)

A Tabela 4.2 apresenta a composição química dos vidros estudados por Godinho *et al.*, (2005).

Tabela 4.2 – Composição química dos vidros utilizados (Godinho *et al.*, 2005)

(% em peso)									
Material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PbO	PF
Vidro plano	65,75	0,66	12,5	3,05	0,12	16,71	0,74	<0,01	0,48
Vidro de embalagens	67,49	0,90	12,60	0,10	0,09	16,65	0,79	<0,01	0,51
Vidro tubo de TV	48,60	1,68	2,80	1,80	0,11	7,31	7,68	24,96	0,67

O objetivo do estudo de Oliveira *et al.* (2004) foi reduzir o impacto ambiental através da incorporação do vidro de embalagem em indústrias de cerâmica vermelha para fabricação de tijolos e telhas. As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas dos pontos de vistas químico, mineralógico e térmico. Os resíduos de vidro foram incorporados nas quantidades de 3, 5, 7 e 10 %. A etapa de sinterização ocorreu com temperatura de patamar de 950°C.

As amostras depois de sinterizadas foram avaliadas em relação à resistência mecânica, absorção de água e retração linear de queima e de secagem. De forma geral, os autores observaram que algumas vantagens ocorreram com a adição de vidro de embalagem, como a diminuição da absorção de água e aumento da resistência mecânica.

Costa *et al.* (2009) estudaram o reaproveitamento de garrafas de vidro como agregado para a produção de telhas. Foram preparadas quatro misturas contendo 0, 5, 8 e 10% de pó de vidro, para dois tamanhos de partículas alfa e beta ( $\alpha$ : 0,088 - 0,125 e  $\beta$ : 0,037 – 0,088), em cinco diferentes temperaturas (800, 900, 1000, 1100 e 1200°C).

A composição química típica média dos óxidos no recipiente e vidro da janela foi dada pelos seguintes valores (óxido%): SiO<sub>2</sub> (72,8), Na<sub>2</sub>O (13,7), CaO (8,8), MgO (4,0), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,12), K<sub>2</sub>O (0,04) e SO<sub>3</sub> (0,26). Portanto, a presença de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos na composição do vidro atuou como fundentes ajudando o processo de sinterização do material cerâmico com pó de vidro incorporadas. Os resultados encontrados são resumidamente descritos a seguir:

- Retração linear de secagem foi pequena, variando entre 1 e 2%. A incorporação de 5 e 8% de pó de vidro causou uma expansão pequena e 10% de pó de vidro não causou praticamente nenhum efeito.
- Retração linear de queima (RLQ): a 800°C, para todas as concentrações do pó de vidro com granulometria alfa e, 8 e 10% para beta, a RLQ não foi alterada, considerando o desvio padrão. Para a amostra com 5% de vidro incorporado (granulometria beta) diminuiu ligeiramente. Entre 900 e 1000°C, a RQL da cerâmica incorporada com 5% de vidro reduziu. Acima de 1000°C, houve uma tendência para a retração linear aumentar para as amostras com pó de vidro ( $\alpha$  e  $\beta$ ).
- A absorção de água (AA) diminuiu com o aumento da concentração de vidro na amostra e também com o aumento da temperatura de queima, todas as amostras apresentaram uma AA <17%. Portanto, nas temperaturas de queima de cerâmica vermelha (800 a 950°C) todas as amostras apresentaram AA em acordo com os valores limites. Para queima em 1100°C, AA foi inferior a 10%, e em 1200°C, as amostras com 10% de vidro (alfa e beta) mostrou AA <7,5%. Todos estes valores estão abaixo do valor máximo recomendado para a produção de telhas. O

comportamento da AA com o aumento da temperatura de queima foi semelhante para 8 e 10%, para os dois tipos de pó de vidro (alfa e beta).

- Resistência à flexão (RF) foi superior a 5 MPa, para todos os corpos de prova.

Os resultados mostraram que a incorporação de pó de vidro tende a melhorar todas as propriedades tecnológicas da argila estudada para temperaturas de queima superiores a 1000°C.

Loryuenyong *et al.* (2009) desenvolveram um estudo com o intuito de investigar a incorporação de vidro plano utilizado na construção civil em uma massa cerâmica utilizada na fabricação de tijolos. As propriedades físicas e mecânicas foram avaliadas em função da quantidade de resíduo de vidro adicionado à massa e da temperatura de queima. As amostras foram preparadas com incorporações do resíduo de vidro de 0, 15, 30 e 45% em peso. A etapa de sinterização ocorreu com temperaturas que variaram de 1000 a 1200°C.

A Figura 4.11 mostra as micrografias obtidas por MEV das peças cerâmicas incorporadas com 30% do resíduo de vidro em função da temperatura de queima. Pode-se observar que à medida que a temperatura de queima foi aumentada, as fases do vidro tornaram-se mais vitrificadas. Ao aumentar temperatura de queima, as partículas de vidro foram eventualmente fundidas, reduzindo a porosidade total, contribuindo para a densificação da cerâmica.

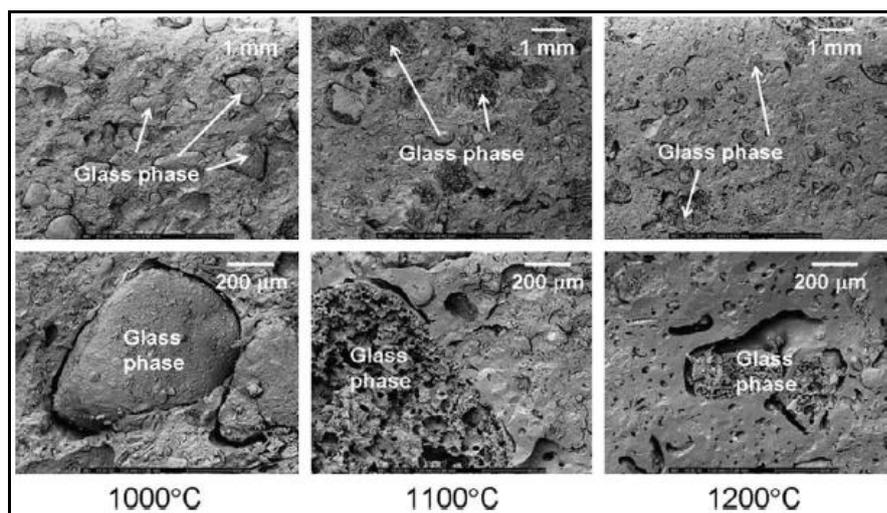


Figura 4.11 – Micrografias por MEV das cerâmicas com 30% de vidro queimadas nas três temperaturas (Loryuenyong *et al.*, 2009)

Os resultados também indicaram que a incorporação do resíduo em massa cerâmica, em quantidades adequadas, melhora propriedades físicas e mecânicas das peças. A resistência à compressão aumentou de 26 para 41 Mpa e absorção de água reduziu de 3 para 2% nas amostras contendo 15 e 30% de resíduo de vidro. Estes resultados foram acentuados com temperatura de queima de 1100°C. Neste sentido, os autores sugerem 1100°C como a temperatura de queima mais apropriada. A resistência mecânica da cerâmica com 45% em peso de vidro incorporado diminuiu enquanto, a absorção de água e porosidade aberta foram significativamente aumentadas. Neste sentido, esta quantidade se apresenta como não adequada para incorporação em massa cerâmica para fabricação de tijolos.

Reis *et al.* (2007) tiveram como objetivo estudar a adição de escória de alto-forno e vidro reciclado, proveniente de uma empresa de coleta e reciclagem do sul do estado de Santa Catarina, em combinação com argilas. Os resíduos foram previamente caracterizados e posteriormente foram formuladas misturas contendo entre 10 e 30% em peso de cada um destes dois resíduos combinados com uma argila comercial.

As fases presentes foram identificadas por difratometria de raios X (DRX). O comportamento térmico dos materiais foi avaliado por meio de ensaios de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG).

De acordo com os resultados de DRX, o vidro apresentou-se como material vítreo, sem a presença de fase cristalina que pudesse ser identificada pela difração de raios X, e após tratamento térmico a 1000°C, continuou sendo caracterizado como material predominantemente vítreo, apenas sendo diferenciado pela presença de silicato de sódio. Esse resultado destaca a característica estável desse vidro, que mesmo para temperaturas da ordem de 1000°C apresentam baixa tendência à cristalização. Nesse caso, este comportamento é interessante, visto que um processo de cristalização minimizaria o efeito do vidro como agente fundente.

As curvas de análise térmica diferencial para o vidro não identificou evento significativo, a não ser o da fusão do material, identificado por evento endotérmico com ponto mínimo a 1357,2°C. A combinação de vidro com a argila resultou em aumento significativo da eficiência de sinterização da argila, resultando em redução na absorção de água de 25% para 10%, para tratamento térmico a 1100°C. Apesar da incorporação de 30% em peso de vidro, os corpos de prova mantiveram a forma, mesmo após sinterização a 1100°C.

Dondi *et al.* (2009) buscaram avaliar uma possível forma de reutilização de resíduos de vidros da tela de monitores de computadores e vidro do tubo de TV na fabricação de tijolos e telhas. As reciclagens tanto do tubo de TV quanto do painel de vidro em cerâmica vermelha apresentam-se tecnologicamente viáveis, resultando em uma redução substancial da plasticidade e promovendo uma melhor sinterização durante a queima.

Duas massas argilosas foram selecionadas como massas típicas para produção de tijolos (C) e telhas (M). Cinco diferentes composições foram utilizadas neste experimento: a massa argilosa sem adição de vidro (C0 e M0), e com adições de 2 e 5% em peso de vidro de tubo (CT2, CT5, MT2 e MT5) ou vidro de painel (CS2, CS5, MS2 e MS5). Essas amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 900, 950 e 1000°C. A Tabela 4.3 apresenta a composição química dos vidros de tubo de TV e tela de computador. Nota-se que os vidros utilizados neste trabalho são constituídos principalmente por SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O e CaO. Observa-se ainda teores significativos de Pb na composição do vidro de tudo e Ba e Sr na composição do vidro de tela de computador. Neste sentido, os autores realizaram ensaio para verificar o grau de inertização de Pb, Ba e Sr. Nenhuma liberação significativa destes elementos foi observada durante o teste de lixiviação.

Tabela 4.3 – Composição química dos vidros utilizados (Dondi *et al.*, 2009)

(% em peso)													
Material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaO	SrO	PbO	PF
Vidro do tubo	51,6	3,6	3,8	1,9	0,1	6,1	7,5	0,1	0,2	0,8	0,7	23,1	<0,1
Vidro do painel	62,7	2,3	1,0	0,3	0,1	7,4	7,1	0,4	1,9	8,4	7,6	0,4	<0,1

Os resultados das propriedades tecnológicas indicaram que a adição de até 2% de vidro incorporado a massa cerâmica não trazem mudanças significativas no desempenho tecnológico das peças. Em contrapartida, acréscimos de 5% em peso de vidro provocam modificações inaceitáveis de propriedades tecnológicas. A quantidade recomendada está dentro de 2 e 4% em peso de vidro, dependendo das características das massas argilosas.

O objetivo do trabalho desenvolvido por Teixeira *et al.* (2008) foi determinar o efeito da incorporação do vidro de garrafas de *long neck* moído sobre as

propriedades de massas argilosas utilizadas na produção de tijolos e telhas. Composições foram preparadas com adições de 0, 5, 8 e 10% em peso de resíduo de vidro, em duas granulometrias ( $\alpha$ : 0,088 - 0,125 e  $\beta$ : 0,037 - 0,088), em cinco diferentes temperaturas (800, 900, 1000, 1100 e 1200°C).

Os resultados da retração linear de queima são ilustrados pela Figura 4.12. Observa-se que a 800°C, para 5, 8 e 10% de pó de vidro alfa, a retração não foi alterada significativamente (para 5% de pó de vidro beta a retração diminuiu ligeiramente). A 900 e 1000°C, a retração da composição com vidro em pó alfa (5%) reduziu. Já a 1000°C e temperaturas superiores, houve uma tendência para a retração linear com o aumento das quantidades dos pós de vidro ( $\alpha$  e  $\beta$ ), devido à presença de óxidos fundentes. As composições com pó de vidro nas concentrações de 8 e 10%, para ambos os tamanhos de partículas, resultaram em um aumento consistente da retração linear. Os corpos de prova sinterizados a 1200°C sofreram um encurvamento, resultando em erros e alto desvio padrão das medições.

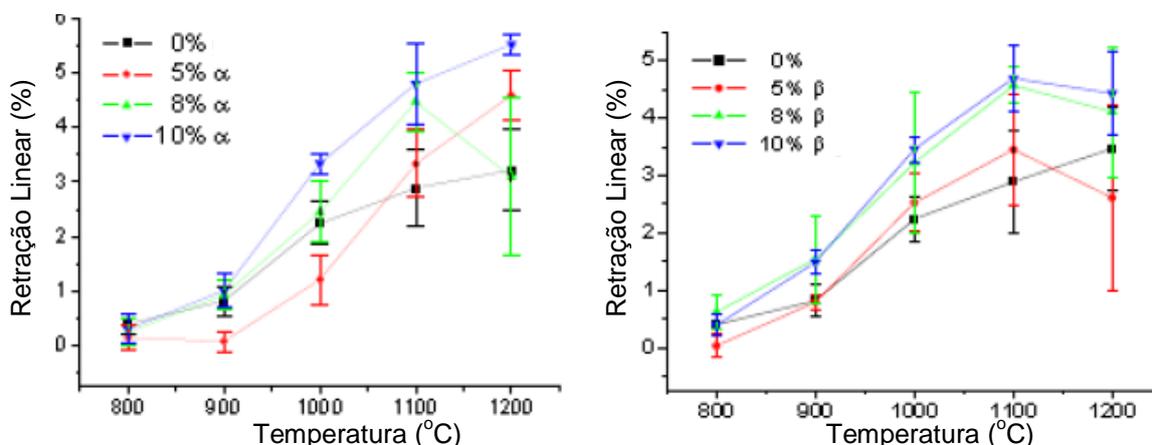


Figura 4.12 – Retração linear de queima das amostras com os pós de vidros ( $\alpha$  e  $\beta$ ), (Teixeira *et al.*, 2008)

Os resultados também apontaram que a absorção de água diminuiu com o aumento da concentração de vidro na amostra e também com o aumento da temperatura de queima (Figura 4.13). Para queima em 1100°C, a absorção de água foi inferior a 10%, e em 1200°C, as amostras com 10% de pó de vidro incorporado, em ambas granulometrias apresentaram absorção de água menor que 7,5%.

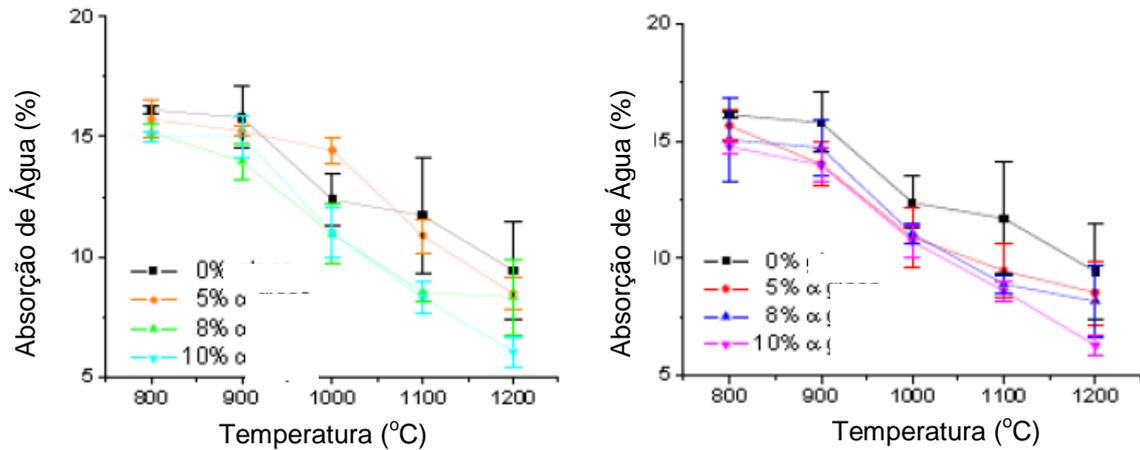


Figura 4.13 – Retração linear de queima das amostras com os pós de vidros ( $\alpha$  e  $\beta$ ), (Teixeira *et al.*, 2008)

A Figura 4.14 indica que a resistência mecânica foi significativamente alterada com as temperaturas de queima de 1100 e 1200°C. Este resultado está associado à formação de fase líquida atribuída ao vidro pó. Este efeito foi mais evidenciado para as amostras contendo o vidro na granulometria alfa. De forma geral, as quantidades de 8 e 10% de vidro incorporado apresentaram melhores resultados. As temperaturas de 1100 e 1200°C também indicaram como as mais adequadas gerando maiores benefícios para a qualidade da cerâmica. As melhorias apresentadas foram evidenciadas para o vidro com granulometria mais grosseira (alfa).

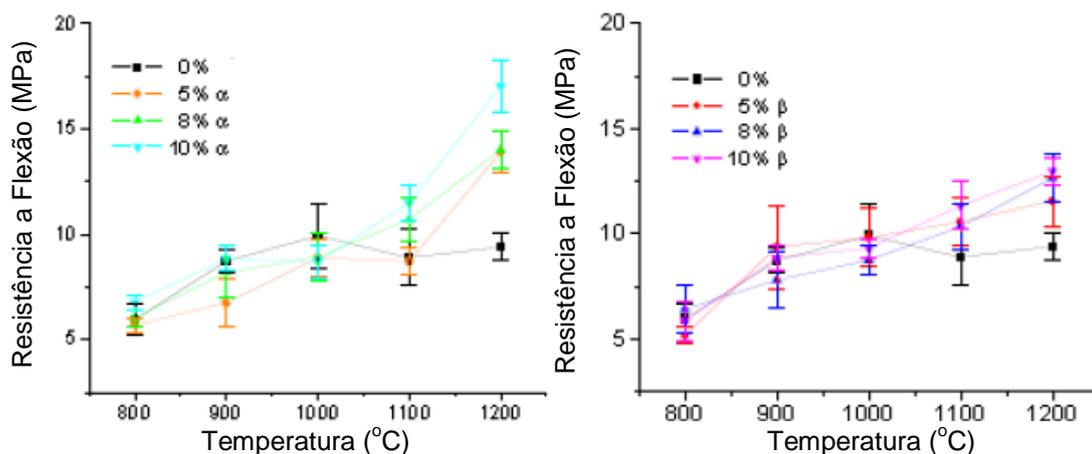


Figura 4.14 – Resistência a flexão das amostras com os pós de vidros ( $\alpha$  e  $\beta$ ), (Teixeira *et al.*, 2008)

Caldas *et al.* (2012) realizaram um trabalho de caracterização de uma massa argilosa incorporado com resíduo de vidro plano proveniente da indústria de construção civil, para produção de cerâmica vermelha. Foram preparadas misturas com incorporações de 0, 2,5, 5 e 10% em peso de resíduo a massa cerâmica para produção do corpos de prova. As amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 850 e 1050°C. O resíduo vítreo (vidro plano) investigado apresentou em sua composição química, percentuais mais elevados de sílica, óxido de sódio e óxido de cálcio, o que indica tratar-se de vidros do tipo sílica-soda-cal.

A análise térmica indicou que este tipo de resíduo investigado, devido ao seu alto ponto de amolecimento e alto ponto de fusão é indicado principalmente para incorporação em produtos de alto valor agregado.

Por fim os resultados indicaram que a utilização de pó de vidro é uma alternativa viável para incorporações em cerâmica vermelha, pois este demonstra ser um bom fundente, o que proporciona a obtenção de peças com maior estabilidade dimensional.

Zhang (2013) realizou um levantamento bibliográfico sobre o emprego de diferentes tipos de resíduo para fabricação de tijolos. Dentre os resíduos pesquisados, cita-se o trabalho desenvolvido por Dondi e colaboradores (2009), comentado anteriormente, e o efeito benéfico do resíduo de vidro de telas de TV e computadores para fabricação de telhas, em função do seu efeito fundente.

Os trabalhos apresentados, nesta seção, indicaram, de forma geral, que a utilização de vidro em massa para produção de cerâmica vermelha, quando em quantidades apropriadas (em geral até 30% em peso), promove melhorias no processamento sem prejudicar o produto final, desde que a queima seja realizada em temperaturas suficientes para que o vidro incorporado entre em fluxo viscoso. Seus resultados mostraram que a adição do resíduo de vidro promove uma redução sensível na absorção de água, bem como um aumento expressivo na resistência à flexão, em média teores acima de 10%. No entanto, estes valores variaram de acordo com as características da massa argilosa.

Observou-se ainda que, temperaturas superiores a 1000°C mostraram-se mais eficientes para o processo de sinterização. Por outro lado, cabe ressaltar que estas temperaturas, geralmente, são inviáveis economicamente para a maioria dos produtos do segmento de cerâmica vermelha, sendo recomendada somente para a fabricação de cerâmicas de elevado valor agregado.

Dondi *et al.* (2009) reforçam a ideia que o resíduo de vidro pode ser perfeitamente usado na fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Para os autores, este procedimento melhora a qualidade final do produto, além de ser considerada uma solução ambientalmente adequada para a disposição do mesmo.

#### 4.5. Reciclagem de lâmpadas fluorescentes

A lâmpada fluorescente, inventada em 1938, cujo nome técnico é lâmpada de mercúrio de baixa pressão, é responsável por 70% da luz artificial presente hoje no mundo (OSRAM, 2011).

Em termos de produção de luz e eficiência, as lâmpadas fluorescentes são mais vantajosas do que as incandescentes, pois possuem eficiência luminosa de 3 a 6 vezes superior, possuem uma vida útil de 4 a 15 vezes mais longa e proporcionam uma redução no consumo de energia na ordem de 80%. Isso faz com que as lâmpadas contendo mercúrio contribuam para a minimização da geração de resíduos e para a redução do consumo de recursos naturais na geração de energia elétrica (ABILUX, 2010).

As lâmpadas fluorescentes convencionais são fabricadas usando um tubo de vidro selado contendo pó de fósforo revestindo ao longo o interior do vidro, uma pequena quantia de mercúrio e um gás inerte, tipicamente argônio, mantido a baixa pressão. Este tubo tem dois eletrodos, um em cada extremidade e, através de uma considerável diferença de potencial, faz os elétrons de mercúrio migrar por este gás, criando um arco elétrico que ativa o pó que reveste o tubo e faz com que este emita luz branca (HIRAJIMA *et al.*, 2005).

Os constituintes de uma lâmpada fluorescente padrão de 40W, conhecida como T12, são descritos segundo Raposo *et al.* (2003):

- ✓ **Pó de Fósforo:** cerca de 5 a 6 gramas, constituído predominantemente de fluorcloroapatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$ . Originalmente o pó é isento de mercúrio, este metal é adicionado durante o processo de fabricação dos diferentes tipos de lâmpadas.
- ✓ **Terminais e Bases:** São constituídos de uma liga de alumínio magnésio, com ampla predominância do alumínio sobre o magnésio.
- ✓ **Pinos:** são predominantemente de latão, liga de cobre e zinco.

- ✓ **Material Isolante:** o material isolante em lâmpadas fluorescentes é de constituição baquelítica (resina sintética, obtida pela condensação de fenóis com aldeído fórmico).
- ✓ **Filamentos:** os filamentos são constituídos de platina, tungstênio, ósmio e tântalo.
- ✓ **Vidro:** o vidro do bulbo da lâmpada fluorescente é sodo-cálcico.

A Figura 4.15 apresenta uma ilustração dos principais constituintes de uma lâmpada fluorescente.

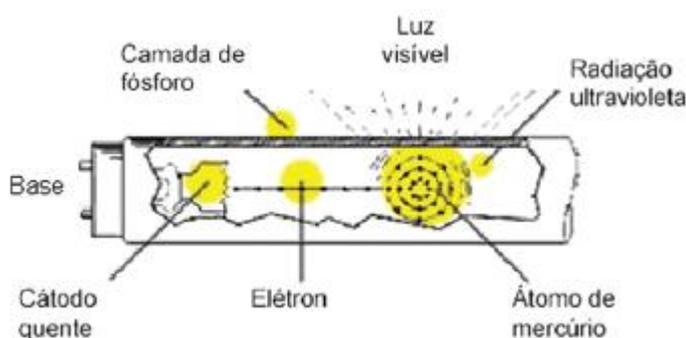


Figura 4.15 – Ilustração de uma lâmpada fluorescente tubular (André, 2004 *apud* Durão Júnior & Windmüller, 2008)

O mercúrio (Hg) é um metal pesado que em condições normais de temperatura e pressão está na forma de um líquido prateado (ASARI *et al.*, 2008). Dentre as suas propriedades, apresenta ponto de ebulição de 356, 72°C, ponto de fusão de -38,87°C e densidade a 25°C, de 13,534 g/cm<sup>3</sup>. Além disso, o mercúrio emite radiação ultravioleta. É um elemento químico que se encontra em diversas formas como: compostos orgânicos ou inorgânicos, elementar ou metálico, sendo tóxico.

Segundo Polanco (2007), o mercúrio é um componente essencial para o funcionamento das lâmpadas fluorescentes. O mercúrio está relacionado também com a longa vida útil e a eficiência energética. A quantidade deste metal pesado é medida geralmente em miligramas e tem variação por tipo de lâmpada e fabricante.

Desta forma, enfatiza-se que os resíduos de lâmpadas fluorescentes, devido à presença de mercúrio precisam de destinação adequada. A reciclagem é muito importante nesse caso, pois dependendo da tecnologia utilizada, permite a

recuperação do mercúrio, ocasionando a redução dos riscos ambientais (DURÃO JÚNIOR; WINDMÖLLER, 2008).

Para que este mercúrio utilizado na fabricação de lâmpadas fluorescentes não seja despejado em local inadequado, e com isso ocorra uma contaminação do ambiente e seres vivos, a lâmpada deveria seguir a proposta da Figura 4.16 a seguir:



Figura 4.16 - Sequência ambientalmente correta para as lâmpadas fluorescentes (Mega Reciclagem, 2011)

Dentro desta perspectiva destaca-se a importância de processos efetivos de descontaminação das lâmpadas fluorescentes, assim como a indicação de caminhos adequados de destinação dos demais componentes. Neste sentido, na próxima seção são abordados temas como os métodos que se destinam ao tratamento de lâmpadas fluorescentes e Centros de Descontaminação - Reciclagem, em que são apresentadas as principais empresas brasileiras que realizam o tratamento de lâmpadas fluorescentes descartadas, bem como os serviços que prestam.

#### **4.5.1. Métodos de tratamento de lâmpadas fluorescentes**

Existem hoje, diversas formas de tratamento das lâmpadas. A seguir, são apresentadas algumas tecnologias de reciclagem de lâmpadas fluorescentes adotadas no Brasil.

##### **(a) Disposição em Aterros**

O uso de aterros para a disposição de resíduos é tão antigo quanto à própria história humana. À medida que o ser humano evoluía, passou a ter consciência de que manter seus resíduos dispostos a céu aberto implicava em uma série de inconvenientes, como cheiros desagradáveis, proliferação de insetos, atração de animais predadores, entre outros. Então, há milênios o homem passou a enterrar seus dejetos para se livrar destes malefícios.

O aterro é uma variação do lixão, os resíduos sólidos são cobertos com terra, de forma arbitrária, o que reduz os problemas da poluição visual, mas não reduz a poluição do solo, da água e a atmosférica, não levando em consideração a formação de líquidos e gases (ATIYEL, 2001).

Ainda que nos dias de hoje existam aterros específicos para resíduos perigosos, a disposição destes contendo mercúrio é polêmica. O mercúrio é um metal volátil, podendo também se difundir através do solo, posteriormente volatilizando para a atmosfera.

Além disso, tem grande facilidade de transformação em compostos orgânicos, através da ação de bactérias, compostos estes que são solúveis e muito mais tóxicos que o próprio mercúrio metálico.

Mesmo sendo uma alternativa controlada, os aterros possuem variáveis ambientais que ainda não foram quantificadas, e é incerto se a disposição de mercúrio metálico não irá acarretar problema ambiental ainda maior no futuro. Além disso, a disposição no aterro, do vidro, do alumínio e do mercúrio é contrária à filosofia de desenvolvimento sustentável, que busca justamente minimizar a extração de matéria-prima do meio ambiente.

##### **(b) Moagem Simples**

O processo de moagem simples visa realizar a quebra das lâmpadas, utilizando-se um sistema de exaustão para a captação do mercúrio existente.

Usualmente, as tecnologias empregadas não se preocupam em separar os componentes, visando apenas à captação de parte do mercúrio. Deste modo, o teor de mercúrio ainda presente no produto final da moagem é inferior ao anteriormente encontrado nas lâmpadas quando inteiras, com a vantagem de inexistir riscos de ruptura e emissão de vapores quando da disposição destes resíduos em aterros.

O mais popular sistema de moagem foi desenvolvido pela Air Cycle, empresa dos Estados Unidos, e é conhecido mundialmente como Bulb Eater (comedor de lâmpadas). O equipamento consiste em um moinho de lâmpadas montado sobre um tambor metálico, com sistema de exaustão para captura de vapores de mercúrio. Os gases exauridos pela unidade passam por um filtro de tecido, e um filtro de carvão ativado no qual são agregados 15% em peso de enxofre amarelo, antes da emissão para a atmosfera. O enxofre combina-se com o mercúrio, formando sulfeto de mercúrio, composto insolúvel e não volátil.

Vale salientar, porém, que a maneira como o mercúrio se encontra dentro da lâmpada ainda é duvidosa. Mas sabe-se que, quando estas estão apagadas, o mercúrio encontra-se primordialmente depositado sobre as paredes internas do vidro. Segundo Raposo *et al.* (2003), o mercúrio contido na lâmpada fluorescente, encontra-se na forma elementar (vapor ou líquido), e sob forma das espécies  $\text{Hg}^{+1}$  e  $\text{Hg}^{+2}$  que podem aparecer como cloretos  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{HgCl}_2$  incorporados no pó de fosfato.

A respeito do mercúrio divalente estudos desenvolvidos por Foust (2001) e transcritos por Raposo *et al.* (2003) sugerem a formação  $\text{HgO}$  devido à reação do mercúrio elementar com o oxigênio livre gerado pela decomposição dos óxidos de metais alcalinos que volatilizam na zona da descarga elétrica da lâmpada. Deste modo a moagem simples não faz a remoção de todo o mercúrio da lâmpada, apenas evita que o mercúrio que se encontra na forma gasosa escape para o meio ambiente. Além disso, a menos que a instituição possua uma unidade de tratamento térmico, todo o mercúrio recuperado nos filtros acabará disposto em aterro juntamente com os respectivos filtros.

### **(c) Moagem com Tratamento Térmico**

O processo envolve basicamente duas fases, esmagamento e destilação. Após esmagamento, as partículas são conduzidas a um ciclone por um sistema de

exaustão, onde as partes maiores, tais como vidro quebrado, terminais de alumínio e pinos de latão são separados e ejetados para fora do ciclone, onde então são separados por diferença gravimétrica. A poeira fosforosa e particulados menores são coletados em um filtro no interior do ciclone.

Posteriormente, por um mecanismo de pulso reverso a poeira é retirada deste filtro e transferida para uma unidade de destilação para recuperação do mercúrio. Na fase de destilação, ocorre a separação do mercúrio do material fosforoso, pela elevação da temperatura a mais de 375°C, ponto de ebulição do mercúrio (JANG *et al.*, 2005).

Este tratamento, desde que devidamente controlado para que não haja emissões fugitivas de mercúrio, é uma das melhores alternativas existentes no momento. Isto porque promove a recuperação do mercúrio, a reciclagem dos constituintes das lâmpadas e não gera resíduos perigosos que seriam destinados a aterros.

#### **(d) Moagem com Tratamento Químico**

O processo químico, assim como o térmico, também pode ser dividido em duas etapas: fase de esmagamento e fase de contenção do mercúrio. A fase de esmagamento difere do tratamento térmico por ser realizada com lavagem do vidro. Assim, a quebra das lâmpadas ocorre sob uma cortina de água, evitando que o vapor de mercúrio escape para a atmosfera.

A mistura de vidro e as partes metálicas são lavadas, ocorrendo à separação do vidro e dos metais para reciclagem. O líquido de lavagem contendo o mercúrio e o pó de fosfato é filtrado ou precipitado, separando-se o pó de fosfato. O líquido já filtrado passa por um tratamento químico com  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ou  $\text{NaHSO}_3$ . O Hg reage formando sulfeto de mercúrio ( $\text{HgS}$ ), que é insolúvel em água e precipita.

Após o tratamento nova filtragem separa o mercúrio precipitado da água. A água pode ser reutilizada no processo. Tanto o pó de fosfato quanto o mercúrio precipitado são tratados por destilação, recuperando-se o mercúrio metálico que é encaminhado para reciclagem.

### **(e) Tratamento por Sopro**

O tratamento por sopro surgiu como uma alternativa para a reciclagem do vidro. Este processo, utilizado exclusivamente para tratamento de lâmpadas fluorescentes tubulares, visa manter a integridade do tubo de vidro, encaminhando-o ainda na forma tubular para reciclagem.

Neste processo as duas extremidades contendo os soquetes de alumínio são quebradas, através de um sistema de aquecimento e resfriamento. Em seguida, o tubo de vidro já sem os soquetes recebe um sopro de ar em seu interior, arrastando-se assim o pó de fósforo contendo o mercúrio. O pó removido pelo sopro passa por um sistema de ciclones e a corrente de ar passa em seguida por um sistema de filtros de carvão ativado.

### **(f) Solidificação ou Encapsulamento**

O processo de solidificação possui etapas similares aos processos de tratamento químico e tratamento térmico. Há uma fase de esmagamento, no qual a lâmpada pode ser quebrada por via seca ou úmida. Os materiais resultantes, porém, são encapsulados em concreto ou ligante orgânicos.

Através de estudos preliminares, e fazendo-se buscas pela Internet, foram identificadas sete principais empresas nacionais especializadas no tratamento de lâmpadas fluorescentes descartadas. No Quadro 4.6, podem ser visualizados os processos de algumas recicladoras do Brasil, estado em que estão localizadas e capacidade de operação.

Quadro 4.6– Empresas brasileiras recicladoras de lâmpadas fluorescentes (CEMPRE, 2011)

EMPRESA	UF	PROCESSO	CAPACIDADE lâmpadas/ano
Apliquim	SP	Fragmentação seca + recuperação térmica de Hg.	18.000.000
Brasil Recicle	SC	Corte de terminais + separação de componentes	3.000.000
HG Descontaminação	MG	Trituração e separação química	-
Megareciclagem	PR	Trituração e separação química	1.800.000
Naturalis	SP	Trituração no próprio cliente e disposição dos filtros contaminados em aterros de resíduos classe I	456.000
Recitec	MG	Fragmentação seca + recuperação térmica de Hg	2.400.000
Silex	SC	Fragmentação seca + recuperação térmica de Hg, no próprio cliente	1.728.000
Tramppo	SP	Sopro + recuperação térmica de Hg	1.440.000

Dentro desta perspectiva, a reciclagem de lâmpadas pode ser considerada como uma opção viável, pois pode promover a redução de futuros riscos ambientais e para saúde humana relacionados com o descarte de resíduos perigosos, conforme exposto na seção seguinte.

#### 4.5.2. Problemas relacionados ao descarte da lâmpada fluorescente

Conforme já comentado, os impactos ambientais associados às lâmpadas fluorescentes ocorrem principalmente pela presença do mercúrio na sua composição.

À temperatura ambiente o mercúrio volatiliza rapidamente e pode ficar na atmosfera por mais de um ano. Geralmente ele se encontra nos sedimentos no fundo dos lagos, onde é transformado na sua forma orgânica mais tóxica, chamada de metilmercúrio, a qual se acumula em tecidos de peixes (WHO, 2011).

O mercúrio quando inalado pode ocasionar danos para o sistema nervoso, sistema digestivo, sistema imunológico, pulmões, rins e pode ser fatal. Os efeitos ocasionados à saúde provocados pelo contato com mercúrio são irreversíveis e no caso de sais de mercúrio podem ser prejudiciais à pele. As crianças são mais sensíveis quando expostas ao metal. Este metal é uma ameaça particular,

principalmente para o desenvolvimento de crianças no útero (WHO, 2007).

Algumas intervenções e ações globais, recomendadas pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para evitar a liberação do mercúrio para o meio ambiente e exposição dos seres humanos são: incentivar os países a definir política e legislação sobre mercúrio, realizar diagnóstico do uso e campanhas educacionais para à saúde, eliminar o uso de mercúrio onde possível, utilizar energia que não seja oriunda da queima do carvão mineral, implantar o manuseio e disposição adequados para produtos e resíduos que contém mercúrio, como o caso das lâmpadas fluorescentes (WHO, 2007).

A inalação do mercúrio contido nas lâmpadas por seres humanos é mais perigosa do que o contato com a pele, podendo ser fatal dependendo das concentrações. Em 2010, devido ao descarte inadequado de mercúrio em um terreno municipal em São Paulo, 12 pessoas foram contaminadas, sendo 2 crianças, as quais apresentaram irritações na pele, vômitos, diarreia e febre (AKATU, 2012).

Quando uma lâmpada quebra, parte do mercúrio contido no interior da lâmpada é imediatamente liberado para o ar na forma de vapor. Além desse fato, caso ocorra a liberação de 1 mg de Hg em um local de 500 m<sup>3</sup> e sem ventilação, por exemplo, pode-se ultrapassar em até 10 vezes o limite recomendado de exposição (JOHNSON *et al.*; 2008).

Cerca de 80% do vapor de mercúrio inalado através dos pulmões é absorvido pelo sangue (WHO, 2011). A tolerância estimada pela OMS, para exposição após longo tempo de inalação de mercúrio elementar na forma de vapor é de 0,2 µg/m<sup>3</sup>. O limite estabelecido para o ar é de 1 µg/m<sup>3</sup>, para a água é 1 µg/L de mercúrio total e para ingestão é de 2 µg/kg peso corpóreo por dia (WHO, 2007).

De acordo com os estudos de Jang *et al.* (2005), uma parcela da energia ultra-violeta gerada pelo mercúrio escapa sem ser convertida em luz visível, podendo afetar pessoas com maior sensibilidade a este tipo de radiação.

Segundo Pawlowski (2011), o mercúrio representa uma ameaça para o meio ambiente global, pois é um poluente tóxico, persistente e bioacumulativo, o qual está se dispersando continuamente através da superfície terrestre. Por ser persistente, não pode ser eliminado e permanece no meio ambiente.

Quando lançado na água como resíduo industrial, pode ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais. Uma vez que os rios deságuam no mar, o mercúrio pode alcançar as águas salgadas e, em parte, depositar-se no leito oceânico. Além disso,

o mercúrio contido nos tecidos dos organismos vivos que habitam os mares acaba também se depositando, cedo ou tarde, nos sedimentos, representando um estoque permanente de contaminação para a fauna e a flora aquáticas (Mercury Recovery Technology - MRT, 2011).

Assim, o mercúrio pode se acumular em todos os organismos que constituem a cadeia alimentar do homem. É claro que populações residentes em locais próximos a indústrias ou incineradores correm maiores riscos de contaminação.

Como já discutido na seção 4.2.1, a norma NBR 10004 classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública, para que estes resíduos possam ter manuseio e destinação adequados. De acordo com esta norma, a lâmpada com vapor de mercúrio após o uso é classificada como um resíduo perigoso devido à toxicidade apresentada pelo mercúrio.

No Brasil, os valores admissíveis de presença do mercúrio no ambiente e nos organismos vivos são estabelecidos por normas que determinam limites de tolerância biológica. A legislação brasileira através das normas regulamentadoras (NRs) do Ministério do Trabalho e a Organização Mundial de Saúde e através da ABNT NBR10004 estabelece como limite de tolerância biológica para o ser humano, a taxa de 33 microgramas de mercúrio por grama de creatinina urinária e 0,04 miligramas por metro cúbico de ar no ambiente de trabalho (CEMPRE, 2011).

Entretanto, as emissões de mercúrio para o ar e a disposição dos demais componentes da lâmpada fluorescente no meio ambiente, como o vidro, por exemplo, podem ser reduzidas através do aumento da taxa de reciclagem de lâmpadas seguido por uma adequada destinação destes resíduos, conforme exposto na seção seguinte.

#### **4.5.3. Utilização de resíduos da lâmpada fluorescente**

O destino dos materiais obtidos após a reciclagem de lâmpadas fluorescentes já descartadas, conforme reportado pela literatura está descrito na sequência.

##### **4.5.3.1. Metais**

Após realizar a etapa de limpeza, os terminais de alumínio com seus constituintes ferro-metálicos, incluindo os pinos de latão podem ser destinados para

empresas de fundição, possibilitando a manufatura de novos produtos como soquetes para a própria indústria de iluminação (DURÃO e WINDMÖLLER, 2008).

Dependendo da tecnologia de reciclagem utilizada, de um milhão de lâmpadas fluorescentes pode ser obtido mais de 2t de alumínio puro e aproximadamente 1t de liga de cobre-níquel (RABAH, 2004).

#### **4.5.3.2. Pó de fósforo**

O pó de fósforo em geral é recuperado para se extrair dele elementos conhecido como terras raras. De acordo com Hirajima *et al.* (2005), os elementos terras raras utilizados para o pó de fósforo podem ser európio (Eu), térbio (Tb), ítrio (Y), gadolínio (Gd), cério (Ce) e lantânio (La).

Segundo Hirajima *et al.* (2005), o pó de fósforo, que representa 3% da composição da lâmpada, é constituído de 10 a 20% de elementos terras raras, os quais possuem diversas aplicações como em cerâmica, fósforo, vidro, ligas metálicas, catalisadores e ímãs.

#### **4.5.3.3. Mercúrio**

Existem tecnologias comprovadas sobre a recuperação de mercúrio de diversos produtos, através de destilação, tratamento térmico, tratamento químico e solidificação (JANG *et al.*, 2005).

Ainda de acordo com os autores supracitados, a maior parte do mercúrio das lâmpadas fluorescentes usadas (acima de 94%) fica retida no pó fosfórico, no interior das lâmpadas ou nas matrizes de vidro.

Avaliações indicam que o mercúrio fica fortemente aderido nas matrizes do vidro e que pode estar particionado entre outros compartimentos da lâmpada como nos terminais. Ao quebrar uma lâmpada, o pó fosfórico é liberado e possui mobilidade no meio líquido e gasoso. Sendo assim, deve ser um fator de preocupação para a saúde pública. Através de tratamento térmico, com temperaturas superiores a 400°C é possível recuperar o mercúrio de lâmpadas fluorescentes usadas (JANG *et al.*, 2005). Porém, segundo Raposo *et al.* (2003), a temperatura para a liberação do mercúrio do vidro de lâmpadas usadas pode alcançar até 800°C.

Para o tratamento do lodo gerado pelo processo de reciclagem, o qual rompe as lâmpadas por via úmida, utiliza-se tratamento térmico, visando realizar a destilação, remoção e recuperação do mercúrio (JANG *et al.*, 2005).

#### 4.5.3.4. Vidro

Após descontaminação dos vidros, obtidos dos resíduos de lâmpadas fluorescentes, verifica-se que estes podem ser destinados à fabricação de cerâmicas em função, sobretudo, da sua ação fundente.

A pesquisa desenvolvida por Monteiro *et al.* (2007) investigou a substituição parcial da matéria prima filito pelo vidro de lâmpada fluorescente, para a obtenção do produto Grês Porcelanato, visando melhoria nas características físicas. As amostras foram preparadas com incorporações de 0, 5 e 15% de vidro de lâmpada em formato de pó e sinterizadas a 1140, 1200 e 1250°C. Com os resultados obtidos, a amostra contendo 15% do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente em substituição a matéria prima filito, possibilitou o uso desta composição para confecção de produtos cerâmicos com características aos do porcelanato.

Já a pesquisa realizada por Dal Bó *et al.* (2009) buscou oportunizar a reutilização do resíduo de vidro plano e vidro de bulbo de lâmpadas fluorescentes, na fabricação de vetrosas, produto de alto valor agregado utilizadas para a fabricação de peças especiais de cerâmica de revestimento, economizando matéria-prima, gás, energia elétrica e térmica; e conseqüentemente, elevando a lucratividade da empresa. Neste trabalho conseguiu-se incorporar 30, 40 e 50% de resíduo de vidro em formulações de vetrosas. Os resultados indicaram graves problemas de gretagem provocados pela alta dilatação térmica linear do vidro plano e vidro de lâmpadas devido ao alto percentual de óxido de sódio encontrados na análise química. A formulação com incorporação de 40% dos dois tipos de vidros apresentou melhores resultados, diminuindo seu custo e suas características técnicas, como dilatação térmica linear e ponto de amolecimento, apresentando valores dentro dos padrões normais para vetrosas.

Yun *et al.* (2006) investigaram a durabilidade química de uma vitrocerâmica reforçada com wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) a partir de resíduos de vidro de lâmpada fluorescente e carbonato de cálcio. A durabilidade química de calor das amostras foi tratada a 800, 900 e 1000°C e posteriormente analisadas pela medida da mudança

de peso e observação da morfologia da superfície. Foi possível concluir que a cerâmica incorporada com vidro de lâmpada, queimadas a 800 e 900°C foram favoráveis para a melhoria da durabilidade química. A resistência à compressão das amostras obtidas em cada tratamento térmico temperatura pesquisado foi alta o suficiente para uso prático.

O trabalho desenvolvido por Mombach (2007) propôs o reaproveitamento do vidro de lâmpada fluorescente lavado com água como também, não lavado, incorporando-o em formulações comerciais de fritas cerâmicas, tentando manter as propriedades e características finais. Para tal, foram realizadas incorporações de 20% de resíduo de vidro em fritas dos tipos Branca e Transparente e 10% em uma frita do tipo Mate. A análise dos resultados indicou que, a incorporação do resíduo diminui a temperatura de fusão das fritas e aumenta o coeficiente de expansão térmica linear em função da introdução de óxidos fundentes. As fritas produzidas com vidro lavado apresentam maior índice de reflexão da luz, portanto maior brilho. As propriedades da frita mate foram influenciadas significativamente pela introdução de 10% do resíduo.

Pereira *et al.* (2006) tiveram por finalidade utilizar o resíduo de vidro de lâmpada fluorescente para obtenção de engobes para revestimento monoporoso, com o intuito de minimizar ou tornar nulo o aparecimento de mancha d'água nos revestimentos, evitando assim um efeito estético desagradável. O vidro de lâmpada fluorescente utilizado no engobe em substituição total a frita cerâmica, encontra-se nas proporções de 10, 15, 20 e 25%. A adição do vidro no engobe de composição 10% obteve resultado não satisfatório, porém o engobe com a adição de até 25% de vidro obteve resultados satisfatórios, ou seja, no ensaio de mancha d'água o aparecimento de mancha estava quase imperceptível. Portanto, é viável a utilização do vidro de lâmpada fluorescente para a produção de engobes impermeáveis para revestimento monoporoso, sendo 25% em peso do resíduo incorporado o limite para a sua utilização, por ocasionar mudança de cores no engobe e problemas reológicos.

Furlani *et al.* (2010) investigaram o efeito da adição de escória de aço e resíduo de vidro de lâmpadas misturados em diferentes proporções sob as propriedades tecnológicas como a absorção de água, retração linear e tensão de ruptura de uma massa argilosa. Corpos de prova foram sinterizados em temperaturas que variaram de 1000 a 1140°C. Observou que a composição

contendo 60% de escória de aço e 40% de resíduo de vidro de lâmpada apresentou o melhor comportamento em geral.

Os autores supracitados também investigaram o resíduo de vidro de lâmpada fluorescente misturado ao resíduo de lodo de papel na mesma proporção do trabalho anterior, incorporados a uma massa com diferentes tipos de argilas e caulim. O intervalo da temperatura de queima variou de 1040 a 1140°C, sendo que os resultados indicaram que as peças queimadas a 1100°C apresentaram valores médios de resistência mecânica em acordo com as normas italianas para produção de cerâmica vermelha (FURLANI *et al.*, 2011).

A Tabela 4.4 ilustra a composição química do vidro de lâmpada fluorescente presente em alguns trabalhos citados anteriormente. A partir da observação destes valores, nota-se que os vidros de bulbo de lâmpada fluorescente utilizados nestes trabalhos são constituídos principalmente por SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O e CaO.

Tabela 4.4 – Composição química do vidro de lâmpada fluorescente

Composições (% em peso)	Trabalhos científicos				
	Mombach (2007)	Furlani (2010)	Yun <i>et al.</i> (2006)	Dal Bó <i>et al.</i> (2009)	Monteiro <i>et al.</i> (2007)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	77,80	63,40	73	72,90	73,41
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	10,26	5,44	17	16,30	16,06
<b>CaO</b>	5,38	3,66	5	4,60	4,40
<b>MgO</b>	2,06	1,03	4	3,40	3,11
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,44	6,42	1	2,20	1,16
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,94	1,65	-	0,20	0,83
<b>BaO</b>	0,57	0,19	-	-	-
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,39	0,76	-	-	<0,001
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,25	-	-	0,20	
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	11,36	-	0,20	
<b>MnO</b>	-	-	-	-	0,01
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	1,19	-	-	0,01
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-	2,03	-	-	0,001

Apesar dos trabalhos comentados concentrarem suas pesquisas na incorporação do vidro de lâmpada fluorescente em cerâmica, Durão Jr. e Windmüller (2008) afirmam que os vidros oriundos da reciclagem de lâmpadas também podem ser utilizados para fabricação de novos vidros, com exceção dos que são

empregados na indústria alimentícia. Outro exemplo pode ser utilizado para a fabricação de novos tubos de vidros para lâmpadas fluorescentes. Além dessas aplicações, pode ser empregado na fabricação de fibras de vidro isolantes, manta asfáltica e outros produtos (JANG *et al.*, 2005).

#### 4.6. O processo de sinterização

O processo físico de densificação dos componentes cerâmicos de engenharia é a sinterização, que envolve o manuseio e o processamento de pós. A compreensão dos fundamentos básicos é fundamental para se entender o processo e obter um produto de qualidade.

Sinterização é o processo em que um compacto de pós é transformado em um sólido rígido através de fenômenos de transporte de matéria, em escala atômico, associado a altas temperaturas onde predominam os processos difusivos (SILVA, 1998).

O processo é visto esquematicamente na Figura 4.17. As principais variáveis do processo são: composição química, tamanho do pó e distribuição granulométrica do pó inicial, atmosfera de sinterização, tempo, temperatura e taxa de aquecimento.

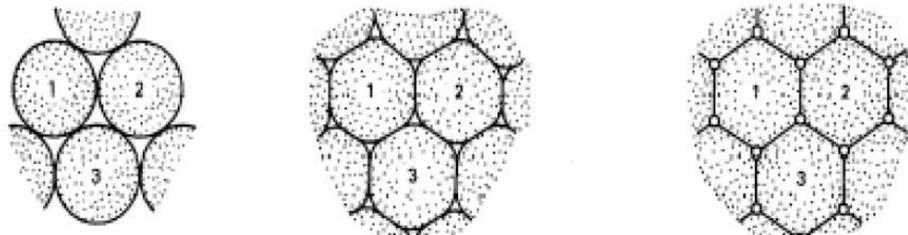


Figura 4.17 - Representação esquemática das etapas de sinterização de pós cerâmicos (Silva, 1998).

Conforme reportado por Silva (1998), a força motriz do processo é o decréscimo da energia livre superficial do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema. Em muitas ocasiões isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido e completa ou parcialmente denso. A força motriz pode aproximadamente ser considerada como sendo a razão entre a energia superficial e o volume da partícula.

#### 4.6.1. Sinterização no estado sólido

Basicamente o processo pode ser dividido em 3 estágios: inicial, intermediário e final, como vistos esquematicamente na Figura 4.18. Para compreender a cinética, ou seja, o que ocorre durante a sinterização é necessário medir a contração volumétrica, o tamanho dos grãos e dos poros em função das variáveis do processo tais como: temperatura, tempo, taxa de aquecimento, atmosfera e tamanho do pó inicial. A técnica experimental mais adequada para realizar o estudo é a dilatométrica. Nesta técnica o comprimento de uma peça é medido em função do tempo e da taxa de aquecimento/resfriamento.

Durante o estágio inicial surgem as ligações entre as partículas nas regiões de contato, aumentando até formar o pescoço entre elas. Com o avanço do processo os poros diminuem, reduzindo muito a taxa de sinterização e tornando-a muito sensível à morfologia do contorno de grão/poro. O fenômeno característico do estágio inicial ocorre enquanto que a razão entre a largura do pescoço e o tamanho do grão for menor que 0,3. Neste estágio a cinética é dominada pelo gradiente de curvatura próximo ao pescoço. Os poros são abertos e totalmente interconectados, porém sua forma não é suave.

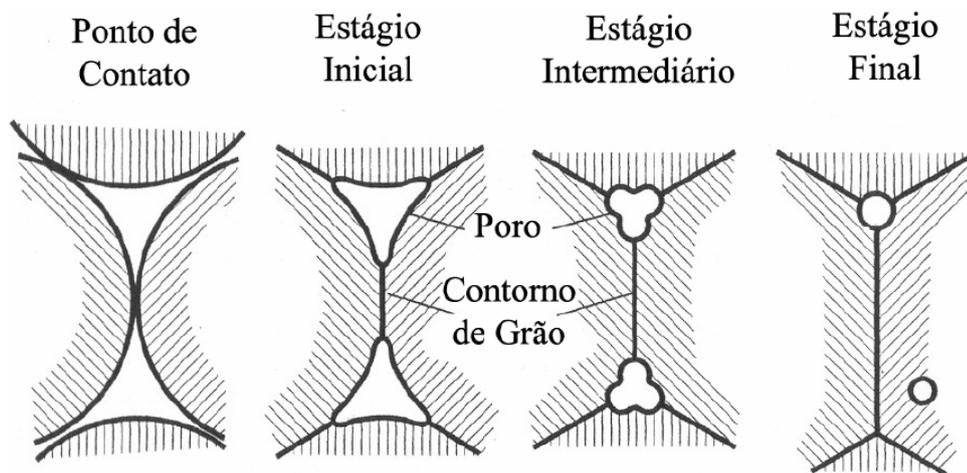


Figura 4.18 - Representação esquemática dos estágios de sinterização: inicial, intermediário e final (Silva, 1998)

Segundo Reed (1995), no estágio intermediário a estrutura dos poros é suavizada formando uma estrutura cilíndrica interconectada. As propriedades do sinterizado se desenvolvem predominantemente neste estágio. Pode ocorrer considerável crescimento de grão nos últimos momentos acarretando porosidade em

locais isolados da estrutura. O crescimento do grão e a separação dos poros do contorno de grão prejudicam a densificação do compacto. A rede de poros cilíndricos interconectados se transforma em poros esféricos isolados quando a densidade atinge cerca de 95% da densidade teórica.

A partir daí a taxa de densificação diminui bastante e se torna muito lenta, pois os gases aprisionados limitam a densificação final. Para que isto seja suprimido, realiza-se a sinterização assistida por vácuo, desde que o compacto não se decomponha ou se evapore. A densidade total ou plena é atingida quando os processos atômicos associados ao crescimento do grão são minimizados e aqueles associados a densificação são favorecidos.

O crescimento de grão ocorre a partir do último estágio durante o qual os poros tornam-se esféricos e isolados. A eliminação destes poros é extremamente difícil nesta etapa. O estágio final corresponde aos poros isolados e fechados que se contraem lentamente através da difusão de lacunas para o contorno de grão. A densificação torna-se mais sensível em relação ao tamanho de grão relativo e a atmosfera dos poros. Qualquer gás aprisionado nos poros inibirá a densificação.

Concluindo, a sinterização é a etapa mais importante no processamento de materiais cerâmicos. É nesta etapa que a massa de partículas já conformada ganha resistência mecânica e adquire quase todas suas propriedades finais. O estudo desta etapa consiste em relacionar o aspecto estrutural da peça sinterizada (porosidade residual, fases presentes, tamanho médio de grão e distribuição de tamanho de grão, homogeneidade estrutural, etc.) às características dos pós usados (tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas), considerando também as condições de sinterização, tais como temperatura, tempo e atmosfera de sinterização.

#### **4.6.2. Sinterização por fase líquida**

Existem algumas tendências para favorecer a densificação de produtos, sendo que a principal delas é o uso de aditivos para estabilizar uma fase ou formar uma fase líquida intergranular, promovendo a densificação e reduzindo a temperatura de processamento. A sinterização assistida por fase líquida é uma opção atraente para os cerâmicos estruturais, pois se atingem num rápido ciclo de

processamento, alta densificação e excelentes propriedades mecânicas do sinterizado.

A sinterização por fase líquida acontece devido à formação de líquido na estrutura. Este líquido pode ser causado pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema. A ocorrência deste líquido é a maior diferença entre os dois tipos básicos de sinterização, e tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e no aspecto final da estrutura sinterizada. Em termos gerais, pode-se dizer que, em comparação à sinterização por fase sólida, este tipo de sinterização é mais rápido e fecha a estrutura mais facilmente. A sinterização com fase líquida é um modo bastante atraente de consolidação de materiais dificilmente sinterizáveis por fase sólida e para a obtenção de materiais compósitos.

Os mecanismos de densificação atuantes aqui são bastante dependentes da quantidade de líquido presente na estrutura e da interação deste líquido com a fase sólida (molhabilidade, dissolução entre sólido e líquido, reação para formação de outras fases com absorção ou liberação de energia, etc.). Em todo caso, existe sempre uma importante contribuição da ação das forças de capilaridade. Se a molhabilidade do sólido pelo líquido for favorável, estas forças de capilaridade promovem um forte e rápido rearranjo de partículas que leva à densificação. Se a molhabilidade é desfavorável, as forças de capilaridade atuam em sentido oposto, impedindo a densificação e promovendo até o rompimento da estrutura. A Figura 4.19 ilustra esquematicamente as etapas da sinterização assistida por fase líquida.

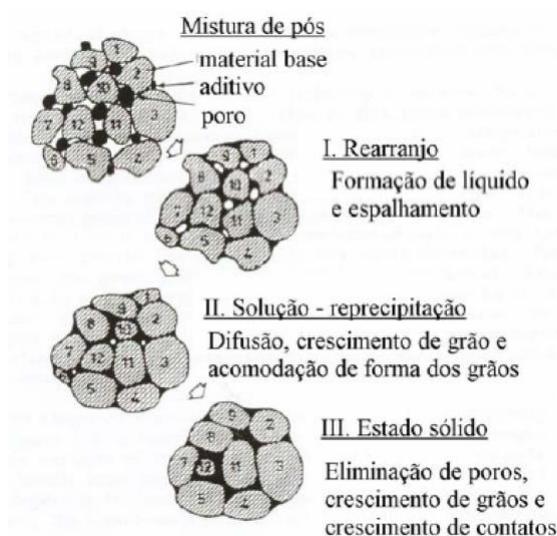


Figura 4.19 - Representação esquemática da sinterização por fase líquida (Silva, 1998)

De acordo com Schneider (1991), a argila sinteriza de forma muito mais complexa de que o vidro. A argila sofre sinterização por fase sólida e por fase líquida. Várias reações ocorrem em consequência da composição química e da formação de fases das argilas, tais como a metacaulinita, as aluminas de transição, as diferentes mulitas e, mais importante para a densificação da estrutura, a formação de uma fase vítrea de viscosidade relativamente baixa, que é responsável pela sinterização. Esta fase vítrea ocorre em decorrência de uma reação entre as diversas fases presentes em altas temperaturas. A temperatura de formação da fase vítrea é determinada pela composição da massa cerâmica. Neste caso, o teor dos óxidos alcalinos  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , desempenha um papel especial. Estes óxidos são fundentes. Quanto maior seu teor menor será a temperatura de formação da fase vítrea, mais abundante será ela e menor será sua viscosidade.

A mistura de vidro e massa argilosa leva à maior complexidade do processo de sinterização. Em geral, o vidro possui maior teor de fundente que as massas argilosas usadas para a fabricação de telhas e tijolos. Isto significa que a adição de pó de vidro à massa deveria, em princípio, diminuir a temperatura de formação da fase líquida e aumentar o seu volume.

## CAPÍTULO 5 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados e a metodologia empregada para caracterização das matérias-primas, confecção dos corpos de prova, determinação de aspectos microestruturais, bem como as propriedades das cerâmicas produzidas. O fluxograma ilustrado na Figura 5.1 descreve as etapas realizadas.

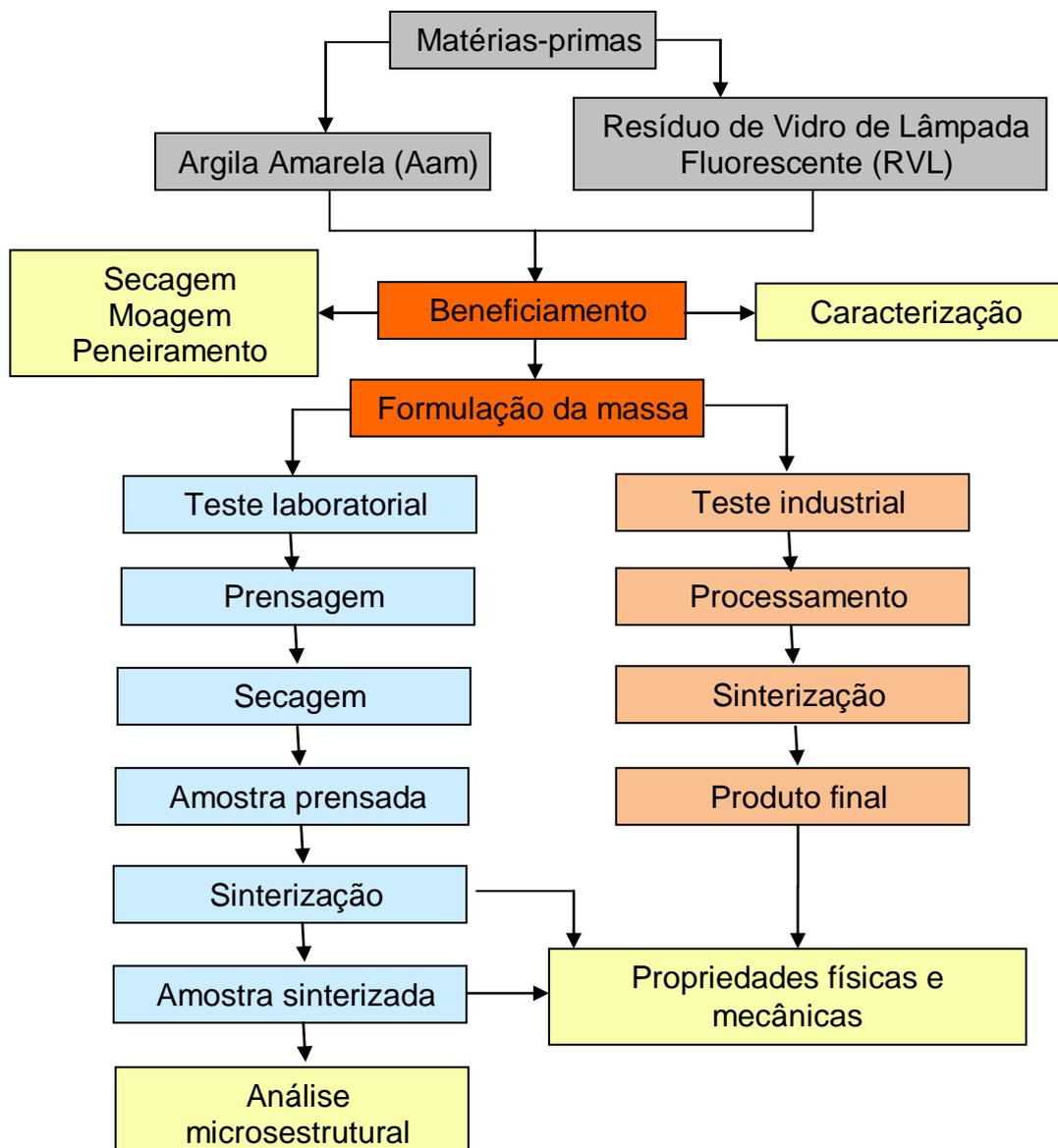


Figura 5.1 - Fluxograma representativo das atividades experimentais realizadas

## 5.1. Matérias-primas utilizadas

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas como matérias-primas argila amarela (**Aam**) e resíduo de vidro de lâmpada fluorescente (**RVL**). As matérias-primas foram coletadas e encaminhadas ao Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF para devidas análises e procedimentos experimentais.

A argila estudada é frequentemente utilizada na confecção de tijolos maciços, revestimentos rústicos e tijolos aparentes pela Cerâmica Rodolfo Azevedo Gama localizada no município de Campos dos Goytacazes/RJ.

O resíduo de vidro de lâmpada fluorescente utilizado nesta pesquisa é proveniente do processo de descontaminação de mercúrio, realizado pelo IDEA Cíclica (Instituto para Desenvolvimento Ambiental e Tecnológico). As lâmpadas são coletadas na cidade do Rio de Janeiro em parceria com a prefeitura e nas regiões do Grande Rio, lagos e norte e noroeste fluminense.

O IDEA Cíclica realiza, em parceria com a empresa Naturalis Brasil, a descontaminação de lâmpadas fluorescentes utilizando um equipamento conhecido como “Papa-lâmpadas”.

Este equipamento é composto de um tambor metálico móvel de 200 litros, com capacidade para armazenar aproximadamente 900 lâmpadas de 1,20m trituradas, reduz drasticamente a área de armazenagem e os riscos de estocagem; possui duplo sistema de filtragem, um para os fragmentos de vidro e pó de fósforo e outro para os gases, como o mercúrio, devolvendo à atmosfera o ar descontaminado. A Figura 5.2 mostra o equipamento “Papa-lâmpadas” utilizado pela empresa.

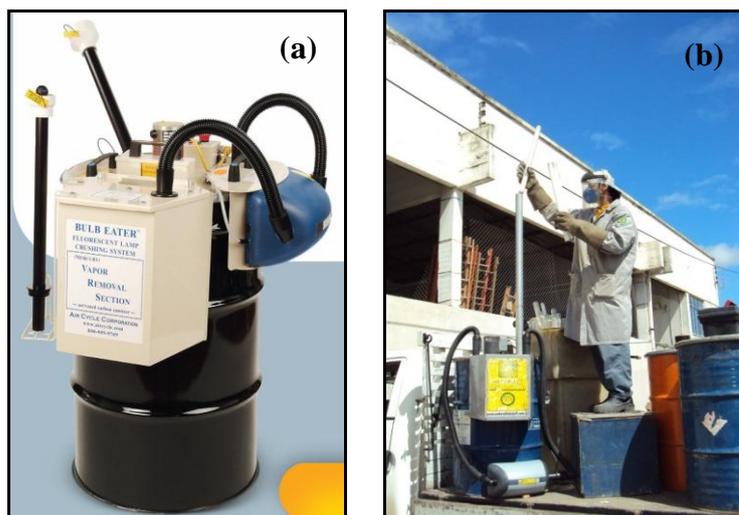


Figura 5.2 – “Papa-lâmpadas” (IDEA Cíclica, 2010)

Quanto ao funcionamento do "Papa Lâmpadas" é bastante simples. O tambor, ermeticamente fechado, possui na sua tampa um tubo para introduzir a lâmpada e um motor que quebra a lâmpada (através de um sistema de correntes) quando a mesma penetra no tambor. O equipamento é também constituído por um aspirador potente que aspira todo ar pelo tubo para o tambor, isto faz o tambor está sempre com pressão negativa (insuflando ar pelo tubo de entrada da lâmpada), e por um recipiente com carvão ativado.

O operador aponta a lâmpada na entrada do tubo e, em função da aspiração, a lâmpada é puxada e quebrada na entrada do mesmo (Figura 5.2-b). Os materiais constituintes da lâmpada: 97% vidro, 3% metais e plástico, são acondicionados no fundo do tambor. O aspirador opera com dois filtros, o primeiro fará a captura do pó de fósforo, enquanto que o segundo reterá micro partículas de vidro. O vapor de mercúrio, o item de maior importância no processo de descontaminação, seguirá no fluxo do aspirador pelo sistema até o filtro de carvão ativado ficando adsorvido no mesmo.

Os filtros de pó de fósforo e o de micro partícula de vidro são destinados para incineração. O filtro de carvão ativado com mercúrio é direcionado para aterro industrial Classe I após o encapsulamento. Os outros materiais: vidro, metal e plástico são destinados para reciclagem.

A Figura 5.3 apresenta os fragmentos de lâmpadas obtidos do interior do “Papa-lâmpadas”. Nesta imagem, observa-se a presença de partículas brancas associadas ao resíduo de vidro triturado, gerado após o processo de descontaminação. Segundo a empresa, estima-se que, em 2014, 1 milhão de

lâmpadas fluorescentes serão descontaminadas, em média, apenas no Estado do Rio de Janeiro. Estima-se também que, esta quantidade de lâmpadas descontaminadas gerará aproximadamente 800 ton de resíduo de vidro. Atualmente a empresa conta com um estoque de 200 ton de resíduo de vidro em seu galpão.



Figura 5.3 – Fragmentos de lâmpadas dentro do tambor do “Papa-lâmpada”

O resíduo proveniente desta forma, constituído principalmente por ponteiros metálicas, vidro e o pó de fósforo é armazenado em um depósito localizado na cidade de Magé-RJ, (Figura 5.4-a), sendo após o processo de descontaminação, moído, conforme ilustra a Figura 5.4 (b,c), adquirindo assim uma granulometria mais fina (Figura 5.4-d).



Figura 5.4 - Beneficiamento do RVL na empresa fornecedora

Desta forma, uma amostragem representativa do resíduo foi retirada da empresa fornecedora após um prévio beneficiamento, sendo coletado material na parte superior, central e inferior do montante armazenado. Estas amostras foram posteriormente misturadas e, a amostra resultante foi considerada detentora das características e propriedades da massa total do resíduo.

O resíduo foi submetido a testes de lixiviação e solubilização no IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2002) como solicitação da empresa fornecedora, para avaliar a periculosidade do resíduo. Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação do resíduo são apresentados na Tabela 5.1. Como já descrito anteriormente (seção 4.2.1) a norma brasileira que classifica os resíduos sólidos quanto a sua periculosidade é a NBR 10004/04. A comparação entre os valores obtidos no extrato lixiviado e o limite máximo permitido por esta norma, mostra que o extrato lixiviado é inferior a este limite, desta forma, o resíduo não apresenta toxidez. Sendo assim este material é classificado como sendo de classe II, ou seja, resíduo não perigoso.

Tabela 5.1 - Resultados quantitativos do extrato de lixiviação (IPT, 2002)

Elementos (mg/L)	Designação das amostras				Anexo G da NBR 10004 (limite máximo) (mg/L)
	Nº1	Nº2	Nº3	Resíduo do filtro	
Arsênio (As)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	5,0
Bário (Ba)	1,2	1,2	1,1	2,7	100
Cádmio (Cd)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,008	0,5
Chumbo (Pb)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	5,0
Cromo total (Cr)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	5,0
Mercúrio (Hg)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	0,1
Prata (Ag)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	5,0
Selênio (Se)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,0

De acordo com Jang, *et al.* (2005), as quantidades de mercúrio e pó fosfórico residual no vidro de lâmpadas, não podem ser removidos completamente nos processos utilizados pelos recicladores. Entretanto, estas quantidades são pequenas tornando o risco de contaminação controlado.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados do ensaio de solubilização do resíduo proveniente do processo de descontaminação. Analisando os resultados das amostras 1, 2 e 3 e comparando-os com o limite máximo permitido segundo a NBR 10004/04, o resíduo pode ser classificado como Não Inerte - Classe II A. Esta classificação é devido ao teor de arsênio, mercúrio e sódio obtido no extrato solubilizado, estar acima do limite especificado. Sendo que o teor de mercúrio (0,01 mg.l<sup>-1</sup>) alcançou um nível 10 vezes maior que o limite máximo especificado (0,001 mg.l<sup>-1</sup>). A quantidade de selênio, não especificamente definida, pode também estar acima do limite máximo permitido. Estes resultados sugerem a necessidade de se realizar testes de lixiviação e solubilização no produto final, além de testes de emissões, segundo as normas vigentes, que comprovem a inertização do resíduo na matriz cerâmica.

Tabela 5.2 - Resultados analíticos do extrato de solubilização (IPT, 2002)

Elementos (mg/L)	Designação das amostras				Anexo G da NBR 10004 (limite máximo) (mg/L)
	Nº1	Nº2	Nº3	Resíduo do filtro	
Arsênio (As)	0,1	0,1	0,1	0,02	0,05
Bário (Ba)	0,2	0,2	0,2	0,5	1,0
Cádmio (Cd)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,005
Chumbo (Pb)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05
Cromo total (Cr)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05
Mercúrio (Hg)	0,01	0,01	0,01	0,1	0,001
Prata (Ag)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05
Selênio (Se)	<0,02	<0,02	<0,02	0,1	0,01
Alumínio (Al)	0,2	0,2	0,2	1,9	0,2
Cobre (Cu)	0,03	0,03	0,03	0,06	1,0
Ferro (Fe)	0,07	0,06	0,05	<0,05	0,3
Manganês (Mn)	0,03	0,02	0,02	<0,01	0,1
Sódio (Na)	393	408	367	120	200
Zinco (Zn)	0,01	0,01	0,01	0,01	5,0

## **5.2. Metodologias empregadas**

Na parte experimental foi realizada a caracterização das matérias-primas, a formulação das massas, um teste laboratorial, em que tais formulações foram testadas e avaliadas, seguido por um teste industrial e determinação das propriedades tecnológicas do produto final. A seguir, são detalhadas as metodologias empregadas com o intuito de se cumprir os objetivos propostos nesta pesquisa de doutorado.

### **I. Teste Laboratorial**

#### **5.2.1. Beneficiamento das matérias-primas**

Após coleta, a argila foi seca em estufa de laboratório da marca QUIMIS modelo Q314M a 110°C até peso constante para retirada da água residual, e posteriormente foi beneficiada por desaglomeração em moinho de porcelana de bolas e peneiramento em 20 mesh (0,84 mm).

O resíduo de vidro de lâmpada fluorescente, que se encontrava inicialmente triturado, foi moído em moinho de bolas Los Angeles, modelo MDS-SN-509 durante 6 horas para redução do seu tamanho de partícula. Após a moagem, o resíduo foi peneirado até passagem completa em peneira de 100 mesh (0,150 mm). Esta granulometria foi definida a partir de pré-testes realizados em laboratório em que se buscou verificar a influência do RVL quando incorporado à argila.

#### **5.2.2. Caracterização das matérias-primas**

As matérias-primas foram submetidas a ensaios de caracterização mineralógica, química e física por meio de técnicas como difração de raios X, fluorescência de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica, sedimentação por peneiramento e gravimetria. O resíduo de vidro ainda foi submetido à caracterização morfológica por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a ensaios de dilatométrica óptica e molhabilidade.

### **5.2.2.1. Análise química: Fluorescência de Raios X (FRX)**

Por meio da fluorescência de Raios X, foi realizada a análise química semi-quantitativa na argila e no resíduo de vidro e, neste último caso, verificada as diferenças em relação à composição química teórica para um vidro sodo-cálcico. Para tanto, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X PW2400 da Philips, do departamento de Geologia da UFRJ, que é munido de tubo de Rh de 3 KW de potência, seis cristais analisadores e dois detetores (selado e fluxo). O *software* utilizado para as análises foi o SemiQ, desenvolvido pela Philips e que acompanha o equipamento.

A perda ao fogo foi determinada através da obtenção do peso da amostra antes e depois da mesma ser levada a 950°C por meia hora.

### **5.2.2.2. Difração de raios X (DRX)**

Nesta análise foram utilizadas amostras da argila, do resíduo de vidro em forma de pó e da impureza obtida após a lavagem do resíduo, para identificar os minerais presentes no material. A análise foi realizada através da técnica de difração de raios X (DRX) pelo LAMAV/UENF, em um equipamento de modelo SHIMADZU XRD 7000, nas seguintes condições de operação: radiação Cu K $\alpha$  (35 kV/40 mA) e 2 $\theta$  variando de 5 a 60° passo de 0,02° e tempo de 5s por passo.

### **5.2.2.3. Análises térmicas**

#### **5.2.2.3.1. Análise dilatométrica óptica**

Este método foi utilizado com o intuito de verificar as variações dimensionais que sofre o material quando submetido a um ciclo de aquecimento definido, onde as variações dimensionais são acompanhadas por dispositivos ópticos. O ensaio foi realizado pelo Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM/SENAI – Criciúma, através de um dilatômetro óptico, marca Misura, utilizando-se uma faixa de temperatura de aproximadamente 300°C até cerca de 1400°C, com uma taxa de aquecimento de 40°C/min.

O resíduo de vidro, na forma de pó, foi seco em estufa (a 110°C) e posteriormente moído em moinho anelar. Em seguida, com o auxílio de um pistilo, obteve-se um material passante na peneira 115 mesh e retido na de 250 mesh. As amostras compactadas em formato cilíndrico foram posicionadas na região central de uma base de alumina e encaminhadas para o dilatômetro.

#### **5.2.2.3.2. Análise térmica diferencial**

A análise térmica diferencial é uma técnica onde a temperatura de uma amostra, quando comparada com a de um material termicamente inerte, é registrada em função do tempo, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada, a uma velocidade constante. As variações de temperatura registradas estão associadas a fenômenos exotérmicos ou endotérmicos, como reações de desidratação, reações de decomposição, mudança de fase, etc. Estas variações de temperatura são perceptíveis, graficamente, na forma de picos a temperaturas determinadas, que podem, então, ser associadas ao evento térmico correspondente.

A análise termogravimétrica (ATD/TG) foi realizada em um analisador térmico, marca TA Instrumentos, modelo SDT2960, no setor de Polímeros do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF).

Utilizou-se 2g de uma amostra do resíduo com granulometria de 200 mesh para facilitar as reações durante o ensaio, em atmosfera ar com intuito de simular as condições de processamento industrial, com taxa de aquecimento de 10°C/min para que o ensaio não se tornasse demasiadamente lento e temperatura máxima de 1050°C para que o vidro não alcançasse sua temperatura de fusão e, conseqüentemente, causasse danos ao equipamento.

#### **5.2.2.4. Peneiramento e Sedimentação por gravimetria**

Este ensaio teve como objetivo obter a curva granulométrica das matérias-primas. Por meio desta curva podem-se estimar os percentuais correspondentes a cada fração granulométrica da argila, do resíduo na sua forma como recebido pela empresa fornecedora e processado até granulometria de 100 mesh. Por meio da granulometria das argilas é possível prever a sua utilização para a fabricação de

diversos produtos de cerâmica vermelha através do Diagrama de Winker (Winkler, 1954).

A análise granulométrica foi realizada por peneiramento e sedimentação de acordo com a norma NBR 7181 (1984) no Laboratório de Engenharia Civil, LECIV/UENF. Inicialmente, as amostras da argila e do vidro bruto passaram por operações preliminares de peneiramento grosseiro (até a peneira de 2 mm – 10 mesh) e peneiramento fino (até a peneira de 0,075 mm – 200 mesh). Para a realização do ensaio de sedimentação o material foi passado na peneira 200 mesh. O procedimento para o ensaio de sedimentação baseia-se na Lei de Stokes, na qual a velocidade terminal de sedimentação depende do tamanho de partícula e viscosidade do fluido determinado por:

$$V = gd^2 \frac{(\rho - \rho_f)}{18\eta} \quad (5.2)$$

Onde: V = velocidade terminal; g = gravidade; d = diâmetro esférico equivalente;  $\rho$  = massa específica do material;  $\rho_f$  = massa específica do fluido;  $\eta$  = viscosidade do meio fluido.

#### **5.2.2.5. Microscopia óptica (MO)**

A microscopia óptica (MO) foi utilizada para observação e análise da morfologia das partículas presentes no resíduo de vidro. A análise foi realizada no resíduo *in natura*, por meio do microscópio confocal Olympus, modelo CGA, no setor de Materiais Superduros do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF).

#### **5.2.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia do resíduo também foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Jeol, modelo JSM 6460 LV, com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado, da Coppe/UFRJ. As amostras do resíduo bruto, após secagem em estufa a 110°C por 24 horas, foram recobertas com ouro em metalizador Shimadzu modelo IC-50. A microanálise do material foi realizada por EDS para complementar a análise topográfica e identificar os elementos químicos presentes ou partículas de segundas fases.

### 5.2.2.7. Análise da Molhabilidade

Visando promover um maior entendimento da interação entre a superfície da cerâmica vermelha e o resíduo de vidro em função das temperaturas de queima, optou-se por realizar testes de molhabilidade. A extensão do espalhamento de um líquido indica como ele molha a superfície de um sólido e geralmente este efeito é quantificado pelo ângulo de contato ( $\theta$ ) gerado no ponto triplo entre as fases em equilíbrio (Figura 5.5). Valores de  $\theta$  menores que  $90^\circ$  correspondem ao molhamento da superfície em estudo, enquanto valores superiores indicam o não molhamento.

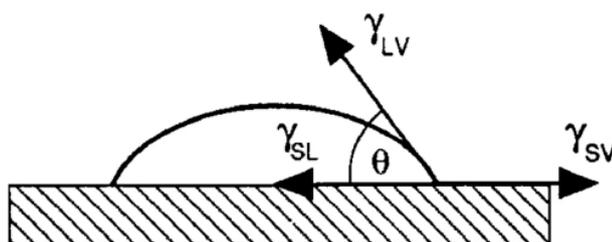


Figura 5.5 - Representação das energias interfaciais ( $\gamma_{SL}$  - sólido-líquido,  $\gamma_{LV}$  - líquido-vapor e  $\gamma_{SV}$  - sólido-vapor) e ângulo de contato. Fonte: Motta *et al.* (2004)

No procedimento do teste utilizou-se uma adaptação do método da gota sésil. Para realizar o ensaio de molhabilidade foi necessária a preparação do substrato de cerâmica vermelha e do RVL, conforme descrição a seguir.

Na preparação dos substratos de cerâmica vermelha, confeccionaram-se seis placas no mesmo formato dos corpos de prova utilizados no teste laboratorial. As placas foram secas em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 24h, sinterizadas em forno laboratorial nas mesmas temperaturas de processamento dos corpos de prova, a  $850$ ,  $900$ ,  $950$ ,  $1000$ ,  $1050$  e  $1100^\circ\text{C}$  por 120 min. Das placas de argila queimadas foram cortadas amostras com aproximadamente  $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ . Sobre essas amostras foram colocados os cilindros de pó do resíduo de vidro, cujo procedimento descreve-se abaixo. Tomou-se o cuidado para que esses cilindros ficassem aproximadamente no centro do substrato.

O resíduo foi beneficiado seguindo os mesmos parâmetros de processamento dos corpos de prova. Desta forma, o resíduo foi peneirado até passagem completa em peneira de 100 mesh ( $0,150\text{ mm}$ ). Em função da falta de plasticidade do material vítreo, adicionou-se estearina líquida ao resíduo em pó para facilitar a prensagem e dar consistência ao manuseio do compacto. O resíduo foi prensado em uma matriz

de aço cilíndrica a 50 MPa com prensa hidráulica MARCONI MA098/C. Após prensagem o compacto obteve medidas de aproximadamente 4,0mm de diâmetro e 4,5mm de altura. A amostra cilíndrica do resíduo de vidro foi colocada sobre o substrato de cerâmica, formando o sistema cerâmica/RVL (Figura 5.6).

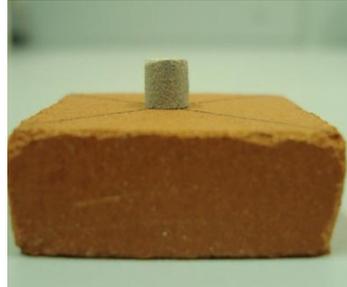


Figura 5.6 – Amostra cilíndrica do RVL sobre a cerâmica na temperatura ambiente

O conjunto cerâmica/RVL foi introduzido em um forno tubular Lindberg/Blue com um tubo central de alumina. O controle de temperatura foi feito utilizando dois termopares: o do próprio forno que fica na câmara do mesmo e outro dentro do tubo de alumina, com a ponta quente encostada na amostra teste. Esse segundo termopar é um cromel-alumel. A Figura 5.7 ilustra essa instalação.

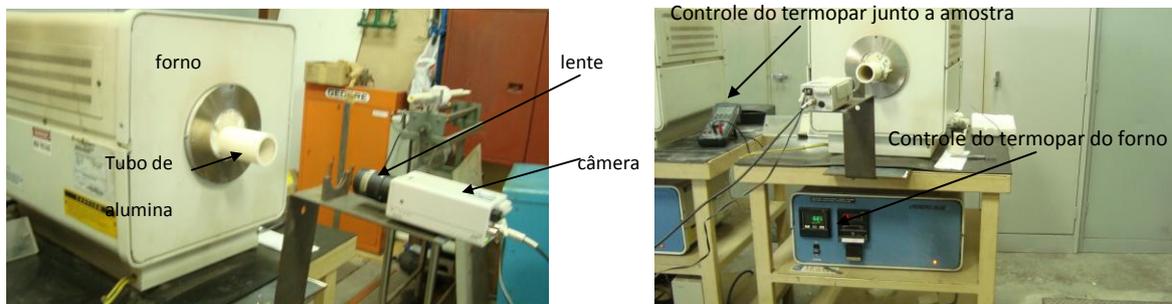


Figura 5.7 - Equipamentos do sistema experimental utilizado para os testes de molhabilidade

As amostras foram aquecidas nas temperaturas determinadas de 850, 900, 950, 1000, 1050 e 1100°C, deixando-as por 10min, utilizando taxa de aquecimento controlada de 10°C/min.

Foram feitas fotografias de tempos em tempos para acompanhar o comportamento do compacto de RVL sobre a amostra de argila queimada. Para acompanhar o comportamento da amostra em teste foi utilizado um sistema de

captura de imagens consistindo de uma placa de captura Matrox Meteor 2, uma câmera digital JVC-Color Vídeo acoplada a uma lente objetiva 4/50 e o *software*.LEICA Imaging.

Após o término do experimento o forno foi desligado para resfriamento rápido para preservar o sistema cerâmica/RVL. Ao final do ensaio, o sistema foi retirado do forno e fotografado com câmera digital SONY e medido o ângulo de contato utilizando o Programa ImageJ. Os ensaios foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena/USP.

### **5.2.3. Preparação das formulações**

O objetivo desta etapa foi o de formular uma massa cerâmica compatível para produção de produtos de cerâmica vermelha. Para isso, foi necessário considerar alguns aspectos relevantes, a saber:

- Análise dos resultados de trabalhos científicos relacionados à incorporação de resíduo de vidro em cerâmica vermelha;
- Avaliação dos resultados de plasticidade a fim de investigar o efeito das composições na trabalhabilidade da massa cerâmica incorporada com diferentes percentuais em peso de RVL;
- Realização de pré-testes laboratoriais com o intuito de se investigar o efeito dos percentuais e granulometria do RVL com melhores respostas nos parâmetros tecnológicos avaliados, quando adicionados à massa argilosa.

Após as análises supracitadas, foram determinadas formulações utilizando massa argilosa com adições de 0, 10, 20 e 30% em peso de RVL. A limitação do teor de 30% ocorreu em função dos valores obtidos para o índice de plasticidade de Atterberg. A Tabela 5.3 mostra a composição das formulações de massa cerâmica com resíduo de vidro investigadas.

Tabela 5.3 – Formulações das massas estudadas

Formulação	Composição	
	Massa Argilosa	Resíduo
RVL0	100%	-
RVL10	90,0%	10%
RVL20	80,0%	20,0%
RVL30	70,0%	30,0%

As formulações foram homogeneizadas a seco em um moinho de bolas durante 15 minutos e posteriormente as composições foram armazenadas em sacos plásticos.

### 5.2.3.1. Plasticidade

O conhecimento da plasticidade de uma massa cerâmica é de suma importância para a etapa de conformação de um produto cerâmico. Através de valores de índice de plasticidade, pode-se avaliar a adequação da matéria-prima utilizada com relação à moldagem de peças.

Há dois métodos que se destacam para medição e caracterização da plasticidade em massas argilosas utilizados nesta pesquisa, estes são: índice de plasticidade de Atterberg e o índice de plasticidade de Pfefferkorn, cada qual com sua particularidade.

#### 5.2.3.1.1. Método de Atterberg

A plasticidade das massas cerâmicas pelo método de Atterberg foi obtida de acordo com as normas da ABNT NBR-7180 (ABNT, 1984a) e ABNT NBR-6459 (ABNT, 1984b). O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado por:

$$IP = LL - LP \quad (5.3)$$

Onde o limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em % do peso de pasta seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa pode ser moldada em cilindros, com cerca de 3 a 4 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento. O limite de

liquidez (LL) é o teor de água, expresso em % do peso da pasta seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa, ensaiada no aparelho de Casagrande, ao receber 25 golpes, consegue juntar os dois lados do sulco formado na massa. Estes ensaios foram realizados no laboratório de engenharia civil da UENF.

#### 5.2.3.1.2. Método de Pfefferkorn

Adicionalmente utilizou-se o método de Pfefferkorn para análise da plasticidade com o intuito de se determinar a quantidade de umidade adequada para cada composição estudada. Estes resultados contribuíram para determinar o teor de umidade adequado na preparação da massa cerâmica no teste industrial.

O método de Pfefferkorn avalia a plasticidade, de uma massa ou de uma argila, medindo o grau de deformação sofrido por um corpo de prova cilíndrico, sujeito à queda de um punção de uma altura constante e com um peso bem definido (1,192 kg). Para esse efeito fazem-se diversos ensaios sobre amostras da mesma massa com diferentes teores de água (RIBEIRO *et al.*, 2003).

O índice de plasticidade de Pfefferkorn corresponde à porcentagem de água contida no corpo de prova cilíndrico submetido a uma compressão igual a 30% de seu nível inicial de altura.

O aparelho de medição consiste em uma haste fixada sobre uma base de e suporte que possui uma guia de deslize para uma punção de caída. A distância da queda até o primeiro ponto de contato com o corpo de prova é de 146 mm. No aparelho há escalas graduadas em que se pode ler o grau de deformação do cilindro (a) e a altura após a deformação ( $h_1$ ).

O grau de deformação é uma grandeza adimensional calculada pela seguinte expressão:

$$a = h_0/h_1 \quad (5.4)$$

Onde  $h_0$  é a altura inicial do corpo de prova (40 mm) e  $h_1$  é altura após a deformação expressa em milímetros.

Por meio de testes práticos Pfefferkorn verificou a possibilidade de dividir o grau de deformação das argilas em três grupos:

- Grupo em que o grau de deformação ( $a$ ) é inferior a 2,5 ( $a < 2,5$ ): a mistura plástica da argila dificilmente poderá ser utilizada por ser demasiadamente seco, o que torna a massa difícil de ser trabalhada.
- Grupo em que o grau de deformação ( $a$ ) se encontra entre os valores 2,5 e 4,0 ( $2,5 < a < 4,0$ ): a argila pertence a uma categoria com características satisfatórias.
- Grupo em que o grau de deformação ( $a$ ) é superior a 4,0 ( $a > 4,0$ ): a argila começa a ser demasiadamente viscosa.

A percentagem de água correspondente a um grau de deformação de 3,3 nos dá o índice de plasticidade de Pfefferkorn, pois este valor trata-se da média entre os valores limites em que argila apresenta características satisfatórias de uma massa plástica (RIBEIRO *et al.*, 2003).

Foram feitos seis corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 33 mm e 40 mm de altura com diferentes níveis de umidade para cada tipo de argila testada. Após a realização de cada ensaio, cada corpo de prova teve seu peso aferido e foram colocadas em uma estufa a cerca de 110°C por um período de vinte e quatro horas. Após este período de secagem cada corpo de prova foi pesado novamente à temperatura e umidade ambientes.

Com os dados obtidos foi possível que se plotassem gráficos que expressavam em seu eixo de ordenadas o percentual de umidade de cada corpo de prova e no eixo das abscissas o grau de deformação ( $a$ ). Com auxílio de um ajuste linear feito por *software* calculou-se a equação da reta de tendência para cada gráfico e substituiu-se o valor da incógnita “ $x$ ” pelo valor 3,3, o qual fornece o valor em percentual de umidade para o índice de plasticidade de Pfefferkorn. Estes ensaios foram realizados no LAMAV/UENF no laboratório de processamento de materiais 1, no Setor de Materiais e Meio Ambiente.

#### **5.2.4. Processamento dos corpos de prova**

As formulações preparadas foram umedecidas com spray de água, até 8%, de modo a permitir a conformação por prensagem dos corpos de prova. Com o intuito de possibilitar a aplicação da estatística de Weibull (Dodson, 2006) foram confeccionados 13 (treze) corpos de prova para cada lote por prensagem uniaxial em prensa hidráulica, em uma pressão de compactação de 20 MPa. Utilizou-se neste processo uma matriz de forma retangular (120 x 30 x 12mm) e pistões de aço.

Os corpos de prova confeccionados foram secos em estufa a 110°C por 24 horas. Posteriormente, queimados em temperaturas de 850, 900, 950, 1000, 1050 e 1100°C em forno laboratorial tipo mufla da Maitec, modelo FL 1300. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 2°C/min, até atingir a temperatura de patamar, mantida por 120min. O resfriamento foi realizado por convecção natural, desligando-se o forno. No total, foram confeccionados 320 corpos de prova.

As temperaturas de queima supracitadas foram determinadas através da análise dos resultados dos ensaios de dilatométrica óptica, com base nos trabalhos científicos e identificação da faixa de trabalho apresentada na literatura para os tipos de vidro sodo-cálcicos (vide Figura 4.6).

## 5.2.5. Ensaios físicos e mecânicos dos corpos de prova

### 5.2.5.1. Densidade aparente a seco

A densidade aparente das peças secas foi determinada pelo método dimensional, de acordo com a norma ASTM C 373-72 (1977a), calculada pela seguinte expressão:

$$\rho \left( \frac{g}{cm^3} \right) = \frac{m}{V} \quad (5.5)$$

Onde  $\rho$  é a densidade bulk da peça seca (g/cm<sup>3</sup>); m é a massa (g) e V é o volume (cm<sup>3</sup>) dos corpos de prova secos.

### 5.2.5.2. Densidade relativa

Para determinar a densidade aparente a seco da cerâmica, pelo método dimensional, foi utilizada a norma ASTM C 373-72 (1977a). Foram realizadas medições do comprimento dos corpos de prova com auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução +/- 0,01mm) e as massas foram determinadas através de uma balança digital Shimadzu modelo S3000 (precisão de 0,01g).

A densidade relativa foi calculada utilizando-se a seguinte expressão:

$$\rho_r = \rho_{\text{aps}} / \rho_{\text{real}} \quad (5.6)$$

Onde  $\rho_r$  é a densidade relativa da composição,  $\rho_{\text{aps}}$  é a massa específica a seco (g/cm<sup>3</sup>) e  $\rho_{\text{real}}$  é a densidade real da composição (g/cm<sup>3</sup>). A densidade real da argila e do resíduo de vidro lâmpada fluorescente foi determinada por picnometria de acordo com a norma da ABNT NBR 6508, (ABNT, 1984a).

### 5.2.5.3. Retração linear de queima

As dimensões das peças secas ou queimadas foram determinadas com o auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução  $\pm 0,01$  mm). Posteriormente a retração linear das peças queimadas (RL) foi calculada de acordo com a norma MB-305 (ABNT), por meio da seguinte expressão:

$$R_{Lq} (\%) = \frac{(L_s - L_q)}{L_s} 100 \quad (5.7)$$

Onde  $L_c$  e  $L_s$  representam o comprimento do corpo de prova após conformação e secagem e  $L_q$  após a queima.

### 5.2.5.4. Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão em três pontos ( $\sigma$ ) foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977b). A carga aplicada pelo cutelo superior tem velocidade de 1 mm/min. A distância entre os cutelos de apoio é de 90 mm. A tensão foi calculada pela seguinte expressão:

$$(\sigma) = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (5.8)$$

Onde  $\sigma$  é a tensão de ruptura à flexão, (MPa); P é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura, (Newton); L é a distância entre os cutelos de apoio, (mm); b é a largura do corpo de prova, (mm); e d é a espessura do corpo de prova, (mm).

#### 5.2.5.5. Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C373-72 (ASTM, 1977a). Os corpos de prova foram pesados, e em seguida colocados em recipiente com água destilada e mantidos em água fervente por 2 horas, e resfriados submersos em água. Em seguida foi retirada a água superficial de cada peça, registrando-se a massa. A absorção de água (AA) foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$AA(\%) = \frac{(P_u - P_s)}{P_s} 100 \quad (5.9)$$

Onde  $P_u$  e  $P_s$  são as massas (g) das peças saturadas em água (úmidas) e secas, respectivamente.

#### 5.2.6. Análise microestrutural

As cerâmicas queimadas às temperaturas de 850, 1000 e 1100°C foram selecionadas para avaliação microestrutural por meio de MO e MEV. Foram investigadas também as fases formadas durante a queima por meio da técnica de DRX.

##### 5.2.6.1. Microscopia óptica (MO)

As cerâmicas destinadas à análise microestrutural foram cortadas dos corpos-de-prova utilizando-se disco diamantado e lixadas utilizando-se lixas de grana em ordem crescente até lixa de nº 1200. Para realização da análise por MO, foi usado microscópio confocal Olympus, modelo CGA. As amostras foram submetidas a ataque ácido com ácido fluorídrico 20% por 10s a 20°C, para ataque do vidro superficial.

### **5.2.6.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A superfície das cerâmicas queimadas também foi analisada por MEV. As amostras foram preparadas de forma similar à análise de MO. Após o preparo da superfície, as amostras foram secas e metalizadas em metalizador SHIMADZU, modelo IC-50. A análise foi realizada na COPPE/UFRJ como já descrito no item 5.2.2.6.

### **5.2.6.3. Difração de raios X (DRX)**

A técnica de difração de raios X foi utilizada para determinação das fases presentes nas cerâmicas queimadas nas temperaturas selecionadas. O equipamento utilizado foi o mesmo empregado no item 5.2.2.2.

### **5.2.7. Tratamento estatístico dos dados experimentais**

#### **5.2.7.1. Determinação de Lotes Mínimos**

A discussão do número mínimo de lote para análise estatística e determinação de características utilizando métodos quantitativos possui grande aplicação na área de Engenharia, principalmente na área de Materiais, já que a busca de coleta de dados representativos da população, por muitas vezes, esbarra em não se possuir informações disponíveis para a certeza quanto ao tamanho de uma amostra (DUARTE, 2000).

Esta discussão pode ser direcionada para dois objetivos: inferência sobre a população a partir de um lote mínimo com o suporte estatístico para a determinação de propriedades e/ou características do material e a busca para a racionalização de recursos, ou seja, a relação custo/benefício.

Na busca de identificação deste número mínimo de amostras mínimas para dados contínuos Cochran (1977) *apud* Pereira (2013) estabelece uma metodologia com foco em amostras com distribuição normal ou gaussiana.

Para uso das fórmulas, é usualmente aceito de que a amostra siga a distribuição normal, tendo  $\bar{x}$ , a média amostral, a estimativa não tendenciosa de  $\mu$ , a

média populacional, e S, o desvio padrão amostral, uma estimativa não tendenciosa de  $\sigma$ , que é o desvio populacional.

A fórmula para determinação de lotes mínimos é abaixo apresentada, sendo composta por quatro fatores principais:

$$n_0 = \frac{t^2 S^2}{r^2 \mu^2} \quad (5.10)$$

$N_0$  = Valor do Lote Mínimo calculado

$t$  = o erro alfa ( $\alpha$ ) ou erro do Tipo I.

$S^2$  = Valor calculado ou estimado da Variância da amostra.

$r$  = Erro relativo.

$\mu$  = valor calculado da média da população.

A fórmula de Cochran utiliza dois tipos de erros. O primeiro, erro  $\alpha$  é o nível de risco tolerável que o pesquisador deseja aceitar para que a margem verdadeira de erro exceda a margem de erro, ou seja, a probabilidade de que as diferenças reveladas pelas análises estatísticas, de fato, não existam.

Erro relativo, o segundo tipo de erro, é o risco que o pesquisador deseja aceitar em sua pesquisa, ou seja, a margem de erro ou acurácia.

Cochran (1977) *apud* Pereira (2013) estabelece que o resultado obtido com  $n_0$  deverá ser inferior do que 5% do número de amostras. O cálculo do número mínimo do lote deverá ser realizado através da seguinte fórmula:

$$nf = \frac{n_0}{1 + \frac{n_0}{N}} \quad (5.11)$$

Onde:

$nf$  = novo número de lote mínimo;

$N$  – número de amostras do lote.

### 5.2.7.2. Estatística de Weibull

Para obter a resistência mecânica experimentalmente não é suficiente apresentar somente o valor médio, mas é essencial levar em consideração a dispersão dos resultados. Quantitativamente esta dispersão dos valores de resistência mecânica pode ser obtida através da distribuição de Weibull. O módulo de Weibull “ $\beta$ ” fornece um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica do produto. Quanto maior é o módulo de Weibull, menor é a dispersão dos valores de resistência mecânica (DODSON, 2006).

A estatística de Weibull foi aplicada utilizando-se um número mínimo de 13 amostras, e o módulo de Weibull foi obtido através das seguintes equações.

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-F} \right) \right] \quad (5.12)$$

onde  $F$  é a função *rank* mediano, uma entre diversas opções para determinação deste estimador de probabilidade (DUARTE, 2000).

$$F = \frac{j - 0,3}{n + 0,4} \quad (5.13)$$

onde  $j$  é a ordem de falha e  $n$  é o tamanho da amostra.

O *rank* mediano é preferido por diversos autores para estimar a probabilidade de falha e, conseqüentemente, os parâmetros de Weibull (PERES *et al.*, 2004).

O Módulo de Weibull é definido como a inclinação da reta que melhor represente os pontos definidos como descrito anteriormente.

onde  $x = \ln \delta$ ,  $y = \ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-F} \right) \right]$  e  $n$  é o número de amostras;  $a = y_0$  (coeficiente linear da reta) e  $b = \beta$  (Módulo de Weibull). O parâmetro de escala ( $\theta$ ) é determinado por:

$$\theta = e^{\left( \frac{y_0}{\beta} \right)} \quad (5.14)$$

De acordo com Carvalho (2007), o valor de  $\beta$  (Módulo de Weibull) deve estar compreendido no intervalo entre 0,5 e 15 para corpos de cerâmica vermelha. Se  $\beta$  aumenta a média  $\mu$  se aproxima do parâmetro de escala  $\theta$  e a variância tende a zero. Nos casos em que o parâmetro de localização  $\delta$  é igual zero,  $\theta$  é a vida característica, isto é, em um estudo de tensão de ruptura, por exemplo,  $\theta$  é a tensão de ruptura característica da amostra. Isto significa que 62,3 % das amostras sofrerão rompimento sob tensões inferiores a  $\theta$ , independente do valor de  $\beta$ .

## II - Teste Industrial

Esta etapa consistiu na produção de telhas francesas em escala industrial na Cerâmica Rodolfo de Azevedo Gama, localizada na cidade de Campos dos Goytacazes-RJ. Para este teste foram escolhidas as formulações **RVLO** e **RVL30**, em função dos resultados positivos no teste laboratorial. Optou-se pela produção das telhas francesas, em função da dificuldade de obtenção de uma quantidade suficiente de resíduo na granulometria desejada para processar outro tipo de telhas, mais comercial, pois as extrusoras possuem maior capacidade de processamento, o que inviabilizou o procedimento.

### 5.2.8. Confeção das peças

A massa cerâmica obtida foi preparada com a mesma argila Aam com a qual foram prensados os corpos de prova. O teste industrial consistiu na dosagem das matérias-primas, desagregação e mistura da massa por meio de uma extrusora (com o intuito de se conformar placas para facilitar a prensagem), prensagem manual, secagem e queima. As formulações preparadas foram umedecidas com 33% de umidade. Notou-se que a umidade necessária na preparação da massa foi maior que a determinada pelo método Pfefferkorn, em função das variações que ocorrem nos processos industriais. A Figura 5.8 ilustra esta sequência até a etapa de prensagem.

O processo de secagem ocorreu no pátio da cerâmica, as telhas foram acomodadas em prateleiras protegidas da ação do vento e mudança brusca de temperatura. A temperatura de queima utilizada neste teste foi de aproximadamente 950°C. Esta temperatura foi escolhida com o intuito de diminuir gastos de energia

durante a queima do produto e por ter apresentado resultados satisfatórios no teste laboratorial.

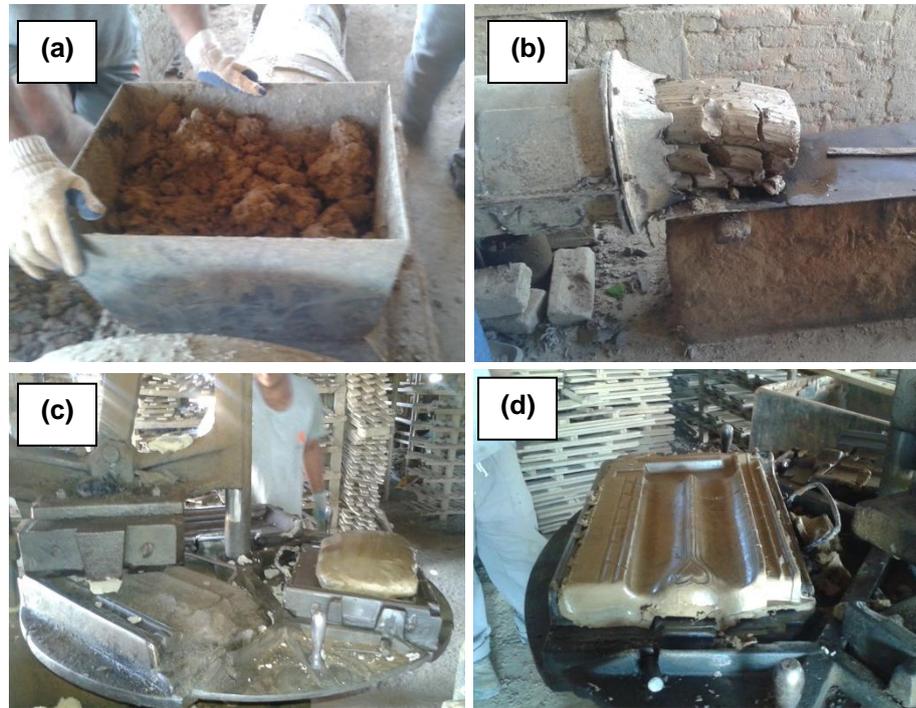


Figura 5.8 – Etapas do processamento das telhas no teste industrial

As peças foram colocadas em dois fornos do tipo abóboda, em forma de camadas na parte superior do forno e a temperatura de patamar em ambos os fornos permaneceram em torno de 950°C. A Figura 5.9 ilustra as etapas finais de processo, secagem e queima.

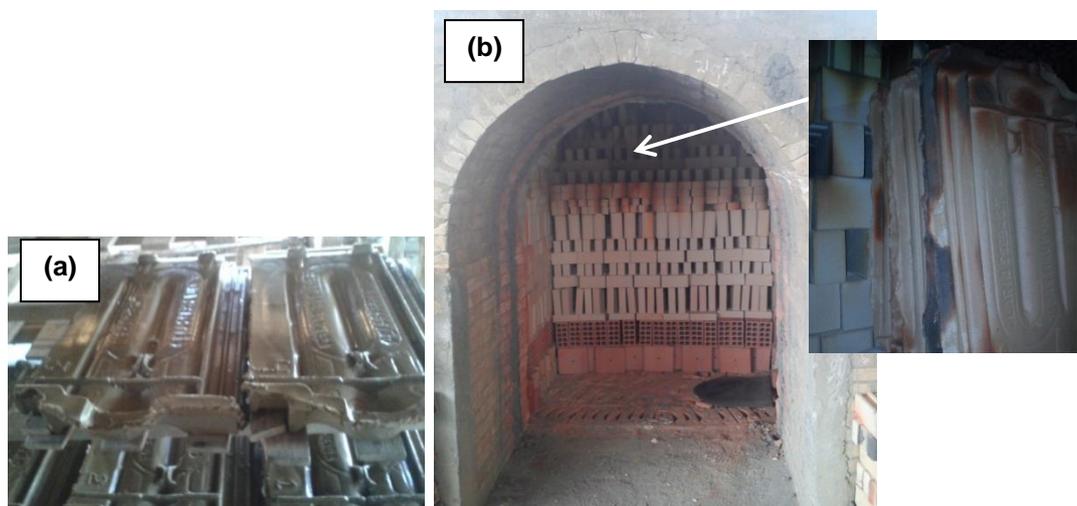


Figura 5.9 – Etapas de secagem (a) e queima na produção de telhas francesas (b)

### 5.2.9. Determinação das propriedades físicas e mecânicas

As telhas produzidas foram submetidas a ensaios físicos e mecânicos para determinação da retração linear de queima, absorção de água e carga de ruptura. No ensaio de absorção de água, após a determinação da massa seca, as telhas foram colocadas em um recipiente de dimensões apropriadas, preenchido com água à temperatura ambiente, em volume suficiente para mantê-las totalmente imersas. A Figura 5.10 ilustra tal procedimento. Decorrido o tempo de 24 horas, as telhas foram removidas e colocadas na vertical em bancada para permitir o escoamento do excesso de água. A água remanescente foi removida com o auxílio de um pano limpo e úmido, em seguida obteve-se o peso da massa úmida permitindo o cálculo da AA, conforme expressão 5.9.

As medidas foram realizadas com trena de dimensão máxima 2m da marca Tramontina, as medidas de massa foram realizadas em balança eletrônica Marte modelo AC 10K e a determinação da carga de ruptura foi determinada de acordo com a norma técnica (ABNT, 2009), com auxílio de máquina universal de ensaios EMIC (Figura 5.11).



Figura 5.10 – Imersão das telhas no ensaio de Absorção de Água



Figura 5.11 – Ensaio para determinação da carga de ruptura

## CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### I. Teste Laboratorial

#### 6.1. Caracterização das matérias-primas

A seguir são apresentados os resultados da caracterização da argila e do RVL sob diversos aspectos, a saber: análise mineralógica, química, térmica, física e morfológica. Adicionalmente foram realizados testes de molhabilidade do RVL.

##### 6.1.1. Análise Química

A Tabela 6.1 apresenta a composição química das matérias-primas. É possível observar que a argila é predominantemente constituída de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os quais estão em sua maior parte combinados formando os aluminossilicatos como a mica muscovita e a caulinita, por exemplo. O elevado teor de óxido de ferro confere uma coloração avermelhada ao produto após a queima. O  $\text{K}_2\text{O}$  é um óxido fundente que contribui na formação de fase líquida. O percentual observado de 1,63% é típico de argilas caulínicas e considerado baixo em comparação com argilas ílíticas, também conhecidas como argilas fundentes (Vieira e Pinheiro, 2011). Ainda de acordo com os autores, a perda ao fogo (PF) ocorre principalmente devido à perda de água de constituição da caulinita. A desidratação de hidróxidos e oxidação de matéria orgânica também contribuem para a perda ao fogo das argilas de Campos.

A composição química do RVL foi realizada no resíduo tal como recolhido na empresa fornecedora, ou seja, para efeito de análise química, o resíduo não sofreu nenhum processo de lavagem.

Para um vidro de bulbo de lâmpada fluorescente, geralmente, encontra-se uma composição química coerente à composição padrão para um vidro sodo-cálcico ( $\text{SiO}_2$  – 73%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1%;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 17%;  $\text{MgO}$  – 4% e  $\text{CaO}$  – 5%) (Callister, 2008).

Observa-se que os principais componentes presentes no resíduo são o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), tal como reportado na literatura, porém em percentuais diferentes. A sílica é um óxido importante que constitui a estrutura de vidro, já os óxidos de sódio e cálcio são usados como modificadores de rede cristalina e estabilizantes, respectivamente (MCLELLAN & SHAND, 1984). Por meio da fluorescência de raios X não foi possível detectar a presença Hg no RVL.

Tabela 6.1 - Composição química das matérias-primas (% em peso)

Componente	Argila Amarela	RVL
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	43,59	44,80
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	25,64	2,74
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	10,38	0,24
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	1,55	-
<b><math>\text{MgO}</math></b>	0,66	1,94
<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	1,63	0,69
<b><math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	-	8,53
<b><math>\text{CaO}</math></b>	0,15	21,21
<b><math>\text{P}_2\text{O}_5</math></b>	0,25	15,74
<b><math>\text{MnO}</math></b>	0,11	0,33
<b><math>\text{SrO}</math></b>	-	0,13
<b><math>\text{PbO}</math></b>	-	0,19
<b><math>\text{BaO}</math></b>	-	0,29
<b>PF*</b>	15,20	2,58

\*Perda ao fogo

Além destes óxidos, observa-se um elevado teor de óxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). O óxido de fósforo está associado ao fosfato de cálcio, que é uma das principais matérias-primas utilizadas em lâmpadas fluorescentes. A quantidade de  $\text{P}_2\text{O}_5$  justifica o percentual mais elevado de  $\text{CaO}$  (21,21%) em comparação ao teor médio de um vidro sodo-cálcico (5%). Isso também desequilibrou o teor de outros óxidos, como, por exemplo, a concentração relativamente baixa de  $\text{Na}_2\text{O}$  (8,53%), enquanto para o vidro sodo-cálcico tem-se em média 17%. Cabe ressaltar que o interior do tubo é revestido com uma poeira fosforosa composta por vários elementos tais como, fósforo e cálcio (com relevância quantitativa nas lâmpadas), além de magnésio, sódio, alumínio, ferro e manganês (RAPOSO *et al.*, 2003).

### 6.1.2. Análise Mineralógica

As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam os difratogramas de raios X da argila amarela e do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente, respectivamente. Nota-se na Figura 6.1 que os picos de difração predominantes são correspondentes à caulinita e ao quartzo. Outros minerais identificados são a, gibsitita, goetita e mica muscovita. Nota-se ainda um pico de baixa intensidade associado à montmorilonita. Entretanto, este pico também pode estar associado a minerais dos grupos dos anfibólios ou piroxênios.

As argilas caulínicas, predominantes em Campos dos Goytacazes, são caracterizadas por apresentarem um comportamento de queima refratário (Vieira e Monteiro, 2004). O quartzo se constitui na mais comum impureza presente, podendo causar prejuízos na peça cerâmica. A gibsitita contribui para o aumento da refratariedade das argilas e da perda de massa durante a queima. A mica muscovita é um mineral com textura lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. Desde que apresente tamanho de partícula reduzido, a mica muscovita pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos. A montmorilonita é um argilomineral altamente plástico e que apresenta uma grande tendência de reidratação, o que pode acarretar problemas de processamento.

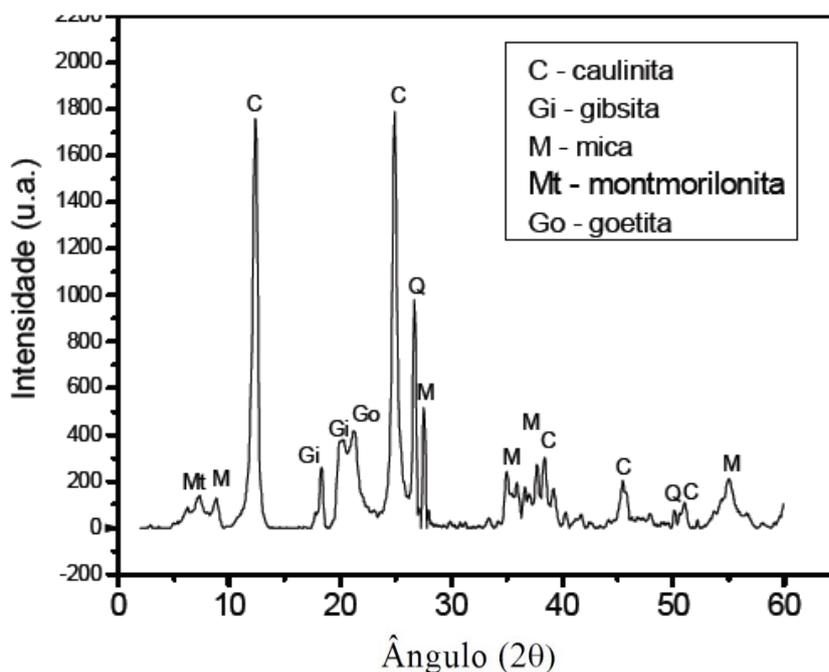


Figura 6.1 - Difratograma de raios X da argila

A Figura 6.2 apresenta os resultados da análise por DRX do resíduo. Analisando os picos do difratograma verifica-se que a principal fase cristalina existente no RVL é o fosfato de cálcio (PCa). A presença de PCa pode ser atribuída à impureza do resíduo, estando presente, em predominância, na composição do pó de fósforo que reveste o tubo de vidro da lâmpada fluorescente, conforme comentado anteriormente. Observa-se também um pico associado ao carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Nota-se a ausência de outros picos bem definidos, que seriam característicos de uma amostra cristalina, e sim bandas entre  $10^\circ$  a  $40^\circ$ , características de materiais predominantemente amorfos (Santos, 1989).

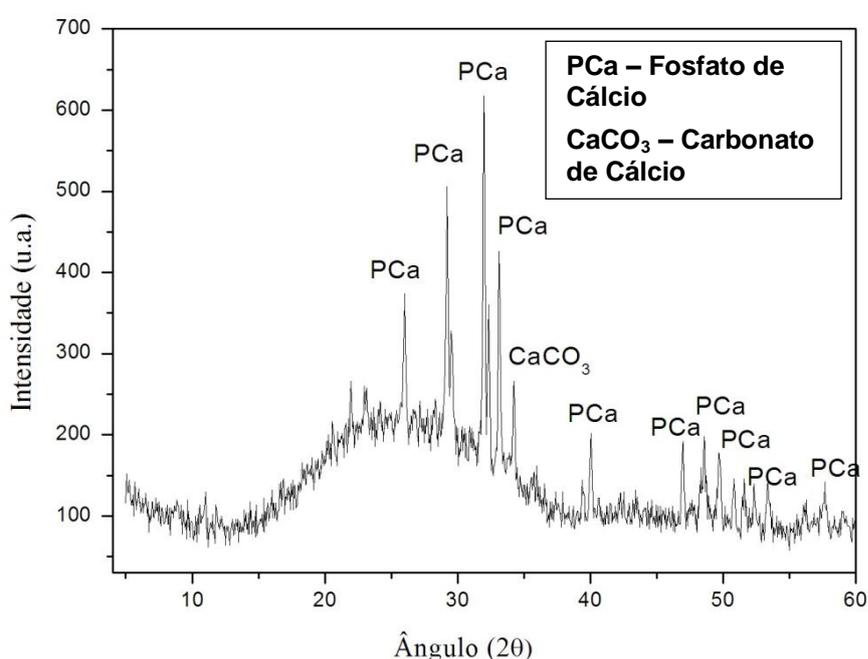


Figura 6.2 – Difratograma de raios X do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente

### 6.1.3. Análise térmica

#### 6.1.3.1. Análise dilatométrica óptica

Na Figura 6.3 apresenta-se o resultado do ensaio de dilatométrica óptica (microscopia de estágio a quente) do RVL. De acordo com a sequência de imagens obtidas, pode-se observar que mudanças nas características geométricas das amostras começam a ocorrer acima de  $711^\circ\text{C}$  durante o estágio de sinterização.

Observa-se uma significativa contração até  $1049^\circ\text{C}$  quando a amostra assume uma morfologia de meia esfera e começa a fundir. O resíduo de vidro funde

totalmente a 1117°C com um ângulo de contato de aproximadamente 70° com o substrato. Além disso, a temperatura de amolecimento (Ts), temperatura máxima que o resíduo de vidro pode ser manuseado sem causar alterações dimensionais significativas, foi encontrada a 868°C.

Observa-se ainda que o resíduo de vidro exibe uma faixa de trabalho, correspondente aos limites de operação de um vidro de 868 a 1049°C. Estes dados são compatíveis com os apresentados na literatura para os tipos de vidro sodo-cálcicos, variando de 700 a 1000°C (CALLISTER, 2008).

Como observação final, é importante mencionar que os resultados da Figura 6.3 indicam que o resíduo de vidro apresenta uma viscosidade relativamente menor em temperaturas geralmente acima de 850°C. Nesta condição, o resíduo poderá penetrar por fluxo viscoso nos poros e espaços abertos entre as partículas da argila, durante o processo de sinterização da cerâmica. Isto pode contribuir para uma melhor consolidação da estrutura da peça, proporcionando melhorias nas propriedades técnicas, diminuindo a absorção de água e aumentando a resistência mecânica. Entretanto, cabe adicionar que os principais produtos de cerâmica vermelha produzidos em Campos dos Goytacazes são queimados em temperaturas de 600 a 850°C.

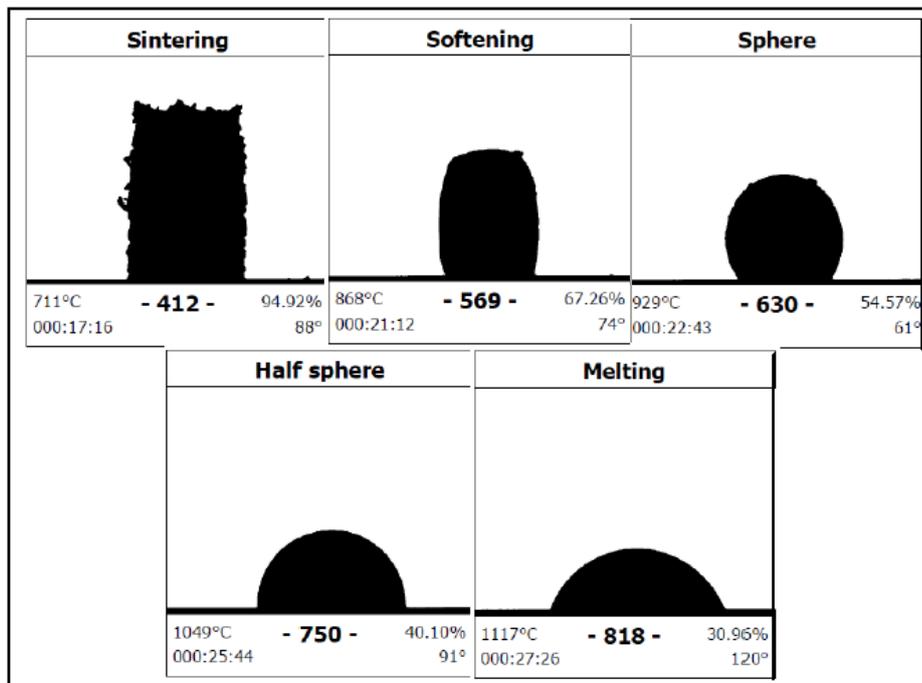


Figura 6.3 – Resultados da dilatometria óptica para o resíduo de vidro de lâmpada fluorescente

### 6.1.3.2. Análise térmica diferencial

A Figura 6.4 apresenta as curvas ATD/TG/DTG da argila. Pode-se observar que a argila tem uma perda de massa total de 15,2%, indicando uma coerência com o percentual de perda ao fogo apresentado na Tabela 6.1. A maior perda de massa, 8,9%, está associada com a desidroxilação da caulinita, pico endotérmico a 489,3°C. A 266,3°C ocorre outra reação endotérmica devido à eliminação de água de constituição da gibsita. A perda de massa desta reação é de 3,3%. Nas temperaturas iniciais de aquecimento ocorre uma perda de massa de 3% devido à eliminação de água de umidade. Finalmente, a 954,4°C ocorre uma suave reação exotérmica que, este evento ocorre em função da decomposição da metacaulinita com a formação de novas fases (SANTOS, 1989).

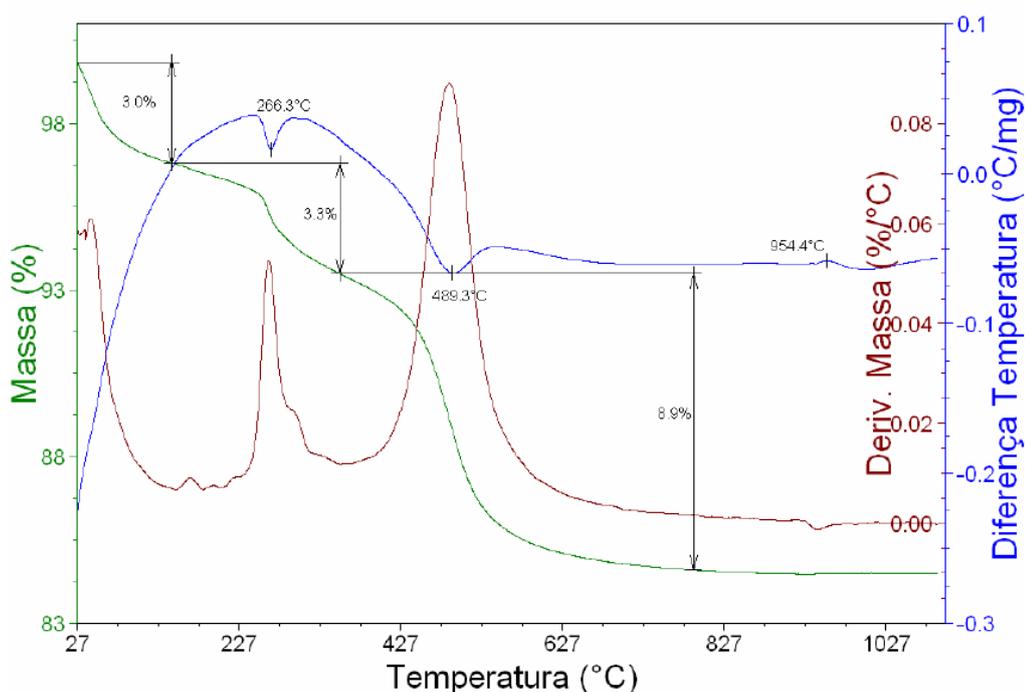


Figura 6.4 - Curvas de ATD/TG/DTG da argila

A análise térmica do resíduo de vidro é apresentada na Figura 6.5. O pico endotérmico a 103,5°C ocorreu devido à perda de água de umidade. Nota-se uma diminuição contínua em peso na curva TG, com uma perda súbita em torno de 670°C. Isto causou um pico na curva de ATD, a 686,7°C. Este evento está provavelmente relacionado à decomposição do carbonato de cálcio identificado no

difratograma do resíduo e associado a uma perda de massa de aproximadamente 0,75%.

Outro fato importante a ser observado na Figura 6.5, é que até 1050°C o resíduo apresenta uma perda de massa muito pequena, da ordem de apenas 4,2%. Conseqüentemente, sua incorporação em uma cerâmica vermelha, que normalmente é sinterizada abaixo de 1050°C, não deve causar qualquer problema de emissão durante o processo de sinterização. Além disto, este fato pode ser comprovado pela composição química (Tabela 6.1) em que o resíduo apresentou baixo teor de perda ao fogo.

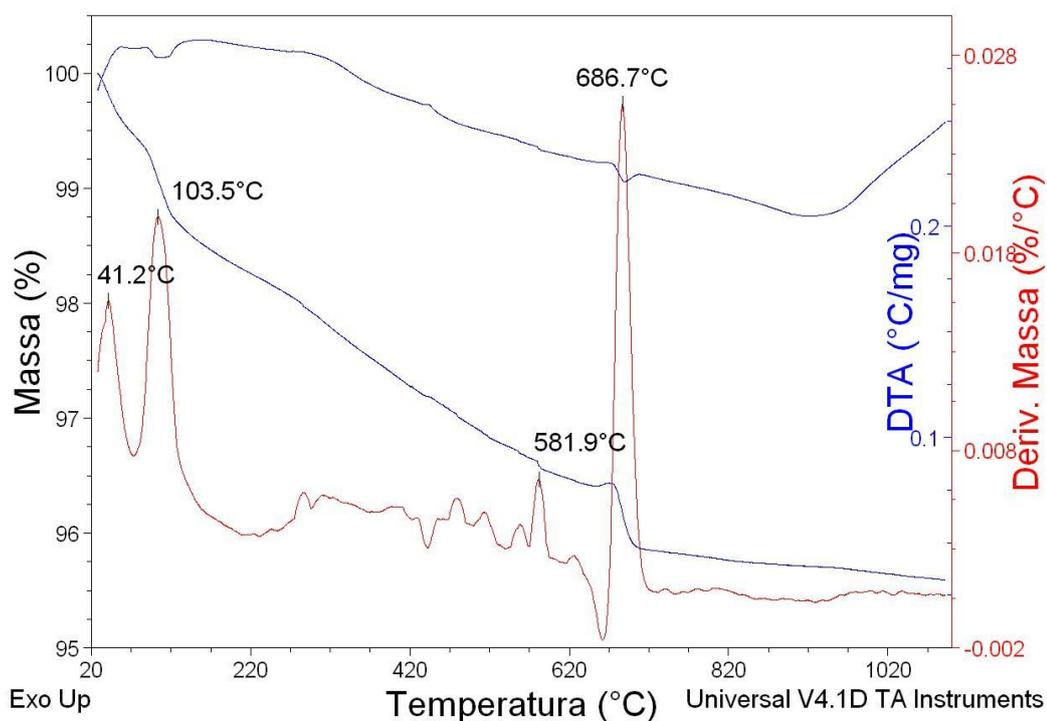


Figura 6.5 – Curvas ATD/TG/DTG do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente

#### 6.1.4. Análise Granulométrica

A Figura 6.6 mostra a distribuição de tamanho de partículas da argila e do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente bruto, ou seja, na forma com o qual foi recolhido na fonte fornecedora e com a granulometria utilizada na formulação das composições, 100 mesh.

Na curva de distribuição granulométrica da argila, observa-se que o teor de argilomineral ou "fração argila" é de 53,8% em massa. A "fração argila" está

associada com tamanho de partícula inferior a 2  $\mu\text{m}$  e confere à massa cerâmica plasticidade em mistura com água, possibilitando assim alcançar uma consistência plástica que possibilita conformar as peças por extrusão. O teor de silte é de 34,3% (entre 2 e 20  $\mu\text{m}$ ) e o teor de areia é de 11,9% (partículas maiores de 20  $\mu\text{m}$ ).

Nota-se que o resíduo bruto praticamente não apresenta partículas com tamanho inferior a 0,1 mm. Isto significa que o resíduo de vidro bruto é muito diferente em tamanho de partículas em comparação com a argila comum, para os quais o tamanho de partícula habitual, conhecida como a "fração de argila", deve ser menor do que 0,002 mm.

Ao contrário, a análise granulométrica do resíduo de vidro na forma grosseira apresenta cerca de 100% das suas partículas com tamanho acima de 0,02 mm, o que corresponde a assim chamada "fração de areia" (Abajo, 2000). Isto indica que antes da incorporação em cerâmica vermelha seria necessário um beneficiamento adicional de redução de tamanho de partícula por moagem, pois a granulometria relativamente grosseira do vidro pode prejudicar a redução da sua viscosidade e conseqüentemente a molhabilidade e consolidação das partículas durante a etapa de queima da cerâmica.

A curva de distribuição de tamanho de partícula do resíduo mais fino, em 100 mesh, também apresentou comportamento de um material não-plástico com "fração areia" de 66,70%, "fração silte" de 24,4% e "fração argila" de 8,9%. Entretanto, nota-se que com o beneficiamento do resíduo foi possível obter um material com partículas menores. Quanto mais fino for o pó do resíduo de vidro maior será sua reatividade e quanto mais próxima da argila menor será sua tendência à segregação durante a moagem e mistura.

É importante ressaltar que os teores de materiais plásticos e não-plásticos estão relacionados diretamente com a trabalhabilidade/plasticidade da massa cerâmica, podendo influenciar nos fatores tecnológicos como conformação, retração de secagem, resistência mecânica e ainda no comportamento de queima das peças.

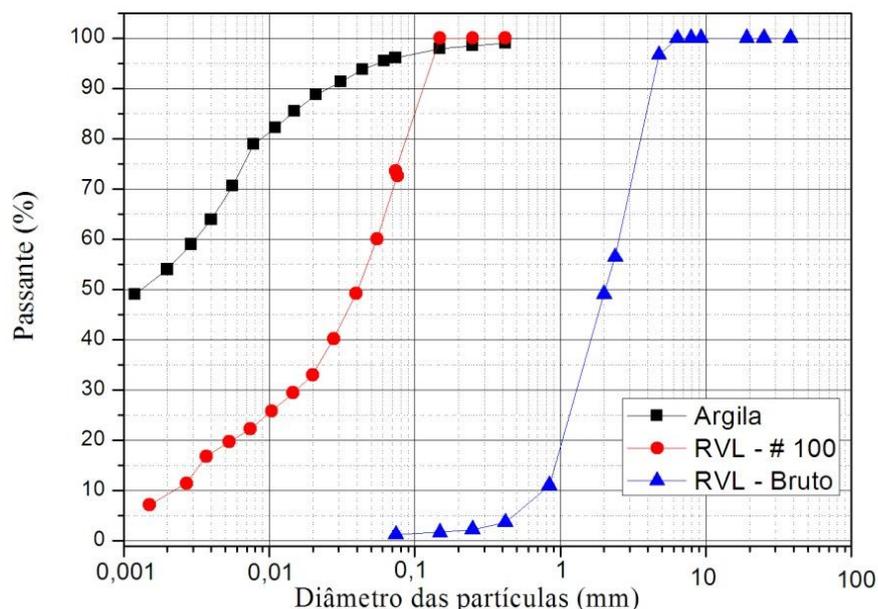


Figura 6.6 - Distribuição de tamanho de partícula da argila e do resíduo de vidro lâmpada fluorescente bruto e em 100 mesh

O diagrama de Winkler (Winkler, 1954), como mostrado na Figura 6.7 é utilizado nos estudos de granulometria para cerâmicas, pois define a distribuição dos materiais plásticos e desplastificantes, definindo zonas de granulometria mais adequadas para produtos de cerâmica vermelha, tais como produtos de difícil produção, **região A**, telhas, **região B**, blocos vazados, **região C** e tijolo maciço, **região D**.

Para utilização do diagrama de Winkler, as distribuições granulométricas da argila (Aam) e do RVL em 100 mesh (vide Figura 6.6), bem como das amostras com 10, 20 e 30% de RVL incorporados à Aam, estão apresentados na Tabela 6.2, segundo as faixas de 2, 2 a 20 e acima de 20 $\mu$ m.

Tabela 6.2 – Distribuição das faixas granulométricas da argila, RVL em 100 mesh e das amostras

Amostras	Composição Granulométrica (%)		
	< 2 $\mu$ m	2 a 20 $\mu$ m	> 20 $\mu$ m
Aam	53,8	34,3	11,9
RVL - #100	8,9	24,4	66,7
RVL10	49,31	33,31	17,38
RVL20	44,82	32,32	22,86
RVL30	40,33	31,33	28,34

De acordo com o Diagrama de Winkler, a argila utilizada neste estudo está localizada fora das regiões apropriadas para fabricação de cerâmica vermelha, devido ao excesso de partículas com diâmetro  $< 2,0\mu\text{m}$ , associadas, sobretudo, aos argilominerais. Já o resíduo, apresenta uma granulometria bem mais grosseira que a argila, localizando-se na parte inferior do diagrama, próximo ao vértice  $>20\mu\text{m}$ . Entretanto, essa característica do resíduo de vidro não é prejudicial à argila, pois com 20% de incorporação, ocorre um deslocamento da massa para a região A, apropriada para produtos de qualidade com dificuldade de produção, enquanto que com 30% de incorporação, para a região B, apropriada para telhas.

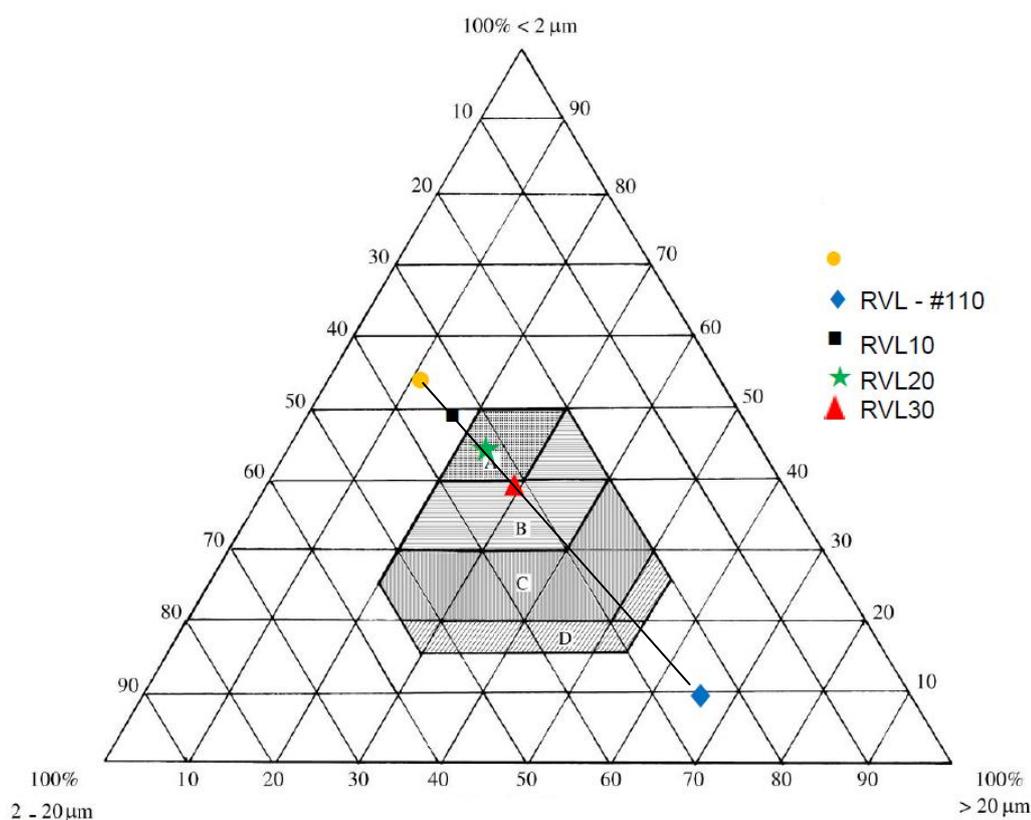


Figura 6.7 - Diagrama de Winkler com a localização da argila, do resíduo de vidro e das amostras

### 6.1.5. Análise morfológica

#### 6.1.5.1. Microscopia Óptica (MO)

A análise morfológica do resíduo de vidro, conforme recebido pela empresa fornecedora, por MO, Figura 6.8 revela a presença de partículas de vidro indicadas por setas brancas, partículas com coloração branca associadas à presença da camada de pó de fósforo que recobre o tubo de vidro da lâmpada (setas pretas), e ainda partículas associadas às impurezas mais grosseiras presentes no resíduo, tais como plásticos e metais, circundadas.

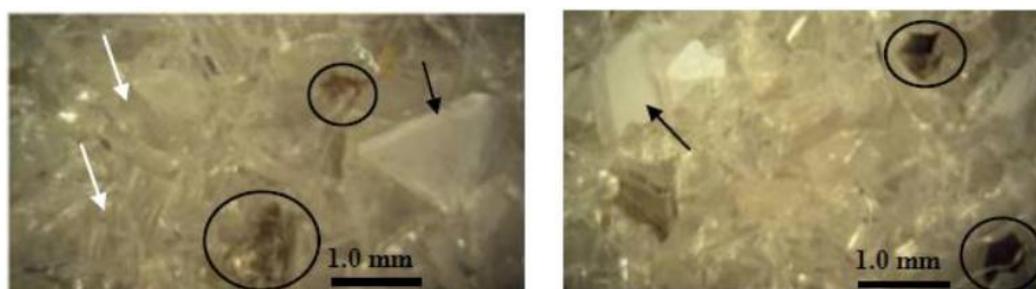


Figura 6.8 – MO do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente

#### 6.1.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens do resíduo bruto obtidas por MEV são apresentadas na Figura 6.9. Observa-se que o resíduo é constituído por partículas angulosas e irregulares, com distintos tamanhos correspondentes à curva azul exibida na distribuição granulométrica (Figura 6.6). Na Figura 6.10, correspondente ao mapeamento da amostra por EDS (espectrometria de energia dispersiva de raios X), foram observadas partículas com predomínio de Si. Estas partículas estão associadas à sílica que constitui a estrutura de vidro, conforme mostrado na Tabela 6.1.

O espectro de EDS, Figura 6.10 (b) também identificou picos mais intensos dos elementos O, Na, Ca, Mg e Al, que estão de acordo com a análise química. Outros picos apresentaram predomínio de P e C, os quais estão presentes, em predominância, na composição do pó de fósforo.

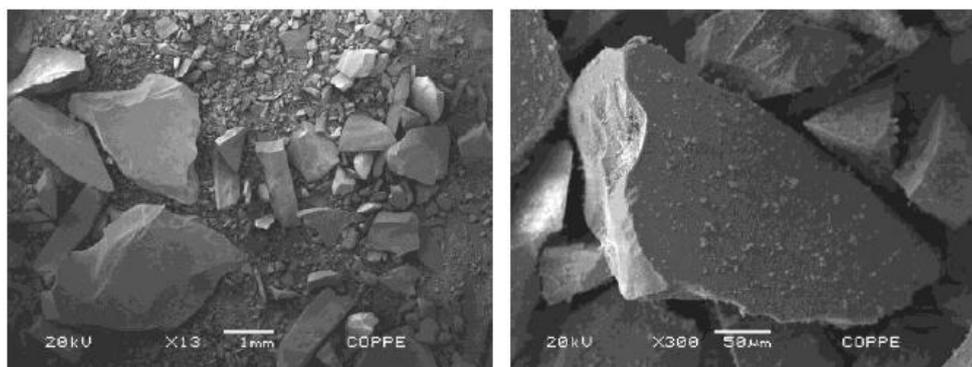


Figura 6.9 – MEV do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente

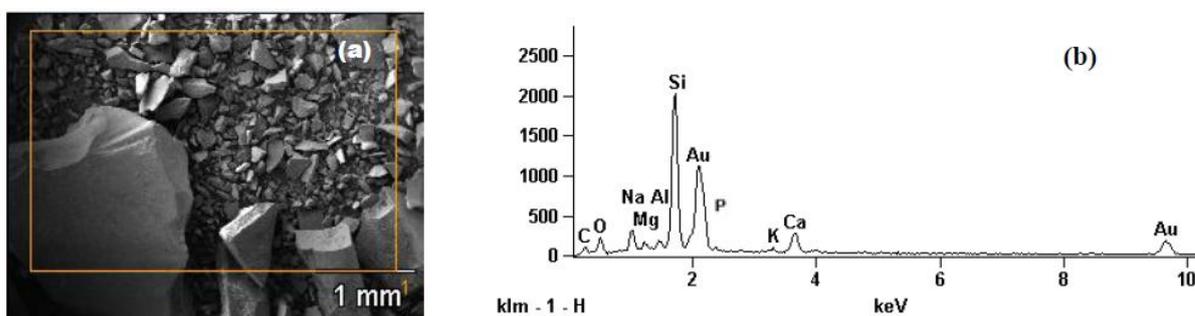


Figura 6.10 – MEV do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente com mapeamento de EDS

### 6.1.6. Molhabilidade do resíduo de vidro

A Figura 6.11 (a - f) mostra o RVL sobre a cerâmica e a evolução do ângulo de contato do sistema cerâmica/RVL para diferentes temperaturas após ensaio de molhabilidade. O ângulo de contato diminuiu com o aumento da temperatura entre 900°C e 1100°C, porém apenas a temperatura de 1100°C apresentou valor menor de 90°, indicando que o resíduo, apenas nesta temperatura, molhou parcialmente o substrato.

Na temperatura de 850°C observa-se que a amostra apresentou discretas mudanças nas características geométricas em comparação com o RVL sobre a cerâmica na temperatura ambiente (Figura 5.8). Considera-se que nesta temperatura e a 900°C ( $\theta = 180^\circ$ ), além do resíduo não molhar o substrato, é o caso limite quando não há adesão entre as duas faces (VANTOMME, 1998).

Esperava-se que em 1100°C o ângulo de contato fosse menor que 79°, uma vez que o RVL fundiu totalmente a 1050°C. Isso não aconteceu provavelmente porque a viscosidade do resíduo era alta o bastante para dificultar o seu

espalhamento ou os constituintes fundentes segregaram para a parte superficial, não ocorrendo a fusão completa do resíduo de vidro.

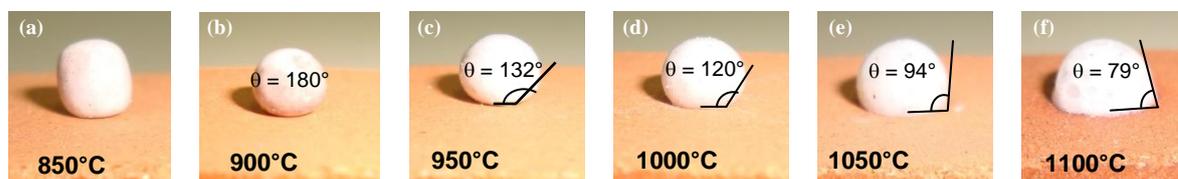


Figura 6.11 – Comportamento de molhabilidade do sistema cerâmica/RVL nas temperaturas indicadas

O ponto de fusão do RVL é considerado quando o líquido adquire formato de meia esfera (norma DIN 51730, 2007). Observando a Figura 6.11 (e), a fusão ocorreu em torno de 1050°C, resultado condizente com a análise de dilatométrica óptica, Figura 6.3.

Observou-se que a amostra de RVL na temperatura de 1100°C aumentou seu volume em função do surgimento de bolhas. Quando os vidros sofrem amolecimento, aprisionam considerável quantidade de ar. Neste caso, mesmo quando o RVL escorre, bolhas ainda são visíveis. Os gases aprisionados expandem-se, inchando o resíduo de vidro amolecido.

Nas condições utilizadas no ensaio de molhabilidade não foi possível identificar os melhores parâmetros (temperatura e tempo) de interação entre cerâmica/RVL. Para tal, seria necessário realizar trabalhos futuros em diferentes temperaturas e tempos, e identificar o sistema que apresenta melhor espalhamento, ou seja, menor ângulo de contato. Entretanto, cabe evidenciar que mesmo não demonstrando boa interação com a argila estudada no ensaio de molhabilidade, o resíduo de vidro pode agir como facilitador do processo de sinterização via fluxo viscoso.

## 6.2. Resultados experimentais das massas cerâmicas com adição do RVL

### 6.2.1. Plasticidade

#### Limites de Atterberg

A Figura 6.12 indica a localização das composições determinadas através do limite de plasticidade de Atterberg (Marsigli e Dondi, 1997). É possível obter por meio desta técnica um prognóstico da etapa de conformação por extrusão, ou seja, indicação das regiões de extrusão aceitável e ótima. Observa-se que as composições com 0 e 10% localizam-se fora da região de extrusão aceitável, com elevado limite de plasticidade (LP) que indica a quantidade de água necessária para o material alcançar a consistência plástica. Este comportamento ocorre provavelmente em função da excessiva plasticidade da argila estudada. Este resultado é corroborado pelas análises química, física e mineralógica.

A adição do resíduo de vidro como um material não-plástico acarretou diminuição do LP, porém somente as formulações com 20 e 30% apresentaram melhor trabalhabilidade, posicionando-se na região de extrusão aceitável. Vale ressaltar que a composição com incorporação de 30% é quase o limite para a argila estudada levando em consideração sua plasticidade/trabalhabilidade, uma vez que o IP ideal é acima de 10% (ABAJO, 2000).

Desta forma, os resultados revelaram que incorporações superiores a 30% de resíduo não são ideais para a obtenção de trabalhabilidade da argila investigada, indicando a justificativa para a limitação do teor de 30%; maiores adições podem acarretar defeitos nas peças, como a diminuição da resistência mecânica. Entretanto, para outras argilas ou massas mais plásticas, poderia até se incorporar maiores teores deste resíduo.

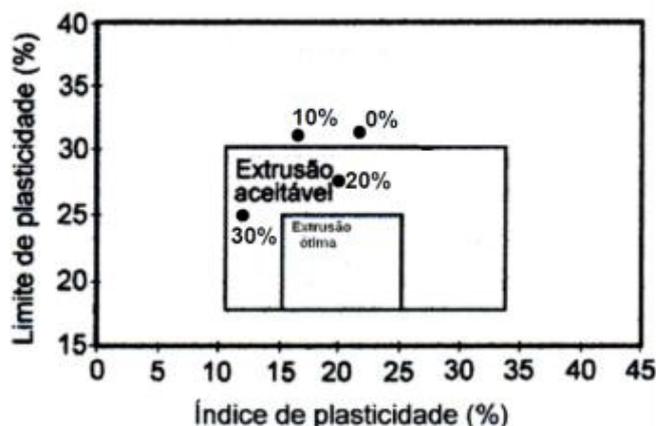


Figura 6.12 - Prognóstico de extrusão por meio dos limites de Atterberg

A obtenção de telhas cerâmicas ou outros produtos de elevado valor agregado e de menor porosidade em comparação aos blocos de vedação, com a argila investigada e com percentual de absorção de água comparável com as melhores telhas nacionais, por exemplo, só é possível com a diminuição da plasticidade e da perda de massa durante a queima. Isto pode ser obtido com a incorporação de material não-plástico que pode ainda fornecer óxidos alcalinos para facilitar a formação de fase líquida durante a etapa de queima, como um resíduo de vidro, por exemplo (VIEIRA *et al.*, 2003).

### Plasticidade de Pfefferkorn

O resultado desse tipo de ensaio é expresso em forma de gráfico, onde o eixo das abscissas é a relação das alturas ( $a$ ) e o eixo das ordenadas é a umidade percentual. A seguir, os gráficos obtidos para a argila incorporada com 0, 10, 20 e 30% em peso de RVL.

Em cada gráfico foi utilizada uma linha de tendência linear a fim de se obter a equação do gráfico, essa equação tem como função calcular o valor exato do índice de plasticidade Pfefferkorn, que é indicado na ordenada do gráfico (percentual de umidade) quando a abscissa (relação das alturas ( $a$ )) tem valor igual a 3,3.

A partir das equações de ajuste linear dos gráficos apresentados nas Figuras 6.13, 6.14, 6.15 e 6.16 foram obtidos os seguintes resultados para os índices de plasticidade de Pfefferkorn ao substituir “ $x$ ” pelo valor 3,3 como relação das alturas: 31,12% para a composição 0%; 28,31% para a composição 10%; 25,57% para a composição 20%; 25,48% para argila com 30% de RVL.

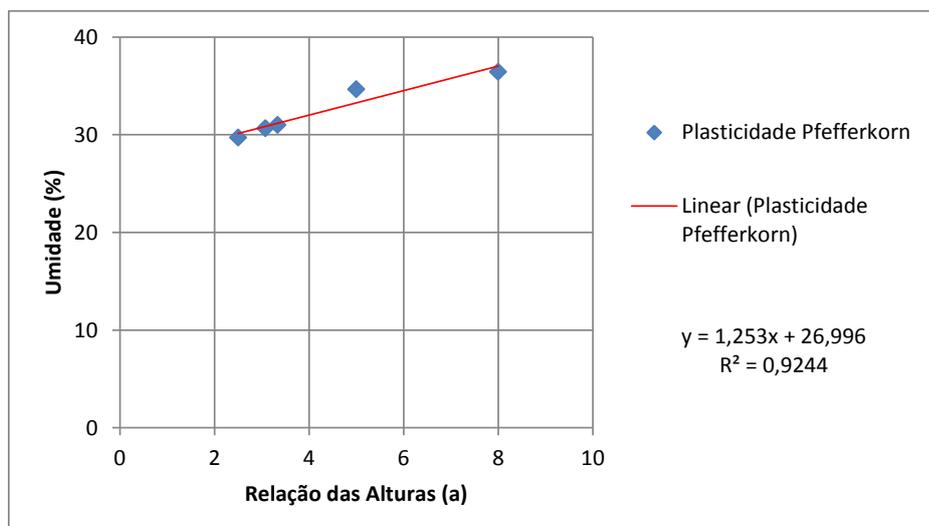


Figura 6.13 - Determinação do índice de plasticidade de Pfefferkorn da composição 0%

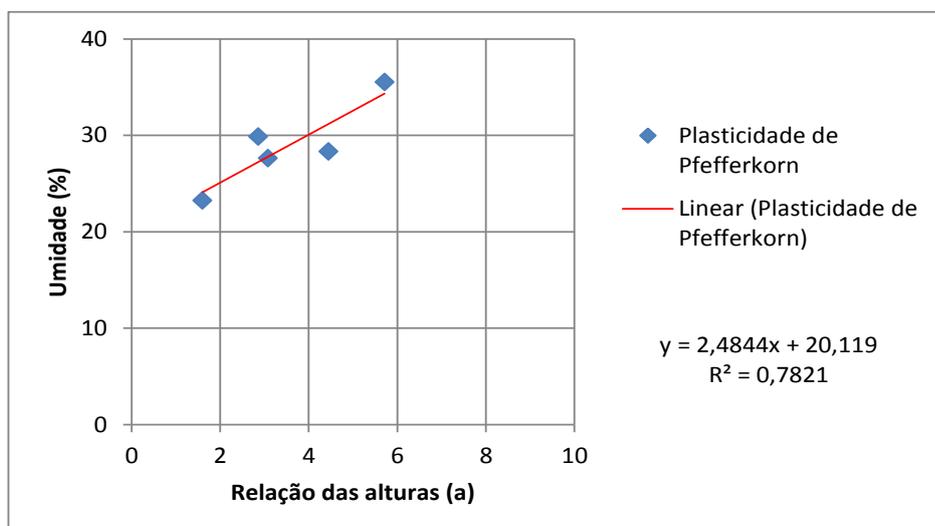


Figura 6.14 - Determinação do índice de plasticidade de Pfefferkorn da composição 10%

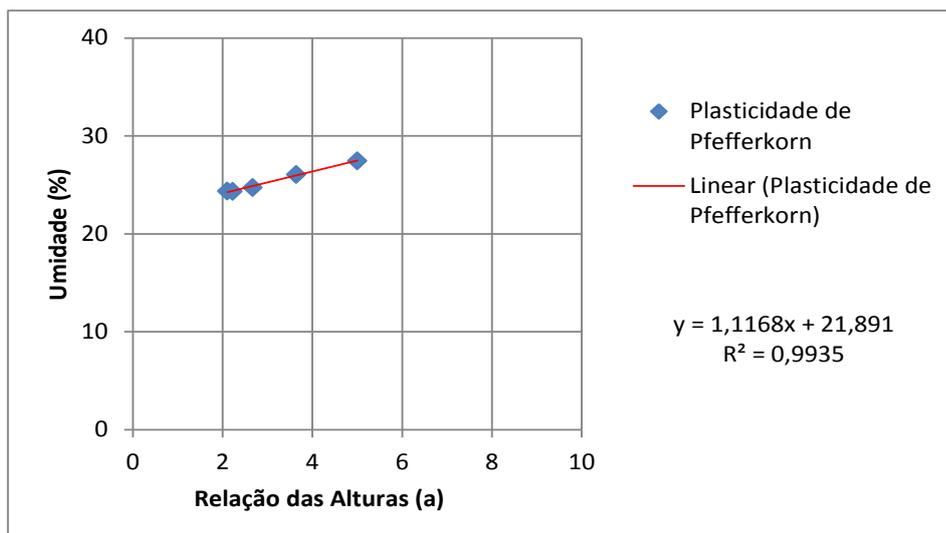


Figura 6.15 - Determinação do índice de plasticidade de Pfefferkorn da composição 20%

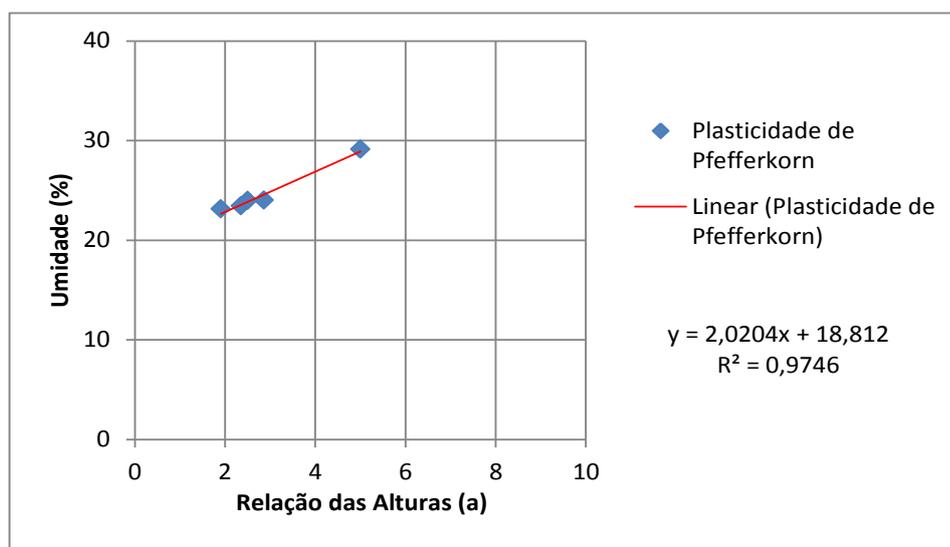


Figura 6.16 - Determinação do índice de plasticidade de Pfefferkorn da composição 30%

Assim, por meio dos dados coletados nos ensaios e após a realização dos cálculos necessários foi possível observar que, conforme aumenta a quantidade de RVL, a quantidade de umidade também é reduzida, corroborando os resultados obtidos com os limites de Atterberg indicando que com 30% de RVL incorporado obtém-se o melhor ajuste da plasticidade da argila amarela.

## 6.2.2. Propriedades físicas e mecânicas

### 6.2.2.1. Pré-testes

Com o intuito de identificar os parâmetros adequados de granulometria foram realizados pré-testes laboratoriais. No primeiro teste o RVL foi incorporado *in natura*. O objetivo deste teste foi investigar se o RVL poderia ser utilizado conforme é fornecido pelo IDEA Cíclica. A Figura 6.17 ilustra os resultados obtidos com este teste inicial. Em seguida, testou-se uma granulometria mais fina, 40 mesh. Entretanto, os resultados também não foram positivos. Da mesma forma como verificado na Figura 5.5, após a etapa de sinterização nas temperaturas de 950 e 1050°C observou-se que as peças, com o resíduo em 40 mesh, apresentaram uma superfície com partículas de vidro aparente. Estes defeitos ficaram mais evidentes conforme aumentava a quantidade de resíduo na massa argilosa (Figura 6.18).

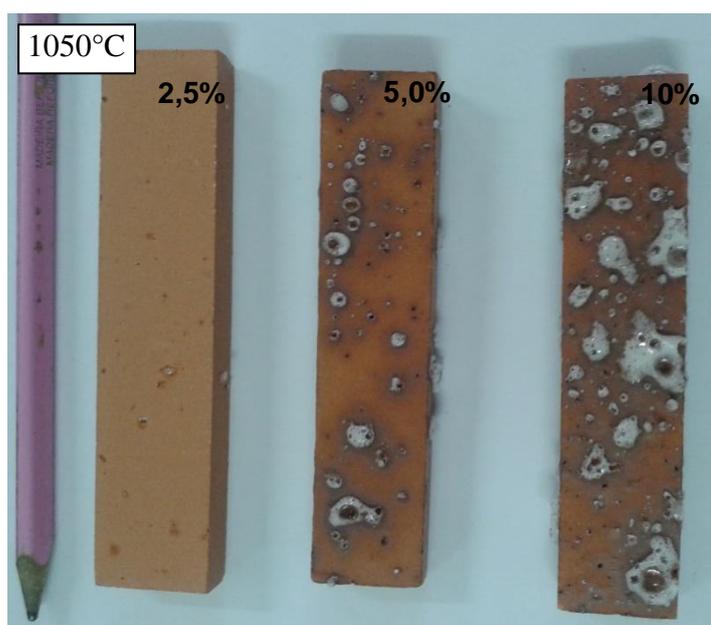


Figura 6.17 – Pré-teste realizado com resíduo bruto

Isso ocorreu provavelmente devido à granulometria do RVL, indicando que a maioria dos grãos do resíduo não teve tempo o suficiente para fundir por completo. Além disso, a tensão superficial também não foi suficiente para manter essas partículas em seus lugares, não os deixando se difundirem pela argila.

Por meio dos resultados dos pré-testes foi possível notar que o RVL ao se fundir tende a se coalescer, em função do comportamento das partículas do resíduo que buscam ficar em menor estado de energia possível, ou seja, em uma só partícula.

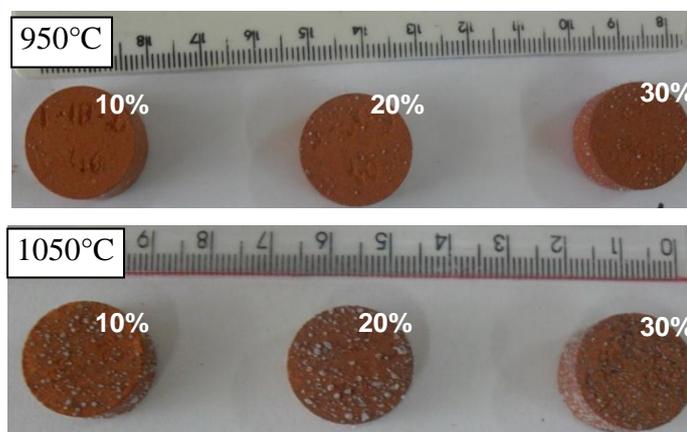


Figura 6.18 – Pré-teste realizado com resíduo em 40 mesh

Por fim, testou-se o RVL em 100 mesh (0,150mm) e 200 mesh (0,075mm). Neste teste final, foram elaboradas quatro composições com incorporação do resíduo na massa argilosa nos seguintes percentuais: 0; 2,5; 5 e 10 % em peso (a massa 0%, sem adição de vidro, é usada como referência). Estas composições foram homogeneizadas em um recipiente que foi manualmente agitado durante 5 min. As massas foram, em seguida, umidificadas com 8% em peso de água.

Corpos-de-prova retangulares foram conformados por prensagem uniaxial a 20 MPa nas dimensões 114 x 25 x 11 mm. Os corpos de prova foram secos em estufa à 110°C por 24 h. Em seguida, foram sinterizadas a 850°C e 1050°C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 2°C/min e isoterma de 120 min na temperatura de patamar. O resfriamento foi realizado com a mesma taxa de aquecimento. As propriedades físicas e mecânicas determinadas foram: retração linear de queima (RLq), absorção de água (AA) e tensão de ruptura à flexão em três pontos.

A Figura 6.19 (a-b) apresenta a retração linear de queima das composições. Nota-se que, conforme a temperatura de sinterização aumenta, a retração linear também aumenta, como consequência da sinterização das partículas. Este comportamento ocorre em todas as composições, em ambas granulometrias. Porém,

com o resíduo a 200 mesh a retração ocorre de forma mais acentuada com 10% de resíduo.

Durante a sinterização das peças cerâmicas, ocorre a decomposição e transformações de fases presentes na massa argilosa e fechamento de poros da estrutura. Este fechamento de poros produz contração da estrutura. Quanto maior o nível de sinterização, maior será a retração estrutural, uma vez que esta relaciona-se ao volume de poros abertos da estrutura.

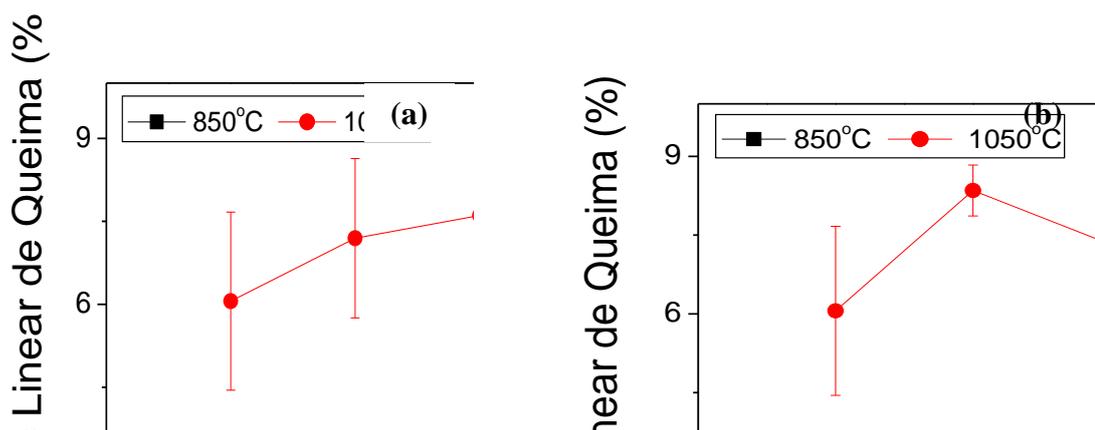


Figura 6.19 - Retração Linear de Queima das composições (a) com resíduo com granulometria inferior a 100 mesh e (b) com resíduo com granulometria inferior a 200 mesh.

A Figura 6.20 (a-b) apresenta a absorção de água das composições estudadas. Os resultados indicam que na temperatura mais elevada (1050°C), os óxidos fundentes presentes na massa entraram em fase líquida, preenchendo os poros e densificando a peça, o que resulta, de forma geral, em uma diminuição na absorção de água em todas as composições incorporadas.

Nota-se ainda que na temperatura de 850°C, a incorporação do resíduo, com granulometria inferior a 100 mesh, nas quantidades de 5 e 10% reduz a absorção de água da massa argilosa. Já com o resíduo com granulometria inferior a 200 mesh praticamente não ocorre alteração da absorção de água da massa cerâmica. Já a 1050°C, também ocorre uma redução da absorção de água da massa cerâmica com a incorporação do resíduo em ambas as granulometrias. À exceção é para a composição com 10% de resíduo, com tamanho inferior a 200 mesh, onde se observa um incremento da absorção de água em comparação com a massa cerâmica. Isto deve ter ocorrido em virtude da elevada reatividade do resíduo que acarretou o aparecimento de bolhas na cerâmica queimada.

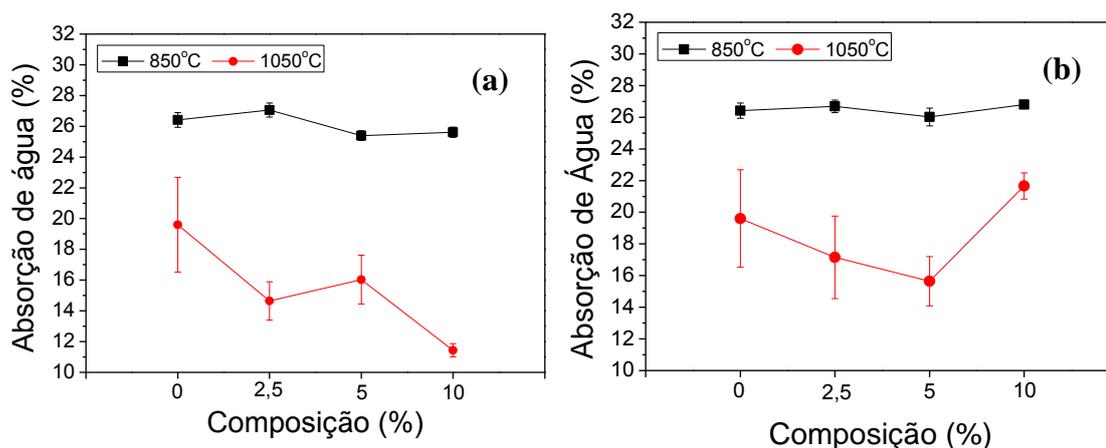


Figura 6.20 - Absorção de Água das composições (a) com resíduo com granulometria inferior a 100 mesh e (b) com resíduo com granulometria inferior a 200 mesh.

A Figura 6.21 (a-b) apresenta a tensão de ruptura à flexão das composições estudadas. Para todas as composições investigadas o aumento da temperatura de queima acarreta incremento da resistência mecânica. Isto é devido à redução da porosidade como consequência da consolidação das partículas. Na temperatura de 850°C nota-se que ocorre um ligeiro incremento da resistência mecânica da massa argilosa com a incorporação de resíduo, com granulometria inferior a 100 mesh, em até 5%. Com 10% de resíduo, a resistência mecânica diminui. Já com o resíduo com granulometria inferior a 200 mesh praticamente não ocorre alteração da resistência mecânica da massa argilosa com incorporações de até 5% de resíduo. Já com 10% de resíduo a resistência mecânica da massa argilosa também é reduzida.

Já a 1050°C, ocorre um incremento da resistência mecânica da massa argilosa com a incorporação do resíduo com granulometria inferior a 100 mesh nas quantidades investigadas. Por outro lado, com o resíduo com granulometria mais fina, isto não foi observado, ocorrendo até uma redução com 10% de incorporação.

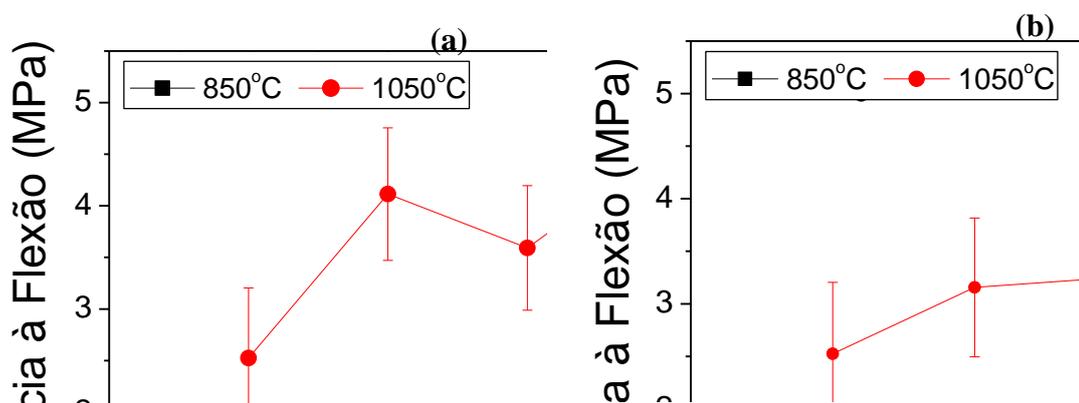


Figura 6.21 - Tensão de ruptura à flexão das composições (a) com resíduo com granulometria inferior a 100 mesh e (b) com resíduo com granulometria inferior a 200 mesh.

Na análise dos resultados não foi observada melhoria nas propriedades da cerâmica com redução da granulometria do resíduo de vidro de 100 para 200 mesh. Desta forma, com base nos pré-testes acima explicitados e nos parâmetros apresentados pela literatura científica, definiu-se 100 mesh como a granulometria mais adequada a ser empregada nesta pesquisa.

#### 6.2.2.2. Densidade aparente a seco e Densidade relativa

A Tabela 6.3 apresenta a densidade a seco, a densidade teórica e a densidade relativa a seco das composições. A densidade a seco foi determinada pelo método geométrico com auxílio de paquímetro e balança. A densidade real do RVL, determinada por picnometria, foi encontrada como  $2,48 \text{ g/cm}^3$ . Isso se aproxima do valor de  $2,68 \text{ g/cm}^3$  para as partículas da argila e indica uma expectativa de boa compatibilidade durante os processos de mistura e conformação das massas. Como as matérias-primas apresentam densidades reais próximas, porém diferentes, somente por meio da densidade relativa é possível verificar o efeito do resíduo no empacotamento da argila.

Nota-se que a densidade relativa para todas as massas não sofreu alterações significativas, indicando que o resíduo não alterou o empacotamento da argila durante o processo de conformação. Isto possivelmente ocorreu devido à morfologia do resíduo que apresenta formato irregular das partículas de vidro (vide Figura 6.9).

Desta forma, há um indicativo que as propriedades de queima avaliadas não foram influenciadas pelo grau de empacotamento das diferentes massas.

Tabela 6.3 - Densidade a seco, densidade teórica e densidade relativa a seco das composições

Composição/ Teor de RVL	Densidade a seco (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Relativa a seco
<b>RVL 0</b>	1,83 ± 0,08	2,68	0,68
<b>RVL 10</b>	1,82 ± 0,08	2,66	0,68
<b>RVL 20</b>	1,83 ± 0,05	2,64	0,69
<b>RVL30</b>	1,81 ± 0,07	2,62	0,69

A seguir, as Figuras 6.22 a 6.24 apresentam as propriedades absorção de água (AA), retração linear de queima (RLQ) e tensão de ruptura à flexão (TRF) das cerâmicas em função da temperatura de queima, respectivamente. Será observado que a temperatura de queima exerce uma significativa influência nas propriedades das cerâmicas acarretando redução da absorção de água e incremento da retração linear e da resistência mecânica.

### 6.2.2.3. Absorção de água

A Figura 6.22 apresenta a absorção de água das massas cerâmicas queimadas a 850, 900, 950, 1000, 1050 e 1100°C, em função do teor de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente incorporado. Os resultados indicaram que com o aumento do teor de RVL e da temperatura de queima, os valores de absorção de água diminuem.

Para tijolos segundo a norma (ABNT NBR15270-1, 2005) o índice de Absorção de água não deve ser inferior a 8% nem superior a 22%. Já a norma (ABNT NBR 15310:2009) indica que o limite máximo admissível da absorção de água para telhas cerâmicas é de 20%. É possível observar que os valores de AA das peças sem incorporação do resíduo, em todas as temperaturas investigadas não se enquadraram na norma para fabricação de telhas.

A incorporação de 10% de resíduo de vidro influenciou as propriedades investigadas, mas de forma bastante limitada. Nota-se que nas temperaturas

inferiores a 1000°C, as peças cerâmicas incorporadas com 10% de resíduo ainda apresentam alta absorção de água, atingindo aproximadamente 18% somente a 1050°C. Com 20% e 30% de resíduo incorporado, nota-se mais claramente seu efeito na redução da porosidade aberta sobre a massa argilosa.

Estes resultados são condizentes com os reportados por Pereira Filho *et al.* (2002) e Grespan Setz *et al.* (2001), que indicaram que o aumento na quantidade de resíduo de vidro potencializou os benefícios nas propriedades da cerâmica.

Nota-se que a incorporação de 30% de resíduo acarretou redução de 45,15% na absorção de água da massa argilosa queimada a partir de 1050°C, mesma ordem de benefício encontrado nos trabalhos de Godinho *et al.* (2004 a, b), em que a AA diminuiu cerca de 47%.

Conforme já indicava a análise dilatométrica óptica (Figura 6.3), na temperatura de 850°C o resíduo praticamente não alterou os valores da absorção de água da massa argilosa. Este resultado está associado à baixa temperatura de sinterização, inferior à temperatura de amolecimento do resíduo que é de 868°C. É importante ressaltar que quando o resíduo inicia o fluxo viscoso, ou seja, passa a se comportar como líquido, seu efeito quando adicionado a uma cerâmica vermelha pode proporcionar melhorias nas propriedades físicas e mecânicas por meio do fechamento de poros.

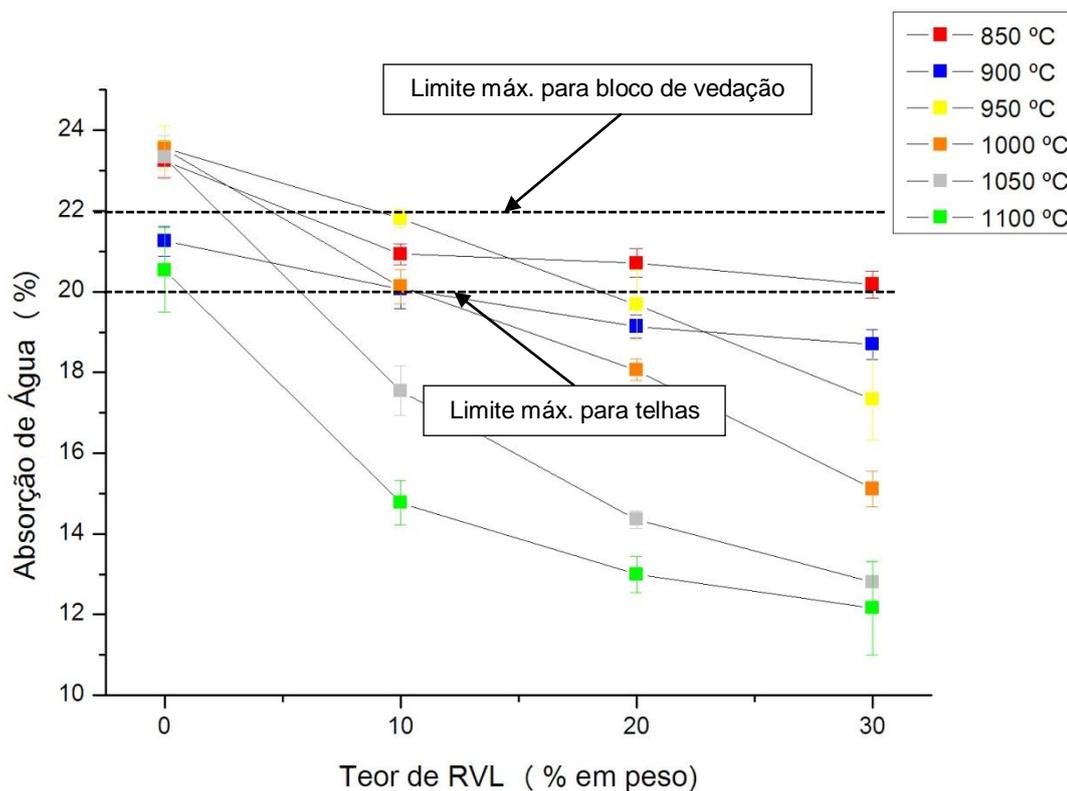


Figura 6.22 - Absorção de água em função do teor de RVL incorporado e da temperatura de queima

Assim, nota-se que as peças cerâmicas com melhores resultados foram as com teores de RVL de 20 e 30% queimadas a 1050 e 1100°C. Entretanto, peças com 10%, a 1050 e 1100°C, além das peças com 20 e 30% de RVL queimadas acima de 900°C, se enquadraram dentro da norma.

#### 6.2.2.4. Retração linear de queima

A Figura 6.23 apresenta a retração linear de queima (RLQ) das cerâmicas queimadas. Durante o aquecimento, além da sinterização, ocorrem decomposição e transformações de fases. A sinterização tende a fechar os poros do corpo prensado, o que é acompanhado por retração linear. Porém, a extensão desta retração depende dos efeitos das demais reações sobre as dimensões da estrutura. A sinterização, seja por qual mecanismo ela ocorra, tende a diminuir a área superficial do corpo. Isto inclui a diminuição de volume dos poros. Como consequência, a estrutura contrai. Quanto mais avançada é a sinterização, maior será a retração linear e a redução da absorção de água, uma vez que a absorção de água é uma

medição do volume dos poros interligados com a superfície da amostra, denominada porosidade aberta. As medidas de retração linear e de absorção de água estão, portanto, diretamente relacionadas.

Para todas as composições utilizadas com a adição de RVL, a absorção de água diminuiu, enquanto a retração linear aumentou com o aumento da temperatura de sinterização.

Nota-se que nas temperaturas iniciais, 850 e 900°C, há variação insignificante da RLQ da argila com a incorporação do resíduo RVL. A partir de 950°C pode-se notar o brusco incremento da retração linear para todas as amostras com RVL incorporado. Conforme predito, o resíduo de vidro amolecido pode atuar como fase viscosa promotora de sinterização. Quanto menor sua viscosidade, melhor esta fase poderá infiltrar na porosidade e promover a densificação da estrutura.

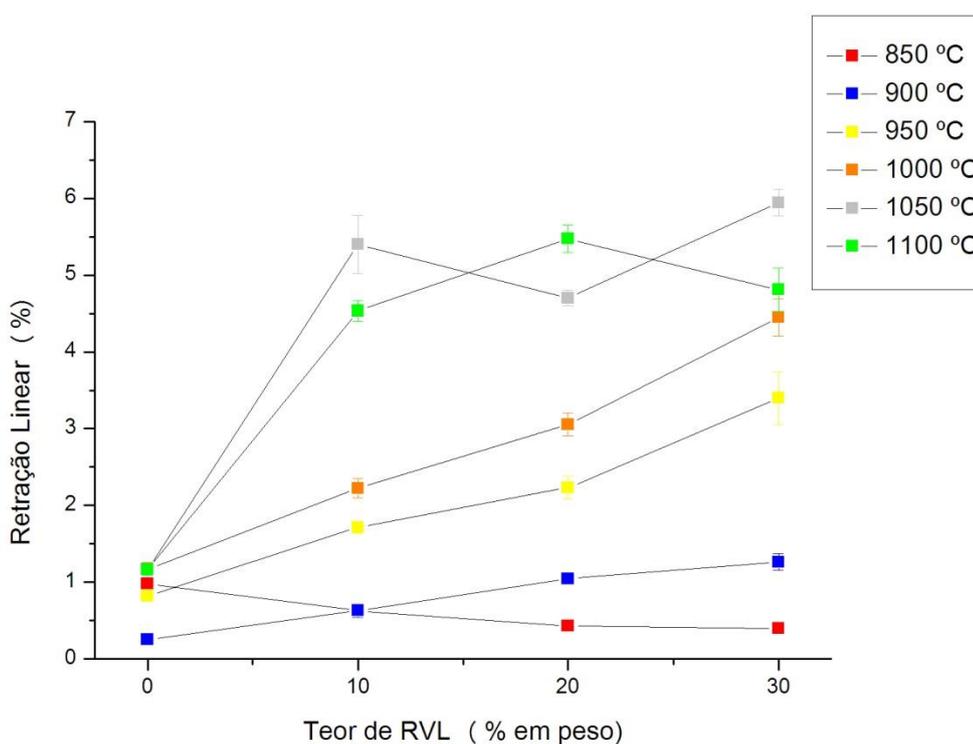


Figura 6.23 – Retração Linear em função do teor de RVL incorporado e da temperatura de queima

### 6.2.2.5. Tensão de ruptura à flexão

Os valores de tensão de ruptura estão relacionados, principalmente, à quantidade de poros presentes na estrutura. Por meio da Figura 6.24 verifica-se que a tensão de ruptura à flexão aumenta à medida que a absorção de água diminui.

Nota-se que nas temperaturas iniciais, 850 e 900°C, há pequena variação da resistência mecânica da argila com a incorporação do resíduo RVL. Na temperatura de 850°C todas as composições apresentam uma pequena redução da resistência mecânica em comparação com a argila pura. Isto ocorre devido ao caráter inerte do resíduo nesta temperatura, que dificulta as reações de sinterização na argila e atuando, possivelmente, como concentrador de tensões.

A partir de 950°C ocorre um incremento da resistência mecânica nas composições com resíduo em comparação com a argila pura, sobretudo, com 30% de RVL. A tensão de ruptura atinge um máximo por volta de 21MPa, para queima em 1100°C com 30% de RVL adicionado, correspondendo a 3 vezes mais do que a tensão da argila sem resíduo queimada na mesma temperatura, da mesma forma que os resultados preconizados por Reis *et al.* (2007).

A incorporação do resíduo atuou na melhora significativa da resistência mecânica da argila, possivelmente devido ao efeito do resíduo que, quando inicia o fluxo viscoso, ou seja, passa a se comportar como líquido, seu efeito quando adicionado a uma cerâmica vermelha pode proporcionar melhorias na propriedade mecânica através do fechamento de poros. Os resultados de diversas pesquisas científicas (Teixeira *et al.*, 2008; Pereira Filho *et al.*, 2002; Grespan Setz *et al.*, 2001 e Dondi *et al.*, 2009) também indicaram que a resistência mecânica foi significativamente alterada com as temperaturas de queima de 1000 e 1100°C. As quantidades acima de 10% de vidro incorporado também foram indicadas como as mais adequadas gerando maiores benefícios para a qualidade da cerâmica.

Do ponto de vista do atendimento das especificações técnicas, de acordo com Santos (1989), as peças cerâmicas incorporadas com RVL queimadas acima de 950°C superaram a resistência mínima desejada para fabricação de peças como, tijolos de alvenaria (2MPa), tijolos furado (5,5MPa) e telhas (6,5MPa).

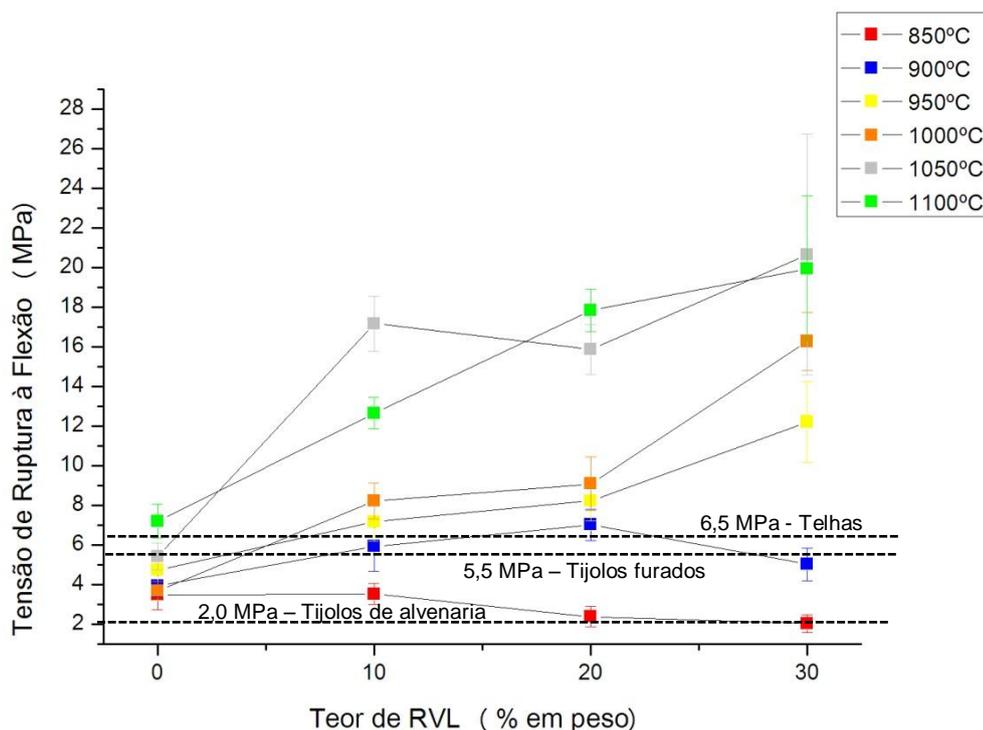


Figura 6.24 – Tensão de Ruptura a Flexão em função do teor de RVL incorporado e da temperatura de queima

### 6.2.3. Avaliação microestrutural

#### 6.2.3.1. Análise por difração de raios X

As Figuras 6.25 e 6.26 apresentam os picos de raios X das amostras sem resíduo e com 30% de RVL, respectivamente, queimadas nas temperaturas de 850, 1000 e 1100°C.

Na Figura 6.25 observa-se que a partir de 800°C a caulinita não é mais detectada devido à eliminação da água de constituição, transformando-se em metacaulinita (fase amorfa). Pode-se observar que, para amostras queimadas a 850°C, a argila apresenta como fases cristalinas o quartzo e a hematita. Para amostras queimadas a 1000 e 1100°C, já se observa pelos difratogramas de raios X, a presença dos plagioclásios (feldspatos sodo-cálcicos) e feldspato potássico. A presença de feldspatos potássicos pode estar associada ao feldspato residual tipo microclina ou ainda formado em temperaturas superiores a 700°C como a sanidina, não sendo possível identificar precisamente no raio X. A diminuição da intensidade dos picos de difração do feldspato, a 1100°C, indica que possivelmente ocorreu sua

fusão nesta temperatura. No difratograma da amostra sem resíduo foi identificado picos de mulita na temperatura de queima de 1100°C, entretanto estes picos não ficaram muito claros em função da sobreposição de fases.

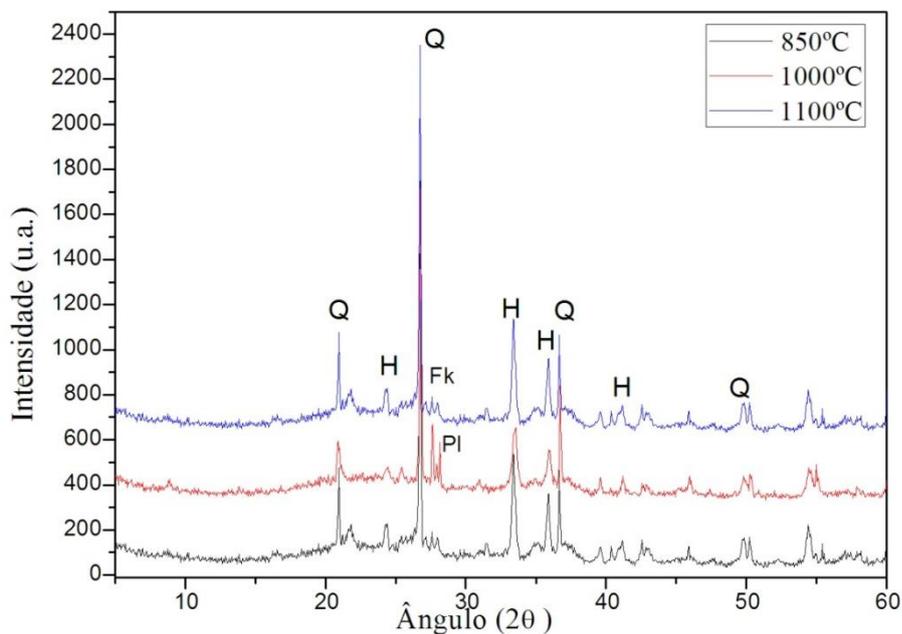


Figura 6.25 – Difratograma de raios X das amostras queimadas sem adição de RVL. **Q** = Quartzo; **H** = Hematita; **Fk** = Feldspato potássico; **PI** = Plagioclásio.

A Figura 6.26 mostra o difratograma de raios X da massa cerâmica com a adição do resíduo. Em comparação com o difratograma da Figura 6.20, observa-se a presença de picos associados ao fosfato de cálcio e anfibólios. Nota-se também, na temperatura de 1100°C, a presença da mulita, anortita, em função do aumento no teor de cálcio com a adição do resíduo e da cristobalita que é uma das formas polimórficas da sílica ( $\text{SiO}_2$ ).

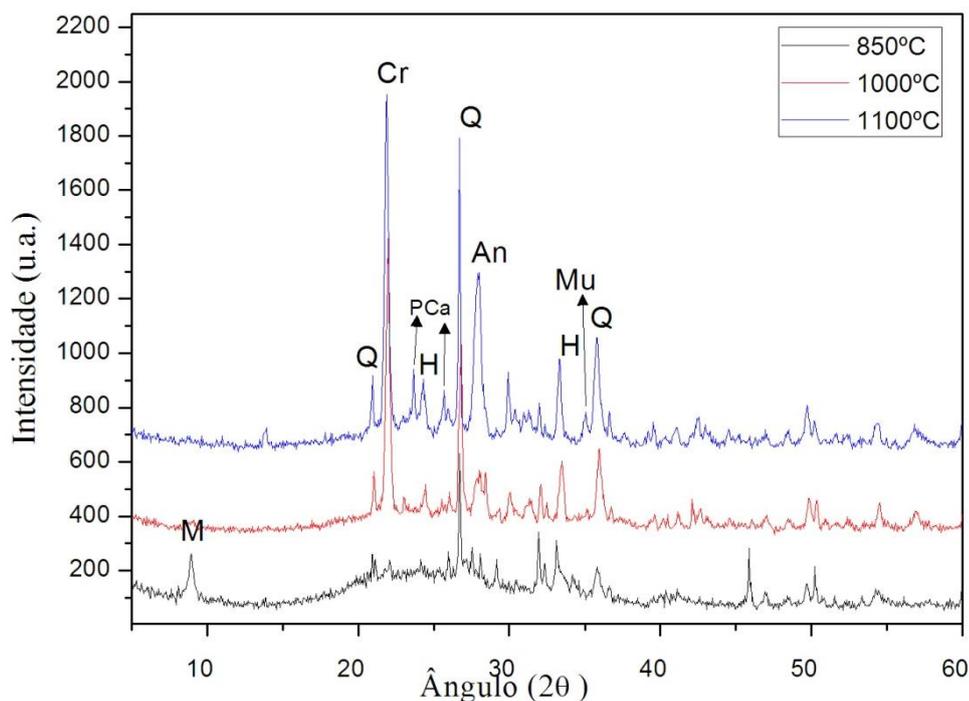


Figura 6.26 – Difratoograma de raios X das amostras queimadas com adição de 30% de RVL.

**Q** = Quartzo; **Cr** = Cristobalita; **H** = Hematita; **M** = Mica; **Mu** = Mulita; **An** = Anortita; **PCa** = Fosfato de cálcio.

### 6.2.3.2. Microscopia óptica (MO)

As Figuras 6.27 a 6.29 apresentam a análise microestrutural por microscopia óptica das cerâmicas queimadas com 0, 10, 20 e 30% de RVL (a, b, c e d, respectivamente) em temperaturas de 850, 1000 e 1100°C.

Nota-se a presença dos compostos de ferro que, conforme indicado na composição química das argilas são os responsáveis pela cor avermelhada das cerâmicas. Possíveis grãos de quartzo são identificados através dos círculos pretos, enquanto as setas pretas evidenciam partículas mais escuras (setas pretas) que podem estar associadas à hematita ou até mesmo às impurezas presentes no RVL.

Na Figura 6.27 ainda é possível notar a presença de partículas do resíduo de vidro que, não atingindo sua temperatura de amolecimento, mantiveram-se inertes na matriz, essas partículas ficam mais evidentes com o aumento da quantidade de resíduo na massa cerâmica (as partículas são evidenciadas pelas setas brancas).

Os riscos diagonais lineares da figura foram causados pelo lixamento, e os pequenos pontos escuros são arrancamentos superficiais do vidro causados, possivelmente, pelo processo ceramográfico.

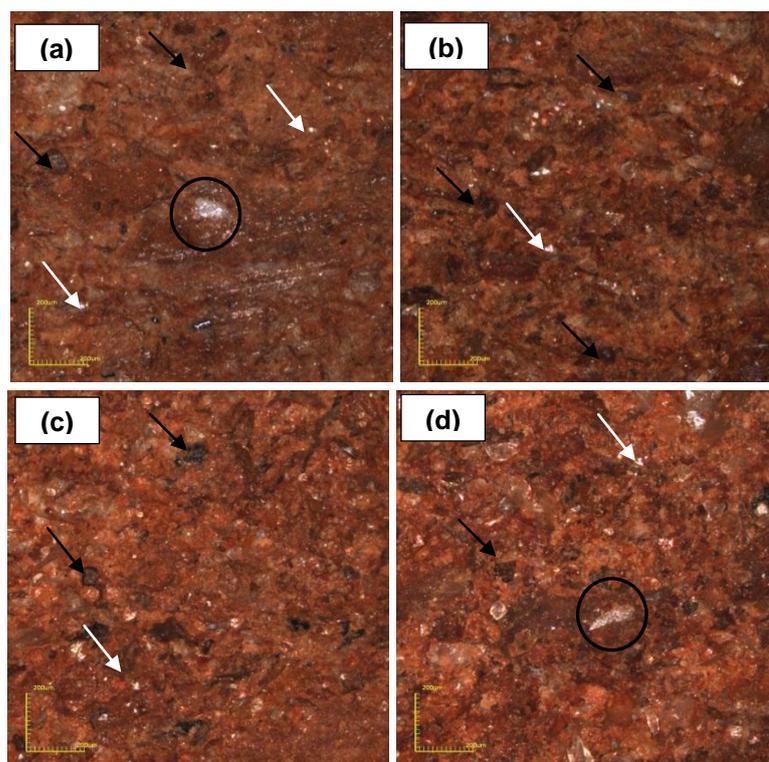


Figura 6.27 – Microscopia óptica das peças com 0,10, 20 e 30% de RVL queimadas a 850°C

A 1000°C, Figura 6.28, é possível notar que o resíduo de vidro começa a se apresentar em estado viscoso. A cerâmica exibe uma microestrutura mais alisada em comparação com a temperatura mais baixa (850°C). Isto ocorre em função aos mecanismos de sinterização.

Na temperatura mais alta, 1100°C (Figura 6.29), nota-se maior concentração do resíduo na superfície da cerâmica e um maior espalhamento na sua estrutura, sobretudo na composição de 30%. Este fato pode estar associado ao fluxo viscoso mais intenso nesta temperatura, uma vez que a 1100°C o RVL está totalmente fundido. Quando o resíduo amolece, se ele estiver bem disperso, a fase líquida estará disponível em toda estrutura.

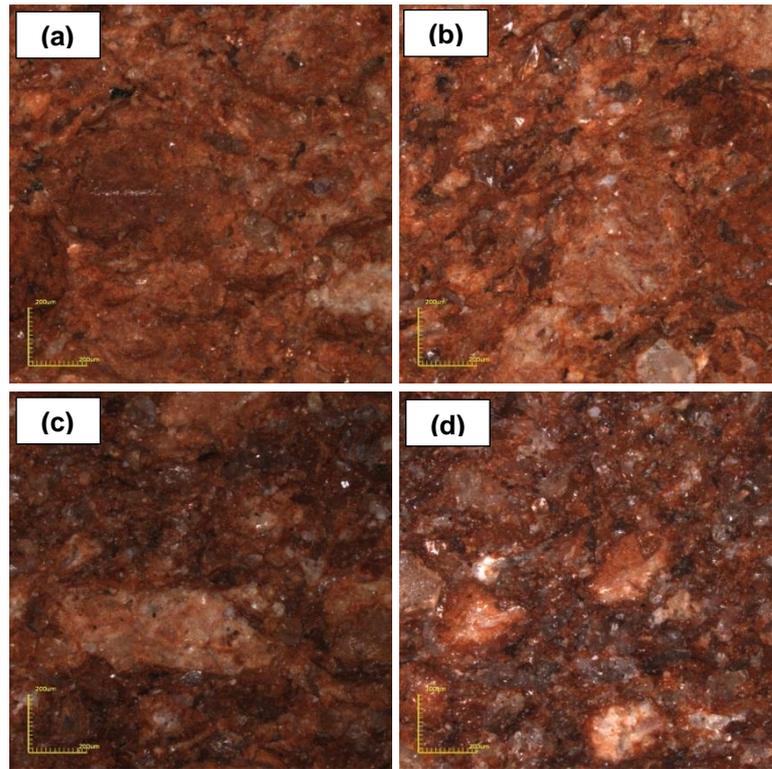


Figura 6.28 – Microscopia óptica das peças com 0,10, 20 e 30% de RVL queimadas a 1000°C

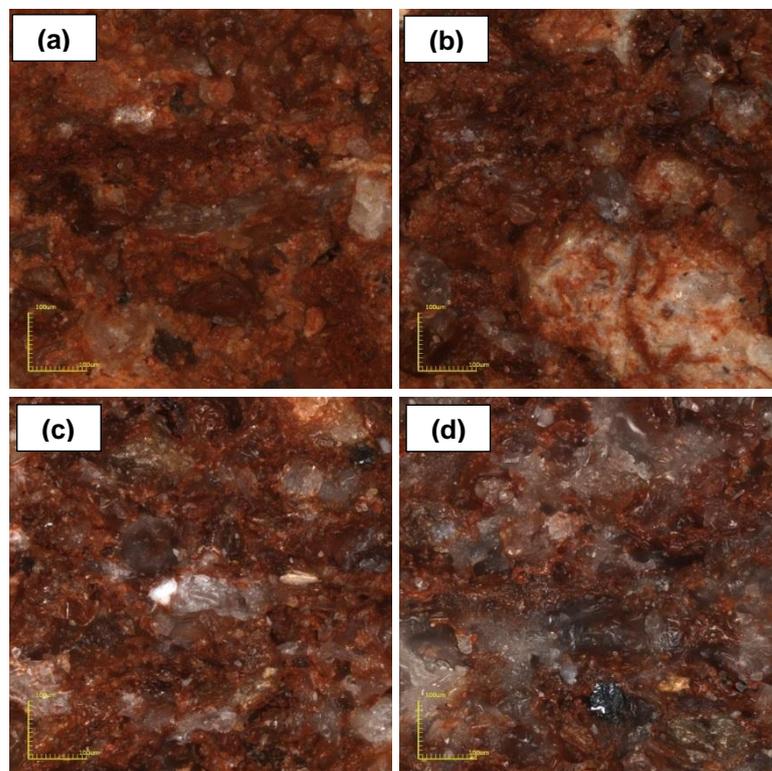


Figura 6.29 – Microscopia óptica das peças com 0,10, 20 e 30% de RVL queimadas a 1100°C

Conforme comentado na seção 4.1.4, os vidros são altamente resistentes a soluções ácidas, com exceção ao ácido fluorídrico. Desta forma, com o objetivo de visualizar melhor a evolução do espalhamento do vidro amolecido pelos poros da cerâmica, as amostras sofreram ataque por ácido fluorídrico. Assim, parte da fase vítrea reage com o ácido e é dissolvida, restando as fases cristalinas que possuem maior resistência ao ácido.

As Figuras 6.30 a 6.32 apresentam as amostras com 30% de RVL queimadas nas temperaturas de 850, 1000 e 1100°C, após ataque químico. As Figuras indicadas pelas letras “c” e “d” apresentam as imagens de MO com indicativos de níveis de profundidade, sendo maiores profundidades representadas pela cor azul, sinalizando a formação de fase vítrea atacada pelo ácido. Pela Figura 6.30 (c-d), pode-se observar que na peça queimada a 850°C há poucos vazios superficiais e uma concentração das regiões de fase vítrea em menor proporção. Estes resultados indicam o que já constatado anteriormente: a 850°C o resíduo ainda não alcançou a temperatura de amolecimento.

A 1000°C (Figura 6.31), a microestrutura revelada por este método apresenta uma matriz vítrea ligando as partículas cristalinas. Nota-se que dispersão do resíduo de vidro ocorreu mais uniformemente sobre toda a superfície da amostra (Figura 6.31-d). Com o aumento da temperatura, o resíduo se espalha sobre mais partículas, chegando a distâncias maiores. Nesta temperatura, grande quantidade de resíduo já infiltrou pela estrutura, criando grandes vazios após o ataque químico.

Na Figura 6.32, a microestrutura da peça queimada a 1100°C apresenta uma maior dispersão do resíduo pela cerâmica. Poros maiores e profundos são também vistos. A Figura 6.32 (b) mostra a estrutura da amostra vista de cima. É possível notar que a superfície não é contínua, apresentando vazios. Provavelmente tais vazios são resultantes de uma boa dispersão e espalhamento do resíduo. Tais discontinuidades atestam também que, a esta temperatura, o resíduo de vidro, apesar de não possuir boa molhabilidade sobre a argila queimada, consegue penetrar na estrutura via fluxo viscoso preenchendo os espaços entre as partículas da argila, corroborando observações anteriores.

Partículas brilhantes ainda podem ser observadas nas Figuras 6.30 (a) e 6.31 (a), podendo estar associadas às partículas de quartzo ou mesmo às partículas de vidro presentes no resíduo que não reagiram com a solução ácida.

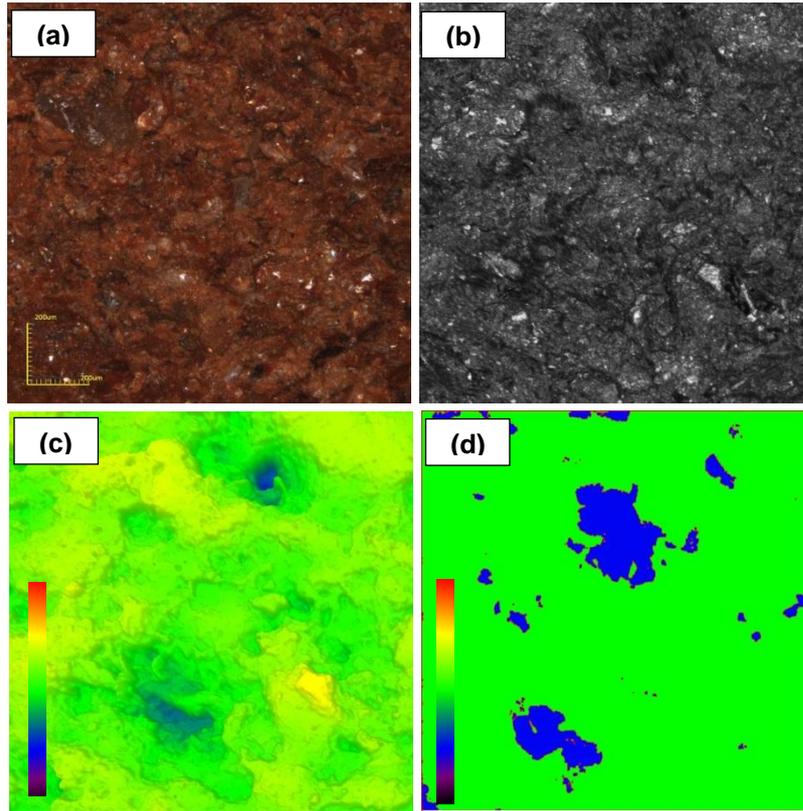


Figura 6.30 – Microscopia óptica das peças com 30% de RVL queimadas a 850°C

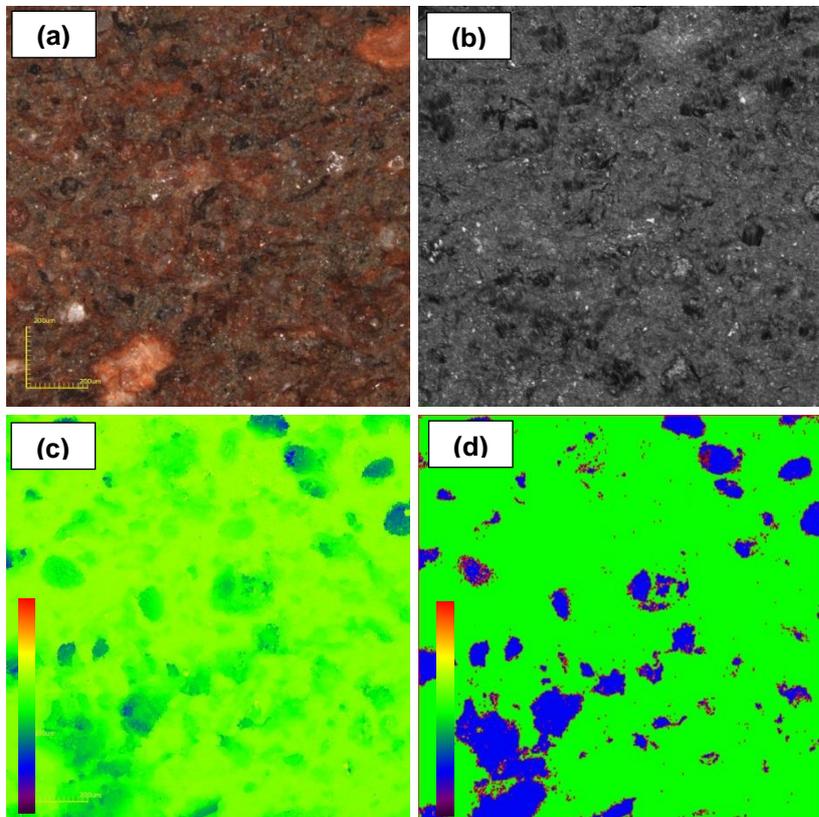


Figura 6.31 – Microscopia óptica das peças com 30% de RVL queimadas a 1000°C

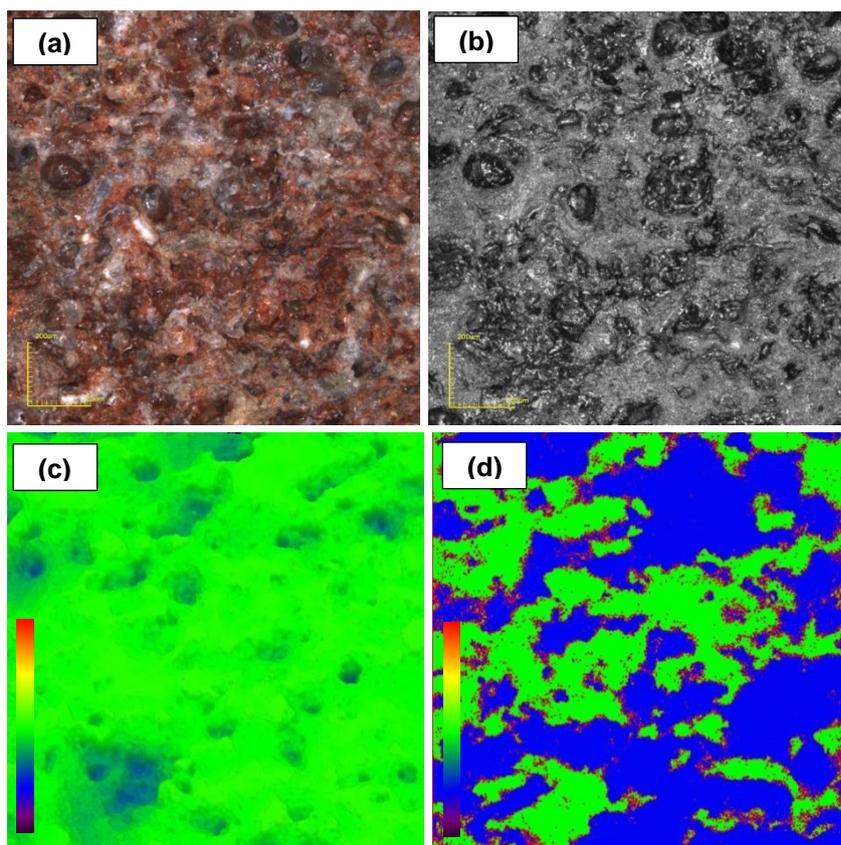


Figura 6.32 – Microscopia óptica das peças com 30% de RVL queimadas a 1100°C

### 6.2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras de 6.33 a 6.35 apresentam as micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras com 0, 10, 20 e 30% de RVL (a, b, c e d, respectivamente) queimadas nas temperaturas de 850, 1000 e 1100°C. Nestas figuras fica evidente que à medida que se adiciona resíduo tende a ocorrer o aumento gradual da fase vítrea.

A Figura 6.33 mostra a estrutura da cerâmica queimada 850°C. Na microestrutura da amostra com a argila pura, é possível observar uma superfície lisa com presença de grãos de quartzo evidentes. A adição do resíduo proporcionou uma textura grosseira, uma vez que as partículas de vidro são angulosas e irregulares, tendendo a aglomerarem. Estes resultados são condizentes com os valores obtidos para absorção de água e tensão de ruptura à flexão, que demonstraram que nesta temperatura não há formação suficiente de fase líquida para propiciar formação de fase vítrea e uma sinterização eficiente.

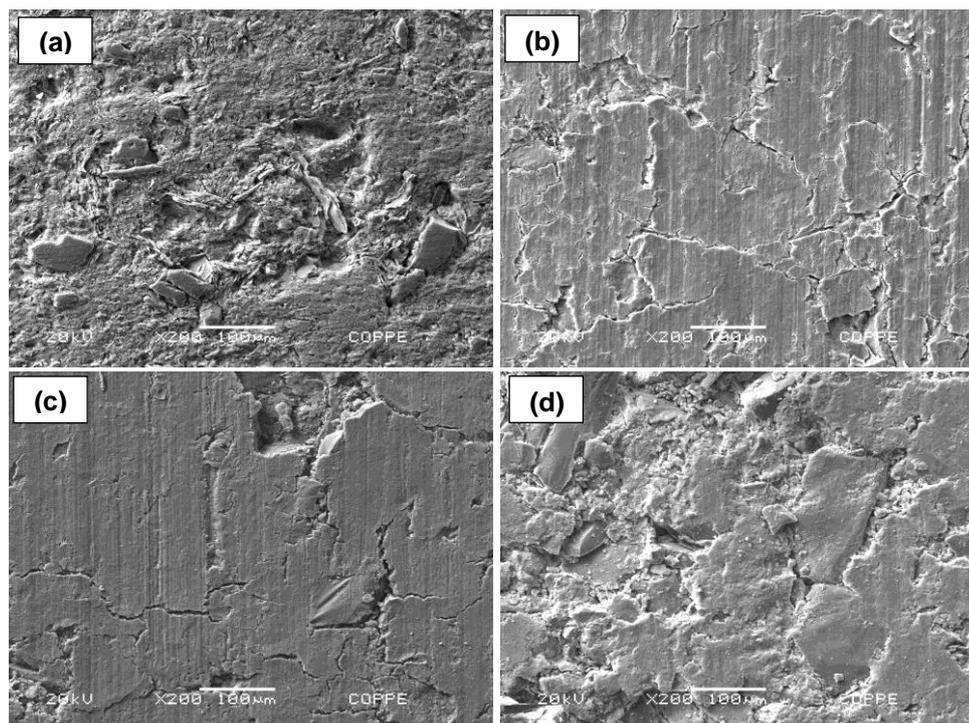


Figura 6.33 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0,10, 20 e 30% de RVL queimadas a 850°C

Conforme já discutido, a presença de resíduo de vidro contribui para a densificação da massa argilosa, aumentando o volume da fase líquida.

Com adição de 30% do resíduo é possível notar pela imagem da Figura 6.34 (d) que a 1000°C alguns locais da estrutura encontram-se sensivelmente mais densos em comparação à imagem da Figura 6.33 (d), tais locais mais densos poderiam ser mais ricos em fase líquida. O RVL mostrou-se capaz de amolecer nesta temperatura e penetrar na estrutura, sendo capaz de representar o papel da fase líquida promotora da sinterização. Ainda de acordo com esta imagem, observa-se que, nesta temperatura, o resíduo já apresenta bolhas associadas ao amolecimento do resíduo de vidro.

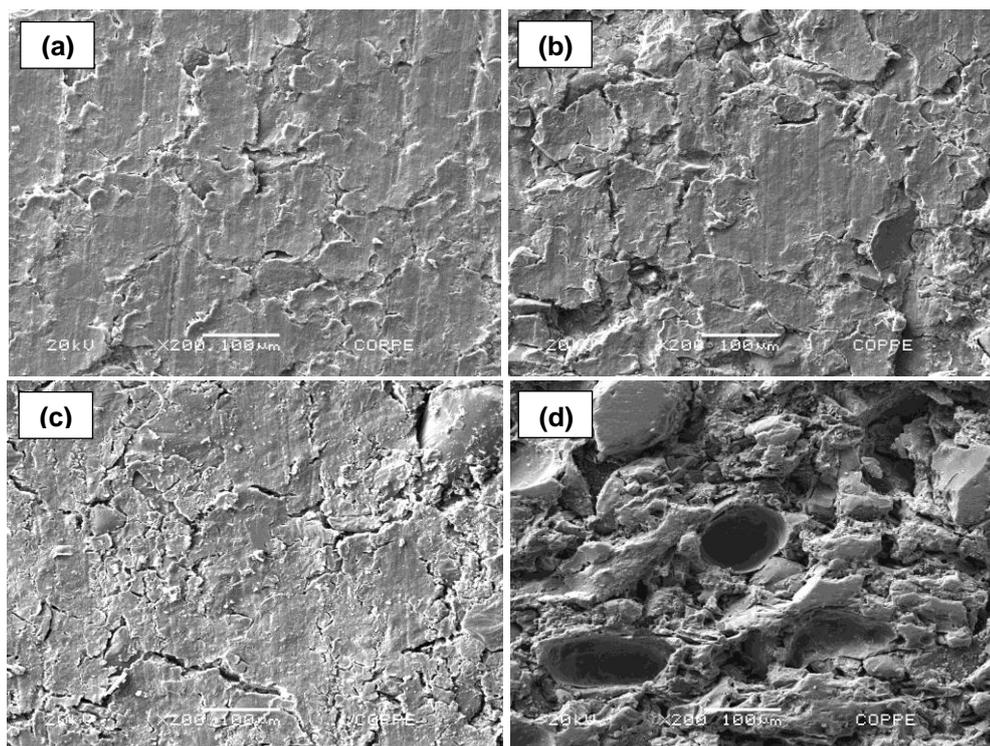


Figura 6.34 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0,10, 20 e 30% de RVL queimadas a 1000°C

Na análise da Figura 6.35, nota-se claramente que a estrutura torna-se mais densificada, quando a temperatura de queima é aumentada para 1100°C. A porosidade vai sendo fechada e a superfície muda de aspecto, tornando-se mais densa e menos rugosa. É possível observar também poros esféricos, possivelmente associados às emissões de gases resultantes da decomposição de eventuais impurezas presentes no resíduo de vidro.

O efeito que o vidro amolecido causa na sinterização da estrutura depende de alguns aspectos: o volume da fase vítrea, sua molhabilidade com respeito à fase sólida, sua viscosidade na temperatura de queima e sua dispersão pela estrutura.

Quanto maior o volume do líquido, maior será sua influência sobre a densificação da estrutura. Isto pode ser observado quando se aumentou o teor de RVL de 10%, para 20% e para 30% em peso. Conforme exposto na seção 6.1.6, a molhabilidade determina a facilidade com que o vidro infiltra a porosidade. Os experimentos com RVL indicaram o resíduo não foi capaz de produzir ângulos de contato próximos de zero, o que indicaria excelente molhabilidade. Os ângulos obtidos conduziram à pobre molhabilidade que tem o resíduo de vidro com respeito à fase sólida. Isto é um fator que afeta negativamente a sinterização.

A viscosidade do vidro é outro fator determinante da facilidade que tem a fase líquida de infiltrar a porosidade. Neste aspecto, o RVL apresentou uma viscosidade relativamente menor em temperaturas acima de 850°C, conforme indicado no teste de dilatométrica óptica (seção 6.1.3.1). No entanto, o teste de molhabilidade sugeriu que tal viscosidade pode ainda não ser suficiente para propiciar a infiltração da porosidade com facilidade. Finalmente, outro fator a ser considerado é a dispersão da fase líquida na estrutura. Este fator depende diretamente da dispersão do RVL entre as partículas da argila. Quando o RVL amolecer, se ele estiver bem disperso, a fase líquida estará disponível a toda a estrutura. Assim, a fase vítrea não terá que percorrer longos trajetos para infiltrar nos poros.

A boa dispersão acelera a densificação e produz estruturas mais homogêneas, além de atenuar falhas de baixa molhabilidade e alta viscosidade. Isto reflete nas propriedades das peças queimadas.

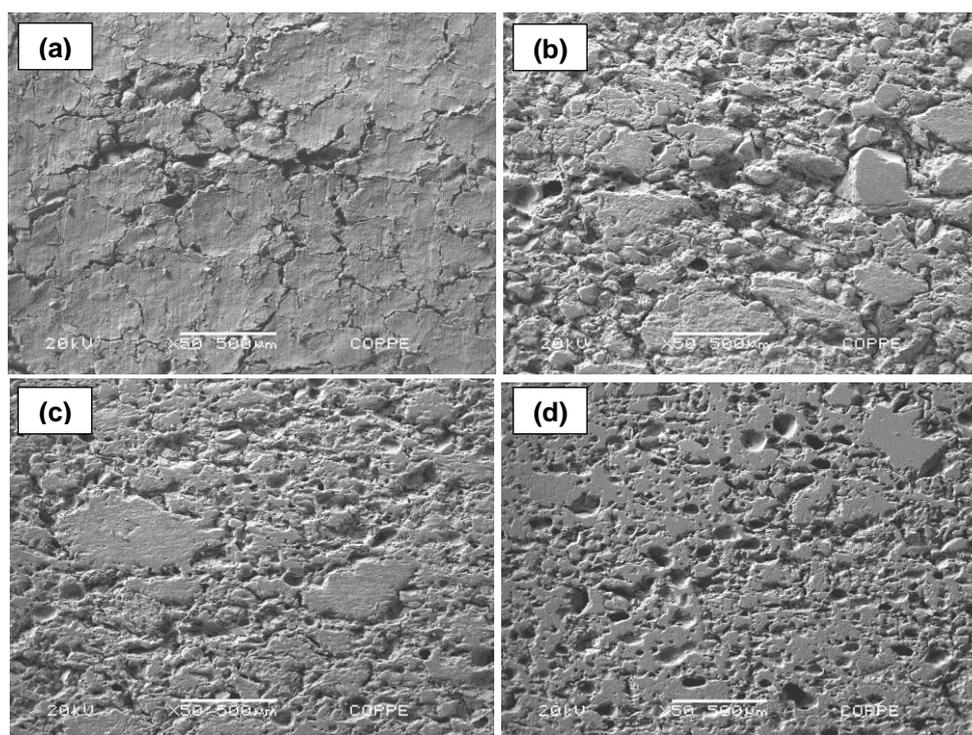


Figura 6.35 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0,10, 20 e 30% de RVL queimadas a 1100°C

De fato, estes resultados são corroborados pelos valores obtidos nas propriedades tecnológicas investigadas, que indicaram que acima de 950°C, para todos os teores de RVL, ocorre uma redução na absorção de água e um aumento

da resistência mecânica, sendo estes resultados ainda mais evidentes a 1100°C com 30% de RVL.

Na sequência, as Figuras de 6.36 a 6.38 mostram a superfície da cerâmica com 30% de RVL incorporado queimada a 850, 1000 e 1100°C com aumento de 200 vezes, porém destacando partículas submetidas à análise de EDS. As partículas, de acordo com o seu espectro EDS, são ricas em silício, alumínio, magnésio, sódio, cálcio e fósforo. Elementos estes presentes na composição química do resíduo (vide Tabela 6.1).

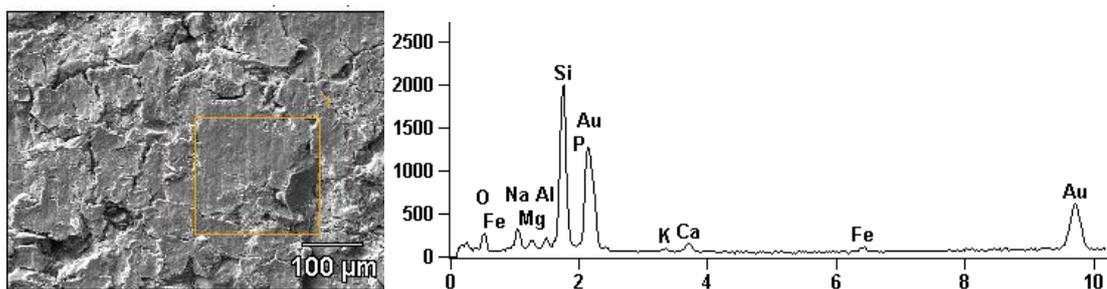


Figura 6.36 - Micrografia de MEV com espectro de EDS com 30% de RVL a 850°C

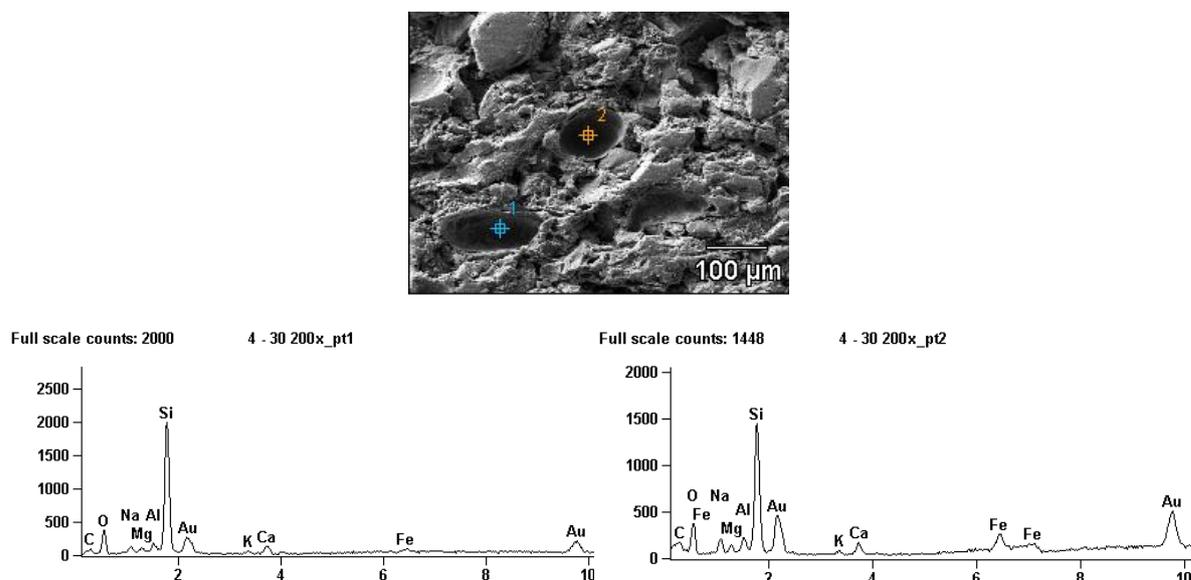


Figura 6.37 - Micrografia de MEV com espectro de EDS com 30% de RVL a 1000°C

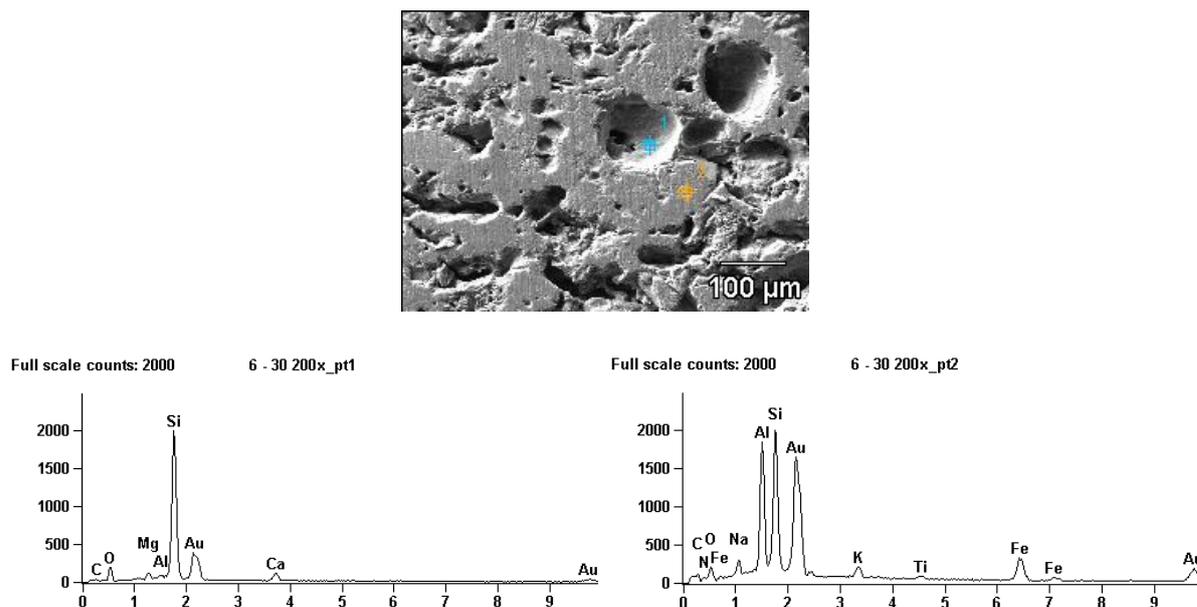


Figura 6.38 - Micrografia de MEV com espectro de EDS com 30% de RVL a 1100°C

#### 6.2.4. Tratamento estatístico dos dados experimentais

Com o intuito de se verificar a confiabilidade e dispersão dos dados obtidos após os ensaios de Retração Linear de Queima (RQL), Absorção de Água (AA) e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) realizou-se a análise de determinação do Lote Mínimo e do diagrama de Weibull apenas para TRF.

##### 6.2.4.1. Determinação de Lotes Mínimos

O primeiro tratamento estatístico realizado foi a determinação do Lote Mínimo, pelo qual, valores máximos e mínimos do lote são avaliados para indicar se o tamanho de lote utilizado no experimento foi suficiente para exprimir um nível de confiabilidade aos resultados obtidos.

Na determinação do Lote Mínimo assumiu-se um intervalo de confiança de 95%. Segundo Montgomery (2012) o valor de  $\alpha$  (erro do Tipo I) que corresponde a uma confiabilidade de 95% é de 1,96 e o erro relativo de 0,05. Assumiu-se  $N_{\text{máx}} = 13$  considerando este o tamanho de lote utilizado na fase experimental.

A Tabela 6.4 mostra os valores de lote mínimo obtidos. De um modo geral, foram encontrados Lotes Mínimos abaixo de 13, indicando que os resultados

experimentais para RLQ, AA e TRF, obtidos em todas as composições expressaram uma confiabilidade de 95%, indicando que, em 100 amostras testadas 95 terão média dentro da escala de precisão específica, ou seja, assume-se a probabilidade de que apenas 5% da amostra obtida não represente a média da população.

Tabela 6.4 – Lote Mínimo para RLQ, AA e TRF

Lote/ Propriedade		Tamanho mínimo de lote					
		850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1100°C
RVL0	RLQ	3	11	3	3	6	4
	AA	3	3	3	3	3	4
	TRF	9	9	9	10	10	11
RVL10	RLQ	4	9	3	4	5	3
	AA	3	3	3	3	3	3
	TRF	10	11	9	8	6	5
RVL20	RLQ	4	3	5	3	3	3
	AA	3	3	3	3	3	3
	TRF	12	8	9	10	6	4
RVL30	RLQ	4	6	8	4	3	4
	AA	3	3	4	3	3	7
	TRF	12	10	10	7	12	11

#### 6.2.4.2. Diagrama de Weibull

As Figuras 6.39 a 6.42 apresentam o diagrama de Weibull ( $\ln(\ln(1/(1 - \text{rank})))$  versus  $\ln \text{TRF}$ ) para os lotes confeccionados a partir das massas RVL0, RVL10%, RVL20% e RVL30% queimadas entre 850 e 1100°C. Em cada gráfico foi utilizada uma linha de tendência linear a fim de se obter a equação do gráfico, essa equação tem como função calcular o valor exato do Módulo de Weibull ( $\beta$ ) que é indicado pelo número que acompanha o parâmetro “x” e a tensão característica ( $\theta$ ) obtida a partir de  $y = 0$ .

O parâmetro de Weibull é considerado como sendo uma espécie de risco de ruptura, além de ser aditivo e um critério importante na confiabilidade de materiais cerâmicos. A rigor o parâmetro de Weibull caracteriza o espalhamento dos dados de resistência mecânica das peças de cerâmica vermelha. A tensão característica é um

parâmetro de localização, na qual a probabilidade de falha é de 63,2% (DODSON, 2006).

Pode ser observado na Figura 6.39 que na argila pura o efeito da temperatura de queima de 1000°C foi o de reduzir o parâmetro de Weibull. Isso indica que estas peças cerâmicas são menos homogêneas quanto aos defeitos, ou seja, são menos confiáveis. Nas demais temperaturas observa-se uma dispersão dos valores promovendo uma sobreposição destas retas. Segundo Thurler (1999), valores para o parâmetro de Weibull para cerâmicas produzidas com as argilas de Campos dos Goytacazes/RJ são relativamente altos situando-se na faixa de 8,8 a 13,8. As peças queimadas a 1050 e 1100°C se enquadraram dentro deste intervalo.

Os lotes representativos das composições RVL10, RVL20 e RVL30 apresentaram um incremento da resistência mecânica com o aumento da temperatura de queima e uma tendência linear (Figuras 6.40 a 6.42). Ocorre um deslocamento para a direita das retas com o incremento da temperatura e os parâmetros de Weibull apresentaram um comportamento unimodal. Este comportamento acontece praticamente para todas as composições. No entanto, para as composições com 20% de resíduo, queimada a 850°C e com 30%, queimada a 1100°C observa-se uma distribuição de Weibull com caráter multimodal, com dispersões bastante significativas, ou seja, baixos valores de módulo de Weibull, 4,06 e 4,89, respectivamente, embora seja comum a elevada dispersão de dados de resistência mecânica de materiais cerâmicos.

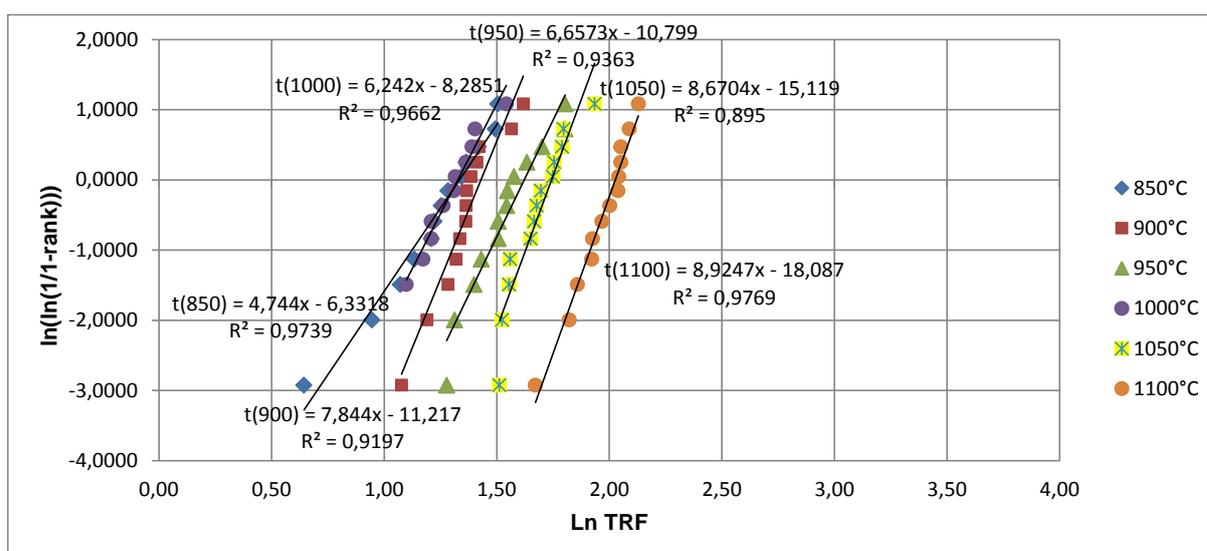


Figura 6.39 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 0% de RVL

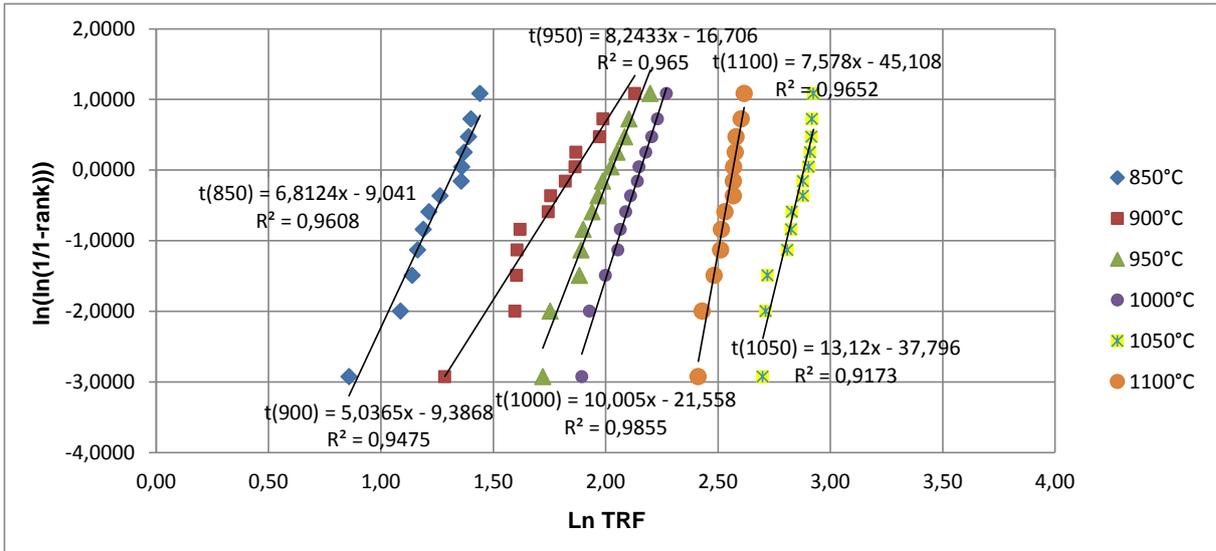


Figura 6.40 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 10% de RVL

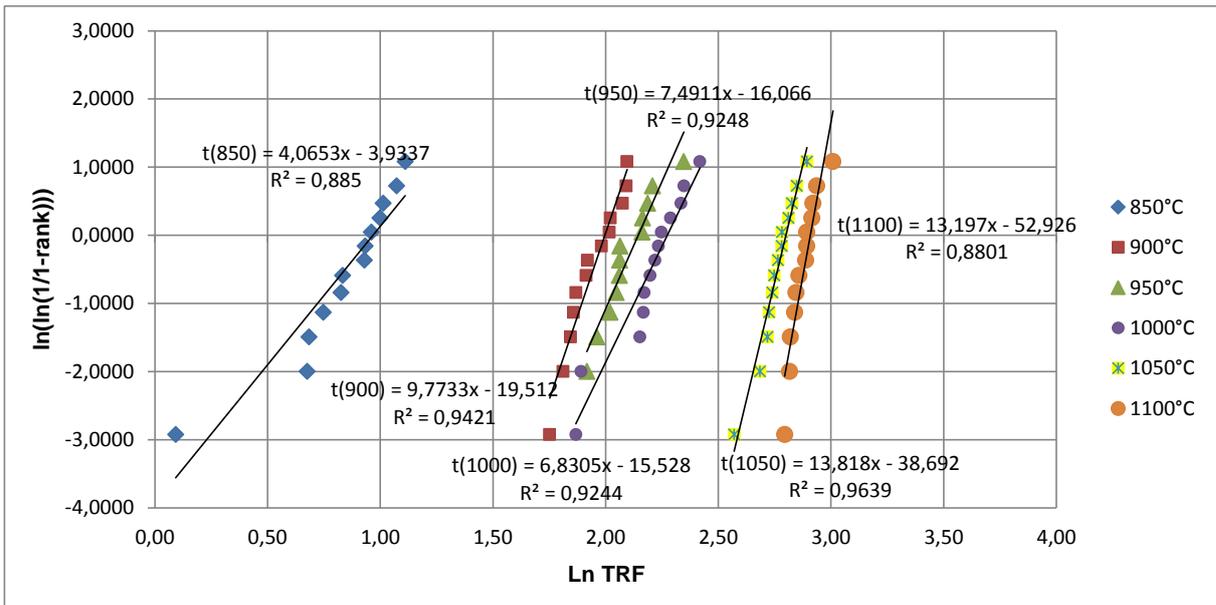


Figura 6.41 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 20% de RVL

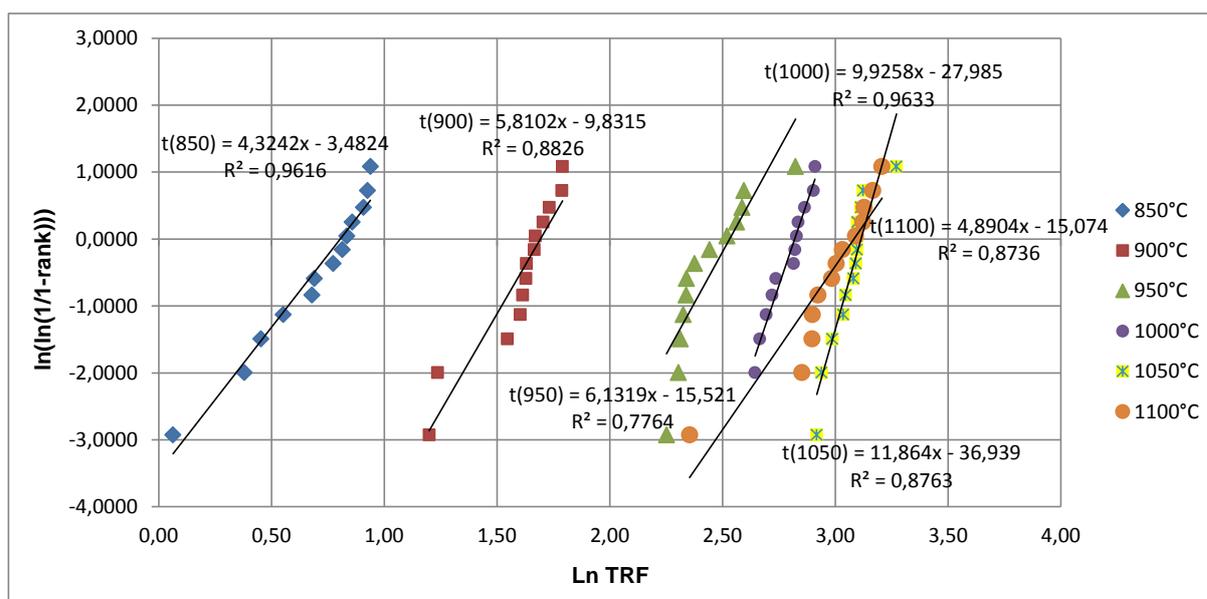


Figura 6.42 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 30% de RVL

Na Tabela 6.5 são apresentados os valores do parâmetro de Weibull ( $\beta$ ) e da tensão característica ( $\theta$ ) para todos os lotes. Os valores de parâmetro de Weibull obtidos estão compreendidos na faixa 4,06-13,82. Estes valores se situam dentro da faixa para materiais cerâmicos ( $3 < \beta < 15$ ) (Thurler, 1999). À exceção da composição sem resíduo, a tensão característica das peças cerâmicas incorporadas com resíduo aumenta com o aumento da temperatura de queima. Isto está de acordo com a tensão de ruptura à flexão (Figura 6.24), o qual se deve fundamentalmente a maior densificação das peças cerâmicas em função da ação vitrificante do RVL.

Tabela 6.5 – Parâmetros de Weibull para TRF

Lote	Módulo de Weibull ( $\beta$ )					
	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1100°C
RVL0	4,74	7,51	6,66	6,24	8,67	8,92
RVL10	6,81	5,03	8,24	10,00	13,12	7,58
RVL20	4,06	9,77	7,49	6,83	13,82	13,20
RVL30	4,32	5,81	6,13	9,93	11,86	4,89
Tensão Característica ( $\theta$ )						
RVL0	1,33	1,43	1,62	1,33	1,74	2,03
RVL10	1,33	1,86	2,03	2,15	2,84	5,95
RVL20	0,97	2,00	2,14	2,27	2,80	4,01
RVL30	0,81	1,69	2,53	2,82	3,11	3,08

## II. Teste Industrial

### 6.3. Aspectos visuais e de processamento

As Figuras 6.43 e 6.44 mostram as telhas francesas confeccionadas sem RVL à esquerda e com RVL à direita após o processo de queima. Observa-se em detalhe na Figura 6.44 uma diferença na coloração das peças. As telhas sem resíduo e com 30% incorporado foram posicionadas em diferentes locais dentro do forno, sendo que algumas foram queimadas em fornos distintos, fazendo com que as peças sofressem efeitos distintos no processo de sinterização. Além disso, é possível observar que boa parte das peças com e sem adição do resíduo apresentaram manchas escuras na superfície. Isto pode ser atribuído às diferenças no gradiente de temperatura dentro do forno que dificultam a queima homogênea das peças e piora ligeiramente o seu acabamento.



Figura 6.43 – Telhas à esquerda sem RVL e à direita com RVL



Figura 6.44 – Telhas à esquerda sem RVL e à direita com RVL

#### 6.4. Propriedades físicas e mecânicas

A Tabela 6.6 apresenta os valores de retração linear de queima, absorção de água e da carga de ruptura à flexão das telhas francesas obtidas a partir das formulações sem resíduo e com 30% de RVL.

Com relação à AA, o valor máximo permitido por norma para este parâmetro é de 20% (ABNT NBR 15310, 2009). É possível observar que as telhas com resíduo apresentam valor médio de AA abaixo do limite máximo de 20%. Já as telhas sem resíduo apresentam valores de AA em torno de 4% acima do valor máximo e, cerca de, 35% acima do valor médio obtido para as telhas com resíduo. No teste laboratorial, a cerâmica com 30% de resíduo, queimada a 950°C apresentou um valor de absorção de água em torno de 26% menor que a cerâmica sem resíduo incorporado. A explicação para este resultado pode ser a variação dos parâmetros de processamento do teste industrial para a condição laboratorial, como tempo de permanência das peças no interior do forno, variação na temperatura, dentre outros.

A incorporação do resíduo praticamente não alterou a RLQ das telhas francesas em comparação as telhas sem resíduo.

Com relação à carga de ruptura à flexão média, observa-se que, as telhas sem resíduo apresentaram carga máxima de 711,5 N, valor inferior ao estipulado por

norma técnica que é de 1000 N (ABNT NBR 15310, 2009). Por outro lado, a incorporação do resíduo, possibilitou um incremento de, cerca de, 48% na resistência mecânica das telhas francesas, superando o valor mínimo de 1000 N.

Observa-se que, de modo geral, as propriedades tecnológicas investigadas do teste industrial apresentaram resultados relativamente próximos do laboratorial com temperatura de queima de 950°C, indicando o potencial deste resíduo na melhoria das propriedades da cerâmica vermelha.

Tabela 6.6 – Propriedades físicas e mecânicas das telhas francesas

Propriedade	Telhas sem Resíduo	Telhas com 30% de Resíduo
Retração Linear de secagem (%)	1,9 ± 0,5	1,8 ± 0,3
Retração Linear de queima (%)	2,3 ± 0,7	2,2 ± 0,4
Absorção de Água (%)	24,14 ± 0,46	15,66 ± 0,89
Carga de Ruptura à Flexão (N)	711,5 ± 202,7	1360,7 ± 277,5

### 6.5. Análise simplificada de investimentos para incorporação do RVL em cerâmica vermelha

Para qualquer alteração de um método ou processo de trabalho, é necessário verificar, antes mesmo de tomar qualquer decisão, se existe vantagem na mudança pretendida e também se o resultado da mesma trará algum benefício lucrativo (SOUZA *et al.*, 2013).

Como o preço é fator determinante para o mercado de cerâmica vermelha, a adoção da incorporação do RVL à massa argilosa por empresas que ainda não a utilizam, pode gerar um aumento significativo na qualidade do produto final, porém este novo processo implica em investimento, em relação ao aumento das despesas, e por isso requer análise prévia, de forma que se tenham informações sobre investimentos necessários para sua implantação.

Portando, para a pesquisa em questão, foram levantados alguns fatores relevantes relacionados à análise simplificada de investimentos. Esses fatores são relativos a:

- Frete = R\$ 0,12/ton para cada km rodado (<http://www.transvias.com.br/informese/view.asp?id=3165>);
- Argila = R\$10,00/ton;
- Aquisição de moinho de bolas industrial = R\$ 35.000,00;
- Aquisição de dosador de material particulado = R\$ 50.000,00.

Embora o RVL seja um resíduo doado, o baixo custo das argilas e o elevado custo de frete no Brasil, sinalizam para a necessidade de realização de um estudo de viabilidade econômica.

Conforme predito, em Campos dos Goytacazes, por exemplo, o custo das argilas é de aproximadamente R\$ 10,00/ton. Considerando o custo de frete médio de R\$ 0,12/ton para cada km rodado, para que o custo do RVL não seja superior ao custo da argila, o transporte deve ser feito até uma distância máxima de 83,3 km. Como a distância entre o galpão de armazenagem do RVL, localizado em Magé, RJ e Campos dos Goytacazes, RJ é de 268 km, o custo de transporte do resíduo seria de R\$ 64,32, representando um aumento de aproximadamente 85% no custo de matéria-prima em comparação ao processo de fabricação utilizando apenas argila.

Entretanto, vale ressaltar que, como boa parte das cerâmicas da região mantem uma logística de distribuição dos produtos utilizando rotas próximas à estocagem do resíduo, uma possível alternativa seria otimizar o transporte retornando para a cerâmica com o resíduo, após a entrega do lote de produtos.

Para adoção da proposta desta pesquisa em escala industrial torna-se necessário investimento na execução da alteração do processo de trabalho já existente, uma vez que a estrutura de grande parte das cerâmicas não é pré adequada para utilização deste resíduo.

A empresa fornecedora do RVL concede o resíduo com granulometria grosseira (Figura 5.4), tornando-se necessário o seu beneficiamento em uma granulometria mais fina para que os benefícios expostos nesta pesquisa sejam alcançados. Isso implica em investimento em um moinho de bolas industrial para beneficiamento deste resíduo dentro da área fabril. A Figura 6.45 apresenta um modelo de moinho industrial de bolas para moagem até 325 Mesh, capacidade de 14Kg por batelada.

A potência do moinho é de aproximadamente 1,5 HP (1.125 W), o que gera um consumo de energia em torno de 2.700 KW por ano, usando como base para o

cálculo a utilização do moinho 8hs por dia e no período de 300 dias. Esse consumo gerará um gasto excedente ao consumo já existente na empresa de aproximadamente R\$ 1.539,00, adotando o valor do KW/h de R\$ 0,57, estimado através de dados fornecidos pela cerâmica onde foi realizado o teste industrial.



Figura 6.45 – Moinho de bolas industrial

Outro fator importante na análise de custos é o investimento na melhoria do processo de fabricação de modo a torná-lo mais seguro para os operários de linha. Em geral, o dosador utilizado para adicionar matéria-prima à mistura da massa argilosa é constituído por sistema aberto. Para utilização do RVL na área produtiva será necessária a substituição do dosador atualmente utilizado por outro de sistema fechado, conforme sugere a Figura 6.46, um dosador de material particulado em pó com vazão de até 300 kg/h. A utilização do RVL no processo de fabricação, sem um dosador fechado, produziria pó em suspensão e partículas finas promovendo risco para a saúde devendo ser extraídos antes que atinjam a zona de respiração do trabalhador.



Figura 6.46 – Dosador de material particulado em pó

Dentre o material particulado, a maioria das partículas é de um tamanho minúsculo ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ), o que facilita não apenas a sua inalação, mas também a sua chegada às partes mais profundas do pulmão (alvéolos), diminuindo a capacidade respiratória do indivíduo, e aumentando os processos inflamatórios. Inclusive, sendo reconhecido como agente perigoso pelo Ministério do Trabalho e Emprego como nos enquadramentos expostos na NR 15, sendo, portanto, responsabilidade do empregador a proteção do trabalhador a esse risco (SEARA *et al.*, 2013).

## CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

Neste trabalho de avaliação do efeito da incorporação de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente na produção de produtos de cerâmica vermelha, foi possível concluir que:

- O resíduo de vidro de lâmpada fluorescente investigado tem composição química próxima de um vidro sodo-cálcico, que provavelmente está associado com o tubo da lâmpada, sendo constituído predominantemente de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), seguido pelos óxidos de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e cálcio ( $\text{CaO}$ ). Estes óxidos fundentes atuam no processo de sinterização, diminuindo a temperatura de queima das cerâmicas. Constataram-se também compostos com características do revestimento fosfórico e conectores da lâmpada. Este resultado foi corroborado pela análise da microestrutura do resíduo que evidenciou a presença de partículas de impureza indicando a contaminação do resíduo de vidro por revestimento de pó de fósforo e detritos metálicos.

- Este tipo de resíduo é classificado como resíduo fundente e despastificante. Os resultados indicaram que o resíduo investigado apresenta grande potencial de uso pelo segmento de cerâmica vermelha, sobretudo, devido à possibilidade de ajuste da trabalhabilidade/plasticidade e redução da absorção de água.

- Na temperatura de  $850^\circ\text{C}$ , típica de cerâmica vermelha, não foram observadas melhorias significativas nos parâmetros de processamento. Este fato está associado à faixa de trabalho do resíduo de vidro que se apresenta entre  $868$  a  $1049^\circ\text{C}$ . Temperaturas abaixo de  $868^\circ\text{C}$  são insuficientes para que o resíduo de vidro preencha a porosidade da cerâmica por fluxo viscoso. Vale ainda ressaltar que a temperatura de fusão para o resíduo investigado neste estudo é de  $1117^\circ\text{C}$ . Este fator é favorável a processos que envolvem temperaturas mais altas como, por exemplo, para a produção de produtos de maior valor agregado.

- Os ensaios de molhabilidade mostraram que o ângulo de contato diminuiu com o aumento da temperatura e que o melhor resultado obtido foi de 79° ocorrido na temperatura de 1100°C, entretanto os resultados demonstraram que o RVL não molhou bem o substrato. Possivelmente o RVL promoveu a sinterização da massa argilosa via fluxo viscoso, quando sofreu amolecimento, com o aumento da temperatura.

- Nos testes laboratoriais foi observado que acima de 950°C a adição do RVL, em todas as composições, diminuiu a absorção de água, aumentou a retração de queima e a resistência à ruptura por flexão, em comparação a uma massa sem adição de vidro preparada e queimada sob as mesmas condições. As amostras com incorporações de 20%, sinterizadas a 1050°C apresentaram a melhor combinação de resultados proporcionando um incremento significativo da resistência mecânica da cerâmica. Por outro lado, temperaturas superiores a 1000°C geralmente são inviáveis economicamente para a maioria dos produtos do segmento de cerâmica vermelha, sendo recomendada para a fabricação de cerâmicas de elevado valor agregado.

- A análise por DRX na cerâmica sem adição do resíduo, queimada a 850°C, apresentou em sua constituição o quartzo e a hematita. Quando a temperatura aumentou para 1100°C, observou-se a presença de feldspatos. Com a adição do resíduo novas fases foram formadas tais como cristobalita, fosfato de cálcio e anortita.

- As análises por MO e MEV indicaram que a presença do resíduo favorece uma maior sinterização da massa, provavelmente devido à presença de elementos fundentes presentes no resíduo, sobretudo com 30% incorporado. Entretanto, poros grandes foram formados pelo aprisionamento de gases, quando o vidro amoleceu e isolou poros ou quando grandes concentrações de vidro começaram a infiltrar no compacto. Neste último caso, o resíduo que infiltra deixa um grande poro no lugar que ocupava.

- No teste industrial foi observado que o resíduo de vidro de lâmpada fluorescente se comporta bem no processamento cerâmico. Foi observado que a carga de ruptura à flexão e a absorção de água das telhas produzidas com resíduo atende a norma técnica.
  
- Do ponto de vista econômico, como o resíduo é doado e está disponível em grande quantidade num grande centro de consumo de cerâmica vermelha, região metropolitana do Rio de Janeiro, os caminhões que levam os produtos e voltariam vazios podem ser carregados de resíduo, minimizando assim, o custo de transporte do RVL.
  
- Finalmente os resultados encontrados e apresentados indicaram um efeito positivo que a adição do RVL, em todas as quantidades empregadas, exerceu sobre a sinterização da cerâmica e sobre as propriedades dos corpos queimados. Com esta aplicação, foram desenvolvidas, também, alternativas para minimizar os problemas ambientais causados pela disposição final dos resíduos de vidro de lâmpadas fluorescentes descontaminadas de mercúrio no meio ambiente, além de poupar a extração de argila e evitar a degradação dos solos em função do processo de mineração.

## CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES

Para dar continuidade a pesquisa deste trabalho, pode-se sugerir:

- ✓ Incorporar o RVL a uma mistura de massas que possibilite um melhor ajuste da plasticidade.
- ✓ Realizar ensaios ambientais de lixiviação e solubilização nas peças cerâmicas com RVL incorporado, bem como análise de emissões.
- ✓ Realizar ensaios de molhabilidade em diferentes temperaturas e tempos, com o intuito de identificar o sistema que apresenta melhor espalhamento, ou seja, menor ângulo de contato.

## CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAJO, M.F. **Manual Sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos**. Ed.Beralmar S.A., Espanha, 2000.

ABILUX - Associação Brasileira da Indústria de Iluminação. **Site oficial da empresa**. Disponível em: <[www.abilux.com.br](http://www.abilux.com.br)> Acesso em: outubro de 2013.

ABIVIDRO – Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro. Vidros. Disponível em: <<http://www.abividro.org.br/biblioteca.php>> Acesso em: 10/06/2010.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15310:2005/Em.1:2009. **Componentes cerâmicos — Telhas — Terminologia, requisitos e métodos de ensaios**. Rio de Janeiro, 2009.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15270-1:2005. **Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos**. Rio de Janeiro, 2005.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6508/1984. **Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm – Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 1984(a).

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Determinação da Análise Granulométrica dos solos**, NBR – 7181-84, 1984(b).

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Resíduos Sólidos- Classificação: NBR 10004**. Rio de Janeiro, 2004.

AKATU. **Saiba como descartar objetos que contém mercúrio**. Disponível em: <<http://www.akatu.org.br/Temas/Residuos/Posts/Saiba-como-descartar-objetos-que-tem-mercurio-2>>. Acesso em: 20 jun. 2012.

AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**, CETEV (Centro Técnico de Elaboração do Vidro), 2000.

ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; ODONE, I. **Cadernos temáticos—química nova na escola**. Edição especial, Mazali. Disponível em: <[http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos\\_vista\\_artigo\\_divulgacao\\_vidros.pdf](http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_vidros.pdf)>. 2001.

ÂNGULO, S.C.; ZORDAN, S.E.; JOHN, V.M. **Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil**. Disponível em: <[http://www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/artigo%20IV\\_CT206\\_2001.pdf](http://www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/artigo%20IV_CT206_2001.pdf)>. Acesso em: 06/01/2010.

ARAÚJO, E.B. **Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia**. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 19, no. 3, p. 325-329, 1997.

ASARI, M.; FUKUI, K; SAKAI, S. Life-cycle flow of Mercury and recycling scenario of fluorescent lamps in Japan. **Science of the Total Environment**, Japan, n. 393, p.1-10, 2008.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products**. C373-72, 1977a.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Flexural properties of ceramic whiteware Materials**. C674-77, 1977b.

ATIYEL, S.O. **Gestão de resíduos sólidos: o caso das lâmpadas fluorescentes**. Dissertação (Mestrado em Administração) - Escola de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 101 p., 2001.

CALDAS, T.C.C.; MORAIS, A.S.C.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F. Characterization and thermal behavior of red ceramic incorporated with flat glass waste. **Mater. Sci. Forum**, v. 727-728, p. 994-1004, 2012.

CALLISTER W.D. **Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução**. 7 ed. Ed. LTC. 2008.

CARVALHO, E.A. **Avaliação da influência do fator de localização e rank mediano no valor do Módulo de Weibull em materiais frágeis**. Anais: 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Vitória/ES. p. 1175-1185, julho de 2007.

CAVALCANTI, M.S.L.; PORTO, V.S.; MENESES, R.L; ALBUQUERQUE, A.V.; GUEDES, B.F.R.; MORAIS, C.R.S; SANTANA, L.N.L. **Characterization of plain glasses residues for Applying in ceramic bodies**. Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, Búzios, Rio de Janeiro, Brazil, 2010.

CEBRACE - Composição química. Disponível em: <<http://www.cebrace.com.br/vidro/composicao-quimica>>. Acesso em: 05/11/2011.

CEMPRE - Compromisso Empresarial com a Reciclagem. Cadernos de Reciclagem n.º 4 - **A Contribuição da Indústria**. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em: 18/03/2011.

COSTA, F.B.; TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, A.E.; SANTOS, G.T.A. Recycling of glass cullet as aggregate for clays used to produce roof tiles. **Revista Matéria**, v.14, n. 4, 2009.

DAL BÓ, M.; SILVA, L.; OLIVEIRA, V. Fabricação de Vetrosas com a Utilização de Resíduos de Vidro Plano e Vidro de Bulbo de Lâmpadas. **Cerâmica Industrial**, v.14, n.4, Julho/Agosto, 2009.

DIN 51730 – DEUTSCHES INSTITUT FÜR NOMUNG: **Testing of solid fuels – Determination of fusibility of fuel ash**. Berlin, 2007:09.

DODSON, B. **The Weibull Analysis Handbook**. 2ª edição. ASQ Quality Press, 2006.

DONDI, M.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. **Waste Management**, v.29, p.1945–1951, 2009.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review. **Tile & Bricks International**, v. 13, n.3, p.218-225, 1997a.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review (Part 2). **Tile & Bricks International**, v. 13, n.4, p.302-308, 1997b.

DOUGHTY, D.A.; WILSON, R.H.; THALER, E.G. Mercury – glass interaction in fluorescent lamp. **J. Electrochem Soc.**, v. 142(10), p.3542-3550, 1995.

DUARTE, M.N. **Análise Estatística e Metrológica de Propriedades Mecânicas em Materiais Frágeis**. Dissertação de mestrado (Engenharia e Ciência de Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. 110 p., 2000.

DURÃO JÚNIOR, W.A.; WINDMÖLLER, C.C.A. Questão do Mercúrio em Lâmpadas Fluorescentes. **Revista Química Nova Escola**, Minas Gerais, n. 28, mai. 2008.

ELLIOTT, S. Physics of Amorphous Materials. **Longman, Sci & Tche**, 2009.

FURLANI, E.; TONELLO, G.; MASCHIO, S.; ANEGGI, E.; MINICHELLI, D.; BRUCKNER, S.; LUCCHINI, E. Sintering and characterization of ceramics containing paper sludge, glass cullet and different types of clayey materials. **Ceramics International**, v. 37, p. 1293–1299, 2011.

FURLANI, E.; TONELLO, G.; MASCHIO, S.; ANEGGI, E.; MINICHELLI, D.; BRUCKNER, S.; LUCCHINI, E. Sintering Behaviour of Ceramics Containing Paper Sludge, Glass Cullet and Different Types of Clayey Materials. **Advances in Science and Technology**, v. 68, p. 120, 2010.

GODINHO, K.O. **Incorporação de resíduos de vidro em cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Campos dos Goytacazes-RJ. 2004a.

GODINHO, K.O.; RABELO, T.R.; HOLANDA, J.N.F.; SILVA A.G.P. **Incorporação de resíduo de vidro em cerâmica vermelha**. Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC). Curitiba, PR, 2004b.

GODINHO, K.O.; HOLANDA, J.N.F.; SILVA A.G.P. Obtenção e avaliação de propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos à base de argila e vidros reciclados. **Cerâmica**, v. 51, p.419-427, 2005.

GRESPLAN SETZ, L.F.; MUNHOZ JR., A.H.; ZANDONADI, A.R. **Reciclagem de resíduo sólido de “pó de vidro” em cerâmica vermelha - utilização do método estatístico de Weibull na análise da resistência a flexão de corpos contendo**

**teores diferentes de resíduo.** Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis -SC, 2001.

HIRAJIMA, T.; BISSOMBOLO, A.; SASAKI, K.; NAKAYAMA, K.; HIRAI, H.; TSUNEKAWA, M. Floatability of rare earth phosphors from waste fluorescent lamps, **International Journal of Mineral Processing**, v.77, 2005.

IDEA Cíclica - Instituto para Desenvolvimento Ambiental e Tecnológico. **Site oficial da empresa.** Disponível em: <<http://www.ideaciclica.org.br>>. Acesso em setembro de 2010.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas. **Classificação segundo norma NBR 10004 de resíduos de lâmpadas fluorescentes.** Relatório técnico, nº 57745, São Paulo, 2002.

JANG, M.; HONG, S.; PARK, J.K. Characterization and recovery of mercury from spent fluorescent lamps. **Waste Management**, v. 25, p. 5-14, 2005.

JOHNSON, N.C.; MANCHESTER, S.; SARIN, L.; GAO, Y.; KULAOTS, I.; HURT, R.H. Mercury Vapor Release from Broken Compact Fluorescent Lamps and In Situ Capture by New Nanomaterial Sorbents. **Environment Science Technology**, v. 42, n. 15, p. 5772-5778, 2008.

LERIPIO, A.A. **Gerenciamento de resíduos**, (2004). Disponível em: <<http://www.eps.ufsc.br/~lgqa/Coferecidos.html>>. Acesso em: 10/07/2010.

LORYUENYONG, V., PANYACHAI, T., KAEWSIMORK, K., SIRITAI, C. Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks. **Waste Management**, v. 29, p.2717–2721, 2009.

LUZ, F. A Reciclagem. **Revista BBEL**, 2008.

LUZ A.P., RIBEIRO S. Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures. **Ceramics International**, v.33, p.761–765, 2007.

MARSIGLI, M.; DONDI, M., “**Plasticità delle argille italiane per laterizi e previsione del loro comportamento in foggatura**”, L’Industria dei Laterizi, v. 46, pp. 214-222, 1997.

MCLELLAN, G.W.; SHAND, E.B. in: **Glass Engineering Handbook**, edited by McGraw-Hill, (1984), in press.

MEGA RECICLAGEM. **Site oficial da empresa**. Disponível em: <<http://www.megareciclagem.com.br>>. Acesso em: 22/03/2011.

MME - Ministério de Minas e Energia. Portaria Interministerial nº 1.007, de 31 de dezembro de 2010 - **Regulamentação Específica que Define os Níveis Mínimos de Eficiência Energética de Lâmpadas Incandescentes**. Diário Oficial da União nº4, 6 janeiro, 2011, ISSN 1677-7042.

MOMBACH, V.L. **Incorporação do vidro de lâmpada fluorescente na produção de fritas cerâmicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.

MONTEIRO B.R., SANTOS, D., PEREIRA,G.C., JESUS, J., VIEIRA, V. , SAITO, N.H. **Reaproveitamento de lâmpada fluorescente em massa de grés Porcelanato**. Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC), 2007.

MOTTA, F.V.; BALESTRA, R.M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S.P. “Wetting behaviour of SiC ceramics. Part I E2O3/Al2O3 additive system”, **Mater. Lett.** v.58, p. 2805-2809, 2004.

MRT. Mercury Recovery Technology. **Site MRT**. Disponível em: <<http://www.mrtsystem.com/tc.htm>>. Acesso em: 12 de março de 2011.

OLIVEIRA, H.A, RICCI, L.F., TOFOLI, S. **Estudo da influência de um resíduo do processo de fabricação de sílica coloidal em massas de cerâmica vermelha.** Anais de 46<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC). São Paulo. SP, 2002.

OSRAM – Lâmpadas e Sistemas de Iluminação. **Site oficial da empresa.** Disponível em: <[http://www.osram.com.br/osram\\_br/Profissional/Iluminacao\\_Geral/Lampadas\\_Fluorescentes\\_Tubulares\\_e\\_Circulares/index.html](http://www.osram.com.br/osram_br/Profissional/Iluminacao_Geral/Lampadas_Fluorescentes_Tubulares_e_Circulares/index.html)>. Acesso em: 22/03/2011.

PAUL, A. **Chemistry of Glasses.** Chapman & Hall: 1982.

PAWLOWSKI, L. Effect of Mercury and Lead on the total Environment. **Environmental Protection Engineering**, Poland, v. 37, n.1, p. 105-117, 2011.

PEREIRA FILHO, F.I., COSIN, S., VALERA, T.S., TOFFOLI, S.M. **Utilização de vidro em pó em cerâmica vermelha.** Anais do 46<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC). São Paulo-SP, 2002.

PEREIRA, C.M., AZEREDO, C.S., FAJAN, S.E., SAITO, N.H. **Utilização de resíduo de lâmpada fluorescente para obtenção de engobes para revestimento monoporoso.** Anais do 17<sup>o</sup> CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

PEREIRA, J.A.M. **Desenvolvimento de Novo Método para Determinação do Tamanho de Lote Mínimo em Amostragem Aleatória para Materiais Frágeis Empregando a Distribuição de Weibull.** Tese de Doutorado (Engenharia e Ciência de Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. 189 p., 2013.

PNEf – Plano Nacional de Eficiência Energética. Premissas e Diretrizes Básicas, 2011. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/PlanoNacEfiEnergetica.pdf>>, Acesso em: 25/10/2013.

POLANCO, S.L.C. **A Situação da Destinação Pós-Consumo das Lâmpadas de Mercúrio no Brasil**. 119f. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2007.

PONTIKES, Y.; ESPÓSITO, L.; TUCCI, A.; ANGELOPOULOS, G.N. Thermal behavior of clays for traditional ceramics with soda-lime-silica waste glass mixture. **J. European Ceramic Soc.**, v. 27, p. 1657-1663, 2007.

RABAH, M.A. Recovery of aluminium, nickel-cooper alloys and salts from spent fluorescent lamps. **Waste Management**, v. 24, p. 119-126, 2004.

RAPOSO, C.; ROESER, H.M. Contamination of the enviromental by the current disposal methods of mercury-containing lamps in the State of Minas Gerais, Brazil. **Waste Management**, v. 21(7), p. 667-670, 2001.

RAPOSO, C.; WINDMOLLER, C.C.; JUNIOR, W.A.D. Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis. **Waste Management**, v.23, 2003.

REED, J.S. **Principles of Ceramic Processing**. John Wiley & Sons Inc. 2<sup>a</sup> Ed; Canadá, 68 p, 1995.

REIS, J.P; WEHLE, M.; FOLGUERAS, M.V., CORREIA, S.L. **Incorporação de escória de alto-forno e vidro reciclado em cerâmica vermelha**. Anais do 51<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC), Salvador, Ba, 2007.

RIBEIRO, D.V.; MORELLI, M.R. **Resíduos sólidos: problema ou oportunidade**. 1<sup>a</sup> ed., 136 p. Ed. Interciência, 2009.

RIBEIRO, M.J; FERREIRA, A.A.L.; LABRINCHA, J.A. Aspectos fundamentais sobre a extrusão de massas de cerâmicas vermelha. **Cerâmica Industrial**, vol. 8, n. 1, p. 37-42, 2003.

SANTOS, I.S.S.; RAMIRES, M.V.V.; SILVA, H.C.; KERN, A.P.; CAMARGO, S.A.; SEGADÃES, A.M.; KNISS, C.; ACCHAR, W.; KUHNEN, N.C.; HOTZA, D. **Pré-laboratory assensment of the reuse potential of industrial wastes in Clay-based produtcts**. Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. Madrid, ES, p.503-510, 2004.

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª edição revista e ampliada – Editora Edgard Blucher Ltda – São Paulo, v. 1, p.408, 1989.

SCHNEIDER, S.J. **Engineered Materials Handbook- Ceramics and Glass**. USA, ASM Internacional, V.04, 1214 p, 1991.

SEARA, F.F.; GUIZZE, C.L.C.; VIDAL, M.C.R. **Economia da Ergonomia em uma Indústria de Médio Porte**. Anais do XXXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção – ENEGEP. 08 a 11 de outubro de 2013. Salvador, BA.

SILVA, A.G.P. “Teoria da Sinterização por Fase Sólida: uma Análise Crítica de sua Aplicação”, **Cerâmica**, vol. 44 nº 289, Set/Out, 1998.

SILVA, J.F.P. **Reciclagem de resíduos sólidos**. (2006). Disponível em: <<http://br.monografias.com/trabalhos2/reciclagemresiduos/reciclagemresiduos2.sht>> Acesso em: 06/01/2010.

SINDUSCON-SP. **Gestão ambiental de resíduos da construção civil: a experiência do SindusCon-SP**. Coordenador: Tarcisio de Paula Pinto. São Paulo: Obra Limpa: I&T: SindusCon-SP,. 48 p., 2005.

SOUZA, C.R.B.; SIQUEIRA, L.M.; QUEIROZ, Q.F.M.; DA HORA, H.R.M.; COSTA, H.G. **Análise de viabilidade econômica para implantação de um secador de tijolos em uma cerâmica em Campos dos Goytacazes/RJ**. Anais: IV ENFEPro –

Encontro Fluminense de Engenharia de Produção. 22 e 23 de Agosto de 2013. Volta Redonda/RJ.

TEIXEIRA, S.R.; COSTA, F.B.; SOUZA, A.E.; SANTOS, G.T.A. Reuse of glass cullet as aggregate for red ceramic clays. **Revista Ciências Exatas** – Universidade de Taubaté (UNITAU), vol. 2, n. 1, 2008.

THALER, E.G.; WILSON, R.H., DOUGHTY, D.A. Measurements of mercury bound in the glass envelope during operation in fluorescent lamps. *J. Electrochem Soc.*, v. 142(6), p. 1968-1970, 1995.

THURLER, L.M.; SOUZA, G.P.; HOLANDA, J.N.F. **Avaliação do Módulo de Weibull para argilas de Campos/RJ**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43, Florianópolis/SC, 1999. Anais: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1999, p.11401-11408.

VANTOMME, V.; DEPREZ, P.; CORNET, A. Study glass-ceramic materials interfaces. **Materials Letters**. V. 36, p. 315-319, 1998.

VIEIRA, C.M.F.; MONTEIRO, S.N. Incorporation of solid wastes in red ceramics – an updated review. **Revista Matéria**, v. 14, n. 3, pp. 881 – 905, 2009.

VIEIRA, C.M.F.; MONTEIRO, S.N. Solid state sintering of red ceramics at lower temperatures. **Ceramics International**. v.30, p.381-387, 2004.

VIEIRA, C.M.F.; PINHEIRO, R.M. Avaliação de argilas caulínicas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha. *Cerâmica* v. 57, p. 319-323, 2011.

VIEIRA, C.M.F.; SOARES, T.M.; MONTEIRO, S.N. Massas cerâmicas para telhas: características e comportamento de queima. *Cerâmica*, v. 49, p. 245-250, 2003.

WHO. World Health Organization. **Mercury**. Disponível em: <[http://www.who.int/ipcs/assessment/public\\_health/mercury/en/](http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/mercury/en/)>. Acesso em: 27 out. 2011.

WHO. World Health Organization. **Preventing Disease Through Healthy Environments**. Exposure to Mercury. A Major Public Health Concern, 2007. Disponível em: <<http://www.who.int/ipcs/features/mercury.pdf>>. Acesso em: 27 dez. 2012.

WINKLER, H.G.F. Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Toner für Grobkeramische Erzeugnisse. **Berichte der Deutschen**. Keramischen Gesellschaft, v. 31, p. 337-43, 1954.

YAMAKI, S.B.; PEDROSO, A.G.; ATVARIS, T.D.Z.. **O Estado Vítreo Dentro da Perspectiva do Curso de Graduação em Química (físico-química)**. Quím. Nova, vol.25, no.2, p. 330-334, 2002.

YUN, Y.H.; KIMA, S.B.; KANGA, B.A; LEE, Y.W.; OHB, J.S.; HWANG, K.S.  $\beta$ -wollastonite reinforced glass-ceramics prepared from waste fluorescent glass and calcium carbonate. **Journal of Materials Processing Technology**, v.178, p.61–66, 2006.

ZANOTTO, E.D. **Vidros: arte, ciência e tecnologia de 4000 a.C. a 2000 d.C.** Engenharia de Materiais – ano I – nº1, maio/junho/julho, 1989. disponível em: <<http://www.lamav.ufscar.br/artpdf/em1-89.pdf>>. acesso em: 12/07/2012.

ZANOTTO, E.D.; MIGLIORI, A.R. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução. **Cerâmica**, 37 (274) janeiro/fevereiro, 1991.

ZHANG, L. Production of bricks from waste materials – a review. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 643–655, 2013.