

GIOVANNA CRISTINA BUSO

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE VIDRO DE LÂMPADA
FLUORESCENTE EM FRITAS CERÂMICAS**

Monografia apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Tecnólogo
em Materiais pela Faculdade de
Tecnologia de São Paulo.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Vanessa Del Cacho

São Paulo

2013

À minha mãe Viviane, aos meus avós Dayse e Orlando, ao meu filho Leonardo e a todos os que sempre me apoiaram para que eu chegasse até aqui. Dedico meu trabalho em nome do agradecimento e amor.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Vanessa Duarte Del Cacho pela orientação, paciência, conhecimentos transferidos e ajuda desde o início do trabalho.

Aos ensinadores Davinson Mariano e Newton Haruo Saito por proporcionarem meu aprendizado durante a graduação.

Aos colaboradores do LPCM da FATEC-SP, Silvano, Augusto e Thiago pelo auxílio na caracterização e processamento das amostras.

Ao colaborador do Laboratório de Tratamento Térmico e Seleção de Materiais (TTSM) da FATEC-SP, Caio, pela realização do ensaio de dureza.

Ao IPEN pela realização do ensaio de composição química por fluorescência de raios-X e análise granulométrica por difração a laser.

À empresa Apliquim pela doação do vidro de lâmpada fluorescente descontaminado.

À empresa Colorobbia pela doação de fritas e esmaltes cerâmicos comerciais.

Ao LSI da EPUSP pela realização das imagens de Microscopia eletrônica de varredura.

Ao meu filho Leonardo, minha mãe Viviane, meus avós Dayse e Orlando pela torcida incessante para o sucesso do trabalho.

“Ninguém é tão grande que não possa aprender, nem tão pequeno que não possa ensinar.”

(Esopo)

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE VIDRO DE LÂMPADA FLUORESCENTE EM FRITAS CERÂMICAS

RESUMO

Resíduos industriais e de pós-consumo são hoje em dia um dos maiores problemas para o meio ambiente, devido ao seu descarte incorreto em aterros sanitários comuns sem nenhum tratamento prévio. No presente trabalho foi utilizado resíduo de vidro de lâmpada fluorescente como alternativa de matéria-prima para vidrados cerâmicos, visando a diminuição de uso de recursos naturais e aproveitamento de material que não precisa ser descartado. Concentrações de até 20% (em massa) de resíduo foram incorporadas no produto comercial. As temperaturas de transição vítrea e fusão foram determinadas a partir de análise térmica diferencial e a perda de massa do vidrado, a partir de análise termogravimétrica. A microestrutura e a composição das matérias-primas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de fluorescência de raios X e difração à laser. As propriedades mecânicas foram determinadas por ensaios de dureza e de flexão. A incorporação foi realizada na forma de suspensão junto com o esmalte comercial e aplicada via pulverização em substratos cerâmicos e queimadas a 1250°C em forno resistivo, observando-se que é possível essa substituição parcial.

Palavras-chave: fritas, esmaltes, cerâmica tradicional, lâmpada fluorescente, resíduo industrial, reaproveitamento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1. REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS NO SETOR CERÂMICO.....	13
2.2. LÂMPADA FLUORESCENTE.....	16
2.2.1. CONSTITUIÇÃO E FUNCIONAMENTO DAS LÂMPADAS FLUORESCENTES.....	17
2.2.2. DESCONTAMINAÇÃO.....	18
2.3. FRITAS E ESMALTES.....	20
2.3.1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE FRITAS CERÂMICAS.....	22
2.3.2. PREPARO E APLICAÇÃO DOS ESMALTES CERÂMICOS.....	24
2.4. MATÉRIAS-PRIMAS E COMPOSIÇÃO.....	26
2.5. TIPOS E PROPRIEDADES DE FRITAS E ESMALTES.....	27
2.5.1. TIPOS DE FRITAS.....	27
2.5.2. PROPRIEDADES DOS VIDRADOS.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1. FABRICAÇÃO DO SUBSTRATO CERÂMICO.....	31
3.2. PREPARAÇÃO DO VIDRADO.....	32
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	35
3.3.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (EDX).....	35
3.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	36
3.3.3. ANÁLISE TÉRMICA DE CALORIMETRIA.....	37
3.3.4. ANÁLISE TÉRMICA DILATOMÉTRICA.....	38
3.3.5. TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO.....	39
3.3.6. MICRODUREZA VICKERS.....	40
3.3.7. DENSIDADE POR MÉTODO DE ARQUIMEDES.....	41

3.3.8. DIFRAÇÃO A LASER.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1. ANÁLISE QUÍMICA DO RESÍDUO.....	44
4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO PÓ DE VIDRO.....	44
4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA PRODUZIDA.....	46
4.4. DIFRAÇÃO A LASER.....	47
4.5. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.....	48
4.6. ANÁLISE TÉRMICA DILATOMÉTRICA.....	50
4.7. MICRODUREZA VICKERS.....	52
4.8. TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO.....	53
4.9. DENSIDADE POR MÉTODO DE ARQUIMEDES.....	55
5. CONCLUSÃO.....	57
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Três pilares do desenvolvimento sustentável [7].....	13
Figura 2: Vidro e alumínio das lâmpadas trituradas [12].....	16
Figura 3: Componentes de uma lâmpada fluorescente [18].....	17
Figura 4: Funcionamento de uma lâmpada fluorescente [20].	18
Figura 5: Fluxograma do processo de descontaminação de lâmpadas fluorescentes [21].	20
Figura 6: Fritas cerâmicas [23].....	21
Figura 7: Variedade de esmaltes cerâmicos [25].	22
Figura 8: Fluxograma do processo de produção de fritas cerâmicas [38].	23
Figura 9: Aerógrafo [27].	25
Figura 10: Granilha [28].....	25
Figura 11: Micrografia de uma peça cerâmica mostrando as camadas de vidrado, engobe e substrato [29].....	29
Figura 12: Fluxograma do processo de fabricação do substrato cerâmico.	31
Figura 13: Amostras produzidas de substratos cerâmicos.....	32
Figura 14: Fluxograma de todas as etapas da produção do vidrado.....	32
Figura 15: Fluxograma com as imagens das etapas de preparação da suspensão com o resíduo.....	33
Figura 16: Fluxograma com as imagens das etapas de aplicação e obtenção dos vidrados com a incorporação do resíduo.	34
Figura 17: Amostras produzidas com fritas branca e transparente com 10% e 20% (em massa) de resíduo.....	35
Figura 18: Aparelho Shimadzu EDX-720 utilizado na análise [31].....	36
Figura 19: Microscópio eletrônico de varredura, modelo JCM-6000 [33].....	37
Figura 20: Equipamento LabSys evo utilizado na análise.	37
Figura 21: Equipamento de dilatação térmica do LPCM utilizado na análise.....	38
Figura 22: Corpos de prova antes da aplicação do esmalte (substrato).	39
Figura 23: Aparelho utilizado no ensaio de flexão.	39
Figura 24: da produção dos corpos de prova para o ensaio de flexão.....	40
Figura 25: Exemplo de uma marca deixada pelo penetrador no ensaio de microdureza Vickers [36].....	41
Figura 26: Polimento das amostras ensaiadas.....	41
Figura 27: Aparato utilizado no ensaio de Arquimedes.....	42
Figura 28: Imagem de MEV do pó de vidro com aumento de 2000 vezes (esquerda) e 1000 vezes (direita).....	45
Figura 29: Imagem de MEV do pó de vidro com aumento de 1000 vezes.	45
Figura 30: Micrografia da superfície da amostra contendo 10% de resíduo com um aumento de 2000 vezes.	46

Figura 31: Distribuição de tamanho de partículas do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente.....	48
Figura 32: Análise térmica diferencial e termogravimétrica do vidro transparente com 10% de resíduo (□ exo).	49
Figura 33: Análise térmica diferencial e termogravimétrica do vidro transparente com 20% de resíduo (□ exo).	49
Figura 34: Análise térmica diferencial e termogravimétrica do vidro branco com 10% de resíduo (□ exo).	49
Figura 35: Análise térmica diferencial e termogravimétrica do vidro branco com 20% de resíduo (□ exo).	50
Figura 36: Curva dilatométrica do substrato cerâmico.....	51
Figura 37: Curvas dilatométricas das amostras com o esmalte transparente com 10% e 20% de resíduo.....	52
Figura 38: Curvas dilatométricas das amostras com esmalte branco com 10% e 20% de resíduo.....	52
Figura 39: Curvas das amostras sem resíduo.....	53
Figura 40: Curvas das amostras com 10% de resíduo.	54
Figura 41: Curvas das amostras com 20% de resíduo.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos resíduos [8].	14
Tabela 2: Composição química do resíduo vítreo.	44
Tabela 3: Coeficientes de dilatação térmica.	50
Tabela 4: Valores obtidos no ensaio de microdureza Vickers e os diâmetros obtidos da marca do penetrador.	53
Tabela 5: Valores de força e tensão de ruptura.	54
Tabela 6: Valores obtidos com o método de Arquimedes.	55

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos industriais gerados tornaram-se um problema mundial nos últimos anos devido ao tratamento inadequado que eles recebem, constituindo um risco permanente ao meio ambiente e à saúde pública.

Até os anos 80, as empresas tinham a visão de tratamento de resíduos ou efluentes somente após a poluição ter acontecido, processo chamado de “final do tubo”. A maioria das empresas ainda utilizam essa metodologia, pois o desafio de compatibilizar o desenvolvimento industrial, tecnológico e comercial com a preservação dos recursos naturais ainda é muito grande e gera custos para o desenvolvimento de novos processos.

Uma nova gestão de empresas com um embasamento eco-eficiente tem como objetivo o reaproveitamento dos resíduos sólidos industriais como alternativa para a redução do uso de matérias-primas naturais, insumos e energia, ação que reduziria o impacto ambiental.

O Conselho Nacional tramita a criação de uma Política Nacional de Resíduos Sólidos, que aborda a responsabilidade da indústria com o pós consumo, incluindo todo o ciclo de vida do produto e planejar princípios de preservação.

Os benefícios a serem alcançados não envolvem somente as empresas, mas também o meio ambiente e a sociedade, minimizando os impactos ambientais e os problemas associados à sociedade e à saúde da população [1].

Neste trabalho, o resíduo em estudo foi o vidro de lâmpada fluorescente, classificado com resíduo perigoso pela ABNT NBR 10004. Apenas no Brasil, estima-se que o descarte dessas lâmpadas seja de 206 milhões de unidades ao ano e o uso vem aumentando, sem nenhum parâmetro adequado para seu descarte pós consumo.

Custos provenientes do descarte de resíduos poderão ser aproveitados com o uso de novos sistemas e tecnologias disponíveis, desde que se implemente uma gestão ambiental adequada. Isso disponibiliza a reutilização de materiais que seriam descartados como novas matérias-primas.

As lâmpadas fluorescentes descartadas erroneamente, contêm mercúrio metálico em seu interior, e não se pode calcular o dano que esse elemento já causou na natureza e aos seres vivos ao longo dos anos [2].

O seu maior uso é feito em indústrias, que já sofrem cobranças quanto ao descarte e atualmente, estocam as lâmpadas utilizadas temporariamente e as enviam para empresas habilitadas para realizar a reciclagem das mesmas.

Porém, no uso residencial, não há controle sobre o descarte e a população desconhece o risco que existe em enviar as lâmpadas para aterros junto com o lixo comum, tornando-o também um resíduo perigoso [3].

Esmaltes e fritas cerâmicos são uma opção de material que pode incorporar os resíduos vítreos de uma lâmpada fluorescente, devido a sua compatibilidade de composição química e propriedades semelhantes, que foi o objetivo de estudo deste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais no setor cerâmico

Resíduos sempre foram gerados pelo homem e despejados na natureza sem preocupação pois os recursos naturais existiam em abundância. A necessidade de crescimento econômico em curto prazo, com processos produtivos mais modernos e intensa exploração de energia e matérias-primas, cujas fontes eram consideradas ilimitadas, gerou uma exploração e extração sem nenhum controle. O objetivo de obter excedentes de riqueza econômica foi alcançado, mas com isso também apareceram problemas sociais e ambientais, como os resíduos [4].

A partir dos anos 70, época que ocorreu uma crise energética, começou a despertar o interesse das indústrias brasileiras com o desperdício de energia e insumos de produção [5].

Atualmente, uma nova postura tem sido adotada pelas empresas, de acordo com a evolução da consciência ecológica da população. As empresas não devem mais ser avaliadas somente pelo desempenho econômico, mas também por critérios de responsabilidade social, ou seja, o desenvolvimento moderno deve atender não apenas às necessidades do presente, mas sim garantir a capacidade de produção das futuras gerações. Portanto, os critérios de avaliação de empresas são a performance econômica, social e ambiental, formando os três pilares do desenvolvimento sustentável [6].



Figura 1: Três pilares do desenvolvimento sustentável [7].

Os resíduos são classificados pela NBR 10004, e sua classificação envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de

seus constituintes e características. A comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecida.

De acordo com o grau crescente de insalubridade, os resíduos são classificados em:

Tabela 1: Classificação dos resíduos [8].

CLASSE I – Resíduos Perigosos	São aqueles que apresentam periculosidades ou, uma das características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.	Lixo hospitalar contaminado, produtos químicos de indústrias, óleos, cinzas de metais preciosos, pilha, bateria e pesticidas.
CLASSE II – Não-inertes	São aqueles que apresentam propriedades: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.	Resto de alimentos, papel, palha de aço, agulhas, latas e fiação elétrica.
CLASSE III - Inertes	São aqueles que não se degradam ou não se decompõem quando dispostos no solo (se degradam muito lentamente), sendo muitos destes resíduos recicláveis.	Tijolo, plástico, borracha, entulhos de demolição, pedras e areias retirados de escavações.

Lâmpadas fluorescentes são classificadas como resíduos perigosos, devido ao mercúrio, e, portanto, devem ter um descarte correto, não podendo ser despejadas em qualquer lugar. O bulbo de vidro de uma lâmpada apresenta 70% da sua massa total e o chumbo nele presente excede os limites estabelecidos pela ABNT. O pó de fósforo, que apresenta 2% da massa total da lâmpada, contém mercúrio e cádmio. Concentrações elevadas de mercúrio, que variam de lâmpada para lâmpada, também qualificam o pó de fósforo como perigoso. O mercúrio no interior das lâmpadas não causa problemas durante o seu funcionamento, mas ao final do seu tempo de vida, é necessário regulamentar o gerenciamento do resíduo [9].

Os resíduos sólidos gerados pela indústria são significativos e a destinação adequada desses materiais é uma grande meta para a preservação do meio ambiente, tanto em não contaminar, quanto em diminuir a extração de matéria-prima.

A ABRELPE (Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais) diz que em 2007 foram gerados 86 milhões de toneladas de resíduos sólidos industriais (RSI), dos quais 4,3% são classificados como resíduos perigosos [10].

De acordo com a NBR 10004: “Resíduos sólidos: 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 técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.”

A enorme quantidade de resíduos sólidos gerada por diversos setores produtivos levou pesquisadores a buscar minimizar os impactos causados, atendendo a questões técnicas, econômicas, sociais e ambientais [11].

A incorporação de resíduos sólidos em materiais cerâmicos (bases argilosas, vítreas ou cimento) seria benéfica, pois a indústria cerâmica utiliza uma grande quantidade de matéria-prima natural, e isso diminuiria o consumo, os custos e os danos ao meio ambiente.

A incorporação de matérias-primas alternativas, como os resíduos, constitui um importante segmento de pesquisas tecnológicas no ramo dos materiais cerâmicos, já que esses podem melhorar suas características e abrir soluções para a redução do seu custo. A reutilização de resíduos permite que estes retornem ao ciclo de processamento para uso posterior, otimizando a relação energia/meio ambiente/materiais, acarretando um melhor aproveitamento dos recursos, materiais ou energéticos. Porém, é necessário um alto nível de desenvolvimento tecnológico e de materiais, a fim de poderem competir com os materiais convencionais. A competitividade é alcançada quando os materiais obtidos são comparáveis aos materiais convencionais em aparência, propriedades e qualidade de serviço, sem custo adicional [11].

Na indústria cerâmica, a necessidade constante de novos produtos com propriedades funcionais sempre melhores, estimula a pesquisa tecnológica sobre a utilização de materiais de baixo custo. Nesse setor é possível a incorporação de uma vasta gama de resíduos industriais.

A substituição de uma ou mais matérias-primas da composição original de materiais cerâmicos por resíduo permite manter o processo de produção igual ao usado para os produtos convencionais, tornando assim as propriedades finais do produto reproduzíveis [4].

Algumas vantagens do aproveitamento de resíduos são: disponibilidade de recursos, desenvolvimento de materiais alternativos, resgate do investimento contido no próprio resíduo e melhora da imagem da empresa perante seu público alvo ou sociedade [5].

A utilização de resíduos de vidro em cerâmica tem grande vantagem para o setor cerâmico, devido à composição equivalente entre o vidro e os produtos cerâmicos e pode atuar fornecendo materiais fundentes para a massa cerâmica, além de ser uma alternativa à reciclagem tradicional dos vidros.



Figura 2: Vidro e alumínio das lâmpadas trituradas [12].

2.2 Lâmpada Fluorescente

Desde que Thomas Alva Edson descobriu a primeira fonte de luz artificial, em 1854, esforços contínuos foram empregados para a criação de melhores e efetivas fontes de luz artificial.

Lâmpadas fluorescentes (de mercúrio) vêm substituindo cada vez mais as lâmpadas incandescentes, o que gera uma diminuição do consumo de energia elétrica, que pode chegar a até 80%, no caso das lâmpadas fluorescentes compactas. Além da redução de consumo, há também uma melhoria significativa no conforto e na iluminação.

A evolução da iluminação artificial não deve considerar apenas a redução de energia e o custo de produção, mas também o efeito do mercúrio utilizado nas lâmpadas em relação ao meio ambiente [13].

As lâmpadas fluorescentes possuem maior eficiência luminosa, de 3 a 6 vezes maior, e vida útil de 4 a 15 vezes mais longa, em relação às incandescentes. A determinação da vida útil das lâmpadas fluorescentes é influenciada pelos ciclos de chaveamento e pelo tipo de reator que alimenta a lâmpada. Quanto mais acendimentos em períodos curtos, mais prejudicial é para sua vida útil [14].

Todos os componentes da lâmpada (vidro, alumínio, pó fosforoso e o próprio mercúrio) podem ser reaproveitados. A empresa ganha de maneira indireta, pela promoção de marketing verde e na adequação às normas de qualidade ISO 14000 [15].

Processos de descontaminação e reciclagem têm custo elevado, podendo chegar a R\$ 0,70 para apenas uma lâmpada, tornando o processo economicamente inviável para as empresas geradoras do resíduo. O reaproveitamento desses resíduos preserva os recursos naturais limitados e diminui o risco de contaminação por mercúrio, que pode afetar o solo, a água e causar doenças sérias aos seres humanos e animais [16].

2.2.1 Constituição e funcionamento das lâmpadas fluorescentes

As lâmpadas fluorescentes compactas ou tubulares são tubos selados de vidro, preenchidos com gás inerte (argônio, na maioria das vezes) e vapor de mercúrio, sob baixa pressão.

O interior do tubo tem um revestimento de poeira fosforosa. O tubo contém dois eletrodos, um em cada extremidade, que são ligados a um circuito elétrico, que posteriormente é conectado a uma alimentação de corrente alternada.

A poeira fosforosa é geralmente de clorofluorofosfato de cálcio, podendo ainda comportar vários outros elementos (alumínio, chumbo, manganês, antimônio, cobre, mercúrio, níquel, entre outros). A concentração de mercúrio nessa poeira é de 4700mg/kg e uma lâmpada padrão possui de 4 a 6g de poeira [17].



Figura 3: Componentes de uma lâmpada fluorescente [18].

No interior do vidro de uma lâmpada fluorescente existe um gás inerte (argônio) e vapor de mercúrio rarefeitos e em cada extremidade há um eletrodo em forma de filamento revestidos com um óxido.

Quando a lâmpada é acionada, o aquecimento desses filamentos emite elétrons, iniciando a ionização do gás. Um disparador (starter) interrompe automaticamente o circuito e desliga o aquecimento dos filamentos.

Um reator, que é ligado à lâmpada, produz um impulso de alta tensão imediatamente, o que inicia a descarga no argônio. A descarga aquece e vaporiza o mercúrio, que inicialmente está majoritariamente no estado líquido.

Os elétrons que foram emitidos pelos filamentos colidem com as moléculas do gás de mercúrio que estão no tubo, excitando e ionizando esses átomos. A diferença de potencial entre os dois terminais do tubo, aceleram os átomos ionizados, provocando novas excitações decorrentes do choque com os outros átomos.

O retorno dos átomos excitados ao estado fundamental gera a emissão de fótons, com energia na região do ultravioleta e do visível. Essa radiação ultravioleta, quando colide com o pó fosforoso na superfície interna do vidro, se transforma em luz visível [19].

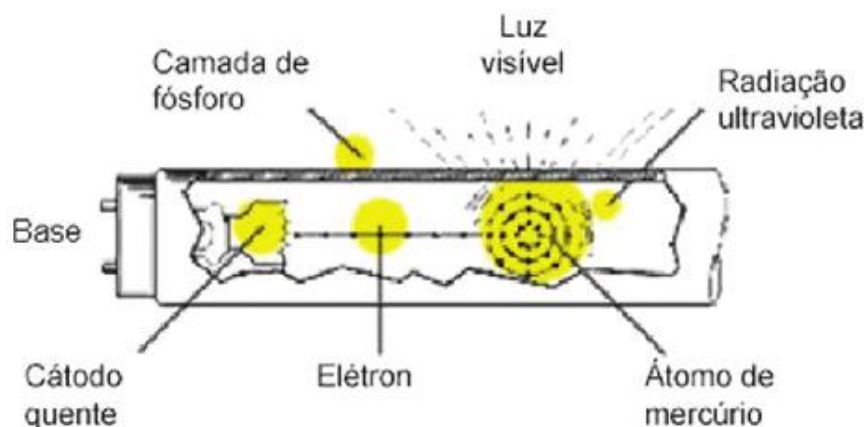


Figura 4: Funcionamento de uma lâmpada fluorescente [20].

2.2.2 Descontaminação

A descontaminação das lâmpadas fluorescentes pode ser feita através de processos térmicos, lixiviação ácida, estabilização e incineração (não recomendada, pode gerar sérios problemas ambientais, pois o mercúrio é emitido para a atmosfera). Atualmente, as técnicas mais indicadas para a descontaminação são o tratamento térmico e a lixiviação ácida, pois permitem a recuperação do mercúrio por meio da reciclagem [9].

Anteriormente a 1993, as lâmpadas eram descartadas em sua totalidade junto com o lixo comum e direcionadas a aterros sanitários, por falta de alternativas de tratamento. Nos últimos anos, porém, várias empresas surgiram no mercado para realizar o trabalho de descontaminação, como por exemplo, Recitec (Pedro Leopoldo, MG), Apliquim (Paulínia, SP), Mega Reciclagem (Curitiba, PR), Brasil Recicle (Indaial, SC) e Sílex (Gravataí, RS) [15].

O processo de descontaminação e reciclagem mais utilizado tem como primeira etapa a fase preparatória, onde, por processo físico, as lâmpadas são implodidas e trituradas em pequenos pedaços. Por meio de separadores eletromagnéticos e gravimétricos, presentes em processadores especiais, latão, terminais de alumínio e pinos são separados. O pó fosforoso, junto com a maioria do mercúrio, é separado através de um sistema de exaustão e então coletado em um filtro [9].

O mercúrio contido no pó de fósforo é recuperado na segunda fase do processo, que envolve um processo químico ou térmico.

No processo térmico, o material é aquecido a temperaturas maiores que 600°C e o vapor resultante desse processo é condensado e coletado em decantadores. O mercúrio obtido é submetido a uma nova destilação para remoção de impurezas. Para se evitar a emissão do gás durante essa etapa, é utilizado um sistema operacional sob pressão negativa.

Na lixiviação (processo químico), o resíduo é tratado por um processo de extração, que envolve um líquido extrator que resulta em uma solução que necessita de novo tratamento para a recuperação do mercúrio. Por envolver várias etapas, uso de reagentes químicos e geração de efluentes, esse processo é menos utilizado que o térmico [9].



Figura 5: Fluxograma do processo de descontaminação de lâmpadas fluorescentes [21].

2.3 Fritas e esmaltes

Frita cerâmica é um vidro moído fabricado a partir da fusão em temperaturas elevadas (aproximadamente 1500°C) de diferentes matérias-primas, que podem ser naturais ou sintéticas, seguida do resfriamento brusco em água ou ar. Dela surge uma variedade de subprodutos, como granilhas, bases serigráficas, engobes e é o componente mais importante dos esmaltes industriais.

Os primeiros a fabricar as fritas cerâmicas foram os produtores de azulejo, e eram feitas na parte traseira dos fornos. O emprego de silicato de zircônio na composição iniciou uma evolução tecnológica, que teve seu auge nos anos 80. A Espanha é um dos principais produtores mundiais nesse segmento [22].

A finalidade do acabamento é aprimorar a estética do produto, impermeabilização da peça e elevar a resistência mecânica, entre outras.

Há uma grande variedade de fritas disponíveis no mercado, com características diferenciadas. Podem ser classificadas de acordo com as seguintes características [11]:

- Tipo de produto em que serão aplicadas (fritas para produtos de monoqueima porosa, biqueima tradicional, biqueima rápida, monoqueima grês);
- Principal óxido fundente da composição (fritas de chumbo, alcalinas, alcalino-terrosas, borácicas, de zinco) e;
- Efeito produzido no vidrado final (fritas transparentes com ou sem chumbo, opacas, mates e coloridas em fusão).



Figura 6: Fritas cerâmicas [23].

Objetos cerâmicos são indispensáveis na vida diária, porém, para algumas aplicações, sua superfície final não é adequada, devido a sua alta solubilidade, alta porosidade, baixa resistência mecânica ou simplesmente por aparência estética não satisfatória. Uma fina camada de material vítreo é utilizada para cobrir os objetos e ampliar suas aplicações, melhorando suas propriedades.

Esmaltes são camadas contínuas e finas que são preparadas a partir de misturas aplicadas sobre superfícies cerâmicas e também metais, que fundem, tornando-se vítreas. São normalmente combinações complexas de compostos boratos e silicatos. Algumas condições como: baixa solubilidade em água; compatibilidade com o corpo cerâmico; adequação à produção de efeitos decorativos indesejados; e fusibilidade dentro de intervalo de temperatura requerido, devem ser satisfeitas [11].

Os esmaltes, também chamados de vidrados podem ser dos seguintes tipos [24]:

- *Esmalte cru*: mistura de matérias-primas com granulometria fina, aplicado na forma de suspensão na peça cerâmica. Utilizado em peças com temperatura de queima superior a 1200°C.

- *Esmalte de fritas*: tem em sua composição fritas cerâmicas. É utilizado em peças com temperatura de queima inferior a 1200°C.

- *Esmalte misto*.

O uso de esmaltes de fritas tem certas vantagens, como: permitir o uso de PbO na composição, pois sua solubilidade e toxicidade são reduzidas a valores mínimos, para uma mesma composição. Há redução do tempo e da temperatura de queima, conferindo também uma textura mais lisa e brilhante e possibilidade de usar maiores teores de sílica e alumina. O vidrado de fritas com ZrO₂ na composição são de melhor qualidade e de maior opacidade que os obtidos com a adição de silicato de zircônio direto na moagem do esmalte, e redução da tendência de sedimentação e segregação das partículas [11].

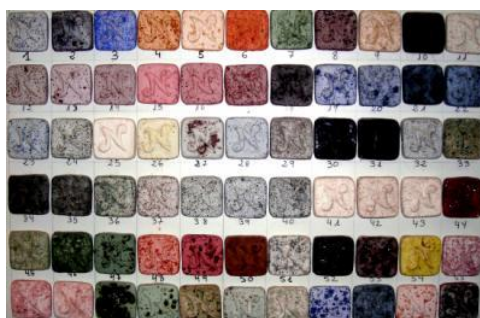


Figura 7: Variedade de esmaltes cerâmicos [25].

2.3.1 Processo de fabricação de fritas cerâmicas

O processo de fritagem é necessário quando alguns componentes dos esmaltes são solúveis e não podem ser utilizados diretamente na barbotina (suspensão) do esmalte. Materiais solúveis, se inseridos na barbotina de esmalte, são levados para dentro da peça cerâmica durante sua aplicação e isso comprometerá a composição do esmalte e acarretará problemas futuros na etapa de secagem, onde os componentes solúveis tendem a voltar para a superfície.

A fusão inicial das matérias-primas promove a remoção dos gases provenientes das reações de fusão (dióxido de carbono, oxigênio ou ar retido no corpo) e vapor de água, presentes de forma combinada na maioria das matérias-primas. Essas reações devem finalizar quando o esmalte ainda está na forma líquida, para permitir a eliminação dos produtos voláteis, e assim produzir uma superfície livre de imperfeições e defeitos.

Se a liberação de gases ocorre durante a queima do esmalte já na peça recoberta, há formação de bolhas que produzirão defeitos, como por exemplo

manchas na superfície da peça. A homogeneidade de distribuição do esmalte no produto e dos componentes também é garantida com o uso de fritas.

A primeira etapa do processo de fritagem é a fusão das matérias-primas em temperaturas elevadas, em torno de 1500°C e aproximadamente 1 hora, podendo variar de acordo com o tipo de frita a ser produzida. A temperatura não pode ser tão alta, assim não ocorre a perda de óxidos voláteis necessários para a composição do esmalte final. Esse fundido é resfriado bruscamente em água ou ar.

No processo de resfriamento em água, o fundido cai da câmara do forno como uma “cortina” em direção a um depósito com água em temperatura ambiente. A água solidifica e fratura o fundido em pequenos pedaços de aspecto granulado e esponjoso.

Já no processo de resfriamento em ar, a massa fundida passa por dois rodilhos laminadores que são refrigerados por ar no seu interior. Na saída dos rodilhos, há uma lâmina fina de pasta vítrea que cai em um triturador com vibração que a reduz em pequenos pedaços.

Pequenas quantidades de determinados tipos de fritas são produzidas em fornos de batelada. Já para grandes quantidades do mesmo tipo de produto, é necessária a utilização de fornos tanque, os mesmos utilizados em indústria de vidro [11].

Fritas cerâmicas

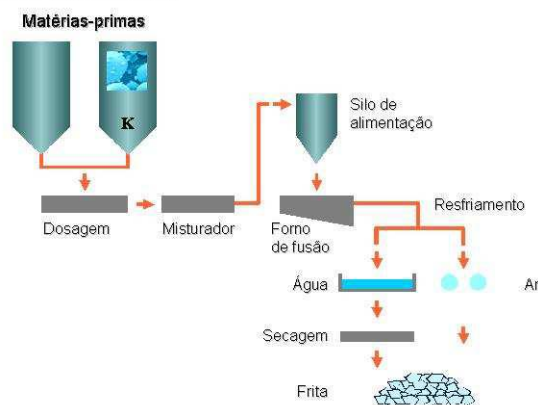


Figura 8: Fluxograma do processo de produção de fritas cerâmicas [38].

2.3.2 Preparo e aplicação dos esmaltes cerâmicos

A preparação do esmalte começa com a mistura e moagem em água dos materiais componentes, nas suas devidas proporções, para obter a densidade e viscosidade desejadas, que determinam a espessura da camada aplicada. Os esmaltes, na maioria das vezes, são aplicados nos substratos cerâmicos na forma de uma suspensão aquosa.

As fritas utilizadas são, então, primeiramente moídas em um moinho excêntrico ou um moinho de bolas. Outras matérias-primas, entre elas argilas, corantes e opacificantes são adicionadas na moagem.

A granulometria das partículas é um fator muito importante para a suspensão final e pode interferir na aplicação e queima das peças. Portanto, após a moagem e mistura, há uma etapa de peneiramento para remoção de partículas grandes demais, que não foram moídos devidamente.

Após a suspensão estar com as propriedades desejadas, já é possível realizar a aplicação no substrato cerâmico. A maioria dos sistemas tradicionais de aplicação do esmalte cerâmico é por via úmida. As principais técnicas serão descritas a seguir.

Pulverização: o princípio do método de pulverização é a formação de pequenas gotas da suspensão, que serão depositadas no substrato cerâmico, uma próxima a outra, formando assim, uma camada contínua e homogênea.

Essas gotas podem ser formadas por impulsão da suspensão pela força centrífuga, mais utilizado em esmaltes de recobrimento de pisos. O equipamento que produz esse efeito é uma cabine de discos giratórios.

Também há formação de gotas por impulsão da suspensão através de uma boquilha, que é utilizado para aplicação de camadas finas e contínuas e para deposição irregular de pequenas quantidades de esmalte coloridos, como efeito decorativo. Os equipamentos que produzem esse efeito são chamados de aerógrafos e é uma técnica mais habitual que a anterior [26].

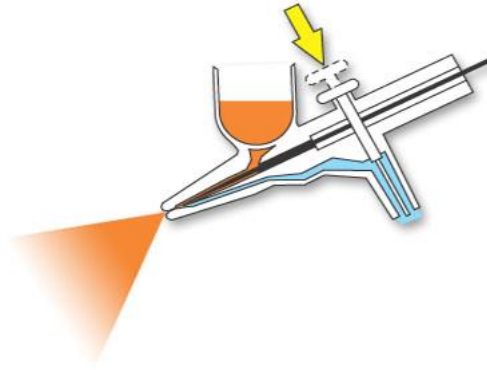


Figura 9: Aerógrafo [27].

Cortina Contínua: a aplicação de suspensões por cortina contínua é usada há muito tempo e não só no setor cerâmico, por isso há uma variedade de equipamentos com o mesmo princípio; entre eles, véu cortina, véu cascata, campana, etc.

É um procedimento utilizado quando acabamentos superficiais muito lisos são desejados. Dentre os equipamentos citados acima, o que mais se generalizou no setor cerâmico, é a campana, como alternativa para a aplicação a disco, proporcionando uma melhora na textura superficial da camada de esmalte mais lisa e sem irregularidades.

Também existe a aplicação de esmaltes por via seca, geralmente utilizada para obtenção de efeitos decorativos ou para proteção dos esmaltes. São apresentados habitualmente em forma de granilhas (produto obtido através da trituração a seco das fritas, até alcançar diferentes distribuições granulométricas). A aplicação das granilhas depende da fluidez do material, relacionada com o tamanho e a forma das partículas [26].



Figura 10: Granilha [28].

2.4 Matérias-primas e composição

Existe um grande número de matérias-primas que podem ser utilizadas para a fabricação de fritas cerâmicas. Além de critérios químicos, físicos e mineralógicos, também deve-se considerar o custo da formulação; as impurezas que poderão afetar a qualidade da frita; e a garantia de fornecimento futuro nos padrões pré estabelecidos [22].

As principais matérias-primas e constituintes das fritas são [15]:

- *Óxido de silício (sílica)*: presente em todas as fritas em uma porcentagem que vai de 30% a 60%. É o elemento principal da composição, devido às suas propriedades vitrificantes, porém sua quantidade deve ser controlada, para que a estrutura vítrea seja mantida sem aumentar a temperatura de fusão. É introduzido principalmente na forma de quartzo, que é a fonte mais barata.

- *Óxido de alumínio (alumina)*: é introduzido na forma de feldspato e caulim e tem função de estabilizador na composição. Também impede a cristalização de outros elementos.

- *Alcalinos*: agem como fundentes. Os íons Na^+ e K^+ enfraquecem a estrutura reticular dos tetraedros de silício, alojando-se nos interstícios. Em grande quantidade aumentam a solubilidade da frita em água. São inseridos na forma de Na_2O e K_2O .

- *Alcalinos terrosos*: o CaO age como um estabilizante da massa vítrea e aumenta a viscosidade da frita, também melhora sua aderência ao suporte e tende à cristalização. O MgO tem um comportamento similar ao CaO , atuando como endurecedor (maior velocidade de variação da viscosidade com a temperatura) e diminuindo sua dilatação em baixas temperaturas. O BaO aumenta a densidade da frita e também pode ser usado como fundente ativo. Introduzidos geralmente na forma de carbonatos, os alcalinos terrosos, quando usados no lugar dos alcalinos, geram vidros mais resistentes.

- *Óxido de boro*: atua como formador, fundente e aumenta o brilho. Em excesso na composição das fritas, pode deixá-las muito reativas, dissolvendo as cores e produzindo ataque químico ao substrato cerâmico e aos refratários dos fornos.

- *Zircônio*: produz fritas com maior intensidade de cor em altas temperaturas. É introduzido na forma de areia de zircônio e atua como opacificante. A sua alta granulometria produz esmaltes resistentes à abrasão e com textura rugosa. Em grande quantidade, pode elevar a temperatura de queima.

- *Óxido de zinco*: tem ação fundente em altas temperaturas. Em quantidade pequena, aumenta o brilho dos esmaltes e das cores. Em grande quantidade devitrifica em silicato de zinco e dá aspecto mate. Pode-se obter maior resistência química e menor coeficiente de expansão térmica dos vidrados.

- *Titânio*: é introduzido na forma de dióxido de titânio. Aumenta a resistência química e ao risco. Em elevado percentual, deixa a superfície com aspecto mate, dura e rugosa.

2.5 Tipos e propriedades de fritas e esmaltes

2.5.1 Tipos de fritas

As fritas cerâmicas podem ser divididas em diferentes classes, conforme o tipo e quantidade das matérias-primas utilizadas [15,22]. Podem ser classificadas segundo o óxido fundente principal que compõe a frita e segundo o efeito produzido no vidrado final.

As fritas fundentes com chumbo são borossilicatos de chumbo com altíssima fusibilidade. O óxido de chumbo é bastante utilizado pelo fato de produzir um maior brilho, proporcionando ainda uma melhor fluidez ao vidrado final. Tem aplicação na coloração de vidros, em esmaltes para ladrilhos e em desenhos serigráficos reativos e de terceira queima.

As fritas fundentes sem chumbo surgiram com a necessidade de substituição do chumbo por borossilicatos alcalinos e alcalinos terrosos. Proporcionam cores mais fortes e excelente estabilidade térmica, propriedades que permitiram a expansão do seu uso na coloração de vidros.

Fritas transparentes brilhantes são o produto do resfriamento rápido de uma estrutura vítrea aleatória, não havendo cristalização nem separação de fases, o que impede que a trajetória da luz incidente seja desviada dentro do material.

Podem ser usadas como principal componente para cobertura vítrea em materiais utilitários de cozinha, tendo temperatura de queima entre 950 e 1200°C. As características desejadas são excelente transparência, alta resistência a trincas e não pode interferir no desenvolvimento dos corantes.

As fritas opacas têm essa característica por causa da dispersão da luz durante a sua trajetória pelo material. Micro-heterogeneidades são

responsáveis por este desvio, podendo ser fases cristalinas ou fases vítreas imiscíveis dentro da matriz vítrea.

Pode-se produzir fritas opacificantes com zircônio. Ele atua como estabilizante na estrutura vítrea. A opacidade depende da composição da frita e do favorecimento à formação de fases cristalinas. Com o resfriamento rápido da frita, o zircônio permanece no seu estado de coordenação referente às altas temperaturas, porém o tratamento térmico necessário para o esmalte desfaz a estrutura e a transforma na formação estrutural preferencial da fase cristalina.

Um tipo de frita opaca e sem brilho é a frita mate, e pode ser obtida através da devitrificação do zinco em cristais de silicato de zinco (willenita) ou do cálcio em cristais de silicato de cálcio (wollastonita).

2.5.2 Propriedades dos vidrados

As propriedades dos vidrados dependem das características estruturais, que estão ligadas à composição química. Porém para os vidros, também há a necessidade de se conhecer a história térmica do material. As propriedades mais importantes para as fritas e os esmaltes serão descritas a seguir [15]:

- **Fusibilidade:** Conhecer o ponto de fusão dos sistemas é importante para o desenvolvimento de esmaltes estáveis na sua temperatura de uso e para obter vidrados que formem fase líquida a baixas temperaturas, diminuindo assim a necessidade de elevadas temperaturas durante o processo de queima. Nesta referida temperatura, a fusibilidade deve ser suficiente para formar o máximo de vidro líquido [11].

- **Viscosidade:** Propriedade que determina a qualidade superficial da peça cerâmica, sendo responsável pela ocorrência ou não de defeitos. É a viscosidade que influencia os processos subsequentes em altas ou baixas temperaturas. Ela também determina a fluidez do esmalte para que se forme uma camada uniforme e não escorra em superfícies inclinadas.

Além disso, a facilidade de liberação das bolhas formadas durante as reações de queima também é determinada pela viscosidade. A variação da viscosidade com a temperatura é o fator que determina o tempo de queima, a elaboração, a eliminação de tensões no vidrado e a trabalhabilidade (maior trabalhabilidade ocorre para uma menor velocidade de variação da viscosidade com a temperatura).

Óxidos alcalinos e elementos de transição são utilizados na formulação para a redução da viscosidade do material [11].

- **Dureza:** Propriedade de resistência mecânica do vidro. Sua definição é a resistência de um corpo ao ser penetrado por outro. Durezas maiores são obtidas quando há maior coesão reticular. A presença de modificadores altera a continuidade da estrutura da matriz vítrea, bem como as altas temperaturas, reduzindo assim a dureza [15].

- **Dilatação Térmica:** A energia que o material ganha através do calor (temperatura) permite uma maior amplitude na vibração da rede molecular, causando um distanciamento estrutural. Por consequência, o material sofre uma dilatação (aumento dimensional), podendo ser linear, superficial ou volumétrica.

Seu valor é calculado através do coeficiente de dilatação, obtido através de uma curva da variação do comprimento da amostra em função da temperatura. Essa curva é gerada em um dilatômetro.

A maior aplicação do conhecimento do coeficiente de expansão térmica do suporte e do vidro é o seu acoplamento. O vidro deve permanecer unido ao suporte em qualquer circunstâncias de uso. Defeitos como o gretamento (rompimento do esmalte) e o empenamento (côncavo ou convexo) podem ocorrer se há falta de acordo entre as expansões térmicas dos dois materiais. A temperatura em que o esmalte se torna rígido e totalmente aderido ao suporte é chamada de temperatura de acoplamento efetivo (T_a). Em temperaturas inferiores, o vidro e o suporte podem sofrer retrações distintas, gerando tensões entre eles.

Esta diferença pode ser compensada com a utilização de um engobe (camada intermediária normalmente constituída de feldspatos, elementos fundentes, quartzo e argilominerais), como mostrado na figura 11, entre o esmalte e o suporte cerâmico, reduzindo o risco de aparecimento de defeitos no produto final [15].

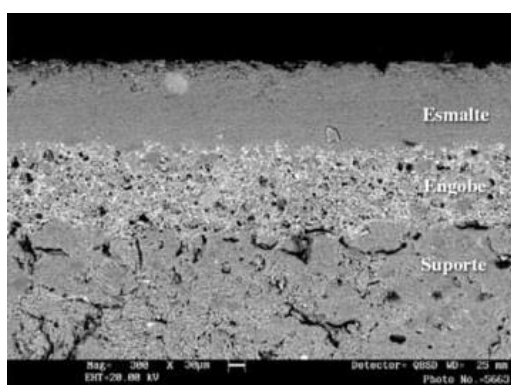


Figura 11: Micrografia de uma peça cerâmica mostrando as camadas de vidro, engobe e substrato [29].

- **Opacidade e Brilho:** A transmissão, reflexão e modificação das propriedades da luz incidente na superfície do material, são responsáveis pela aparência dos esmaltes. O percentual de reflexão determina o brilho, o percentual de luz transmitida determina a cor, a profundidade e a saturação e a fração de luz transmitida difusamente determina a opacidade.

A opacificação depende do espalhamento da luz nas heterogeneidades, sendo relacionada ao tamanho, forma, concentração e índice de refração do agente opacificante, que deve ser ligeiramente maior que o da matriz vítrea.

O brilho é dependente basicamente da rugosidade superficial e da absorbância. O grau do brilho das superfícies é medido com um instrumento chamado brilhômetro, que mede o comportamento da reflexão da luz em superfícies. A medida deve ser feita em superfícies planas, livres de estruturas e uniformes, para que seja comparável [11].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Fabricação do substrato cerâmico

O primeiro procedimento foi a fabricação do substrato cerâmico por colagem de barbotina, conforme descrito na Figura 12.

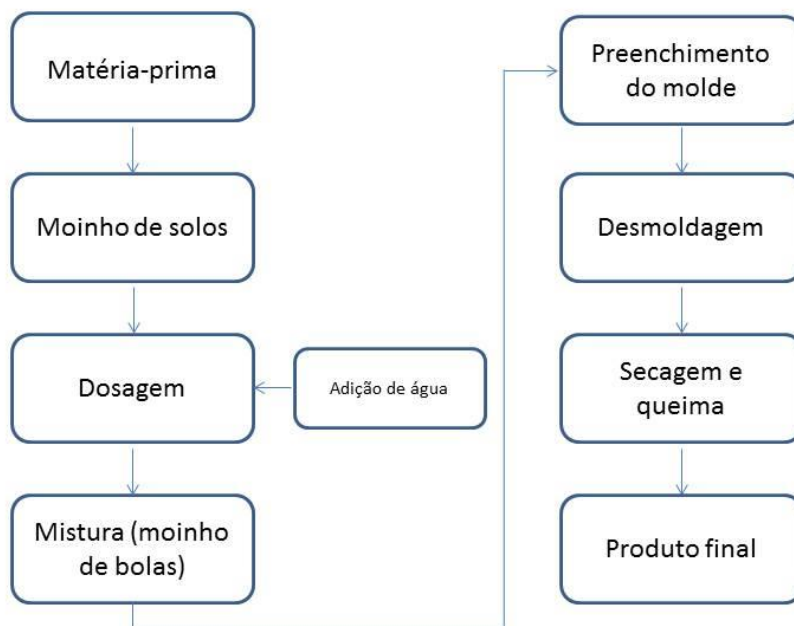


Figura 12: Fluxograma do processo de fabricação do substrato cerâmico.

Inicialmente foi realizada a moagem da matéria-prima em moinho de facas para obtenção de um pó com granulometria adequada para o processo de colagem de barbotina.

O pó da argila obtido foi então pesado e misturado com água em uma proporção de 70% (em massa) de parte sólida e 30% (em massa) de parte líquida, utilizando um misturador mecânico, até que a suspensão ficasse homogênea e estável.

A suspensão foi então vertida para um molde de gesso, e após um período de 10 minutos foi realizada a retirada do excesso da suspensão até a desmoldagem, resultando em uma espessura suficiente para promover uma boa resistência a verde dos corpos de prova.

Após a desmoldagem, as amostras foram colocadas em estufa a 70°C por 24 horas para a secagem e posteriormente foram queimadas a 1000°C por 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em um forno elétrico resistivo.

A figura 13 apresenta as amostras produzidas como substrato após o processo de queima.

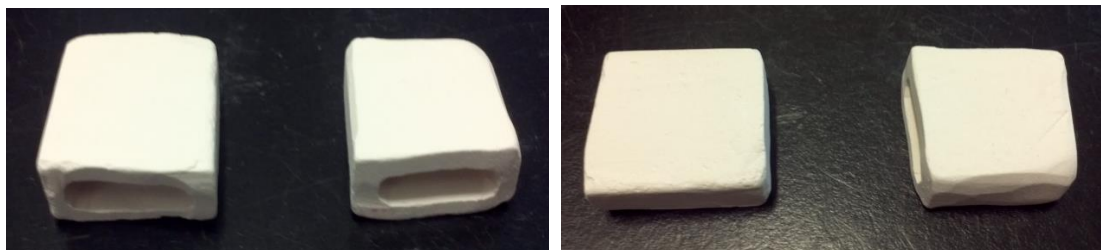


Figura 13: Amostras produzidas de substratos cerâmicos.

3.2. Preparação do vidrado

O fluxograma da Figura 14 apresenta todas as etapas de fabricação do vidrado com a incorporação do resíduo.

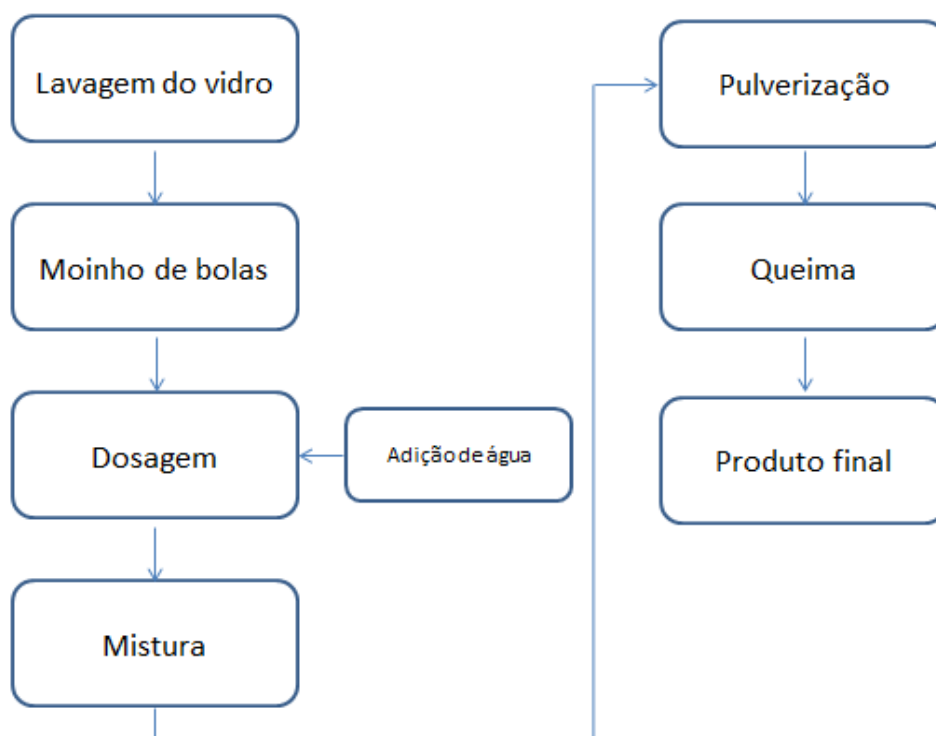


Figura 14: Fluxograma de todas as etapas da produção do vidrado.

O primeiro passo para a preparação do vidro foi a lavagem do vidro de lâmpada fluorescente (resíduo), que foi realizada com uma razão 1 para 10, ou seja, para 1 kg do vidro, foi necessário 10 L de água deionizada. A lavagem foi feita até que todo o pó fosforoso saísse dos cacos de vidro.

Depois de lavado, o vidro foi moído em moinho de bolas por 24 horas para que chegasse a uma granulometria (de 10 a 100 μm) compatível com a do esmalte comercial que foi utilizado.

O fluxograma da Figura 15 apresenta as etapas de moagem, lavagem do resíduo e preparação da suspensão cerâmica.



Figura 15: Fluxograma com as imagens das etapas de preparação da suspensão com o resíduo.

O resíduo foi incorporado no esmalte comercial nas proporções de 10% e 20% (em massa) da parte sólida. Os esmaltes comerciais utilizados, de fabricação da empresa Colorobbia, foram o branco (M046) e o transparente (M038). Ambos foram preparados na forma de suspensão cerâmica com a proporção de 1 para 1, ou seja, 50 g de sólido para 50 g de água deionizada.

Portanto, para a suspensão com 10% (em massa) do vidrado, foram incorporados 5 g do resíduo e para a suspensão com 20% (em massa) do vidrado, 10 g de resíduo.

As suspensões foram aplicadas nos substratos cerâmicos por pulverização com pistola do tipo gravidade com ar comprimido, até que uma camada homogênea se formasse na superfície, como mostra o fluxograma da Figura 16. Então, as amostras foram queimadas a 1250°C por 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, em um forno elétrico resistivo.



Figura 16: Fluxograma com as imagens das etapas de aplicação e obtenção dos vidrados com a incorporação do resíduo.

A figura 17 apresenta uma imagem das amostras produzidas com fritas branca (M046) e transparente (M038) com percentual de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente de 10% e 20% (em massa).

Cabe ressaltar, que não foi possível a incorporação de maiores percentuais de resíduo devido a uma limitação do diâmetro do bico da pistola. Como o resíduo apresentou maior granulometria, uma concentração superior a 20% (em massa) de resíduo, ocasionou a obstrução do fluxo e o entupimento da pistola.

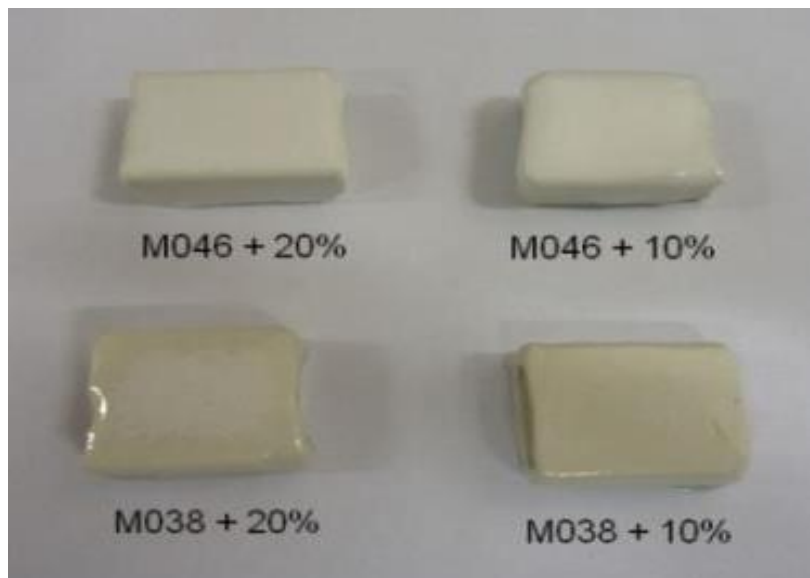


Figura 17: Amostras produzidas com fritas branca e transparente com 10% e 20% (em massa) de resíduo.

3.3 Técnicas de Caracterização

Para a análise dos vidrados cerâmicos fabricados utilizando resíduo de vidro de lâmpada fluorescente foram usadas as seguintes técnicas de caracterização: análise térmica diferencial (DSC), análise termogravimétrica (ATG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de fluorescência de raios X (EDX) e difração a laser. Uma breve descrição de cada técnica será apresentada a seguir.

3.3.1 Fluorescência de raios X (EDX)

A análise de fluorescência de raios X tem como princípio a medida da intensidade do raio X característico emitido pelos elementos químicos que compõem a amostra, quando excitada. Essa técnica é utilizada principalmente em amostras sólidas, onde não ocorre sua destruição e sem nenhum tipo de pré tratamento químico. Permite a determinação simultânea da concentração de vários elementos.

O equipamento, conhecido como espectrômetro de fluorescência de raios X contém a fonte de excitação, em geral, um tubo de raios X, o porta-amostra com o material a ser analisado, e os sistemas de dispersão, detecção e processamento de dados [30].

A análise foi realizada em um aparelho Shimadzu EDX-720, mostrado na Figura 18. Esta técnica permitiu avaliar a compatibilidade química entre o resíduo e o esmalte comercial.



Figura 18: Aparelho Shimadzu EDX-720 utilizado na análise [31].

A medida foi realizada em vácuo, utilizando amostras na forma de pó. Estas medidas foram feitas no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN).

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura é utilizado quando há o objetivo de uma análise topológica ou composicional do material, com variação do feixe de elétrons utilizado (secundário ou retroespalhado). A superfície da amostra deve ser condutora de elétrons, para que o feixe possa varrer toda a sua superfície. Em materiais não condutores, como o vidro cerâmico, uma camada muito fina de metal pode ser depositada, havendo ou não a necessidade de polimento e ataque químico [32]. Para o vidro cerâmico na forma de pó, uma fita de carbono foi utilizada para realizar o contato elétrico do pó analisado.

As imagens de MEV do pó do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente, para determinação do tamanho médio das partículas, foram feitas no equipamento Nova NanoSEM da Fei Company no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

As imagens obtidas da superfície dos vidrados cerâmicos com a incorporação do resíduo foram feitas em um aparelho da JEOL, modelo JCM-6000 do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP, figura 19.

As amostras foram preparadas com a deposição prévia de uma fina camada de ouro, afim de tornar a amostra condutora. As análises de MEV foram feitas com o objetivo de observar defeitos ou fazes cristalinas na superfície do material.



Figura 19: Microscópio eletrônico de varredura, modelo JCM-6000 [33].

3.3.3 Análise térmica de calorimetria

Amostras do esmalte comercial puro e com a adição do resíduo em 10% e 20% (em massa) foram analisadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (ATG) em atmosfera de ar até uma temperatura de 1200°C e uma taxa de 10°C/min. Para estas análises, foi utilizado um equipamento LabSys Evo, do LPCM da FATEC-SP, mostrado na figura 20.



Figura 20: Equipamento LabSys evo utilizado na análise.

Um cadinho de alumina com o material de análise foi ensaiado juntamente com um cadinho de referência inerte (vazio). O resultado foi uma curva característica mostrando as reações físico-químicas que ocorreram em um intervalo de temperatura determinado. A variação de massa está relacionada ao fluxo de calor (DSC), onde há a necessidade de mais calor quando ligações são quebradas e a massa é perdida.

3.3.4 Análise térmica dilatométrica

O princípio do ensaio de dilatometria é a alteração dimensional de um corpo de prova submetido a um aquecimento progressivo. Com a curva, podemos obter o coeficiente de dilatação térmica do material.

O ensaio foi realizado com amostras do substrato (sem o vidrado) e substrato com os vidrados, para comparação do coeficientes de dilatação térmica e verificação de boa aderência entre eles. O equipamento utilizado foi um modelo RB115 da marca BP Engenharia do LPCM da FATEC-SP, mostrado na figura 21. A análise foi realizada com taxa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura de 1000°C.



Figura 21: Equipamento de dilatação térmica do LPCM utilizado na análise.

A figura 22 mostra os substratos fabricados para a análise dilatométrica com as dimensões compatíveis ao porta-amostra do equipamento.



Figura 22: Corpos de prova antes da aplicação do esmalte (substrato).

3.3.5 Tensão de ruptura à flexão

O ensaio de tensão de ruptura à flexão foi realizado com corpos de prova preparados via prensagem das amostras do vidro comercial e com o resíduo. Foi utilizado um equipamento de ensaios universal, modelo DL-10000, da marca Emic do LPCM da FATEC-SP com uma taxa de carregamento de 0,5mm/min.



Figura 23: Aparelho utilizado no ensaio de flexão.

No ensaio obtemos uma curva com o valor da força necessária para a ruptura e podemos calcular a tensão pela fórmula:

$$\sigma_{rf} = \frac{3FB}{2Lh^2} \quad (1)$$

Onde: F = Força de ruptura (N)

B = Distância entre os dois apoios do corpo de prova (50 mm)

L = Largura do corpo de prova (mm)

H = Espessura do corpo de prova (mm)

R = Tensão de ruptura (MPa)

A figura 24 apresenta algumas imagens da preparação dos corpos de prova fabricados para o ensaio mecânico.



Figura 24: Produção dos corpos de prova para o ensaio de flexão.

3.3.6 Microdureza Vickers

Devido a dificuldade de se definir a relação entre a dureza e outras propriedades, vários métodos de medição foram criados, onde todos têm o mesmo princípio: uma carga é aplicada em um penetrador muito duro em contato com a superfície do material a ser ensaiado, deixando uma marca de penetração que é medida. Quanto menor a marca, maior a dureza do material.

Na dureza Vickers, o penetrador de diamante tem forma de pirâmide quadrangular, com ângulo entre as faces opostas de 136° e incide em uma região muito pequena do material, por esse motivo é chamado de microdureza [35].

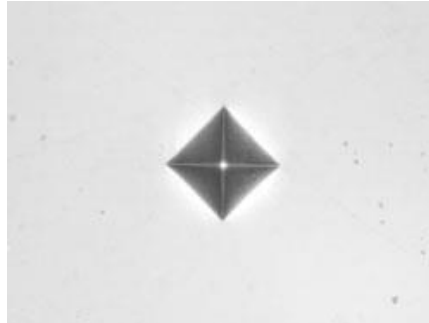


Figura 25: Exemplo de uma marca deixada pelo penetrador no ensaio de microdureza Vickers [36].

As amostras foram polidas, como mostra a figura 26, para que a superfície ficasse homogênea para o ensaio de dureza com uma carga no penetrador de 1kg. Foi utilizado um microdurômetro Vickers do Laboratório de Tratamento Térmico e Seleção de Materiais (TTSM) da FATEC-SP.



Figura 26: Polimento das amostras ensaiadas.

3.3.7 Densidade por método de Arquimedes

A densidade de um corpo sólido é definida como a relação entre a massa desse corpo e a massa de um volume igual de um líquido. A densidade relativa é característica de cada corpo e depende da composição química e da maneira como os elementos estão distribuídos em sua estrutura cristalina.

A determinação da densidade pelo método de Arquimedes envolve apenas medidas de massa (massas seca, imersa e úmida dos corpos de prova), podendo, assim, ser obtida com grande precisão se usada uma balança analítica [37].

O cálculo da densidade pode ser feito a partir da fórmula abaixo:

$$d_c^p = \left(\frac{m_c^p}{m_u - p_{AP}^p} \right) \cdot d_L \quad (2)$$

Onde: d_c^p = densidade aparente do monólito poroso (g/cm^3)

M_c^p = massa do monólito poroso seco (g)

M_u = massa do monólito poroso úmido (g)

P_{AP}^p = massa do monólito poroso imerso (g)

D_L = densidade do líquido (g/cm^3)

A figura 27 apresenta algumas imagens do aparato usado para o ensaio de Arquimedes.



Figura 27: Aparato utilizado no ensaio de Arquimedes.

3.3.8 Difração à Laser

A técnica de difração a laser proporciona o conhecimento do tamanho de grãos e a distribuição do tamanho de partícula a partir de um histograma representando a porcentagem em peso que cada fração possui em relação à

massa total da amostra. A granulometria das partículas é um fator muito importante para a suspensão final e pode interferir na aplicação e queima das peças.

O método de espalhamento de luz, também chamado de Difração Fraunhofer, relaciona o desvio de um feixe de laser ao atingir a partícula em um meio fluido com seu tamanho. Um feixe de laser incide sobre o material a ser analisado, e sofre desvio ao atingir a partícula, este desvio é medido através de lentes, fotodetectores, onde são relacionados com o tamanho de partícula do material.

As amostras foram submetidas a análise de difração a laser utilizando como agente dispersante o pirofosfato de sódio e como fluido a água. Esta análise foi realizada em um granulômetro a laser do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise química do resíduo

A composição química do resíduo vítreo de lâmpada fluorescente moído e descontaminado obtida pela técnica de fluorescência de raios-X é mostrada na tabela abaixo.

Tabela 2: Composição química do resíduo vítreo.

ÓXIDO	% (em massa)
SiO₂	73,01
Na₂O	12,24
CaO	6,59
Al₂O₃	3,63
MgO	2,70
K₂O	1,25
Outros	0,58

O resultado obtido demonstra que todos os óxidos presentes no resíduo são quimicamente compatíveis com os esmaltes comerciais, pois apresenta os principais constituintes das fritas, mencionados no item 2.4. Sendo assim, a incorporação desse resíduo se torna possível no produto.

Além disso, o alto teor de sílica, óxido de sódio e cálcio comprova que o resíduo se trata de um vidro sodo-cálcico. Neste caso, não necessita de altas temperaturas para se fundir, devido a presença do fundente como o sódio, podendo até reduzir a temperatura de queima do esmalte comercial.

O quartzo (SiO₂) e a alumina (Al₂O₃), são constituintes que são introduzidos normalmente para diminuir o coeficiente de expansão térmica e que por sua vez, dado seu caráter refratário, diminuem a fundência do esmalte.

4.2. Microscopia eletrônica de varredura do pó de vidro

As Figuras 28 e 29 apresentam as micrografias do pó de vidro de lâmpada fluorescente (resíduo) depois de lavado e moído (em moinho de bolas por 24 horas).

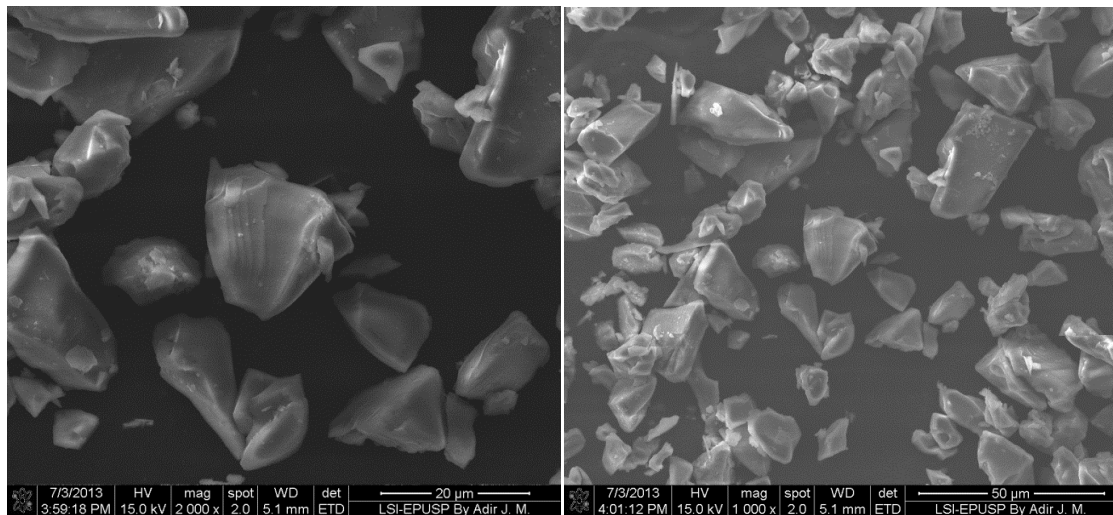


Figura 28: Imagem de MEV do pó de vidro.

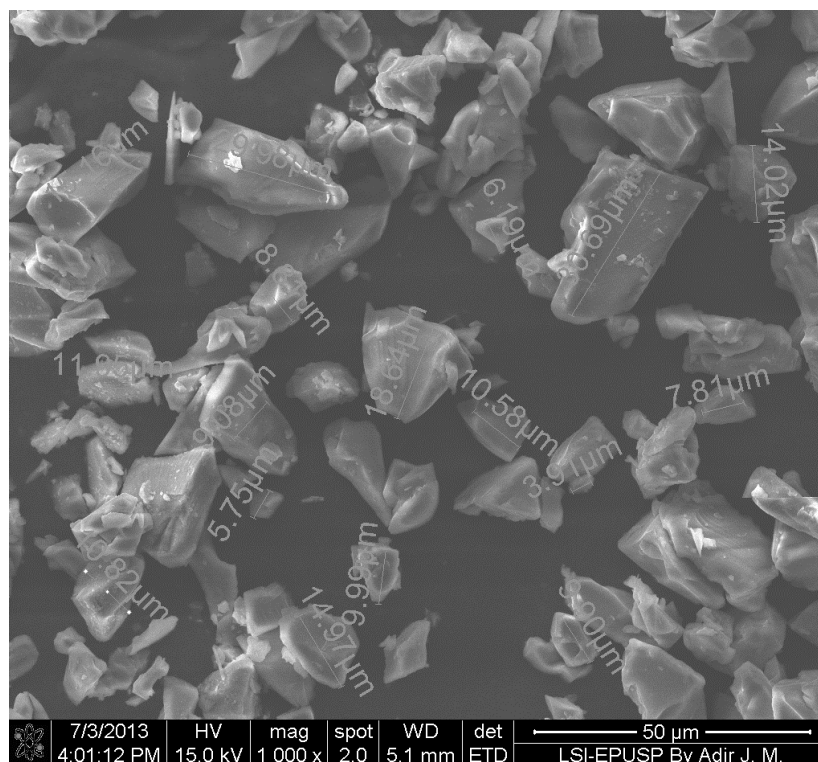


Figura 29: Imagem de MEV do pó de vidro com a indicação do tamanho das partículas.

Utilizando uma ferramenta que permite que as partículas sejam estimadas pela imagem, pode-se observar que o tamanho médio está em torno de 15 µm, tamanho que possibilita uma rápida reação durante a fusão. Em geral, a distribuição de tamanhos de partículas deve ser inferior a 40 µm [39].

A velocidade de fusão da mistura vítrea depende de cada material e do seu tamanho de partícula. Por isso, se o tamanho de partícula do resíduo for demasiadamente grande, pode retardar sua fusão e proporcionar defeitos como infundidos, os quais deterioram a qualidade do vidro resultante.

A morfologia das partículas também permite um bom empacotamento do pó, junto com o esmalte comercial, pois há uma grande superfície de contato. A distribuição do tamanho de partícula pode ser confirmada pela técnica de difração a laser.

4.3. Microscopia eletrônica de varredura do vidro produzido

As amostras produzidas foram caracterizadas por MEV para observação de defeitos superficiais ou fases cristalinas. As figuras 30 e 31 apresentam as micrografias da superfície dos vidrados produzidos com a concentração do resíduo de 10% e 20% (em massa), respectivamente.

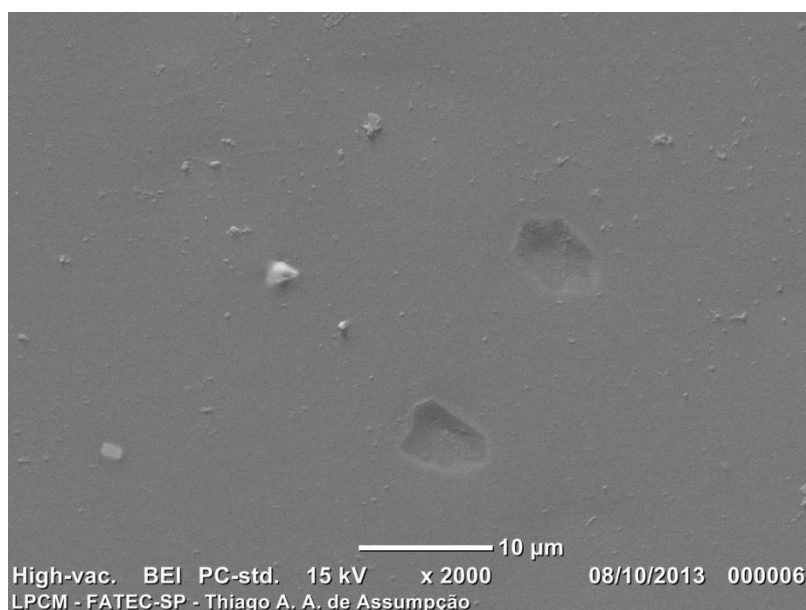


Figura 30: Micrografia da superfície da amostra contendo 10% de resíduo.

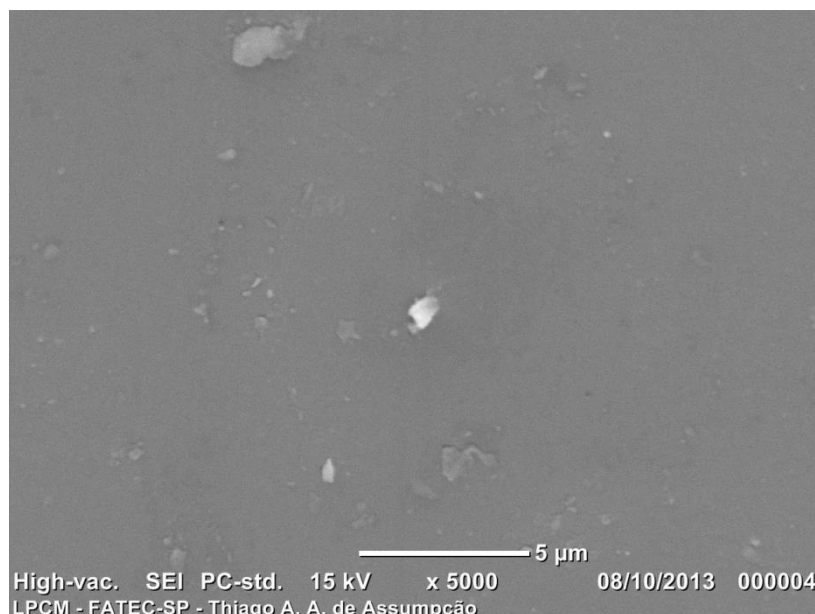


Figura 31: Micrografia da superfície da amostra contendo 20% de resíduo.

As micrografias da superfície do vidro com o resíduo mostraram poucas irregularidades na superfície e praticamente ausência de porosidade. As partículas observadas podem ser infundidos que se formam quando algum constituinte da mistura não chegou a reagir. Isto acontece se o tempo de permanência no forno é insuficiente, ou se o tamanho de partícula da matéria-prima é grande.

Nenhum desses defeitos podem ser observados na escala macroscópica e não há presença de bolhas ou fases cristalinas. Portanto, pode-se afirmar que durante a fusão, a liberação de gases durante a queima ocorreu de forma adequada e com a fluidez necessária para formar um vidro homogeneamente distribuído na superfície.

4.4 Difração à Laser

A figura 31 apresenta o resultado de distribuição granulométrica obtido para o resíduo de vidro de lâmpada fluorescente usado na fabricação de vidrados cerâmicos.

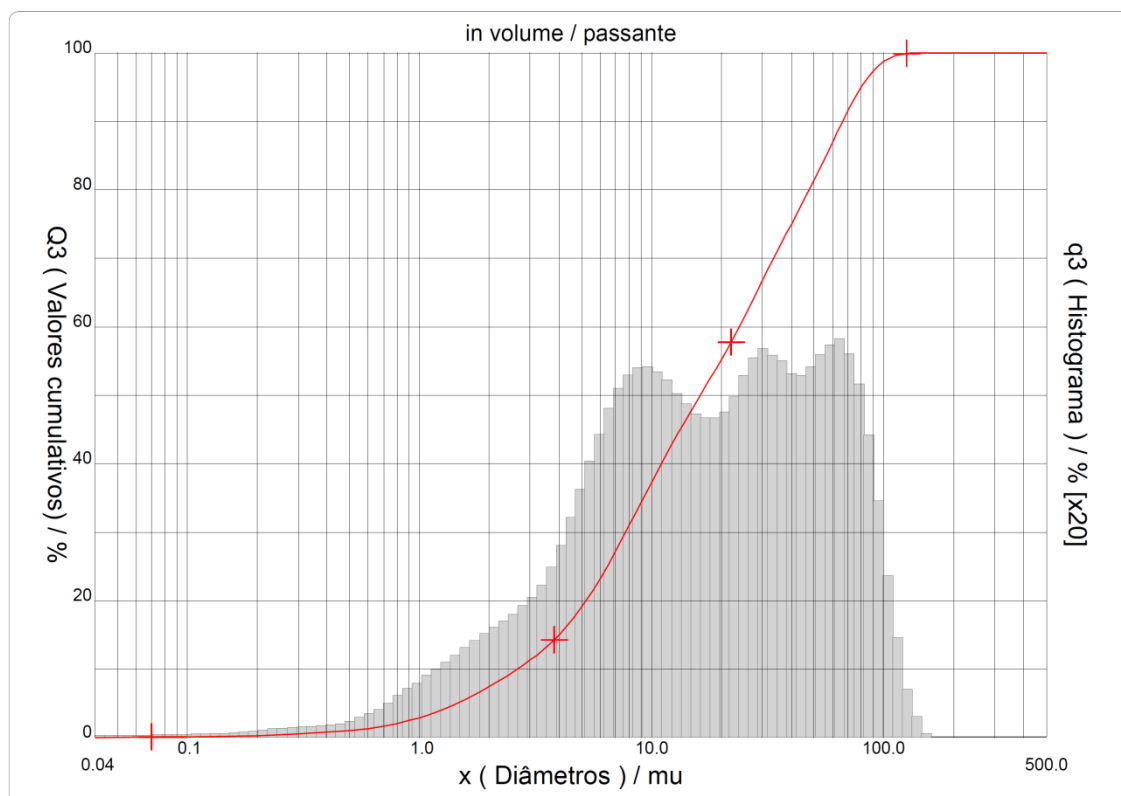


Figura 32: Distribuição de tamanho de partículas do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente.

A análise granulométrica revelou que as partículas do resíduo apresentam diâmetros que variam entre 1,0 e 100 μm com diâmetro médio aproximadamente de 26 μm . Este valor de granulometria média está de acordo o tamanho de partícula observado nas micrografias do pó do resíduo apresentadas anteriormente.

Vale ressaltar que um tamanho de partícula suficientemente pequeno (inferior a 40 μm) gera maior incorporação do resíduo à massa fundida durante o processo de fusão. Ao reduzir o tamanho de partícula do sólido, a área superficial de contato entre as partículas aumenta facilitando a fusão do vidro.

4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

Os eventos térmicos que ocorrem nas fritas são registrados nas curvas resultantes da DSC. Uma das propriedades mais importantes e que influencia diretamente no custo produtivo das fritas é a temperatura de fusão, que é um processo endotérmico.

As curvas de análise térmica representadas nas Figuras 32 a 35 referem-se as Análises Térmicas Diferenciais e Termogravimétricas das amostras com esmaltes branco (046) e transparente (038) e incorporação de resíduo nas proporções de 10% e 20% (em massa).

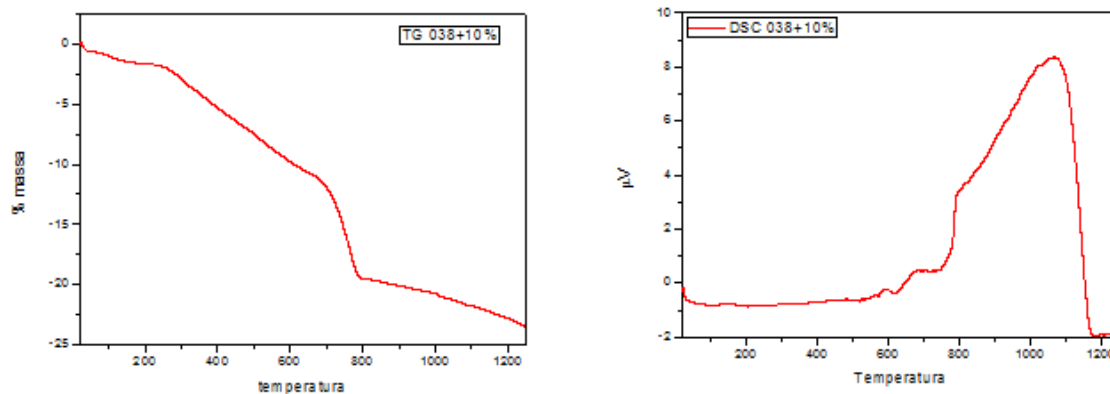


Figura 313: Análise termogravimétrica e DSC do vidrado transparente com 10% de resíduo (□ exo).

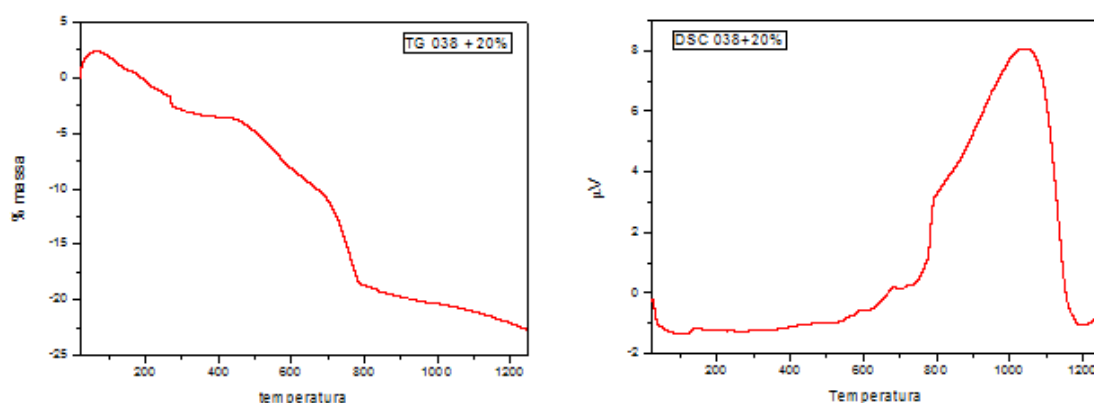


Figura 324: Análise termogravimétrica e DSC do vidrado transparente com 20% de resíduo (□ exo).

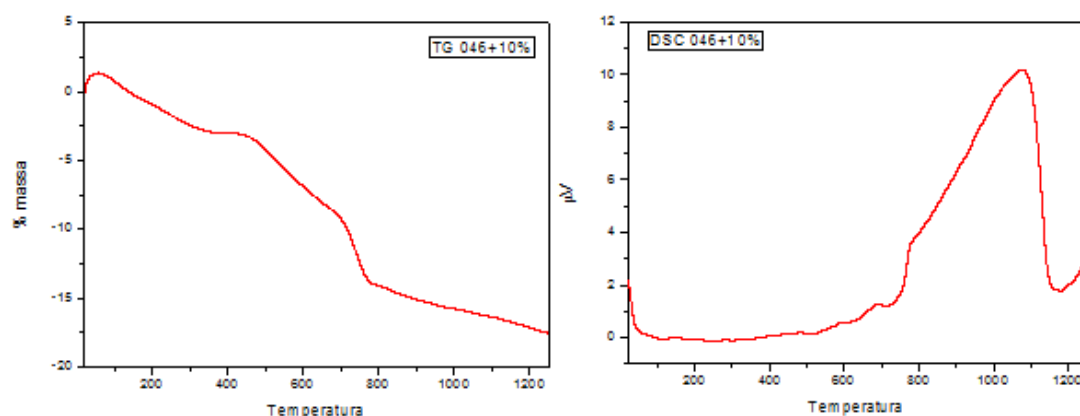


Figura 335: Análise termogravimétrica e DSC do vidrado branco com 10% de resíduo (□ exo).

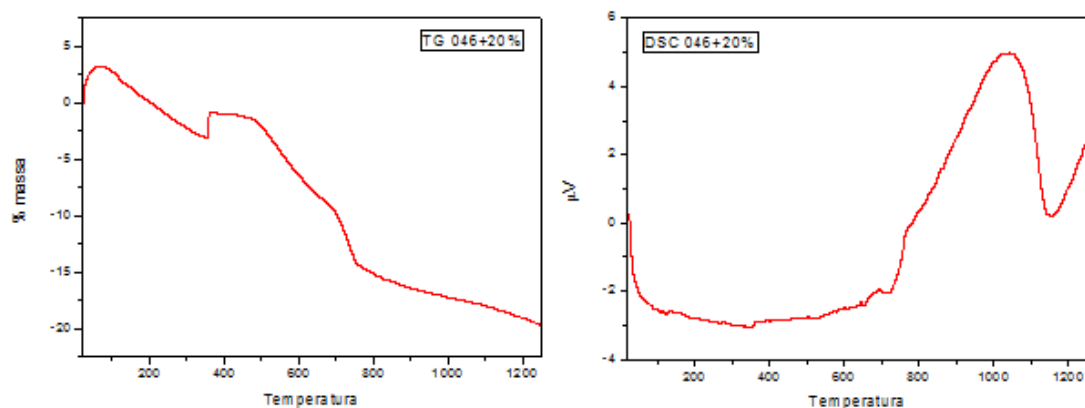


Figura 346: Análise termogravimétrica e DSC do vidrado branco com 20% de resíduo (□ exo).

De acordo com as curvas de análise térmica diferencial do pó cristalino no resfriamento (não apresentadas), as temperaturas de transição vítrea (T_g) foram identificadas. Os valores medidos para os vidrados com resíduo nas proporções de 10% e 20% (em massa) foram de aproximadamente 550-650°C. No caso, o intervalo de transição vítrea depende em maior grau da quantidade de óxidos formadores e modificadores.

Em aproximadamente 730°C ocorreu uma perda de massa mais significativa, juntamente com um pico exotérmico entre 800 e 1100°C, que ocorreu possivelmente devido a alguma transição cristalina ou mudança de fase dos constituintes da mistura do esmalte antes da fusão.

4.6 Análise Térmica Dilatométrica

Com as curvas do ensaio de dilatométrica, figuras 36 à 38, foi possível obter os valores do coeficiente de dilatação térmica, de acordo com a tabela 3. As amostras analisadas apresentam esmaltes branco (046) e transparente (038) e incorporação de resíduo nas proporções de 10% e 20% (em massa).

Tabela 3: Coeficientes de dilatação térmica.

AMOSTRA	α em 325°C ($\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
Substrato	51,6
038+10%	52,6
038+20%	50,2
046+10%	49,6
046+20%	51,1

Considerando que os valores de coeficiente de dilatação térmica do substrato estão próximos dos valores para os vidrados com a concentração de resíduo de 10% e 20% (em massa), é possível considerar que durante a queima ocorre um acoplamento adequado e alta compatibilidade entre o vidrado e o substrato, evitando-se assim problemas de curvaturas indesejadas e outros defeitos por acoplamento. Dessa forma torna-se desnecessário o uso de um engobe para aproximar os valores de coeficiente na interface entre os dois materiais e evitar retrações distintas, gerando tensões entre eles.

Os valores encontrados também estão de acordo com os esperados para uma cerâmica, que devido a sua estrutura possui baixa expansão térmica mesmo em altas temperaturas.

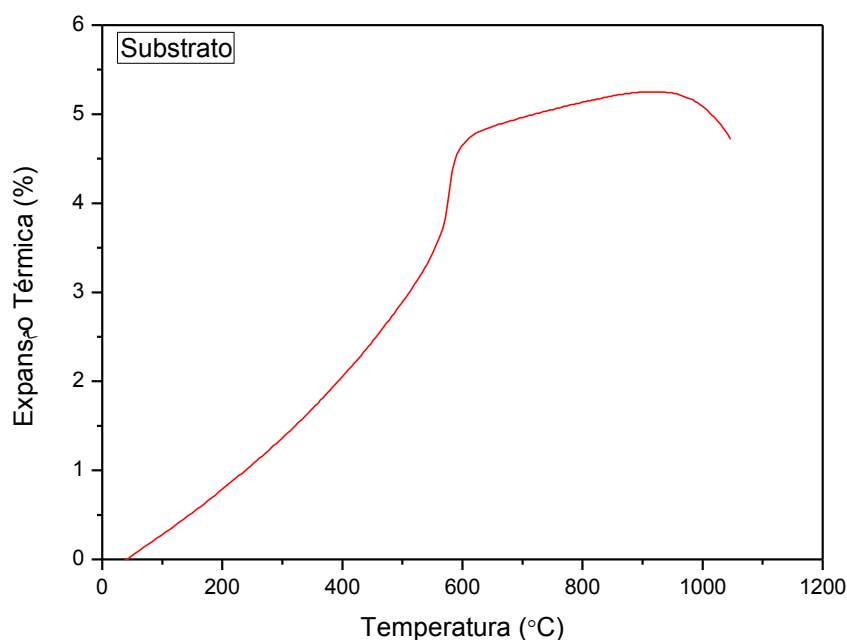


Figura 357: Curva dilatométrica do substrato cerâmico.

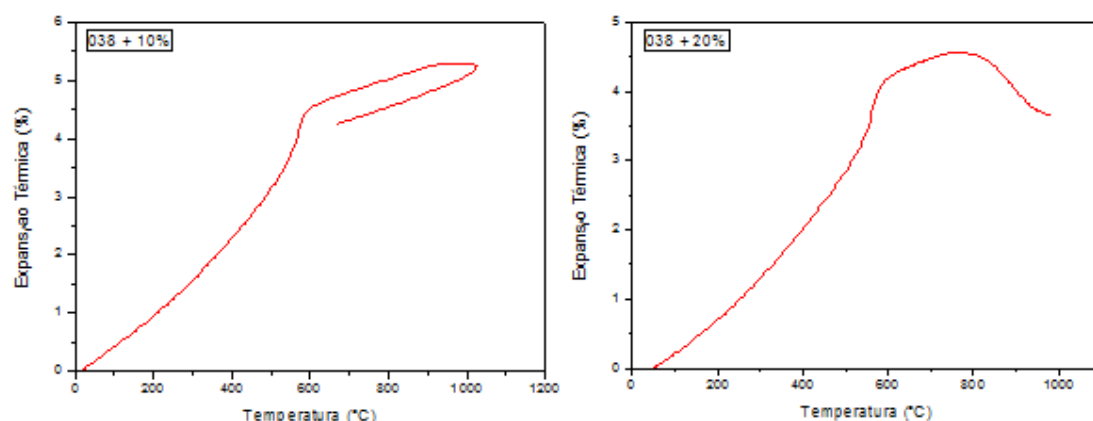


Figura 368: Curvas dilatométricas das amostras com o esmalte transparente com 10% e 20% de resíduo.

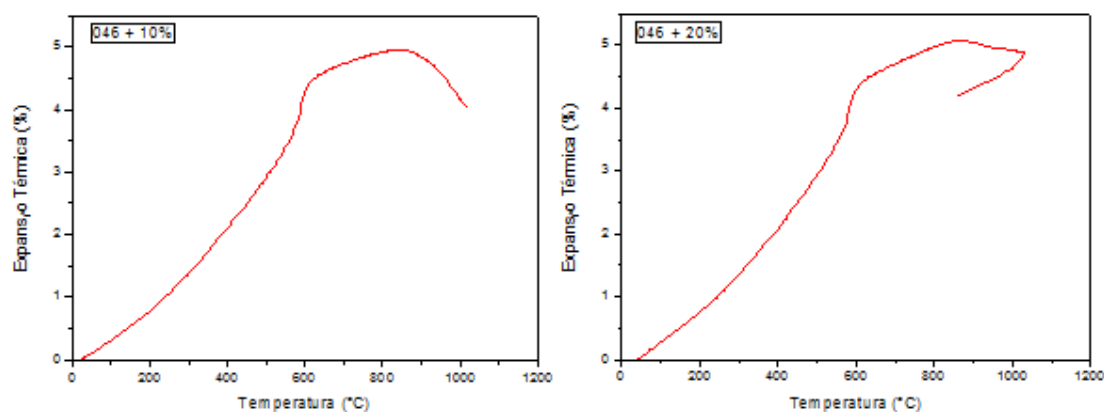


Figura 379: Curvas dilatométricas das amostras com esmalte branco com 10% e 20% de resíduo.

4.7. Microdureza Vickers

O resultado da análise de dureza mostrou que com a adição do resíduo foram obtidos valores mais elevados de dureza, uma grande vantagem em sua utilização. A dureza é maior quanto maior for a coesão reticular, ou seja, quando o teor de óxidos formadores.

Os valores obtidos estão acima da escala para metais e de acordo com os valores encontrados na literatura para materiais cerâmicos. É possível dizer que ao utilizar o vidro com a incorporação do resíduo em peças de revestimento (piso), elas terão grande resistência a riscos e maior durabilidade, mesmo em aspectos estéticos, ou seja, pode manter seu brilho e sua superfície lisa por mais tempo.

Tabela 4: Valores obtidos no ensaio de microdureza Vickers e os diâmetros obtidos da marca do penetrador.

% de resíduo	Dureza (HV)	Diâmetro A (μm)	Diâmetro B (μm)
0	800,75	45,53	51,44
10	998,85	43,10	43,10
20	825,40	49,63	46,88

Como a medida da dureza Vickers abrange apenas uma pequena região da amostra, a tabela apresenta uma média dos valores obtidos em vários pontos da mesma.

4.8. Tensão de ruptura à flexão

As figuras 39 à 41 mostram as curvas obtidas no ensaio de flexão. É possível observar um comportamento tipicamente cerâmico, com uma deformação quase nula e uma força elevada de ruptura.

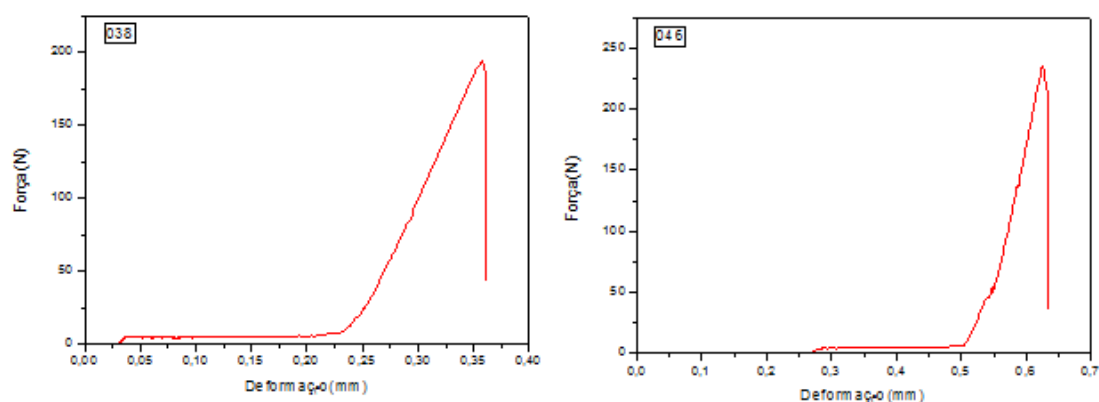


Figura 38: Curvas das amostras sem resíduo.

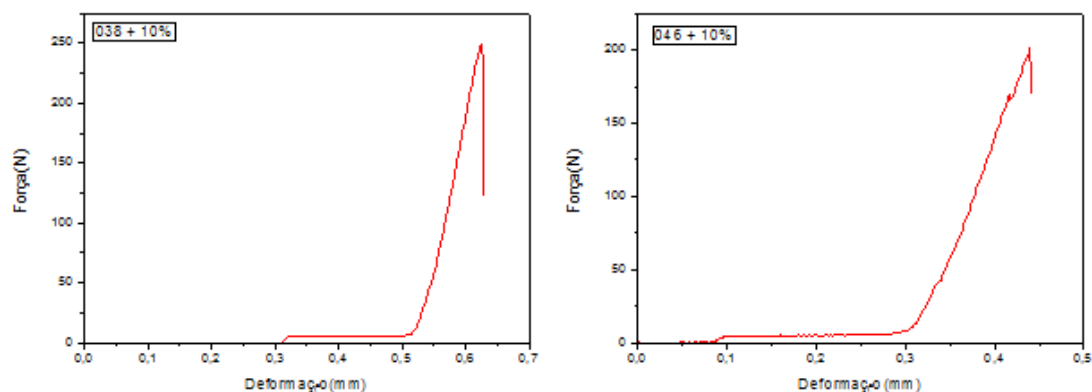


Figura 39: Curvas das amostras com 10% de resíduo.

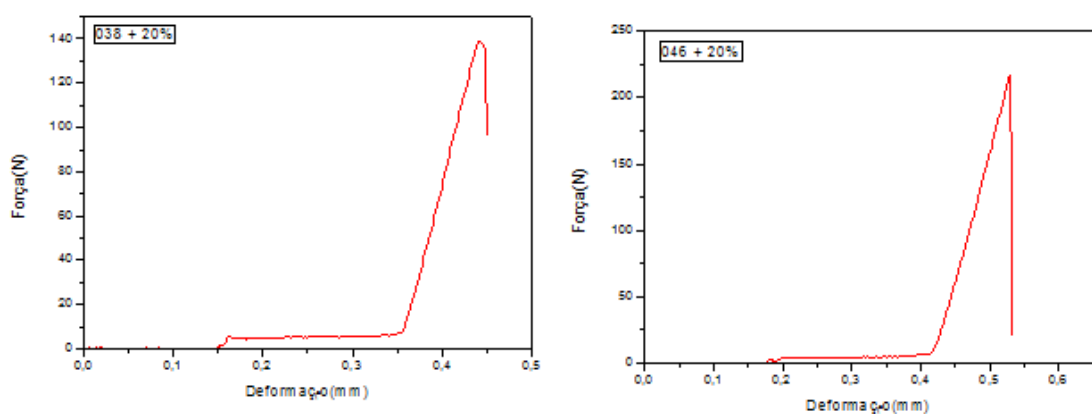


Figura 40: Curvas das amostras com 20% de resíduo.

A tabela 5 apresenta os valores de força obtidos no ensaio e os valores de tensão de ruptura calculados. As amostras analisadas apresentam esmaltes branco (046) e transparente (038) e incorporação de resíduo nas proporções de 10% e 20% (em massa).

Tabela 5: Valores de força e tensão de ruptura.

AMOSTRA	FORÇA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (MPa)
038	185	28,08
038+10%	246	29,64
038+20%	135	19,80
046	206	27,93
046+10%	198	27,62
046+20%	214	25,70

Os valores de tensão de ruptura estão de acordo com os valores listados na literatura para revestimentos cerâmicos com resíduos incorporados [5]. A presença do resíduo não diminuiu a resistência mecânica para concentrações de até 10% em massa de resíduo. Mas para a concentração de resíduo superior, 20% em massa apresentou uma queda na resistência à flexão.

A resistência à flexão, por sua vez, está sujeita à presença de defeitos superficiais e/ou trincas. As trincas são inerentes ao processo de fabricação e muitas vezes causam uma grande dispersão nas medidas obtidas experimentalmente.

4.9. Densidade por método de Arquimedes

Com o ensaio de Arquimedes, foi possível obter a densidade aparente, a porosidade aparente e a absorção de água das amostras, como segue na tabela 6. As amostras analisadas apresentam esmaltes branco (046) e transparente (038) e incorporação de resíduo nas proporções de 10% e 20% (em massa).

Tabela 6: Valores obtidos com o método de Arquimedes.

AMOSTRA	DENSIDADE ABSOLUTA (g/cm ³)	DENSIDADE APARENTE (g/cm ³)	POROSIDADE APARENTE (%)	ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)
038	2,41	2,15	5,70	2,66
038+10%	2,42	2,11	6,12	2,91
038+20%	2,36	2,10	6,04	2,88
046	2,34	2,02	5,54	2,74
046+10%	2,35	2,10	4,06	1,92
046+20%	2,22	2,14	6,04	2,81

A densidade aparente é menor devido aos poros presentes na amostra, diminuindo proporcionalmente com a porosidade aparente e a absorção de água.

Os resultados de porosidade aparente apresentaram um valor baixo, mostrando que durante a queima as amostras sinterizaram de maneira eficiente resultando em corpos de prova compactos e com baixa porosidade.

A baixa absorção de água também mostra que o vidrado com a incorporação do resíduo pode ser utilizado como revestimento, atuando como camada impermeabilizante para o substrato cerâmico.

Esses valores se somam aos resultados do ensaio de dureza e de flexão, comprovando que a resistência mecânica das amostras é alta.

5. CONCLUSÃO

Todos os experimentos e caracterizações mostraram que é possível a incorporação do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente, em porcentagem de até 20%, em esmaltes comerciais, sem prejudicar suas propriedades.

A compatibilidade química entre o resíduo e os esmaltes comerciais permite que os dois sejam misturados em uma solução e aplicados em conjunto em um substrato cerâmico, formando um produto final homogêneo e sem fases distintas.

A ausência de defeitos nas escalas macro e micro comprova que o resíduo se funde totalmente com o esmalte comercial.

O aspecto visual e estético das amostras com ou sem resíduo não apresentou diferença, ou seja, o resíduo não tornou as amostras menos brilhantes ou com defeitos aparentes.

Valores próximos de coeficiente de dilatação térmica na temperatura de fusão mostraram que não é necessário o uso de um engobe para que o acoplamento vidrado-cerâmica seja bom, o que também evita a formação de trincas ou empenamento da peça.

Os resultados combinados de dureza, tensão de ruptura à flexão e porosidade aparente confirmam que a resistência mecânica do vidrado com o resíduo é boa, podendo sem dúvidas ser usado em peças de revestimento sem que sofra riscos ou trincas.

Outra vantagem da utilização do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente em conjunto com o esmalte comercial, além da diminuição de extração de matéria-prima natural, é a possibilidade de utilizar os processos produtivos já existentes, sem nenhuma alteração, desde que se mantenha os parâmetros de granulometria, viscosidade da suspensão cerâmica e temperatura de queima.

A redução de gastos com matérias-primas e novas tecnologias de processo, junto com a melhora nas propriedades que observamos, é uma grande motivação para que as empresas comecem a utilizar esse resíduo.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aumentar a porcentagem de incorporação de resíduo no esmalte comercial, melhorando sua granulometria e viscosidade;
- Pesquisar aditivos que possam ser utilizados na suspensão do esmalte para condicionar seu armazenamento, sem a necessidade de uso imediato;
- Usar além do esmalte em pó, também as fritas coloridas para observar o efeito do resíduo na cor.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **SILVA, J. S.** “*Estudo do reaproveitamento dos resíduos sólidos industriais na região metropolitana de João Pessoa (Bayeux, Cabedelo, João Pessoa e Santa Rita) – PB*” - Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Paraíba 133 p. (2004)
- [2] <<http://www.recicla.ccb.ufsc.br/lampadas>> Acesso em: novembro de 2013.
- [3] **NAIME, R. E GARCIA, A. C.** “*Propostas para o gerenciamento do resíduo de lâmpadas fluorescentes*” – Revista espaço para a Saúde, Londrina, v.6, n.1, p 1-6 (2004)
- [4] **CASAGRANDE, M. C., SARTOR, M. N., GOMES, V., DELLA, V. P., HOTZA, D. e OLIVEIRA, A. P. N.** “*Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicação no setor cerâmico*” – Cerâmica Industrial p 34-42 (2008)
- [5] **SOUSA, F. J. P.** “*Estudo e desenvolvimento de alternativas para o aproveitamento de resíduo das indústrias de revestimentos cerâmicos*” - Dissertação (mestrado) – UFSC 93 p. (2003)
- [6] **PRADO, U. S.** “*Nova alternativa para reaproveitamento do resíduo perigoso gerado na produção de alumínio primário (SPL): obtenção de vidros opacos e fritas*” - Dissertação (doutorado) – IPEN 122 p. (2008)
- [7]<<http://ecoreporter.abae.pt/index.php?p=trabalhos&s=view&u=a&n=1&id=187&sid=1489&y=2012>> Acessado em: novembro de 2013.
- [8] **NORMA ABNT NBR 10004**
- [9] **JÚNIOR, W. A. D. e WINDMÖLLER, C. C.** “*A questão do mercúrio em lâmpadas fluorescentes*” – Química Nova Escola, n.28 p 15-19 (2008)
- [10] **PRADO, U. S., SILVA, L. L., MARTINELLI, J. R. e BRESSIANI, J. C.** “*Obtenção de fritas utilizando resíduos industriais: uso do resíduo perigoso da indústria do alumínio – SPL*” – Cerâmica Industrial (2008)
- [11] **SERPA, E. C. S. N.** “*Obtenção de fritas cerâmicas a partir do resíduo refratário proveniente do setor metalúrgico*” – Dissertação (mestrado) - UFSC (2007)
- [12]<<http://www.centralpress.com.br/deville-salvador-da-destino-adequado-a-residuos-solidos/>> Acessado em: novembro de 2013.
- [13] **RAPOSO, C.** “*Contaminação ambiental provocada pelo descarte não-controlado de lâmpadas de mercúrio no Brasil*” – Publicação CDTN-911 (2001)

- [14] **GREGGIANIN, C. A., MARCHESINI, I. A., BITTAR, J. B. P., LOSS, J., TAVARES, S. F., JESUS, R. A., FILHO, J. S. e SILVA, J. M. M.** *“Estudo comparativo entre lâmpadas: incandescentes, fluorescentes compactas e LED”* – Espaço Energia – Universidade Federal do Paraná (2013)
- [15] **MOMBACH, V. L.** *“Incorporação do vidro de lâmpadas fluorescentes na produção de fritas cerâmicas”* – Dissertação (mestrado) – UFSC (2007)
- [16] <<http://www.sustentabilidades.com.br>> Acessado em: setembro de 2013.
- [17] **CUNHA, A. J., ALFAYA, R. V. S., GIMENEZ, S. M. N. e ALFAYA, A. A. S.** *“Lâmpadas fluorescentes como tema motivador no ensino médio”* – XIV Encontro Nacional de Ensino de Química (2008)
- [18] <<http://qnint.sbq.org.br/qni/visualizarTema.php?idTema=24>> Acessado em: novembro de 2013.
- [19] **ZANICHELI, C., PERUCHI, I. B., MONTEIRO, L. A., JOÃO, S. A. S. e CUNHA, V. F.** *“Reciclagem de lâmpadas: aspectos ambientais e tecnológicos”* - PUC Campinas (2004)
- [20] <<http://qnint.sbq.org.br/qni/visualizarTema.php?idTema=24>> Acessado em: novembro de 2013.
- [21] <http://www.apliquimbrasilrecicle.com.br/imagens/servicos/servico2_15062011_150406.jpg> Acessado em: novembro de 2013.
- [22] **SPACEK, P. F. C.** *“Controle de qualidade de fritas cerâmicas”* – Trabalho de conclusão de curso – Universidade do extremo sul catarinense (2009)
- [23] <http://img.alibaba.com/photo/335497519/Wear_resistant_Transparent_Ceramic_Frit_JM_803_.jpg> Acessado em: novembro de 2013.
- [24] **OLIVEIRA, M. C. e MAGANHA, M. F. B.** *“Guia técnico ambiental da indústria de cerâmica branca e de revestimento – série P+L”* – CETESB – FIESP (2008)
- [25] <http://www.artesanum.com/upload/postal/9/5/1/material_ceramico.-1-15590.jpg> Acessado em: novembro de 2013.
- [26] **BERTO, A. M.** *“Adequação das propriedades de tintas e esmaltes aos sistemas de aplicação e técnicas decorativas. Parte I – esmaltação”* – Instituto de Tecnologia Cerâmica (2000)
- [27] <<http://www.spmodelismo.com.br/material/aerografo/tipo.03.jpg>> Acessado em: novembro de 2013.
- [28] <<http://argilaexpandida.com.br/images/granilha/granilha2.jpg>> Acessado em: novembro de 2013.

[29]<<http://www.scielo.br/img/revistas/ce/v58n345/19f01.jpg>> Acessado em: novembro de 2013.

[30] **FILHO, V. F. N.** “*Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)*” – Laboratório de instrumentação nuclear/CENA (1999)

[31]<<http://www.gd-id.com/design-resource/bigAwardOpus/news-3073.html>> Acessado em: novembro de 2013.

[32] **SCHEFFLER, M., COLOMBO, P.** “*Cellular Ceramics. Structure, Manufacturing, Properties and Applications*”. Wiley. (2005)

[33]<<http://www.coherent.com.au/?page=products&prodcats=0wZ5f9GS7b6n&prodsubcat=lgZ0EftAWY53&prodid=W47En5ZNGPap>> Acessado em: novembro de 2013.

[34] **KAHN, H.** “*Difração de raios X*” – PMI-2201

[35] <<http://bf.no.sapo.pt/cmi/MicroVickers.pdf>> Acessado em: novembro de 2013.

[36]<http://www.struers.com/Default.asp?top_id=3&main_id=15&doc_id=470&admin_language=8> Acessado em: novembro de 2013.

[37] **MAZALI, I. O.** “*Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes*” - Unicamp

[38] **COELHO, J. M. e BOSCHI, A.** “*J.Mendo Consultoria*” – Ministério de Minas e Energia (2009)

[39] **SANCHES, E.** “*Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos*” - Cerâmica industrial (1997)