

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE VIDRO LAMINADO AUTOMOTIVO EM MASSA CERÂMICA

Munhoz Jr, A.H.(1); Yuji Maeda, C.(1); Santos Souza, T.(1); Rainho Teixeira, S. (2); Zandonadi, A.R.(1)

(1) U.P.Mackenzie; (2) UNESP

RESUMO

A redução do impacto ambiental é um fator importante para a sustentabilidade do meio ambiente. Este trabalho aborda a caracterização de corpos de cerâmica branca produzidos com um resíduo industrial da indústria automotiva. A utilização do resíduo de vidro laminado como matéria prima de uma massa cerâmica, teve como objetivo causar um impacto positivo no meio ambiente. O vidro laminado foi moído para promover a separação do vidro do poli(vinilbutiral). Em seguida, o vidro moído foi utilizado como matéria prima na massa cerâmica e o PVB foi utilizado para conferir plasticidade a massa cerâmica. A massa cerâmica foi analisada utilizando análises térmicas (DTA eTG) e os corpos de prova obtidos foram ensaiados para obter a tensão de ruptura a flexão e a absorção de água. Os dados mostram que a adição de PVB melhorou as propriedades mecânicas a verde e que o pó de vidro reduziu a absorção de água aumentando a resistência mecânica dos corpos de prova cerâmicos após a queima.

Palavras-chave: Reciclagem, vidro laminado, cerâmica branca.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enfoque ambiental

Nos processos industriais geralmente ocorre a geração de resíduos decorrentes da obtenção de produtos, provocando um problema grave ao meio ambiente. Este problema é enfrentado ou reduzindo o volume de resíduos, ou reutilizando o que for viável e reciclando o máximo possível.

Neste trabalho pretende-se aproveitar o resíduo de vidro laminado, devidamente preparado como substitutivo total ou parcial de feldspato ou de outros materiais considerados como fundentes, em massas para cerâmica branca.

O volume de lixo gerado no Município de São Paulo, SP, cresce cinco vezes mais rápido do que a população e os aterros sanitários estão à beira do colapso (VANNUCHI, 2009).

Atualmente, o destino de boa porcentagem dos resíduos de vidros laminados é o aterro sanitário e só no Brasil são descartados cerca de 120mil pára-brisas por mês. Como cada pára-brisa pesa cerca de 15 Kg (14kg de vidro e 1Kg de PVB), aproximadamente 1800 toneladas do resíduo são gerados sendo que grande quantidade terminam nos aterros. Por ano são 21.600 toneladas de vidro laminado, lembrando que PVB leva 500 anos para ser biodegradado e que o vidro não é biodegradável (VARGAS, 2008).

A reciclagem do vidro contribui para a proteção do meio ambiente porque diminui o volume de lixões retirando um material não perecível que, de outro modo, permaneceria lá eternamente. O aproveitamento do caco na fabricação do vidro reduz a poluição atmosférica, uma vez que os fornos operam em temperatura mais baixa, reduzindo a emissão de dióxido de carbono, de dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio e economizando 22% de energia. A operação de forno em temperatura mais baixa aumenta a vida útil dos fornos, já que o desgaste dos refratários é reduzido. O uso do caco permite reduzir o consumo de matérias primas, como areia, barrilha e calcário, todas com custo mais elevado que o caco (MAIA, 2003).

1.2 Resíduo de vidro laminado

O vidro laminado é composto por duas chapas de vidro soda-cal comum (não temperado) com um filme de PVB entre elas.

1.2.1 Vidro soda-cal

O vidro alcalino, também chamado soda-cal, utilizado no vidro laminado é o vidro mais usado, com ele são feitas garrafas, frascos e baixelas, vidro plano de construção civil e da indústria automobilística e muitos outros produtos. Mais de 95% do vidro fabricado no mundo é alcalino (MAIA, 2003).

O vidro soda-cal é composto de sílica (mais de 70%), sendo que a origem do nome está ligada a sua composição, onde a sílica mais os óxidos de sódio e de cálcio totalizam os 90-95% dos óxidos presentes (VALERA, 2005).

1.2.2 Propriedades do PVB (polivinil butiral)

O polímero PVB é obtido por reação de poli (álcoolvinílico) com o butiraldeído em meio ácido. Como o poli (álcoolvinílico) é obtido por hidrólise de poli-acetato de vinila, com grupos de acetais na estrutura. Assim, o PVB é um termopolímero

randômico de vinil-butiral-ran-vinil álcool-ran-vinil-acetato, cuja é formula mostrada na Figura 1 (VALERA, 2005).

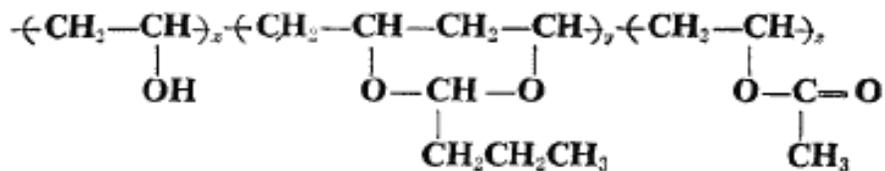


Figura1 – Fórmula química PVB

As classes de PVB podem ser definidas como resinas termoplásticas contendo polivinil butiral que são supridas de fina granulação, livre de fluxo ou condutividade na pulverização. Os filmes de PVB são foto-resistentes, apresentam alta elasticidade, tenacidade e força inerente. A impermeabilidade a água dos filmes cresce a medida que o índice de acetato de polivinil nas moléculas aumenta.

O filme de PVB pode ser tratado como elastômero, pois do ponto de vista de propriedades mecânicas, é facilmente estirado, atingindo valores altos de alongamento e rapidamente recupera a dimensão original quando a tensão é aliviada, atendendo assim à definição de material elastomérico. O componente borrachoso é o plastificante presente na formulação do filme de PVB. A grande afinidade entre o vidro e o PVB gera um material composto, o vidro laminado, com excelentes propriedades, sobretudo em relação à segurança em caso de acidentes, pois os fragmentos de vidro, durante a fratura, ficam aderidos ao polímero ao invés de serem arremessados.

O PVB é muito empregado em processamento de cerâmicos, como ligante e conhecido por suas características adesivas em superfícies vítreas. A molécula de PVB é um polímero de massa molar média (30.000 g/mol) e apresenta grupos funcionais não iônicos, de acordo com a estrutura. Sua principal vantagem é que ao ser plastificado pelo solvente, confere elevada resistência mecânica ao sólido conformado, além de ser facilmente pirolisado (BRITO, 2007).

1.3 Material cerâmico

A cerâmica branca abarca um segmento da cerâmica tradicional balizada pela cor branca ou clara apresentada pelas peças após a queima acima dos 1000° C. A

preparação de um produto dessa classe abrange as seguintes etapas: seleção das matérias-primas, preparação, composição e homogeneização da massa; formação dos corpos, secagem; queima; e acabamento (PEREIRA, 1947).

A cerâmica branca é agrupada em três sub-setores principais: porcelana, grés e louça ou faiança.

Porcelana é um produto de corpo branco, podendo ser ou não decorado superficialmente e com porosidade abaixo de 0,5% (ABNT). Esses corpos translúcidos são queimados em temperaturas entre 1280 e 1400°C.

Os materiais da categoria grés são os que têm porosidade entre zero e 3,0% e são queimados em temperaturas acima de 1250°C.

Os produtos de faiança caracterizam-se por porosidade acima de 3,0% e são queimadas em temperaturas inferiores a 1200°C.

De um modo geral, os produtos de cerâmica branca são feitos com misturas de várias matérias-primas naturais, todas elas isentas, ou quase isentas de compostos de ferro (o limite aceitável pode alcançar até 0,3%, do total).

São usadas argilas caulíníficas plásticas, caulim lavado, quartzo, feldspatos, Filitos e carbonatos podem, dependendo do tipo do produto, substituir total ou parcialmente os feldspatos.

As funções dessas matérias-primas são:

- argila, responsável pela plasticidade, resistência mecânica a verde e a seco e fonte de alumina e de sílica;
- caulim apresenta menor plasticidade e resistência que a argila, favorece a cor branca e a transparência das peças. Influi positivamente nas características da suspensão aquosa da massa líquida;
- quartzo reduz a plasticidade, facilita a secagem, controla a dilatação/contração do corpo durante a queima. Contribui para a cor branca, a translucidez e a resistência mecânica após a queima;
- feldspato, ou filito, atuam como fundentes, além de provocar a soldagem dos grãos, permite a produção de produtos mais densos e de baixa porosidade (ZANDONADI, 2000).

No Brasil, nota-se acentuada escassez de feldspatos, sobretudo nas regiões sul e sudeste, principais pólos cerâmicos. A diminuição das reservas e a distância delas dos locais de utilização exercem forte influência sobre os custos dos produtos.

Muitos estudos estão sendo realizados para caracterização de novos materiais capazes de substituir os fundentes tradicionais sem mudar os processos ou qualidades dos produtos finais (LUZ, 2008).

1.4 Reciclagem do resíduo de vidro laminado

O índice de pára-brisas rejeitados no Brasil pode chegar a 10%. Estima-se que tenham sido produzidos cerca de 2.030.000 pára-brisas, dos quais 203.000 teriam sido rejeitados (VALERA, 2005).

1.4.1 Reutilização do vidro

O pó de vidro é um resíduo industrial inerte, mas se levado aos rios pode aumentar o PH e a turbidez das águas. Quando incorporado em misturas cerâmicas tem bom potencial como fundente em substituição do tradicional feldspato e torna possível a obtenção de fase vítrea durante a queima (LUZ, 2008).

Alem disto, mostrou ser uma alternativa importante para a diminuição da temperatura de queima e melhoria nas propriedades cerâmicas, notadamente resistência mecânica e absorção de água (MORELLI, 2003).

O pó de vidro é um eficiente fundente quando usado como aditivo em massas cerâmicas para porcelanas. Além de acelerar o processo de densificação durante a queima, este material pode substituir o feldspato que é um mineral em estágio de exaustão, além dos problemas ambientais (LUZ, 2008).

1.4.2 Reutilização do material orgânico – PVB (polivinil butiral)

Materiais não argilosos, que não ficam plásticos pela simples mistura com água podem adquirir condição plástica pela adição de certos materiais orgânicos os quais podem ser classificados como ligantes ou lubrificantes.

Os ligantes conferem resistência a verde durante a conformação e resistência a seco após secagem. Os lubrificantes reduzem o atrito durante a conformação que pode ser obtida com menores pressões (Zandonadi, 2000).

O principal objetivo do aglutinante é fornecer resistência a verde para que a peça mantenha sua forma até a sinterização (alguns ceramistas e metalurgistas usam a palavra aglutinante para todas as matérias orgânicas presentes no corpo verde, incluindo plastificantes e lubrificantes entre outros. Em muitos casos, o corpo cerâmico verde é manuseado, inspecionado, estocado e colocado no forno sem

cuidado necessário, sendo assim o aglutinante fornece considerável resistência à cerâmica verde (SHANEFIELD, 1999).

Deve-se notar que o PVB, normalmente utilizado como aglutinante é um bom dispersante, apesar de seu peso molecular elevado e estrutura bastante diferente. A resistência mecânica a verde pode ser aumentada usando um aglutinante de alto peso molecular. São características desejadas do aglutinante: boa combustão, boa resistência mecânica a verde, solubilidade em fluidos líquidos e baixo custo (SHANEFIELD, 1999).

A água confere característica plastificante à maioria dos materiais orgânicos. Como ligantes, podem ser usados na presença de água metil-celulose, álcool polivinílico, gomas, amidos, proteínas e outros. Como lubrificantes podem ser usados em presença de água as ceras, estearatos e óleos solúveis em água (ZANDONADI, 2000).

A etapa de conferir plasticidade a massa cerâmica - mistura com água ou com aditivos orgânicos - é crítica para o sucesso de qualquer operação de conformação plástica. Como os aditivos plastificantes (água e/ou aditivos orgânicos) devem ser eliminados antes da queima completa da peça, a regra é usar o mínimo possível para desenvolver o mínimo necessário de plasticidade para cada tipo de conformação. Água ou aditivo orgânico em excesso pode provocar empenamento ou retração exagerada durante a queima. A falta de água ou aditivo pode provocar esfarelamento ou exigir pressões de conformação elevadas (ZANDONADI, 2000).

O PVB atua como ligante e é adicionado à massa para se obter uma peça cerâmica com resistência a verde suficiente para permitir manipulação e armazenagem. Os ligantes formam pontes orgânicas entre as partículas que resultam numa adesão forte depois da evaporação do solvente. Os ligantes devem ser compatíveis com o sistema, auxiliar a estabilização, atuar como lubrificante, se decompor a baixas temperaturas sem deixar resíduos e ser efetivos em baixas concentrações (abaixo de 10% em peso) (HOTZA, 1997).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este item apresenta o processo de separação do resíduo de vidro do polímero PVB. São apresentados ainda os processos de moagem, incorporação, homogeneização, conformação, queima e ensaios mecânicos no produto final.

2.1 Separação do vidro e do filme PVB

O pára-brisa de veículo automotivo foi quebrado com martelo e com alicate foram arrancados pedaços do vidro laminado. Após fragmentação em almofariz, os fragmentos foram colocados em moinho de bolas (periquito) para moagem final.

O vidro moído foi separado do filme de PVB durante a moagem. Este foi cortado em pequenas tiras e diluído em etanol à proporção de 80g de PVB em 1000 ml de etanol. A solução permaneceu em béquer com agitação magnética à temperatura ambiente por dois dias até total dissolução do polímero pelo solvente.

2.2 Matérias primas e composição das massas

Foram utilizadas as matérias primas, já na granulometria de uso: argila caulinitica plástica, caulim lavado, quartzo, filito, pó de vidro e PVB dissolvido em etanol. A homogeneização das composições foi feita em moinho de bolas. A Tabela 1 traz a composição de cada amostra.

Tabela 1- Composição das misturas (%massa).

Tipo de amostra	Corpo de prova	Argila cinza %	Filito %m	Caulim %	Quartzo %	Vidro %	sol. PVB +Etanol %
15F	1 a 7	5	15	55	25	-	-
15V	1 a 7	5	-	55	25	15	-
15F3P	1 a 7	5	15	52	25	-	3
15V3P	1 a 7	5	-	52	25	15	3

Os corpos de prova, pesando 150g foram prensados em moldes de aço com dimensões de 75x150mm, com pressão de compactação de 170 kgf/cm². Após a conformação, os corpos de prova foram marcados e pesados.

2.2 Ensaios realizados

Os ensaios realizados foram:

- Após secagem a 110°C: umidade de conformação, contração linear de secagem e tensão de ruptura a flexão.

- b) Após a queima a 1200° C: perda ao fogo, contração linear da queima, tensão de ruptura à flexão, absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente.
- c) Análise termodiferencial e termogravimétrica das massas cerâmicas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – Análises termodiferencial e termogravimétrica

As quatro massas, antes da conformação das peças foram submetidas às análises termodiferencial e termogravimétrica. A Figura 1 apresenta as análises térmica diferencial e termogravimétrica da massa 15F. A DTA, linha verde, apresenta leve inflexão endotérmica entre 250° C e 350° C, região de desidroxilação de hidróxidos de alumínio presentes na argila e/ou no caulim, inflexão acentuada endotérmica de desidroxilação da caulinita na região com início da transformação a partir de 443,9° C, leve inflexão endotérmica de inversões do quartzo α para β a 571,5° C e por último uma rápida e aguda inflexão exotérmica 999° C de nucleação da mulita ou formação de espinélio alumínio-silício a partir da metacaulinita. A perda de massa foi da ordem de 11% e ocorreu principalmente entre 500° C e 600° C.

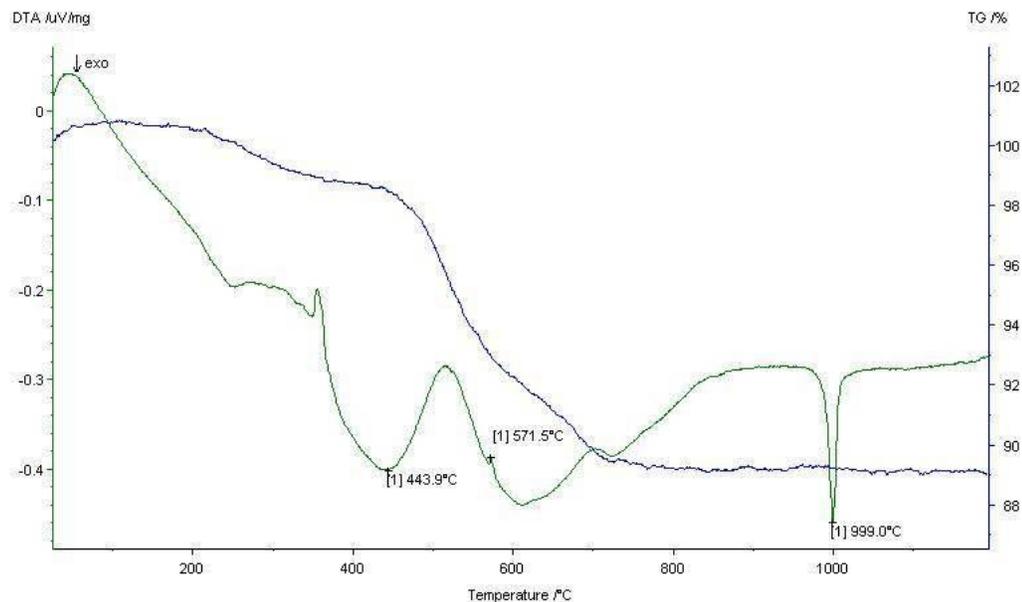


Figura 2. DTA E TG da amostra 15F

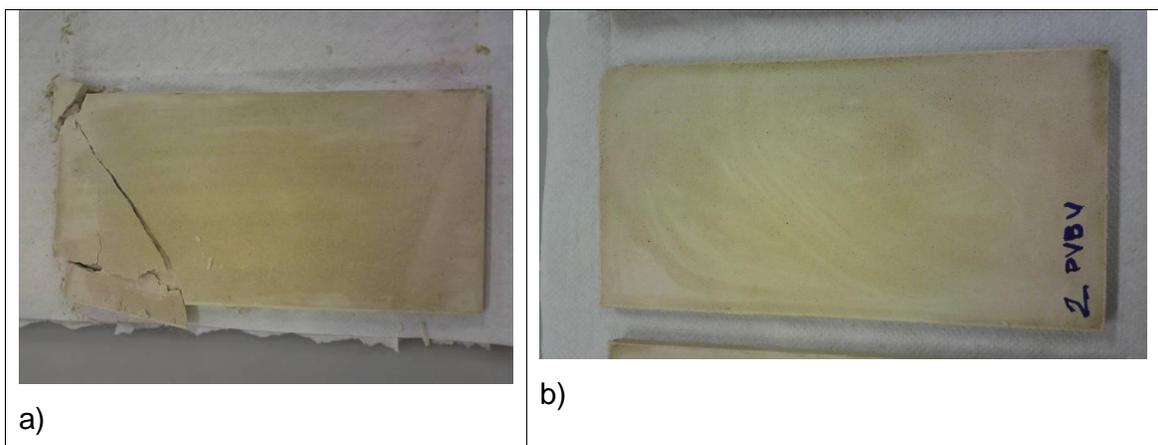
Nos termogramas da massa 15V há uma inflexão endotérmica a partir de 435,2° C de desidroxilação da caillinita e outra a exatamente a 573° C, de transformação endotérmica de quartzo α para β . A 997° C ocorreu a provável nucleação da mulita ou formação do espinélio alumínio-silício. A perda de massa foi 8% e ocorreu entre 500° C e 600° C principalmente.

Nos termogramas da massa 15F3V há uma primeira inflexão exotérmica a 250° C, indicando decomposição e calcinação do PVB, inflexão endotérmica de desidroxilação da caulinita, inflexão endotérmica de conversão do quartzo α para o quartzo β e inflexão exotérmica a 1000° C de formação de espinélio alumínio-silício, ou de nucleação da mulita. A perda de massa foi de 14%.

Nos DTA da massa 15V3P (essa massa que contém vidro moído e polímero dissolvido em álcool) apresenta curva de desidroxilação da argila a 500° C, endotérmica e pequeno pico endotérmico de transformação do quartzo de α para β e pico exotérmico de recristalização de espinélio alumínio-silício, ou de nucleação da mulita. A perda de massa foi de 10 %.

3.2 Ensaios dos corpos de prova após secagem

As massas preparadas contendo resíduos de PVB 15F3P E 15V3P apresentam excelente facilidade de conformação por prensagem dos corpos de prova, facilidade para a retirada da peça do molde facilitando assim a remoção de rebarbas soltas e a medição e pesagem das peças cruas, conforme mostrado na Fotografia 1 b).



Fotografia 1. a) Corpo de prova **sem** PVB após prensagem; b) Corpo de prova **com** PVB obtido após prensagem.

Entretanto, com as massas que não continham o PVB (15F e 15V) a conformação de corpos de prova por prensagem mostrou fissuras, trincas e esfarelamento e quebra das bordas, conforme Fotografia 1 a). O manuseio e a identificação dos corpos de prova sem PVB exigiram muito cuidado devido à fragilidade dos corpos de prova. Do total de corpos de prova conformados sem adição de PVB apenas 57% permaneceram inteiros para prosseguir os ensaios.

Foram avaliadas a perda da massa, a contração (e/ou dilatação) linear, a tensão de ruptura a flexão. Os resultados da perda de massa na secagem estão apresentados na Tabela 2. Com exceção da massa 15F, as demais apresentaram valores quase idênticos a umidade de conformação (perda de massa a 110° C).

Tabela 2 – Resultados da perda de massa, retração linear e tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova secos a 110° C.

Tipo de amostra	Retração %	Perda de massa %	Tensão de ruptura (Pa)
15F	0,07d	3,36	14,1
15V	0,04d	4,89	28,4
15F3P	0,19c	4,23	60,9
15V3P	0,05c	4,13	97,4

Nota: Os resultados acima foram obtidos da média de cinco corpos de prova; c=contração; d=dilatação

Os resultados da retração linear na secagem estão apresentados na Tabela 2. Os corpos de prova que tinham adição de PVB apresentam leve contração linear (entre 0,05% e 0,19%, enquanto que os que não continham PVB apresentaram leve dilatação entre 0,04% e 0,07%).

O resultados da tensão de ruptura à flexão após secagem estão na Tabela 2. Os corpos de prova com adição de PVB apresentaram valores duas a três vezes maiores da tensão de ruptura a flexão que os corpos de prova sem esse plastificante.

3.2 Ensaios dos corpos de prova após queima a 1200° C

Foram avaliados: perda de massa, retração linear, tensão de ruptura a flexão, absorção de água, porosidade aparente (pa) e densidade aparente(Da) após queima.

Os resultados da perda de massa dos corpos de prova queimados a 1200° C encontram-se na Tabela 3. A perda de massa variou de 1,04% a 2,45% para as peças que não tinham o PVB e de 1,48% a 3,09% para as peças contendo PVB.

Tabela 3 – Resultados da retração linear, perda de massa, tensão de ruptura à flexão, absorção de água, porosidade aparente, e densidade aparente dos corpos de prova após queima a 1200° C (média de cinco corpos de prova).

Tipo de amostra	Retração linear %	Perda de massa %	Tensão de ruptura a flexão (MPa)	Abs de água %	pa %	Da (g/cm ³)
15F	10,6	1,04	3,0	18,6	33,7	1,81
15V	10,0	2,45	4,7	16,4	30,6	1,87
15F3P	13,1	1,48	2,6	21,5	3,7,2	1,73
15V3P	12,0	3,09	5,6	16,5	3,04	1,85

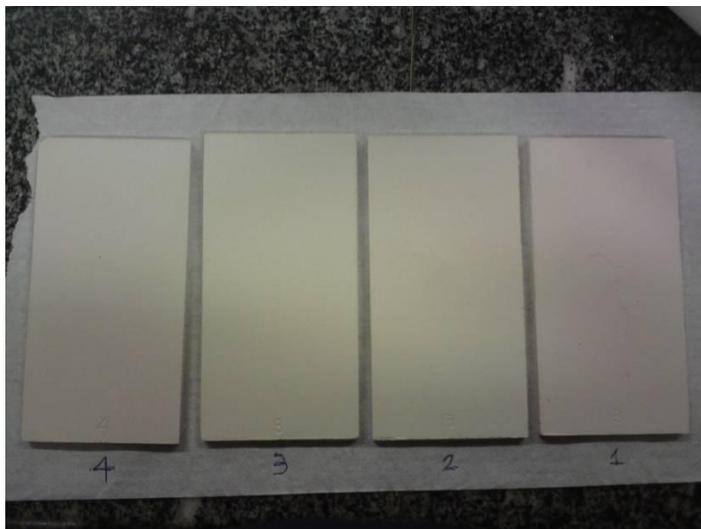
Nota: Os resultados acima são a média de cinco corpos de prova

As massas 15F e 15F3P tinham em sua composição 15% em peso de filito cerâmico como fundente enquanto as massas 15V e 15V3P tinham vidro de pára-brisas moído como fundente.

Os resultados de retração linear após queima a 1200° C encontram-se na Tabela 3. As massas 15F3P e 15V3P que tinham PVB como aglutinante apresentaram retração linear com variação de 2 a 3% maior que as que não tinham a PVB.

Os resultados de tensão de ruptura á flexão encontram-se na Tabela 3. Neste ensaio aparece de modo marcante o efeito aglutinante do pó de vidro quando a massa é queimada a 1200° C. As massas 15F e 15F3P tinham filito como fundente e as massas 15V e 15V3P tinham 15% em peso de vidro de parabrisa moído. Essas duas massas apresentaram tensão de ruptura à flexão de 472,9 kgf/cm² e 563,3 kgf/cm², respectivamente. Isso é quase duas vezes a resistência à flexão das massas com filito como fundente, 296,6 e 260,7 kgf/cm² (15F e 15F3P). Observações semelhantes devem ser mencionadas a respeito da absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente (Tabela 3).

Os corpos de prova após queima apresentaram cores em pouco diferentes. Os corpos de prova que tinham vidro como fundente (15V e 15V3P) apresentaram cor rosa escuro e os corpos de prova com filito como fundente apresentaram rosa claro (ver Fotografia 2).



Fotografia 2. Corpos de provas após queima. - amostra 1: 15F; amostra 2: 15V;- amostra 3: 15F3P; - amostra 4: 15V3P.

4. Conclusões

Para a incorporação do vidro laminado em cerâmica branca é necessário que seja feita a separação dos componentes do vidro laminado (vidro alcalino e PVB). O vidro deve ser moído (peneira de malha 325) e o PVB deve ser dissolvido em etanol.

O PVB presente nas massas 15F3P e 15V3P forneceu a plasticidade requerida facilitando a conformação e aumentando a resistência mecânica à verde. A retração linear de secagem dos corpos de prova foi aceitável, mas a retração de queima apresentou valores maiores, mas não ocasionou trincas. O uso do PVB dissolvido em etanol utilizado como aglomerante e plastificante mostra resultados muito melhores do que massas sem a presença de PVB.

A substituição do filito pelo vidro moído reduziu bastante a absorção de água e porosidade aparente e aumentou a densidade após queima.

O vidro moído também aumentou, quase dobrando, a resistência mecânica dos corpos queimados a 1200° C. Com filito como fundente, a resistência mecânica variou de 260 a 296 kgf/cm² enquanto que para utilização de vidro como fundente a resistência mecânica variou de 473 a 563 kgf/cm². Além disso, os corpos de prova apresentaram acabamento muito bom, como se observa na Fotografia nº 1.

Este estudo merece ser ampliado com queimas em temperaturas mais altas até atingir a porcelanização dos corpos cerâmicos.

5. Referências

BRITO, S. L. M.; Marcos P. J. B.; Henrique M. M.; Gouvêa, D. Scielo Brasil, *Cerâmica*, vol. 53, n 325, São Paulo-SP, 2007.

HOLTZA, Dachimir. *Cerâmica* 43 (283-284), Artigo Revisão. Universidade Técnica de Hamburg. Hamburg-Alemanha.1997.

LUZ, A. P., Ribeiro, S. *Revista Matéria*, vol. 13, n° 1. Lorena-SP. 2008.

MAIA, Samuel Berg. *O vidro e a sua fabricação*. Editora Interciência, Rio de Janeiro - RJ. 2003.

PEREIRA, Armando Ar. *Indústria Cerâmica*. São Paulo-SP. 1947.

SHANEFIELD, Daniel. *Organic additives and ceramic processing*. 2nd ed. EUA. 1999.

VALERA, Ticinae Sanches, *Reaproveitamento de vidros laminados provenientes de rejeitos industriais e pós-consumo*. Tese de Doutorado, EPUSP, São Paulo-SP. 2005.

VANNUCHI, Camilo. *Revista Época* São Paulo, n° 11, São Paulo-SP. Março, 2009.

VARGAS, Isabela M; Wiebeck, Helio. *Polímeros*. Vol.17, N°2. São Carlos-SP. 2007.

ZANDONADI, Alexandre R., *Cursos Internacional de Treinamento em Grupo em Tecnologia Cerâmica*, IPT/JICA. São Paulo-SP. 2000.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao **Mack Pesquisa** e à **Universidade Presbiteriana Mackenzie** pelo auxílio concedido para a realização desta pesquisa.