

## ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE CERÂMICA VERMELHA INCORPORADA COM RESÍDUO DE VIDRO DE LÂMPADA FLUORESCENTE

A. S. C. Morais<sup>(1)\*</sup>; T. M. Louzada<sup>(2)</sup>; S. N. Monteiro<sup>(3)</sup>; C. M. F. Vieira<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Instituto Federal Fluminense - IFF

Rua Dr. Siqueira, 273, Pq. Dom Bosco - Campos dos Goytacazes, RJ, 28030-130

<sup>(2)</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF

Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV

<sup>(3)</sup>Instituto Militar de Engenharia - IME

\*e-mail: amorais@iff.edu.br

### RESUMO

*O crescente consumo e descarte de lâmpadas fluorescentes tem despertado preocupações relacionadas à disposição do resíduo gerado. Uma possibilidade de destinação do vidro da lâmpada é a sua incorporação em cerâmica vermelha. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da incorporação de vidro em pó de lâmpada fluorescente, proveniente de um processo de descontaminação, na microestrutura de uma cerâmica argilosa. Foram preparadas formulações, com percentuais de vidro de até 30% em peso. Corpos-de-prova foram preparados por prensagem uniaxial a 20 MPa e queimados nas temperaturas de 850 °C, 950 °C e 1050 °C. Após a queima, a microestrutura das cerâmicas foi avaliada por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X. Os resultados mostraram que a adição do vidro em pó à massa argilosa altera a microestrutura da cerâmica.*

Palavras-chave: microestrutura, cerâmica vermelha, resíduo, vidro de lâmpada fluorescente.

### INTRODUÇÃO

Lâmpadas fluorescentes usam mercúrio como componente vital para seu funcionamento. Este metal altamente tóxico pode contaminar o solo, os animais e a água. O problema se agrava em proporções muito maiores se levarmos em consideração a quantidade de lâmpadas comercializadas e descartadas no Brasil<sup>(1)</sup>.

A partir de processos adequados de reciclagem de lâmpadas descartadas pode-se reaproveitar grande parte dos materiais constituintes das mesmas, em

novos processos produtivos. O estudo mostra que de um milhão de lâmpadas fluorescentes comuns, pode conduzir a 900.000 tubos de vidro limpo<sup>(2)</sup>.

Recuperar e reciclar todos os materiais que constituem a lâmpada, em vez de simplesmente descartá-los, é muito importante, pois protege os aterros, evitando a formação de passivos ambientais<sup>(3)</sup>. Destaca-se ainda que o vidro proveniente da reciclagem de lâmpadas fluorescentes é 100% reciclável, e sua permanência no meio ambiente demanda milhares de anos, já que seu tempo de decomposição é indeterminado<sup>(4)</sup>.

Resíduos de vidros correspondem a todos os tipos de produtos de sucata ou peças quebradas, tais como garrafas, lâmpadas, pequenos frascos, placas de janela, espelhos, fibras de vidro e esteiras, entre outros. Apesar do vidro soda-cal, um tipo comum de vidro, ser facilmente reciclado, devido à sua baixa temperatura de fusão e temperatura de processamento, uma enorme quantidade ainda é descartada em lixões e aterros da cidade. A incorporação de resíduos de vidro em cerâmica vermelha é uma alternativa viável, devido à boa compatibilidade entre a argila e componentes do vidro sodo-cálcico atuando como fonte de sílica, além de óxidos fundentes, como sódio e potássio. Há mais de 50 anos, trabalhos têm se dedicado à incorporação de vidro para emprego em cerâmica vermelha<sup>(5-10)</sup>.

A elevação dos teores de óxidos considerados fundentes, responsáveis pela densificação da estrutura durante a queima se apresenta como uma possibilidade de melhoria da qualidade da cerâmica com a utilização de vidro de lâmpadas fluorescentes, além da possibilidade de dar um destino ambientalmente correto para este tipo de resíduo. Na etapa de queima da cerâmica o vidro pode contribuir para a redução da porosidade, por meio da formação de fase líquida, reduzindo a absorção de água e aumentando a resistência mecânica.

Neste sentido, o presente trabalho busca investigar as alterações microestruturais na cerâmica argilosa queimada em diferentes temperaturas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: massa argilosa caulínica (AC), empregada para fabricação de cerâmica vermelha, proveniente do município de Campos dos Goytacazes e o resíduo de vidro de lâmpada fluorescente (RVL) proveniente do processo de descontaminação de mercúrio. Durante o processo de descontaminação, as lâmpadas são trituradas em

um equipamento denominado de “Papa-lâmpadas”, que realiza a absorção do mercúrio por um sistema de filtros contendo carvão ativado, os demais componentes da lâmpada são depositados em um tambor metálico. O resíduo de vidro gerado é do tipo sodo-cálcico, portanto, bom fundente e propício para ser reaproveitado na produção de cerâmica vermelha.

A argila foi inicialmente beneficiada por desaglomeração e peneiramento em 20 mesh. O resíduo, que se encontrava inicialmente triturado, foi utilizado sem passar por um processo de limpeza. O vidro foi então peneirado e a fração passante na peneira de 40 mesh foi utilizada.

Foram preparadas composições com a incorporação do resíduo de vidro de lâmpada fluorescente à massa cerâmica nos seguintes percentuais em peso: 0/ 10/ 20 e 30. As composições foram homogeneizadas a seco e umedecidas a 8%. Corpos de prova circulares com 20,5 mm de diâmetro foram preparados por prensagem uniaxial a 20 MPa. A secagem foi realizada em estufa a 110°C por 24 horas. A queima foi realizada em forno de laboratório tipo mufla nas temperaturas de 850 °C, 950°C e 1050°C. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 2°C/min e 120 min de tempo de permanência nas temperaturas de patamar. O resfriamento foi obtido por convecção natural, desligando-se o forno.

Com a intenção de conhecer a composição química do resíduo de vidro e verificar as diferenças em relação à composição química teórica, as amostras foram enviadas para análise química por FRX em equipamento Philips PW 2400.

A avaliação microestrutural foi realizada sob diversos aspectos: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

Para os ensaios de difração de raios-X - DRX, foram utilizadas amostras em forma de pó, em difratômetro marca Sheifert, modelo URD 65, operando com radiação de Cu -  $K\alpha$  e  $2\theta$  variando de 5° a 40°.

A microestrutura da superfície das cerâmicas queimadas foi avaliada por microscopia ótica, por meio do microscópio confocal Olympus, modelo CGA e por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio Jeol, modelo JSM 6460 LV, com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado, da Coppe/UFRJ. A microanálise de material foi realizada por espectrometria por dispersão de energia (EDS), para complementar a análise topográfica e identificar os elementos químicos presentes ou partículas de segundas fases.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química do resíduo de vidro de lâmpada foi realizada no resíduo de vidro tal como recolhido na empresa fornecedora, ou seja, para efeito de análise química, o resíduo não sofreu nenhum processo de lavagem. Os resultados desta análise são ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do vidro de lâmpada fluorescente (% em peso).

Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	PbO	BaO	PF
8,53	1,94	2,74	44,80	15,74	0,69	21,21	0,33	0,24	0,13	0,19	0,29	2,58

PF: perda ao fogo

Para um vidro de bulbo de lâmpada fluorescente, geralmente, encontramos uma composição química coerente à composição padrão para um vidro sodo-cálcico (SiO<sub>2</sub> – 73%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1%; Na<sub>2</sub>O – 17%; MgO – 4% e CaO – 5%)<sup>(15)</sup>. Observa-se que os principais componentes presentes no resíduo são o óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), óxido de cálcio (Na<sub>2</sub>O), óxido de sódio (CaO), tal como reportado na literatura, porém em percentuais diferentes. A sílica é um óxido importante que constitui a estrutura de vidro, já os óxidos de sódio e cálcio são usados como modificadores de rede cristalina e estabilizantes, respectivamente<sup>(11)</sup>.

Além destes óxidos, observa-se um elevado teor de óxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). O óxido de fósforo está associado ao fosfato de cálcio, que é uma das principais matérias-primas utilizadas em lâmpadas fluorescentes. Cabe ressaltar que o interior do tubo é revestido com uma poeira fosforosa composta por vários elementos tais como, fósforo e cálcio (com relevância quantitativa nas lâmpadas), além de magnésio, sódio, alumínio, ferro e manganês.

A Fig. 1 (a-b) apresenta os picos de raios-x das amostras queimadas sem resíduo (a) e com 10 % de RVL (b). Observa-se nos difratogramas que a adição de resíduo de vidro não modificou as principais fases cristalinas. Podemos notar que não há a presença de picos bem definidos, característico comportamento de materiais predominantemente amorfos<sup>(11)</sup>.

Observa-se que a partir de 800°C a caulinita não é mais detectada devido à eliminação da água de constituição, transformando-se em metacaulinita (fase

amorfa). Entretanto, podem ser notadas fases cristalinas como quartzo, feldspato, mica muscovita e hematita.

O feldspato pode ser uma fase formada durante a etapa de queima. Esta fase aparece em temperaturas ao redor de 700°C, provavelmente devido a reação de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ <sup>(12)</sup>. Como podemos notar na Fig. 1(a) o feldspato aparece em torno de 850°C, o que comprova a afirmação acima. A diminuição na intensidade dos picos do mineral mica muscovita ocorreu, provavelmente, devido à formação da fase líquida, e ainda a diminuição da intensidade nos picos do quartzo indicando que ocorreu sua dissolução na fase líquida formada.

Acima de 1000°C ocorre à formação do espinélio e mulita, originados da metacaulinita. A formação da mulita contribui de forma positiva ao material cerâmico, uma vez que lhe confere elevada resistência mecânica<sup>(13)</sup>.

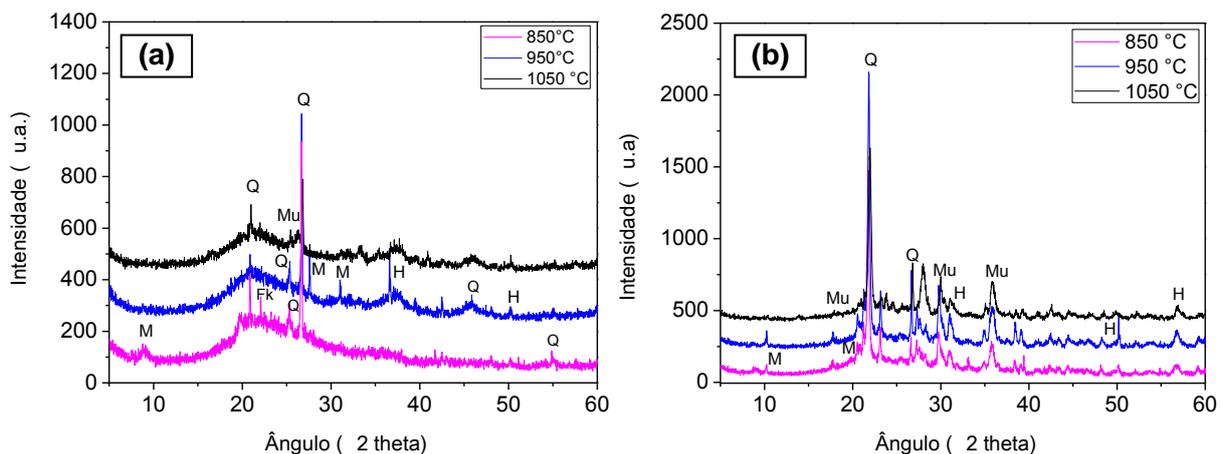


Figura 1. Difratoograma de raios-x das amostras queimadas sem adição de RVL (a) e com 10% de RVL (b). **Q** = Quartzo; **Fk** = Feldspato; **H** = Hematita; **M** = Mica; **Mu** = Mulita.

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as micrografias das cerâmicas queimadas com 0, 10, 20 e 30% de RVL (a, b, c e d, respectivamente) em temperaturas de 850, 950 e 1050°C. Nota-se a presença dos compostos de ferro devido à composição química das argilas da região, responsáveis pela cor avermelhada das cerâmicas.

Grãos de quartzo são identificados através dos círculos pretos, enquanto as setas pretas evidenciam partículas do resíduo de vidro que, não atingindo sua temperatura de amolecimento, mantiveram-se inertes na matriz, essas partículas ficam mais evidentes com o aumento da quantidade de resíduo na massa cerâmica.

É possível observar também a presença de partículas mais escuras (setas brancas) que podem estar associadas aos feldspatos ou hematita ou até mesmo à impurezas presentes no RVL.

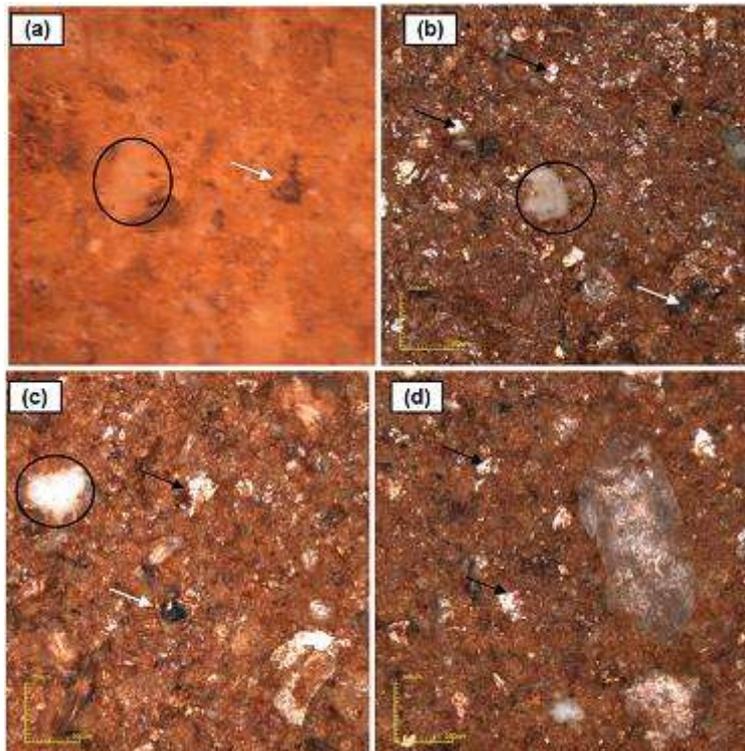


Figura 2. Microscopia ótica das peças com 0 (a), 10 (b), 20 (c) e 30% (d) de RVL queimadas a 850°C.

À 950°C, Fig. 3, é possível notar que o resíduo de vidro começa a se apresentar em estado viscoso. Quando os vidros sofrem amolecimento, aprisionam ar na forma de bolhas (círculos brancos). A cerâmica exibe uma microestrutura mais alisada em comparação com a temperatura mais baixa (850°C). Isto ocorre em função aos mecanismos de sinterização.

Em temperatura mais alta, 1050°C (Fig. 4), nota-se maior concentração do resíduo na superfície da cerâmica, mas aparentando haver uma separação entre elas. Isso não ocorreria, se o resíduo estivesse muito infiltrado na porosidade da cerâmica. Este fato pode estar associado à granulometria utilizada do resíduo que, por não ser muito fino, reduziu sua viscosidade na matriz. Quanto mais fino é o resíduo, melhor será sua dispersão. Quando o resíduo amolecer, se ele estiver bem disperso, a fase líquida estará disponível em toda estrutura. Desta forma, a fase vítrea não terá que percorrer longos trajetos para infiltrar nos poros.

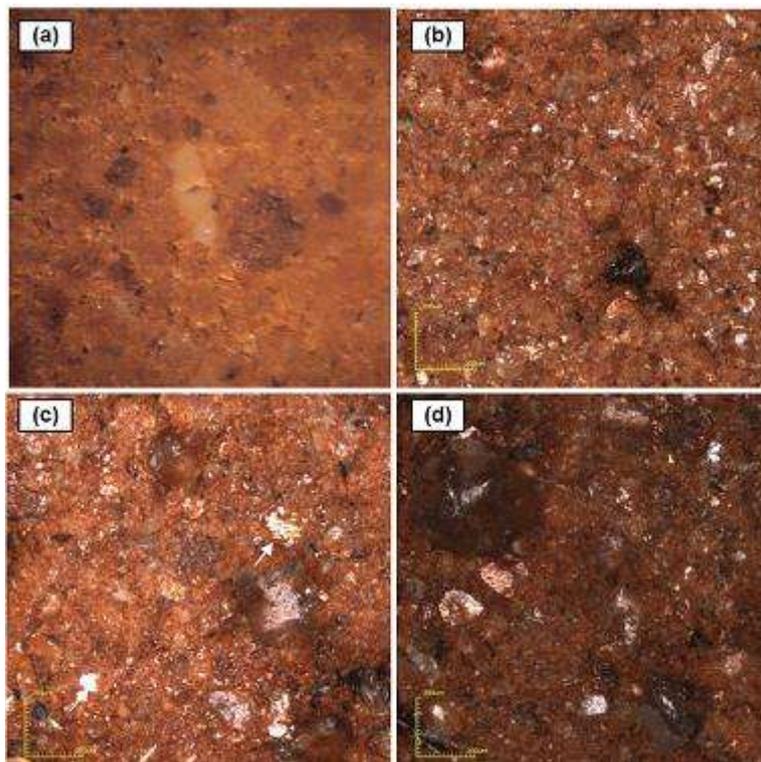


Figura 3. Microscopia ótica das peças com 0 (a), 10 (b), 20 (c) e 30% (d) de RVL queimadas a 950°C.

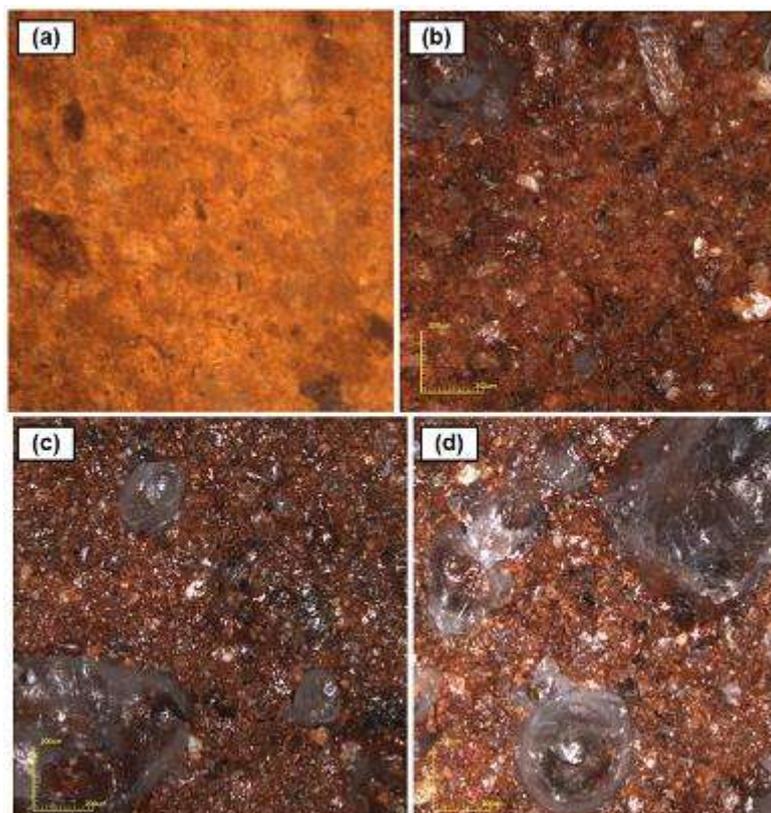


Figura 4. Microscopia ótica das peças com 0 (a), 10 (b), 20 (c) e 30% (d) de RVL queimadas a 1050°C.

A Fig. 5 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras com 0, 10, 20 e 30% de RVL (a, b, c e d, respectivamente) queimadas a 850°C. Nestas imagens fica evidente que à medida que se adiciona resíduo tende a ocorrer o aumento gradual da fase vítrea e da porosidade, logo apresentam uma textura rugosa e microestrutura porosa.

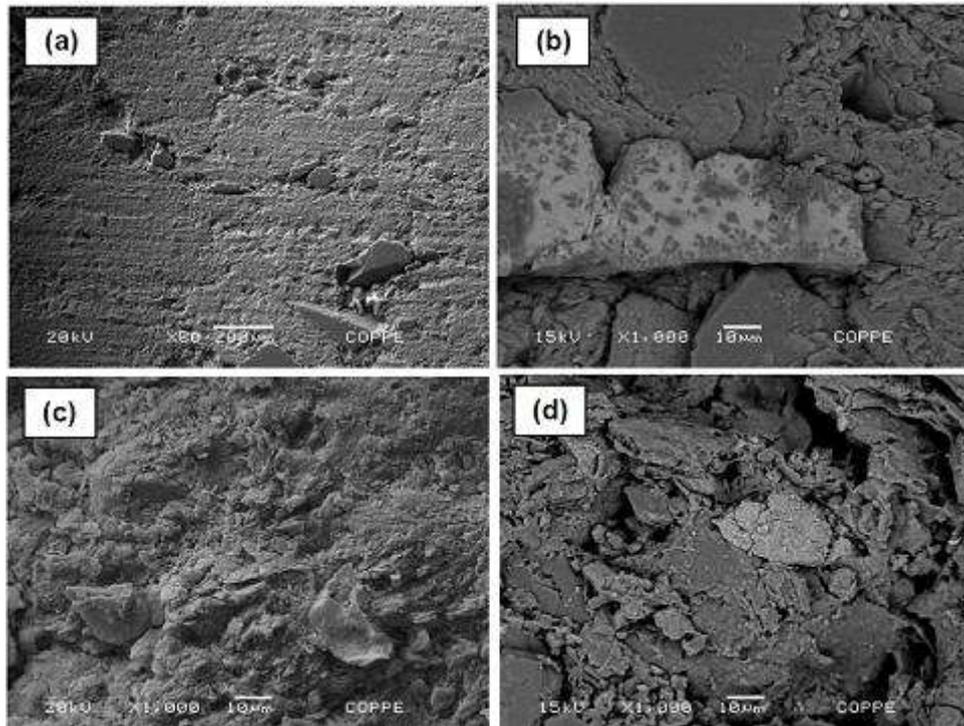


Figura 5. Micrografias obtidas por MEV com 0,10, 20 e 30% de RVL a 850°C.

A Fig. 6 mostra a superfície da cerâmica com incorporação de 30% de RVL sinterizadas a 950°C, destacando partículas submetidas à análise de EDS. As partículas, de acordo com o seu espectro EDS, são ricas em silício, alumínio, magnésio, sódio, cálcio e fósforo. Elementos estes presentes na composição química do resíduo (vide tabela 1).

Ainda de acordo com esta imagem, observa-se que, nesta temperatura, o resíduo já apresenta bolhas associadas ao amolecimento do resíduo de vidro.

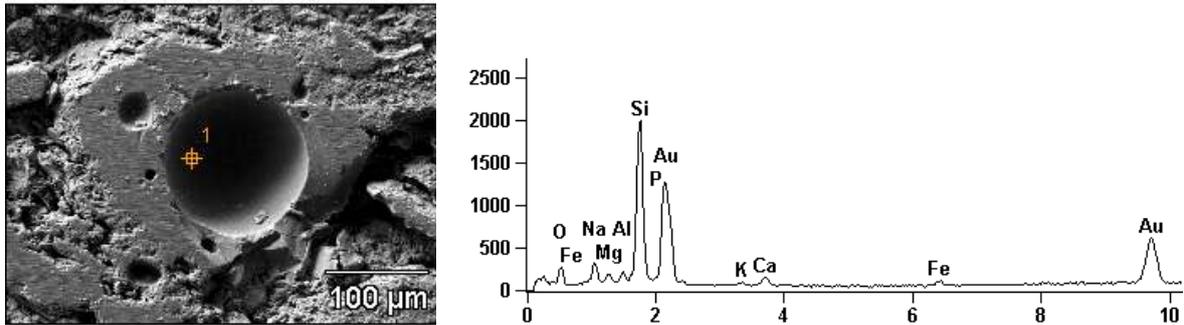


Figura 6. Micrografia de MEV com espectro de EDS com 30% de RVL a 950°C.

A Fig. 7 apresenta a microestrutura da peça com incorporação de 30% de RVL em peso sinterizada a 1050°C. Nesta figura, observa-se o mapeamento por EDS predominantemente de Si, indicando a presença de partículas de quartzo. É possível observar também poros esféricos, associados às emissões de gases resultantes da decomposição de eventuais impurezas presentes nas partículas do vidro. Este último evento é corroborado pelas micrografias obtidas por microscopia ótica, Fig. 4(d).

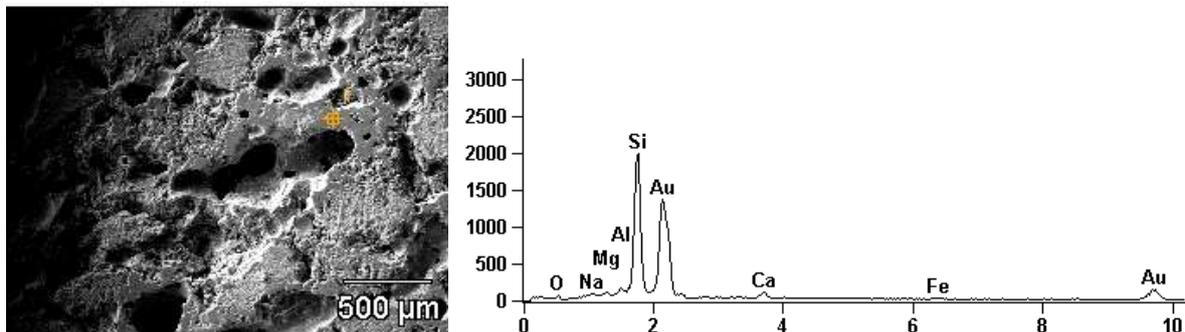


Figura 7. Micrografia de MEV com espectro de EDS com 30% de RVL a 1050°C.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho de avaliação do efeito da incorporação de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente na microestrutura de uma cerâmica argilosa, foi possível concluir que:

- O resíduo de vidro lâmpada fluorescente investigado tem composição química próxima de um vidro sodo-cálcico, que provavelmente está associado com o tubo da lâmpada. Constataram-se também compostos com características do revestimento fosfórico e conectores da lâmpada.

- As análises por DRX na cerâmica sem adição do resíduo, queimada a 850°C, apresentou em sua constituição a mica muscovita, o quartzo e a hematita. Quando a temperatura aumentou para 1050°C, observou-se uma redução nos picos da mica e a presença da mulita. Com a adição do resíduo não se observou a formação de novas fases quando comparadas às cerâmicas puras.

- As análises por MO e MEV indicaram que a presença do resíduo favorece uma maior sinterização da massa, provavelmente devido à presença de elementos fundentes presentes no resíduo. Entretanto, observou-se uma má dispersão das partículas do resíduo de vidro em 40 mesh, dificultando que na fase líquida, o resíduo se distribuisse homogêneo pela estrutura preenchendo a porosidade aberta.

- Há uma relação evidente entre a temperatura de queima, granulometria e a quantidade adicionada sobre o efeito que tais parâmetros causam sobre as propriedades do corpo queimado. Sugere-se uma análise mais aprofundada a respeito de tais parâmetros para um melhor aproveitamento tecnológico do resíduo de vidro incorporado à cerâmica vermelha.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a FAPERJ (proc. n. E-26/103.023/2008), ao CNPq (proc. n. 306027/2008-9) e ao Instituto Federal Fluminense (IFF) pelo apoio a esta pesquisa. Nossos agradecimentos também ao Instituto para Desenvolvimento Ambiental e Tecnológico (IDEA Cíclica) pela concessão do resíduo.

## **REFERÊNCIAS**

1. RAPOSO, C.; WINDMOLLER, C.C.; JUNIOR, W.A.D. Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis. *Waste Management*, v.23, 2003.
2. RABAH, M. A. Recovery of aluminium, nickel-cooper alloys and salts from spent fluorescent lamps. *Waste Management*, v. 24, p. 119-126, 2004.
3. MOMBACH, V.L.; RIELLA, H.G.; KUHNEN, N.C.; CARVALHO, E.F.U. **Produção de fritas cerâmicas a partir do vidro de lâmpadas fluorescentes**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR. Nov, 2006.

4. WIENS, C.H. **Gestão de Resíduos Tóxicos: O caso das lâmpadas fluorescentes descartadas em quatro empresas do setor automotivo da região Metropolitana de Curitiba, PR. Porto Alegre**, 106p. Dissertação (Mestrado em Administração). Escola de Administração. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2001.
5. EVERHART, J.O. "Use of auxiliary fluxes to improve structural clay bodies", **American Ceramic Society Bulletin**, v. 36, 268-271, 1957.
6. SHUTT, T.C., CAMPBELL, H., ABRAHAMS JUNIRO, J.H., "New buildings materials containing waste glass", **American Ceramic Society Bulletin**, pp. 670-671, 1972.
7. YOUSSEF, N.F., ABADIR, M.F., SHATER, M.A.O., "Utilization of soda glass (cullet) in the manufacture of wall and floor tiles", **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, pp. 1721-1727, 1998.
8. MATTEUCCI, F., DONDI, M., GUARINI, G., "Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles", **Ceramics International**, v. 28, n. 8, pp. 873-880, 2002.
9. TEIXEIRA, S.R., COSTA, F.B., SOUZA, A.E., SANTOS, G.T.A. "Reuse of glass cullet as aggregate for red ceramic clays", **Revista ciências exatas**, Unitau. vol 2, n. 2, 2007.
10. DONDI, M., GUARINI, G., RAIMONDO, M., ZANELLI, C. "Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles", **Waste Management**, v.29, pp.1945-1951, 2009.
11. CALLISTER , W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7ed., (2007).
12. CARTY, W. M., SENAPATI, U. (1998). Porcelain-Raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, pp. 1-18.
13. VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. (2003). Influência da temperatura de queima na microestrutura de argilas de Campos dos Goytacazes-RJ. **Cerâmica**, 49, 6-10.

## MICROSTRUCTURE OF CLAYEY CERAMIC INCORPORATED WITH WASTE FLUORESCENT LAMP GLASS

### ABSTRACT

*The increasing consumption and disposal of fluorescent lamps has raised concerns about the disposal of waste generated. One possibility to allocate the lamp glass is its incorporation into clayey ceramic. Thus, this study aims to evaluate the effect of the incorporation of glass powder fluorescent lamp, from a decontamination process, in the microstructure of clayey ceramic. Formulations were prepared with incorporation of the waste in amounts of up to 30 wt.% into the clayey body. Specimens were prepared by uniaxial pressing at 20 MPa and then fired at 850°, 950°C and 1050°C. After firing, the microstructure of the ceramics was evaluated by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the incorporation of glass powder into the clayey body changes the microstructure of the ceramics.*

**Key-words:** microstructure, clayey ceramic, waste, fluorescent lamp glass.