

## ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE VIDRO DE LÂMPADA FLUORESCENTE EM CERÂMICA VERMELHA

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

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF

Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV

Av. Alberto Lamego – 2000, 28013-602, Campos dos Goytacazes, Brasil

<sup>2</sup>Instituto Federal Fluminense - IFF

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

\*thais.mardegan7@gmail.com

### RESUMO

*A reciclagem e o reaproveitamento de resíduos tem se tornado, uma preocupação mundial, muito importante nos últimos anos. Com o crescente consumo e descarte de lâmpadas fluorescentes, esta preocupação está relacionada à disposição do resíduo gerado. Então, uma possibilidade de destinação do vidro da lâmpada é a sua incorporação em cerâmica vermelha. Esta viabilidade pode ser justificada, em parte, pela composição química, em que muitos resíduos de vidros apresentam elevado teor de óxidos considerados fundentes, o que possibilita uma melhoria da qualidade da cerâmica. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da incorporação do resíduo de vidro moído de lâmpada fluorescente, obtido pelo equipamento “Papa-Lâmpadas”, na microestrutura de uma cerâmica vermelha. 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, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C e 1100 °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 resíduo de vidro em pó à massa argilosa altera a microestrutura da cerâmica.*

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

### INTRODUÇÃO

A reciclagem e o reaproveitamento de resíduos tem se tornado, uma preocupação mundial, muito importante nos últimos anos. Visto que a destinação final adequada dos resíduos sólidos urbanos tem sido um dos maiores problemas da

sociedade moderna, tem se visado a necessidade de buscar novos conceitos e soluções, dentro de uma visão de sustentabilidade e comprometimento com a questão ambiental.

No caso das lâmpadas fluorescentes, a questão se torna mais grave uma vez que estas 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>.

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, que são responsáveis pela densificação da estrutura durante a queima. 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, este trabalho tem como objetivo investigar as alterações microestruturais na cerâmica argilosa incorporada com resíduo de vidro moído de lâmpada fluorescente, queimada em diferentes temperaturas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: massa argilosa caulinítica, empregada para fabricação de cerâmica vermelha, proveniente do município de Campos dos Goytacazes e resíduo de vidro em pó de lâmpada

fluorescente, proveniente do processo de descontaminação das lâmpadas de mercúrio.

Durante o processo de descontaminação, as lâmpadas são fragmentadas em um equipamento conhecido como “Papa-lâmpadas”, que realiza a absorção do mercúrio por um sistema de filtros contendo carvão ativado, e os demais componentes da lâmpada são depositados em um tambor metálico. O resíduo de vidro gerado é do tipo sodo-cálcico, que é um 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 de vidro, que se encontrava inicialmente triturado, foi peneirado e a fração passante na peneira de 100 mesh foi utilizada.

Foram preparadas quatro composições com incorporação do resíduo na massa argilosa nos seguintes percentuais: 0; 10; 20 e 30% em peso (a massa 0%, sem adição do resíduo, é usada como referência). Estas composições foram homogeneizadas a seco em um moinho de bolas durante 15 minutos. As massas foram, em seguida, umidificadas com 8% em peso de água.

Corpos de prova retangular (120 x 30 x 12mm) 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, 900, 950, 1000, 1050 e 1100°C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 2°C/min e isoterma de 120 min na temperatura de patamar. O resfriamento foi realizado com a mesma taxa de aquecimento.

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. A análise foi realizada em um difratômetro de modelo SHIMADZU XRD 7000, nas seguintes condições de operação: radiação Cu K $\alpha$  (35 kV/40 mA) e 2 $\theta$  variando de 5 a 60° passo de 0,02° e tempo de 5s por passo.

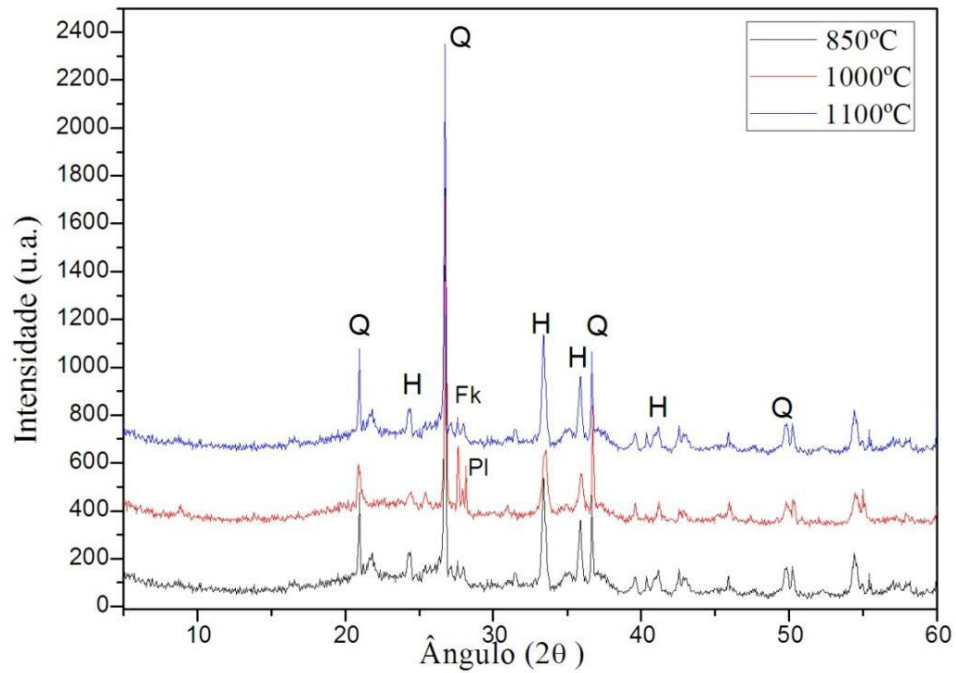
A análise da microestrutura da superfície das cerâmicas foi avaliada por microscopia ótica (MO), por meio do microscópio confocal Olympus, modelo CGA, no setor de Materiais Superduros do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF), e também foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Jeol, modelo JSM 6460 LV, com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado, da Coppe/UFRJ. A microanálise do material foi

realizada por EDS para complementar a análise topográfica e identificar os elementos químicos presentes ou partículas de segundas fases.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

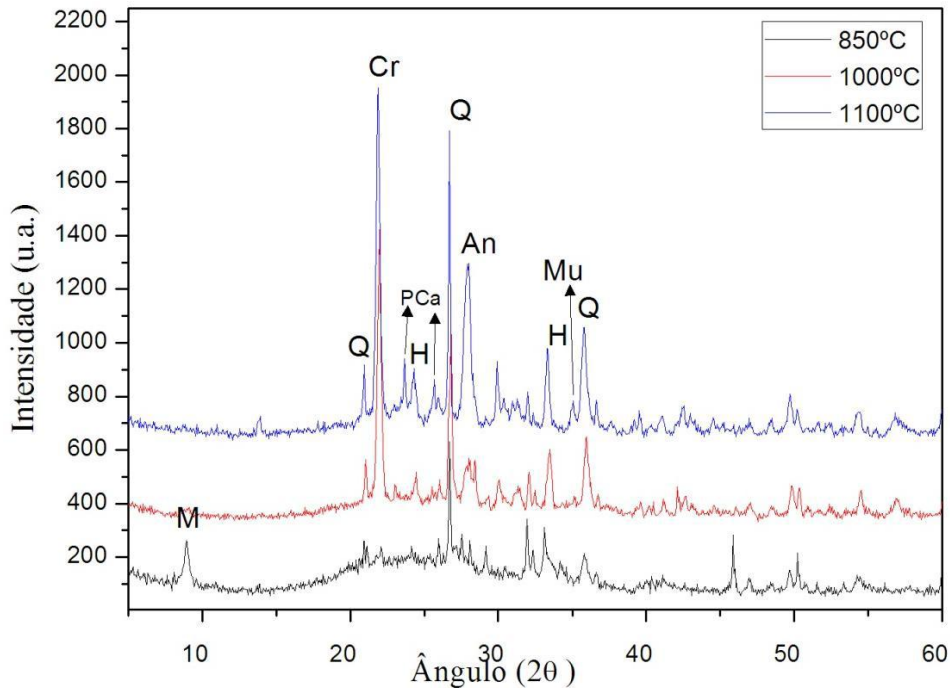
A análise microestrutural por difração de raios-x das amostras sem resíduo e com 30% de resíduo de vidro, respectivamente, nas temperaturas de queima 850, 1000 e 1100°C, estão apresentados nas figuras 1 e 2.

Nota-se, na Figura 1, que a caulinita não é detectada, isso ocorre devido à eliminação da água de constituição, transformando-se em metacaulinita (fase amorfa). Nota-se também que, para amostras queimadas a 850°C, a argila apresenta como fases cristalinas a hematita e o quartzo. E para amostras queimadas a 1000 e 1100°C, há presença dos plagioclásios (feldspatos sodocálcicos) e feldspato potássico. A presença de feldspatos potássicos pode estar associada ao feldspato residual tipo microclina ou ainda formado em temperaturas superiores a 700°C como a sanidina, não sendo possível identificar exatamente no raio-X. A diminuição da intensidade dos picos de difração do feldspato, a 1100°C, indica que possivelmente ocorreu sua fusão nesta temperatura. Além disso, notaram-se picos de mulita na temperatura de queima de 1100°C, entretanto estes picos não ficaram muito claros em função da sobreposição de fases.



**Figura 1 - Difratoograma de raios-X das amostras queimadas sem adição de resíduo de vidro. Q = Quartzo; H = Hematita; Fk = Feldspato potássico; Pl = Plagioclásio.**

A figura 2 mostra o difratograma de raios-x da massa cerâmica com a adição de 30% do resíduo comparando com o difratograma da figura 1, observa-se que há picos associados ao fosfato de cálcio e anfibólios. Observa-se também, na temperatura de 1100°C, a presença da mulita, anortita, em função do aumento no teor de cálcio com a adição do resíduo e da cristobalita que é uma das formas polimórficas da sílica (SiO<sub>2</sub>).



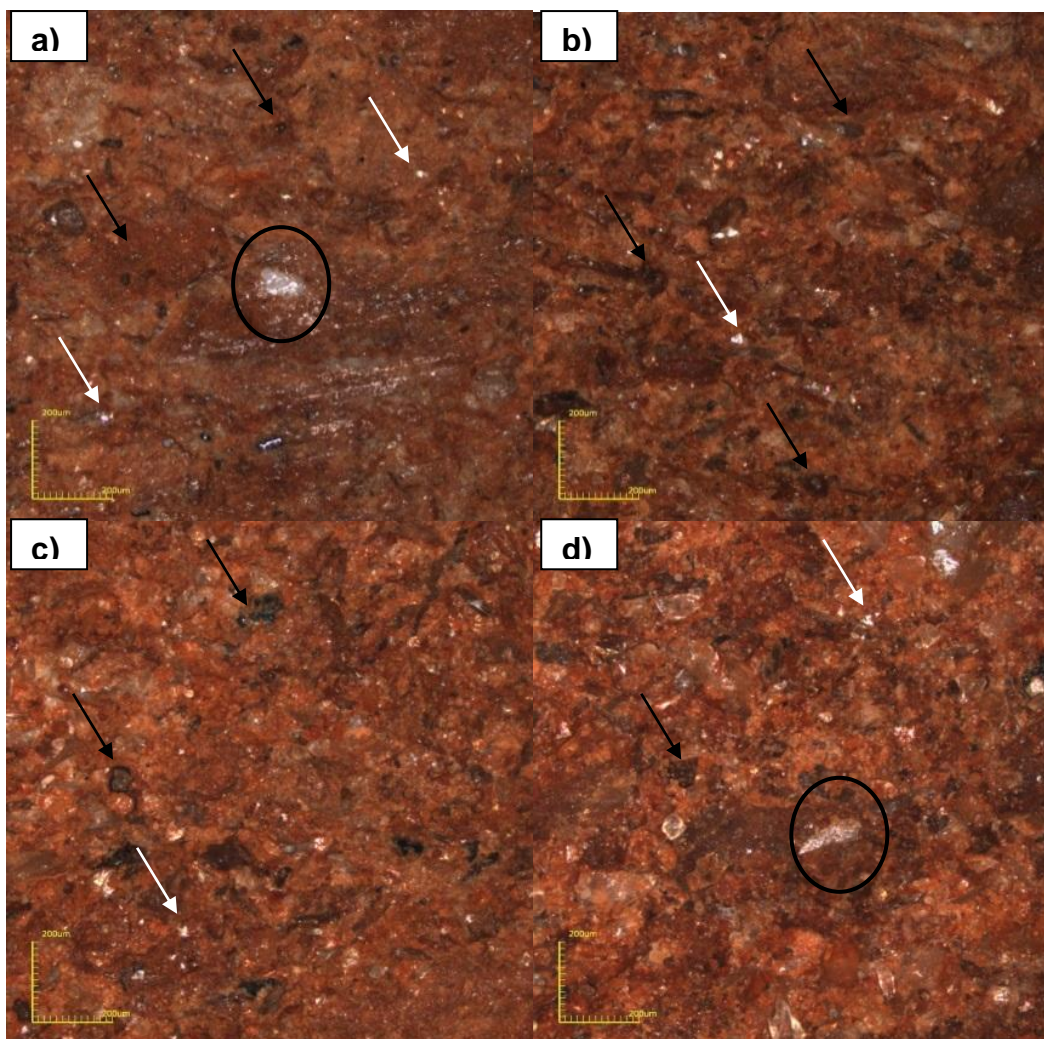
**Figura 2 - Difratograma de raios-X das amostras queimadas com adição de 30% de resíduo de vidro. Q = Quartzo; Cr = Cristobalita; H = Hematita; M = Mica; Mu = Mulita; An = Anortita; PCa = Fosfato de cálcio.**

As Figuras 3 a 5 apresentam a análise microestrutural por microscopia ótica (MO) das cerâmicas queimadas com 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro (a, b, c e d, respectivamente) em temperaturas de 850, 1000 e 1100°C.

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

Na Figura 3 ainda é possível observar a presença de partículas do resíduo de vidro que, não atingindo sua temperatura de amolecimento, mantiveram-se inertes na matriz, essas partículas ficam mais evidentes com o aumento da quantidade de resíduo na massa cerâmica (as partículas são evidenciadas pelas setas brancas).

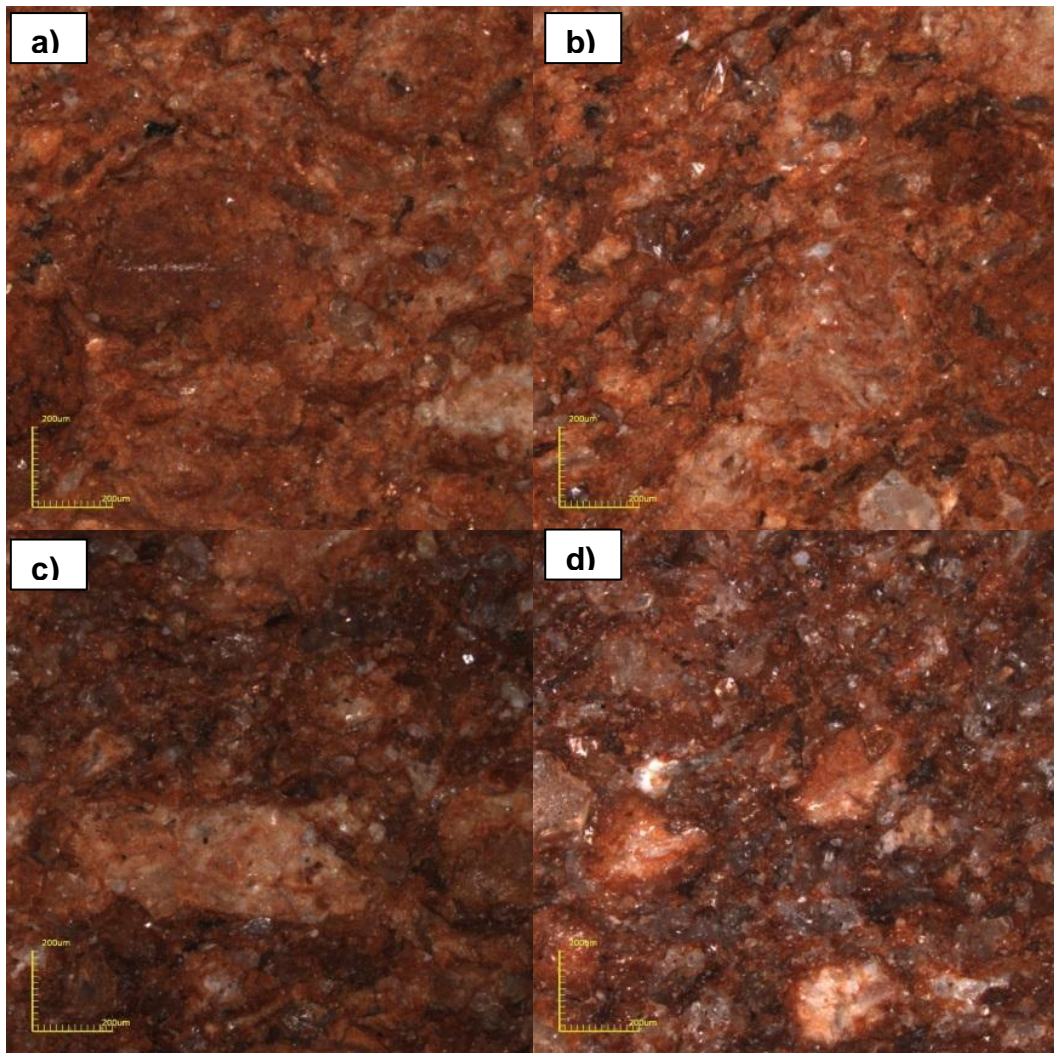
Os riscos diagonais lineares da figura foram causados pelo lixamento, e os pequenos pontos escuros são retiradas superficiais do vidro causados, possivelmente, pelo processo ceramográfico.



**Figura 3 - Microscopia ótica das peças com 0(a), 10(b), 20(c) e 30%(d) de resíduo de vidro queimadas a 850°C**

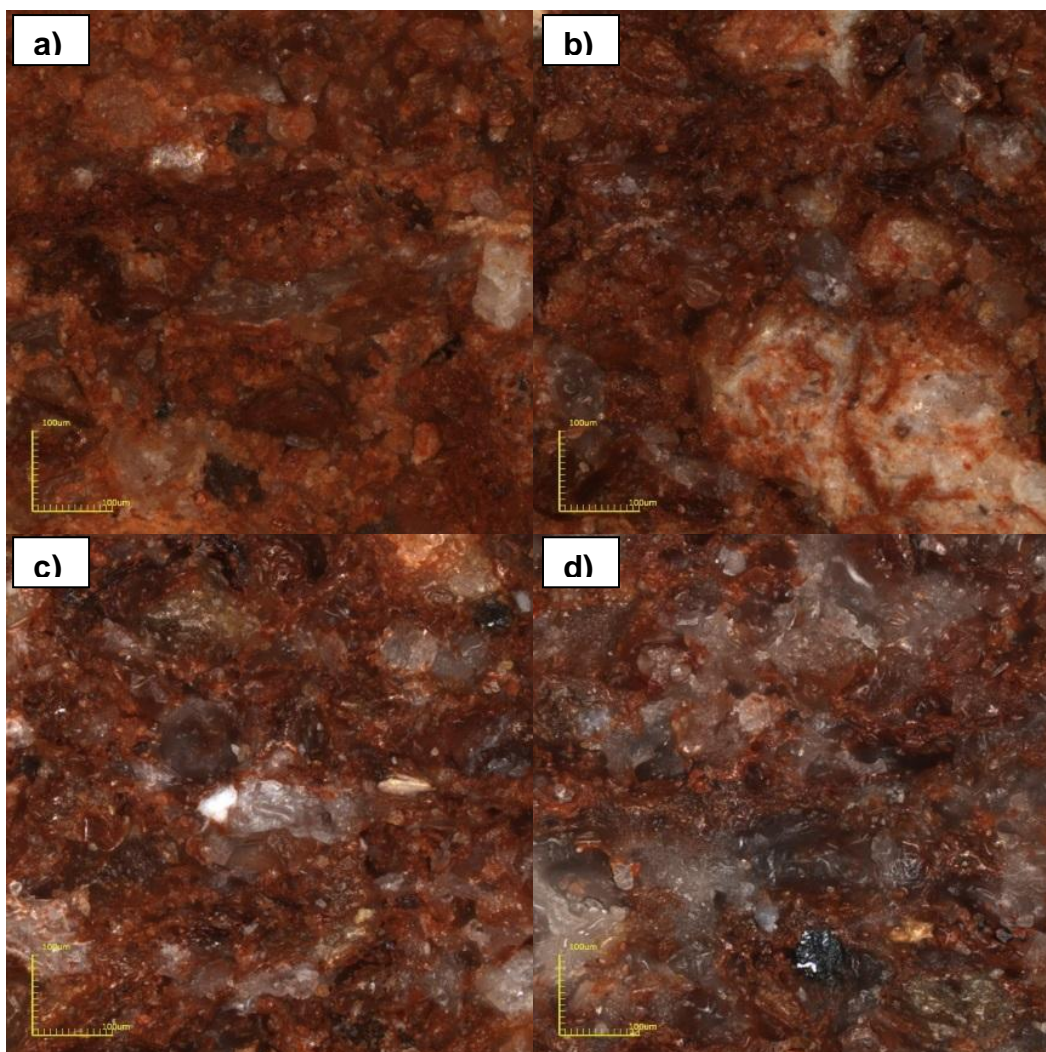
A 1000°C, Figura 4, é possível observar que o resíduo de vidro começa a se apresentar em estado viscoso. A cerâmica exibe uma microestrutura mais alisada em comparação com a temperatura mais baixa (850°C). Isto ocorre em função aos mecanismos de sinterização.

Na temperatura mais alta, 1100°C (Figura 5), nota-se maior concentração do resíduo na superfície da cerâmica e um maior espalhamento na sua estrutura, sobretudo na composição de 30%. Isto pode estar associado ao fluxo viscoso mais intenso nesta temperatura, uma vez que a 1100°C o resíduo de vidro está totalmente fundido. Quando o resíduo amolece, se ele estiver bem disperso, a fase líquida estará disponível em toda estrutura.



**Figura 4 - Microscopia ótica das peças com 0(a), 10(b), 20(c) e 30%(d) de resíduo de vidro queimadas a 1000°C**





**Figura 5 - Microscopia ótica das peças com 0(a), 10(b), 20(c) e 30%(d) de resíduo de vidro queimadas a 1100°C**

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

As Figuras 6 a 8 apresentam as amostras com 30% de resíduo de vidro queimadas nas temperaturas de 850, 1000 e 1100°C, após ataque químico. As Figuras indicadas pelas letras “c” e “d” apresentam as imagens de microscopia ótica (MO) com indicativos de níveis de profundidade, sendo maiores profundidades representadas pela cor azul, sinalizando a formação de fase vítrea atacada pelo ácido. Na Figura 6 (c-d), pode-se observar que na peça queimada a 850°C há poucos vazios superficiais e uma concentração das regiões de fase vítrea em menor

proporção. Estes resultados indicam o que já constatado anteriormente: a 850°C o resíduo ainda não alcançou a temperatura de amolecimento.

A 1000°C (Figura 7), observa-se que dispersão do resíduo de vidro ocorreu mais uniformemente sobre toda a superfície da amostra (Figura 7-d). Com o aumento da temperatura, o resíduo se espalha sobre mais partículas, chegando a distâncias maiores. Nesta temperatura, grande quantidade de resíduo já infiltrou pela estrutura, criando grandes vazios após o ataque químico. Na Figura 8, a microestrutura da peça queimada a 1100°C apresenta uma maior dispersão do resíduo pela cerâmica. Poros maiores e profundos são também vistos.

Na Figura 8 (b), que mostra a estrutura da amostra vista de cima, é possível observar que a superfície não é contínua, apresentando vazios. Possivelmente tais vazios são resultantes de uma boa dispersão e espalhamento do resíduo. Tais descontinuidades atestam também que, a esta temperatura, o resíduo de vidro, consegue penetrar na estrutura via fluxo viscoso preenchendo os espaços entre as partículas da argila.

Partículas brilhantes ainda podem ser observadas nas Figuras 6 (a) e 7(a), podendo estar associadas às partículas de quartzo ou mesmo às partículas de vidro presentes no resíduo que não reagiram com a solução ácida.

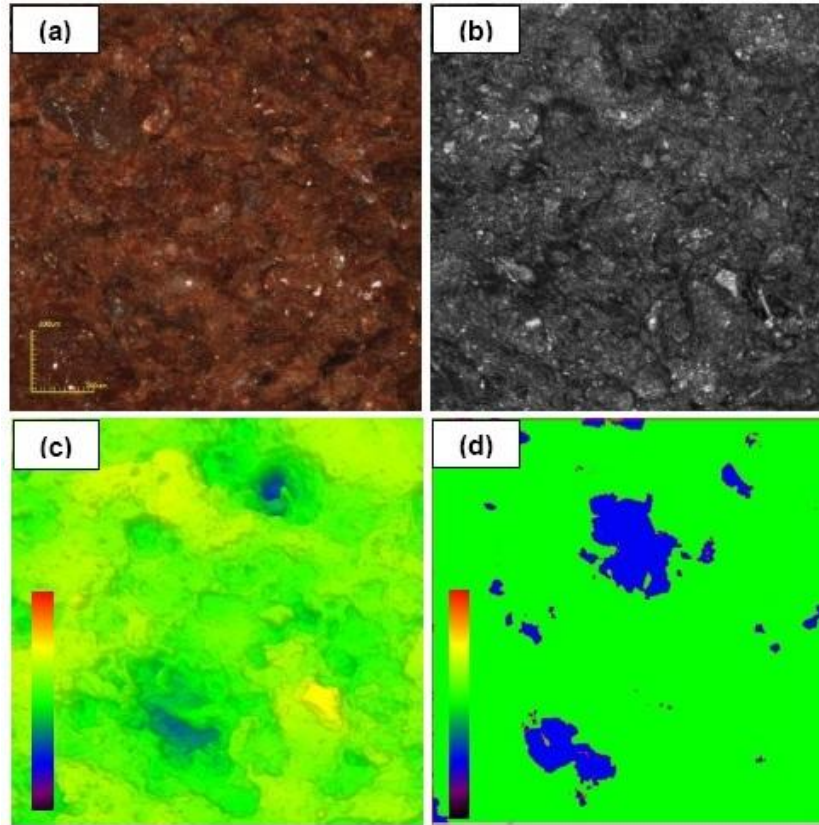


Figura 6 - Microscopia ótica das peças com 30% de resíduo de vidro queimadas a 850°C

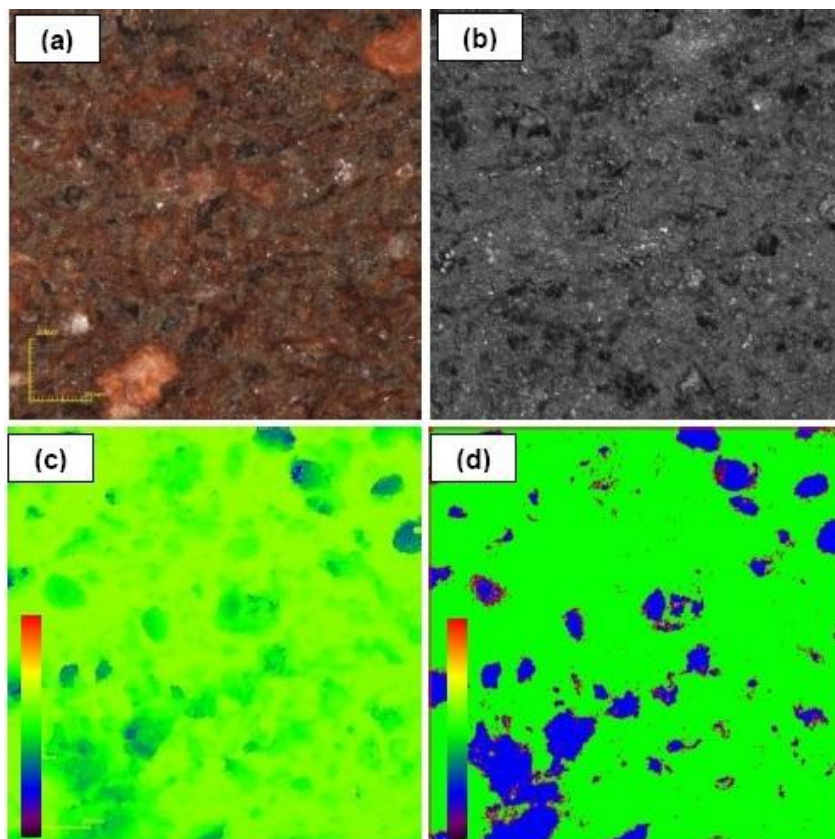
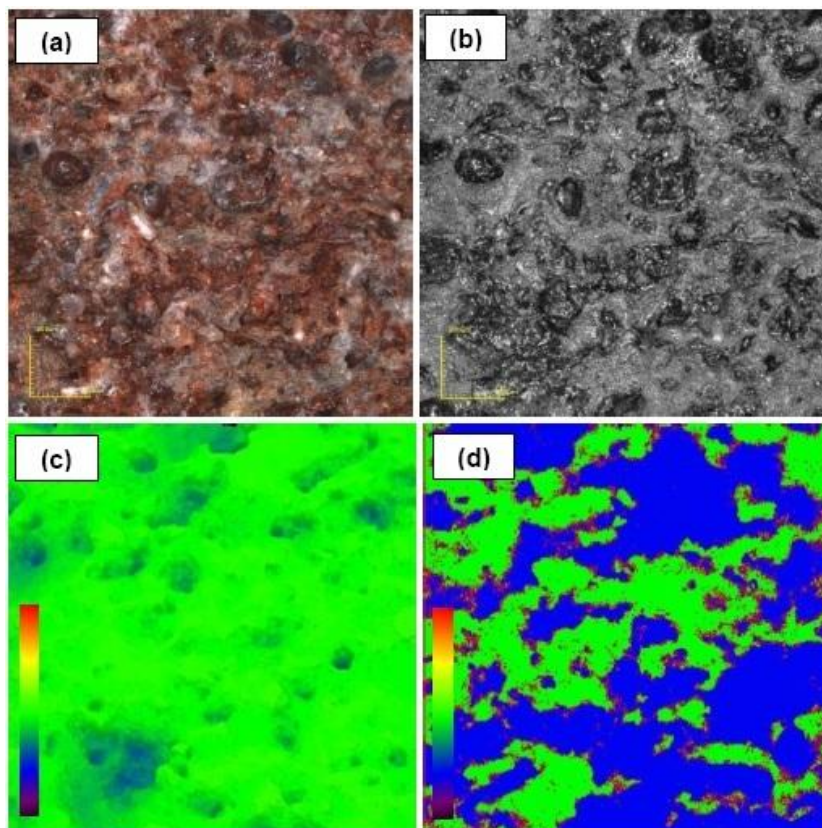


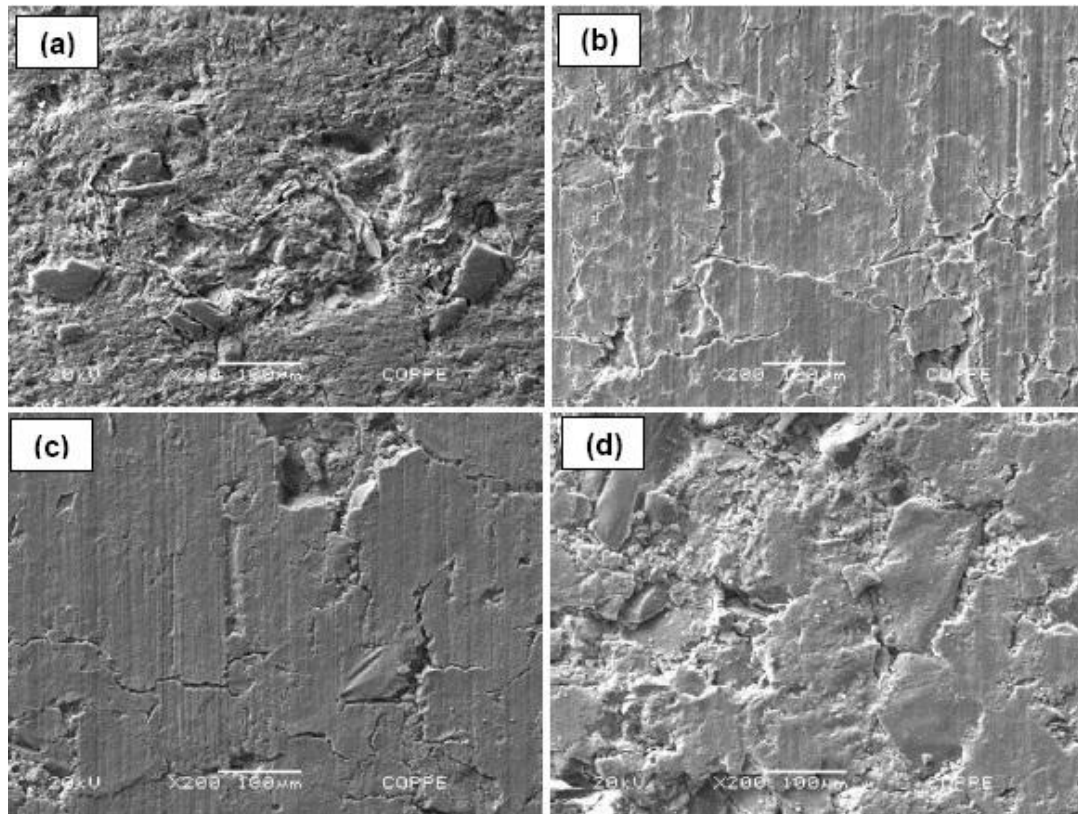
Figura 7 - Microscopia ótica das peças com 30% de resíduo de vidro queimadas a 1000°C



**Figura 8 - Microscopia ótica das peças com 30% de resíduo de vidro queimadas a 1100°C**

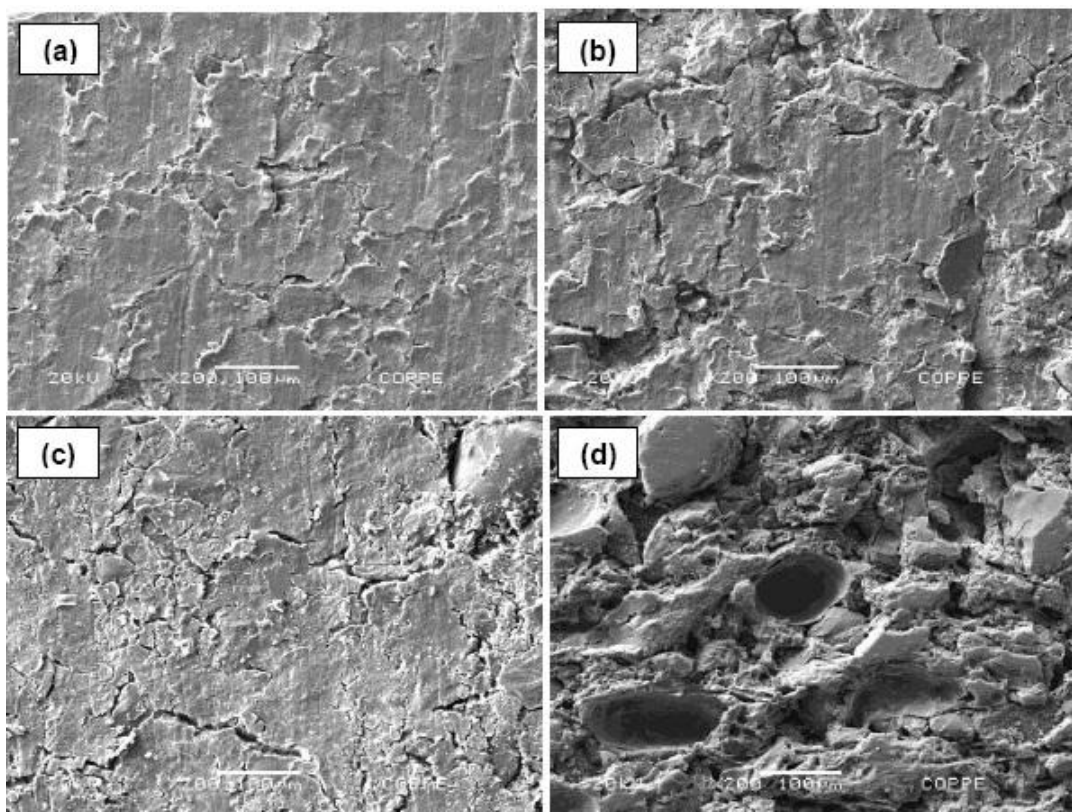
As Figuras de 9 a 11 apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras com 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro (a, b, c e d, respectivamente) queimadas nas temperaturas de 850, 1000 e 1100°C. Nestas figuras pode-se observar que à medida que se adiciona resíduo tende a ocorrer gradativamente o aumento da fase vítrea.

A Figura 9 mostra a estrutura da cerâmica queimada 850°C. Na microestrutura da amostra com a argila pura (Figura 9-a), é possível observar uma superfície lisa com presença de grãos de quartzo evidentes. A adição do resíduo proporcionou uma textura grosseira, uma vez que as partículas de vidro são angulosas e irregulares, tendendo a aglomerarem. Já que nesta temperatura não há formação suficiente de fase líquida para propiciar formação de fase vítrea e uma sinterização eficiente.



**Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0(a),10(b), 20(c) e 30%(d) de resíduo de vidro queimadas a 850°C**

Na Figura 10 (d) com adição de 30% do resíduo é possível observar que a 1000°C alguns locais da estrutura encontram-se sensivelmente mais densos em comparação à imagem da Figura 9 (d), tais locais mais densos poderiam estar associado a maior presença de fase líquida. O resíduo de vidro mostrou-se capaz de amolecer nesta temperatura e penetrar na estrutura, promovendo a sinterização. Ainda de acordo com esta imagem, observa-se que, nesta temperatura, o resíduo já apresenta bolhas associadas ao amolecimento do resíduo de vidro.



**Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0(a),10(b), 20(c) e 30%(d) de resíduo de vidro queimadas a 1000°C.**

Observa-se através da análise da Figura 11, que a estrutura torna-se mais densificada, quando a temperatura de queima é elevada para 1100°C. A porosidade vai diminuindo, ou seja, sendo fechada e a superfície muda de aspecto, tornando-se mais densa e menos rugosa. É possível notar também poros esféricos, possivelmente associados às emissões de gases resultantes da decomposição de eventuais impurezas presentes no resíduo de vidro.

Durante a sinterização, o vidro amolecido causa efeitos que depende do volume da fase vítrea, da sua viscosidade na temperatura de queima, da sua molhabilidade com respeito à fase sólida, e a sua dispersão pela estrutura.

Quanto maior o volume do líquido, maior será sua influência sobre a densificação da estrutura. Isto pode ser notado quando se aumentou o teor de resíduo de vidro de 10%, para 20% e para 30% em peso.

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

Estes resultados são corroborados pelos valores obtidos nas propriedades tecnológicas investigadas, que indicaram que acima de 950°C, para todos os teores de resíduo de vidro, ocorre uma redução na absorção de água e um aumento da resistência mecânica, sendo estes resultados ainda mais evidentes a 1100°C com 30% de resíduo de vidro.

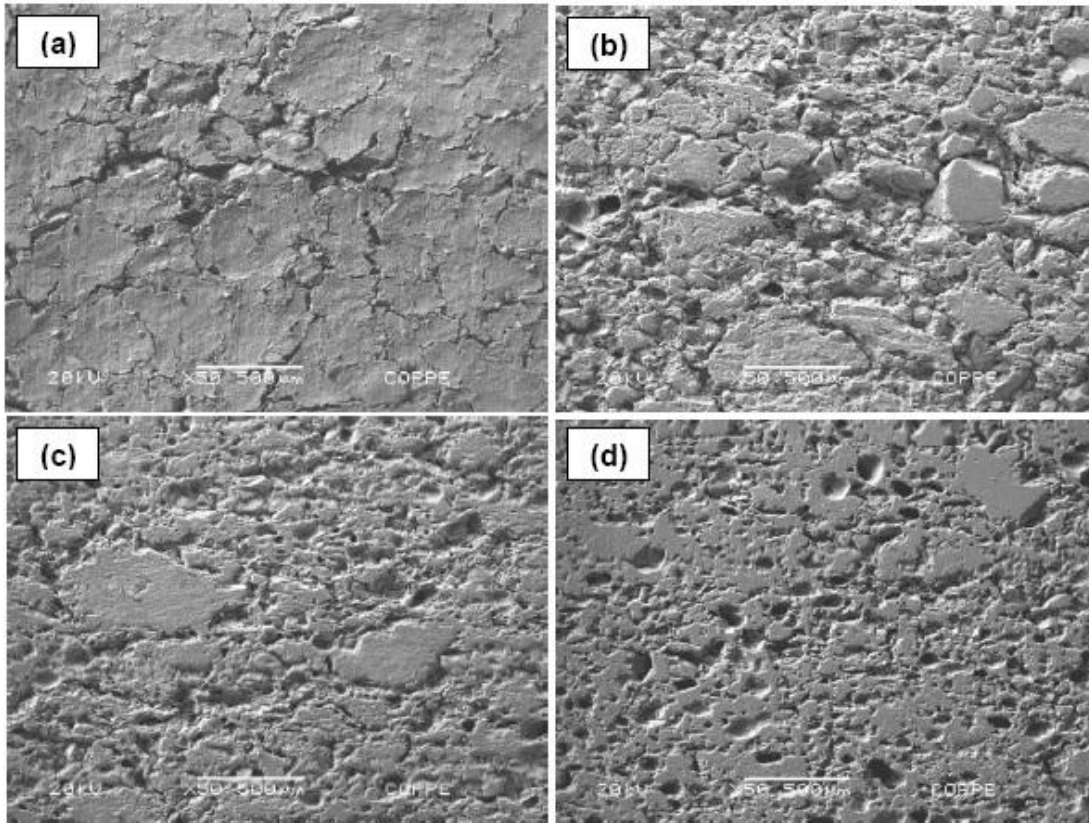


Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0(a),10(b), 20(c) e 30%(d) de resíduo de vidro queimadas a 1100°C

As Figuras de 12 a 14 mostram a superfície da cerâmica com 30% de resíduo de vidro incorporado queimada a 850, 1000 e 1100°C com aumento de 200 vezes, porém destacando partículas submetidas à análise de EDS. As partículas, de acordo com o seu espectro EDS, são ricas em silício, alumínio, magnésio, sódio, cálcio e fósforo, estes elementos estão presentes na composição química do resíduo.

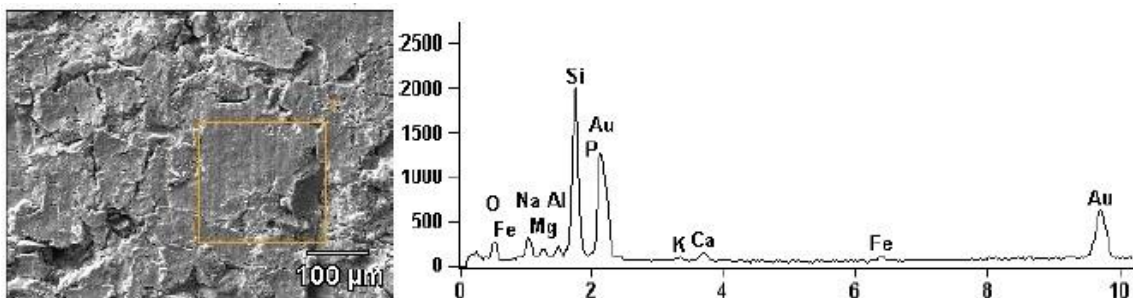


Figura 12 - Micrografia de MEV com espectro de EDS com 30% de resíduo de vidro a 850°C

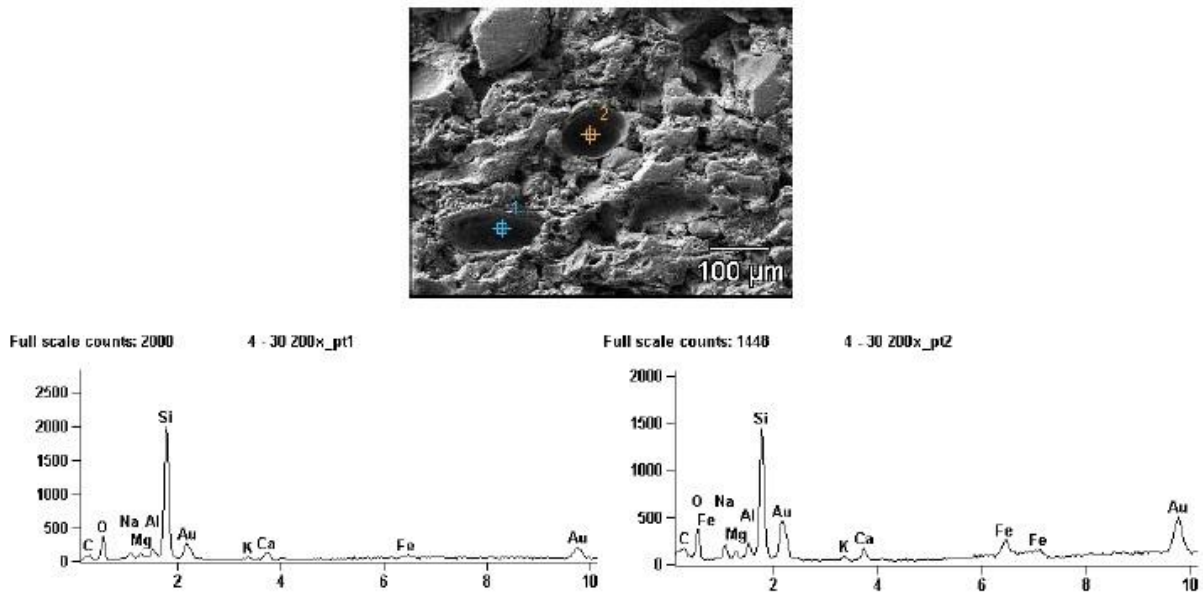


Figura 13 - Micrografia de MEV com espectro de EDS com 30% de resíduo de vidro a 1000°C.

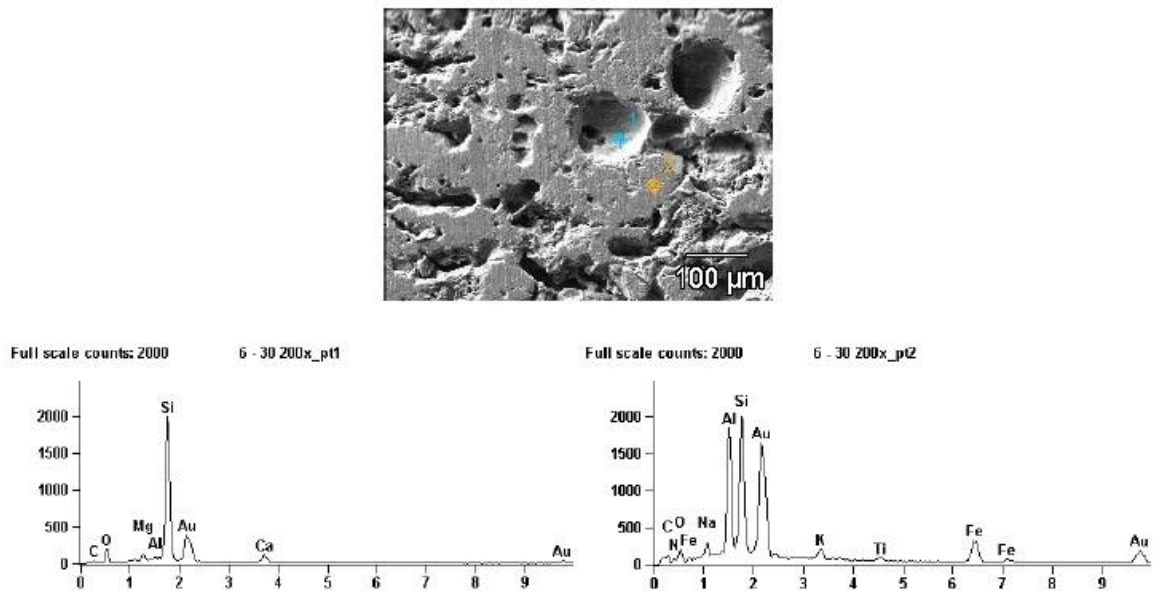


Figura 14 - Micrografia de MEV com espectro de EDS com 30% de resíduo de vidro a 1100°C.

## 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:

- A análise por Difração de raios-X na cerâmica sem adição do resíduo, queimada a 850°C, apresentou em sua constituição o quartzo e a hematita. Quando



a temperatura foi elevada para 1100°C, observou-se a presença de feldspatos. Com a adição do resíduo novas fases foram formadas tais como cristobalita, fosfato de cálcio e anortita.

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

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ (proc. n. E-26/103.023/2008), ao CNPq (proc. n. 306027/2008-9) e 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. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **Determinação do Limite de Plasticidade**, NBR – 7180, Rio de Janeiro, 1984.

6. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **Determinação do Limite de Liquidez**, NBR – 6459, Rio de Janeiro, 1984.

7. ABAJO, M. F. (2000). **Manual Sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos**. Ed. BELRALMAR S.A. Espanha. 360p.

8. CALLISTER, W.D.J. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2007.

## **ANALYSIS MICROSTRUCTURAL OF THE INCORPORATION OF WASTE FLUORESCENT LAMP GLASS INTO CLAYEY CERAMIC**

### **ABSTRACT**

*The recycling and reuse of waste has become a very important global concern in recent years. With the increasing consumption and disposal of fluorescent lamps has raised concerns about the disposal of waste generated. Then, one possibility to allocate the lamp glass is its incorporation into clayey ceramic. This viability may be justified, in part, by the chemical composition in which many waste glass have a high content of oxides considered flux, which enables an improvement in the quality of the ceramic. Thus, this work has as its objective to evaluate the effect of the incorporation of glass powder waste of fluorescent lamp, obtained by the equipment "Papa-Lâmpadas", in a red ceramic microstructure. 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 fired in a muffle furnace at temperatures of 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C and 1100 °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: clayey ceramic, waste, fluorescent lamp glass, microstructure.