

## **Reformulação de esmaltes cerâmicos a partir de vidros reciclados de CRT.**

**Revelo, R. J.<sup>(1)</sup>; Ferreira, E. B.<sup>(1)</sup>; Dias, L. L.<sup>(2)</sup>; Gomes, K. R.<sup>(2)</sup>; Menegazzo, A. P. M.<sup>(2)</sup>**

**(1) EESC-USP; (2) CCB**

### **RESUMO**

O tubo de raios catódicos (CRT) do monitor de computadores descartados forma um resíduo eletroeletrônico que acumula um grande volume, mas encontra poucas alternativas viáveis de reciclagem. Dentre os diferentes vidros silicatos que compõem o CRT, o da tela possui altas porcentagens de óxidos de metais alcalinos e alcalino terrosos, e assim grande potencial de reaproveitamento em esmaltes cerâmicos. Testamos então a substituição parcial de fritas pelo vidro de telas CRT na composição de um esmalte típico. As composições químicas foram caracterizadas por espectrometria de emissão atômica. Suspensões aquosas contendo substituições de 10 a 50% da massa de fritas por vidro de telas CRT foram preparadas e aplicadas sobre substratos argilosos prensados, posteriormente queimados em ciclos de queima semelhantes aos industriais. Os coeficientes de expansão térmica foram calculados a partir da composição química e caracterizados por dilatometria. A cor e a transparência dos esmaltes foram caracterizadas por colorimetria. Em uma análise comparativa, os resultados foram equivalentes aos dos esmaltes tradicionais.

**Palavras-chave:** CRT, esmaltes, fritas, revestimentos, reciclagem.

### **INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA**

A disposição da sucata de equipamentos elétricos e eletrônicos tem-se convertido em um problema significativo em muitos países. Em especial na última década o incremento destes resíduos tem sido apreciável. O rápido avanço da tecnologia de fabricação de televisores e monitores tem cada vez mais causado a troca destes aparelhos por produtos mais novos e modernos. Simultaneamente, o período de vida útil dos aparelhos decresce com o tempo. Ainda, como resultado do alcance de uma maior parcela da população a TVs e computadores pessoais, a obsolescência

aumenta a cada ano <sup>(1)</sup>. O contínuo descarte de TVs e monitores com tecnologia de tubo de raios catódicos (CRT, do inglês Cathode Ray Tube) tem-se convertido em um problema ambiental global. De uma perspectiva global, se estima que só 26,75% dos CRTs descartados são reciclados, 59% são aterrados e 14,75% são incinerados <sup>(1)</sup>. A reciclagem de vidros provenientes de CRTs parece não ser economicamente viável, pelas poucas opções de reaproveitamento próximas aos centros de descarte.

O tubo de raios catódicos, também conhecido como cinescópio, corresponde a aproximadamente dois terços do peso total do monitor baseado nessa tecnologia. Os CRTs geralmente são compostos por três vidros diferentes, cada um com uma composição química particular, diferente dos demais. Na Figura 1, mostram-se os diferentes tipos de vidro encontrados em um CRT. O pescoço, o funil e a tela representam 1%, 33% e 66% do peso total do aparelho, respectivamente. Além disso, o conteúdo de PbO varia de acordo com o tipo de vidro: o pescoço é o que mais chumbo contém com 25% em peso, o funil tem uma média de 20% em peso, enquanto a composição do vidro da tela não tem nada de PbO <sup>(2,3)</sup>. Os vidros de tela e funil são fabricados individualmente e mais tarde são juntados por soldagem de frita <sup>(4)</sup>.

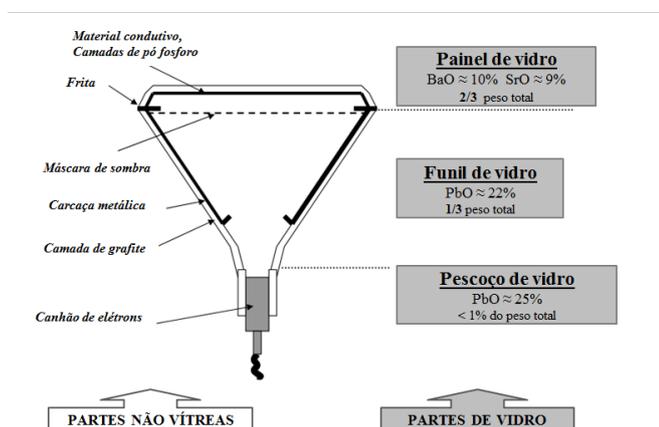


Figura 1. Partes de um CRT. <sup>3</sup>

Uma possibilidade interessante de reciclagem dos vidros de monitores CRT é incorporá-los em esmaltes de revestimentos cerâmicos como substituto do material vítreo, chamado frita. Cacos de vidro de CRT podem se tornar uma importante matéria-prima na formulação de esmaltes, diminuindo o consumo de energia e encurtando o

tempo de produção <sup>(4)</sup>. Os revestimentos cerâmicos para pisos são materiais feitos de dois componentes: o primeiro é um suporte ou substrato, o qual usualmente é baseado em argila e fabricado por prensagem; o segundo é uma camada de esmalte que cobre o substrato e dá ao material proteção na superfície, possibilitando a decoração e conferindo-lhe as propriedades finais do revestimento. O esmalte consiste na aplicação de uma ou mais camadas de vidro com uma espessura entre 75 e 500 µm, cobrindo a superfície do revestimento <sup>(5)</sup>. Este tratamento é aplicado para conferir ao produto sinterizado uma série de propriedades técnicas e estéticas, como: brilho, impermeabilidade, cor, textura e resistência mecânica e química. Em geral, os vidrados são constituídos de fritas, caulim e diferentes óxidos metálicos, e a formulação final do esmalte depende também de outros fatores como, por exemplo, o tempo de maturação, o coeficiente de expansão térmica e a reatividade com o substrato. As fritas são obtidas pela fusão de uma composição de matérias-primas em um forno de altas temperaturas (~1550°C). A massa fundida é resfriada bruscamente, por um processo de laminação ou vertendo-a em água. Este processo transforma o material em um sólido amorfo praticamente insolúvel em água, também conhecido como frita <sup>(5,6)</sup>.

O setor de revestimentos cerâmicos no Brasil cresce de forma consistente desde 2005 e ocupa a segunda posição mundial, tanto em produção como em consumo, menor apenas que a China. Os Estados de São Paulo e Santa Catarina concentram mais de 80% da produção nacional, e o polo de Santa Gertrudes representa mais de 50% dessa produção <sup>(7)</sup>. Além de empresas fabricantes de revestimentos cerâmicos, vários fornecedores de suplementos mantêm atividades na região, em particular fabricantes de fritas, matérias-primas para corantes e esmaltes cerâmicos. O consumo estimado de fritas no Brasil é superior a 500 mil ton/ano e o setor chegou a faturar R\$ 1,26 bilhões em 2008 entre fritas e seus derivados <sup>(7)</sup>. Nesse sentido, destinar cacos de vidro reciclados de cinescópios como insumos para fabricação de vidrados e outras matérias-primas alternativas para a indústria de revestimento é uma grande oportunidade de negócio. Pelo exposto acima, o objetivo desse trabalho é reutilizar o vidro de telas de tubos de raios catódicos do monitor de computadores descartados como matéria-prima na formulação de esmaltes para revestimentos cerâmicos.

## MATERIAIS E METODOS

Há dois tipos de tubos de raios catódicos: branco e preto (ou monocromáticos) e coloridos (policromáticos). Estes dois tipos têm vidros de composições químicas diferentes <sup>(3)</sup>. Para a parte experimental se utilizou o vidro de tela de CRTs policromáticos da marca LG e data de fabricação após 2008. A frita utilizada foi uma frita transparente de queima rápida para revestimentos de monoqueima que será utilizada como referência.

O vidro de telas CRT e a frita foram caracterizados química e termicamente. As amostras de frita transparente contém boro, um elemento leve que não é detectado por espectrometria de fluorescência de Raios-X (FRX). Por isso, a composição química dos vidrados e das fritas foi determinada pela técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma induzido, ICP-AES. O comportamento térmico das amostras foi estudado por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC 404, Netzsch) para determinação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), à 10 °C/min até 1200 °C e resfriamento à mesma taxa. Para o cálculo do coeficiente de expansão térmica (CTE,  $\alpha$ ) dos vidrados e do suporte cerâmico, bem como da temperatura de amolecimento ( $T_a$ ) do vidrado, foram realizadas análises dilatométricas (Netzsch Dilatometer 402 EP), também a uma taxa de 10 °C/min até uma temperatura máxima de 900 °C.

Propriedades físicas como o coeficiente de expansão térmica e a viscosidade de materiais no estado fundido ou vítreo dependem unicamente de sua composição química, e por isso podem ser previstas através de modelos empíricos como funções dessa composição. Conhecida a composição química da tela CRT e da frita transparente, foram então feitas simulações de seus teores para que uma mistura de ambos atinja valores de propriedades próximos aos desejados. As simulações foram realizadas através do software e banco de dados Sciglass®, que reúne os modelos empíricos mais representativos de propriedades de vidros em função da composição. As porcentagens de substituição da frita pelo caco de tela CRT foram 10%, 20%, 30%, 40% e 50% em peso, essas formulações de esmaltes foram testadas através de simulações pelo Sciglass® e logo medidas experimentalmente.

Alguns modelos utilizam expressões lineares aditivas das propriedades em função da proporção dos óxidos na composição. Por exemplo, no cálculo do coeficiente de expansão térmica utiliza-se a equação (A), onde  $p_i$  é a concentração em massa de um óxido individual  $i$  e  $\alpha_i$  é seu fator de expansão térmica característico <sup>(3,8)</sup>.

$$\alpha = \alpha_1 \cdot p_1 + \alpha_2 \cdot p_2 + \dots + \alpha_n \cdot p_n = \sum_i \alpha_i \cdot p_i \quad (A)$$

A viscosidade depende tanto da composição química do vidro quanto da temperatura. Os valores de viscosidade ( $\eta$ ) a temperaturas fixas são sensíveis às mudanças de composição e podem ser calculados com modelos empíricos listados na calculadora do Sciglass®. A relação viscosidade-temperatura dada é posteriormente dada pela equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) (Equação B) <sup>(9)</sup>.

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (B)$$

onde A, B e  $T_0$  são parâmetros empíricos obtidos do ajuste da Equação (B) aos dados experimentais.

As formulações de esmalte foram preparadas para aplicação em revestimentos na forma de suspensões contendo 30% de água e 70% de sólidos, que por sua vez foi composta de 93,6% frita, 6,0% caulim, 0,2% hexametáfosfato de sódio e 0,2% carboximetilcelulose; percentagens em massa. Todas as composições foram misturadas e moídas por via úmida em um moinho de bolas durante 5 h para uma carga de massa seca de 1100 g. Após a moagem, a densidade, o conteúdo de sólidos e o resíduo com granulometria acima de 45  $\mu\text{m}$  foram medidos para controle. <sup>(10,11)</sup>. A suspensão de esmalte foi aplicada através de um binil ao substrato a verde de monoqueima, previamente engobado, garantindo uma camada homogênea <sup>(12,13)</sup>.

As amostras esmaltadas foram então queimadas em um forno a rolos de laboratório (marca Inti), com um ciclo de 20 min até uma temperatura máxima de 1015 °C, que são as condições de queima típicas para esse tipo de produto, resultando em uma absorção de água entre 6% e 10%, ou seja, de revestimentos do grupo B11b da norma técnica brasileira de placas cerâmicas. <sup>(14)</sup>. As peças cerâmicas esmaltadas e sinterizadas foram avaliadas pelas suas características estéticas e a transparência do esmalte medida utilizando-se um espectrofotômetro Minolta (CM 2600D).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO.

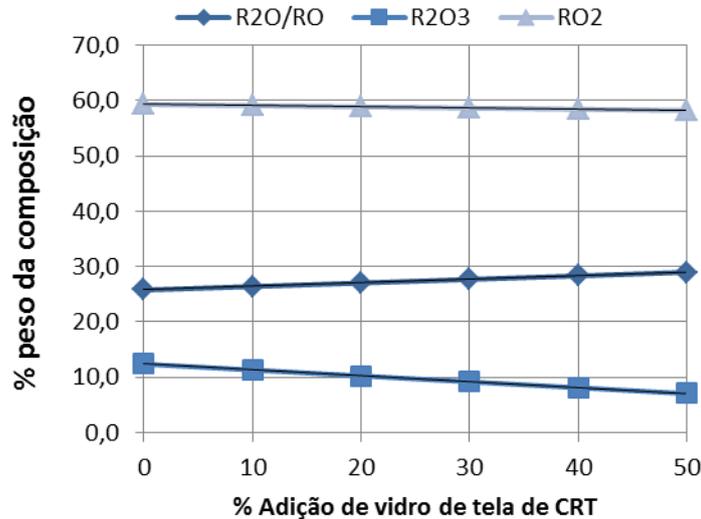
A caracterização química de uma amostra de vidro de telas CRT e da frita transparente é apresentada na Tabela 2. De acordo com a representação de Seger <sup>(15)</sup> os óxidos podem ser agrupados de acordo com a relação de seu elemento *R* com o oxigênio, por exemplo: os compostos RO/R<sub>2</sub>O correspondem aos elementos com relação 1:1 e 2:1, respectivamente, com o oxigênio e atuam como fundentes. As composições R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão em relação 2:3 com o oxigênio, basicamente a alumina e o óxido de boro, e atuam como estabilizadores do vidro fundido. Enquanto o RO<sub>2</sub> que está em relação 1:2 como o oxigênio, geralmente a sílica e as vezes o óxido de titânio ou zircônio, podem ajudar como formadores de vidro.

**Tabela 2.** Caracterização química (ICP-AES) da tela CRT e da frita.

Óxido %peso	Frita	Tela de CRT
Na <sub>2</sub> O	1,5	7,4
K <sub>2</sub> O	3,9	5,6
MgO	1,6	0,0
CaO	15,8	0,1
SrO	0,0	9,2
BaO	0,7	9,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	0,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2	1,7
SiO <sub>2</sub>	59,3	56,8
TiO <sub>2</sub>	0,0	0,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,0
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0	0,1
ZnO	2,2	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	0,0
T <sub>g</sub> , DSC	639	496
T <sub>g</sub> , Dilatômetro	628	500

A Figura 2 mostra o comportamento desses óxidos de acordo com a adição de vidro de tela CRT à formulação do esmalte. Ao aumentar a adição do caco da tela até um teor de 50% em peso, os óxidos fundentes aumentam em mais de 3%, enquanto os óxidos estabilizadores e formadores diminuem em mais de 5% e 1% em peso da formulação, respectivamente. Uma das razões é que elementos alcalino terrosos, como

o boro e o estrôncio, aumentam de concentração. Como resultado, a temperatura de queima do esmalte deve diminuir, como demonstrarão as simulações e os testes de queima.

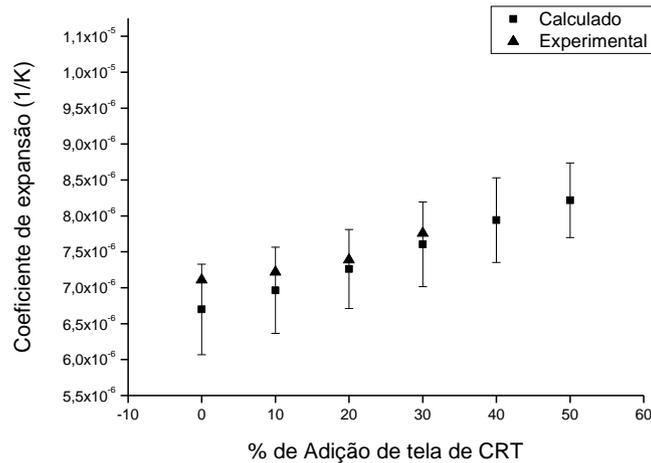


**Figura 2.** Composição química de acordo com a representação de Seger <sup>(15)</sup> para substituições da frita por vidro de tela CRT.

Na Tabela 2 também se apresenta a temperatura de transição vítrea  $T_g$  determinada por DSC e por Dilatometria. Pode-se observar que a temperatura de transição vítrea é menor para o vidro da tela CRT que o da frita comercial, principalmente pela diferença de composição química, por exemplo, o alto conteúdo de bário no vidro CRT não só atua como fundente como também diminui a temperatura de transição vítrea.

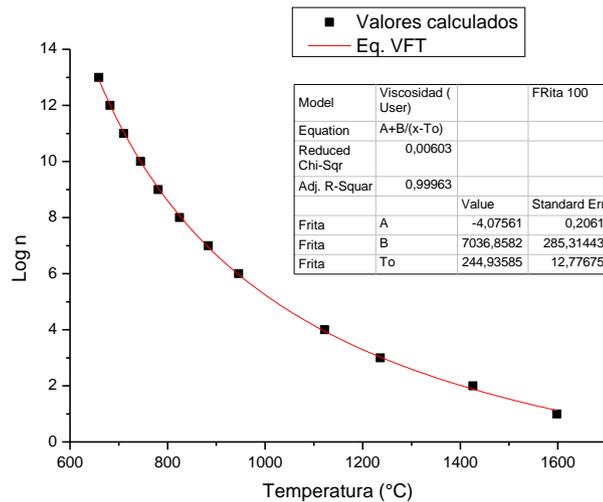
Utilizando os valores da composição química, testamos os modelos empíricos do coeficiente de expansão térmica (CET) e da viscosidade, e os comparamos com os valores obtidos experimentalmente. Na Figura 3 apresentam-se os valores de CET calculados por modelos empíricos e dados experimentais determinados por dilatometria para uma faixa de temperatura entre 25 e 325°C. Tanto os valores calculados como os experimentais tem uma tendência a aumentar como a adição do vidro de tela. Além disso, pode-se observar que os dados experimentais se encontram dentro da faixa do desvio padrão do cálculo do modelo para cada composição. As diferenças dos valores experimentais da média dos dados calculados podem ter acontecido pela falta de

homogeneidade dos componentes do esmalte depois da queima, devido ao ciclo térmico muito rápido dentro do forno.



**Figura 3.** CET calculado e experimental para distintas composições.

A Figura 4 mostra a curva de viscosidade em função da temperatura para a frita comercial. Os dados de temperatura foram obtidos de modelos empíricos para cada valor de  $\eta(T)$  apresentado. A linha vermelha ajusta os valores calculados à função VFT, avaliando os parâmetros A, B e  $T_0$ , como mostrados na tabela inserida na Figura 4. O mesmo procedimento foi feito para cada composição da Tabela 1 e os principais valores de viscosidade e temperaturas correspondentes são resumidos na Tabela 3.



**Figura 4.** Cálculo Viscosidade-Temperatura da frita transparente.

Os valores calculados de viscosidade podem orientar a escolha das temperaturas de processo, como a temperatura de queima das formulações de esmalte estudadas. Ainda que não se tenham realizados testes experimentais de viscosidade do vidro, uma comparação qualitativa pode ser feita com as queimas feitas no forno. A temperatura de queima deve ser superior à temperatura no ponto de amolecimento Littleton, <sup>(16)</sup> para garantir um ótimo recobrimento do esmalte sobre a base cerâmica. Esse ponto de viscosidade corresponde à temperatura quando o vidro começa a se deformar sob seu próprio peso. Como anteriormente se mencionou, com a adição do caco de vidro a temperatura de queima e transição vítrea caem. No caso do Log(6,6), que corresponde ao ponto Littleton, a temperatura diminui bastante acima do 20% da adição.

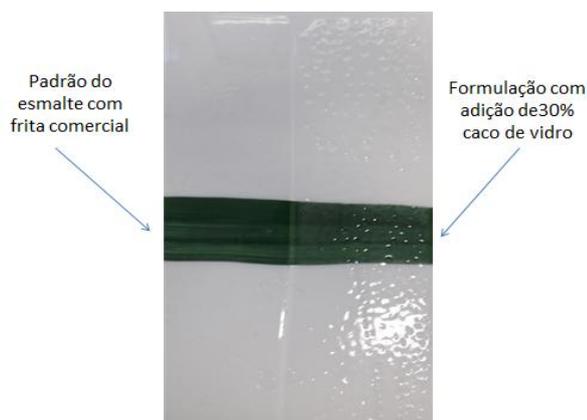
**Tabela 3.** Cálculos das temperaturas da equação VFT.

Viscosidade Log ( $\eta$ /Pa*s)	Temperatura (°C)	% Adição de vidro de tela de CRT					
		0	10	20	30	40	50
4	Ponto de Fluxo	1116	1119	1129	1111	1101	1094
6,6	Ponto de amolecimento Littleton	904	903	902	887	870	853
9	Ponto de amolecimento dilatométrico	783	779	775	769	753	732
11		712	705	702	702	688	665
12	Transição Vítrea	683	675	672	676	662	639
13,3		650	641	639	646	634	609

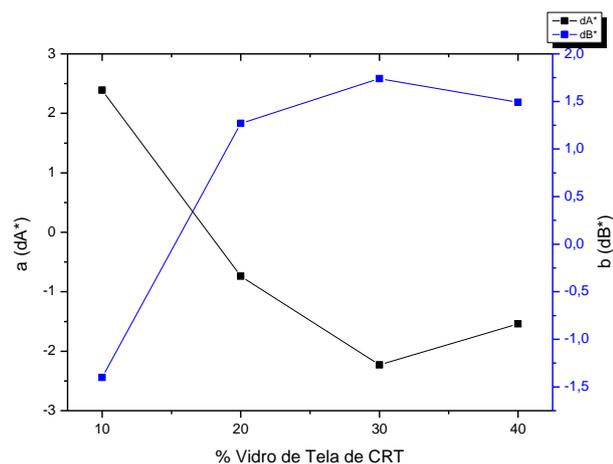
Observou-se nas peças queimadas à temperatura estabelecida na metodologia que as formulações que contém caco de vidro apresentam bolhas e furos na superfície do esmalte, ocasionados pela diminuição da temperatura de amolecimento do vidro, que assim sela a saída dos gases da decomposição do material calcário contido na massa cerâmica do substrato, que ocorre entre 850 e 900 °C. A Figura 5 apresenta as peças depois da queima no forno a rolos a 1015 °C em um ciclo térmico de 20 min. O aumento do ciclo de queima para 30 min com a mesma temperatura de 1015 °C deu tempo para os gases saírem antes que o esmalte impermeabilize a superfície.

As análises colorimétricas de transparência dos esmaltes são mostrados na Figura 6, onde são desenhados  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ , que é a diferença entre os parâmetros de

cromaticidade (Sistema CIELab) e os valores da referência. O gráfico mostra que há uma variação na cromaticidade tanto no parâmetro  $a^*$  (vermelho-verde) como no  $b^*$  (amarelo-azul). A variação é maior no valor de  $a^*$  fazendo que o esmalte esteja com uma tênue coloração distinta de zero ou seja uma pequena variação de cor. A causa da diferença nos valores pode ser a presença de pontos de dispersão da luz, como pequenos furos ou heterogeneidades na luminosidade do corante.



**Figura 5.** Peça esmaltada e queimada a 1015°C em um ciclo de 20 min.



**Figura 6.** Variação dos parâmetros colorimétricos com a adição de vidro de CRT.

## CONCLUSÕES

O vidro de painel é um silicato com alto conteúdo de estrôncio e boro, aumentando sua ação fundente e as temperaturas de queima e transição vítrea do esmalte. Mesmo assim, o coeficiente de expansão térmica também aumenta,

afastando-se dos valores do substrato, pelo que não é possível ter um esmalte cerâmico compatível com o substrato acima de 30% em peso de caco de vidro de CRT.

As queimas realizadas com os esmaltes preparados indicaram a necessidade de ajuste do ciclo térmico para permitir a saída de gases da decomposição do calcário e evitar defeitos estéticos na superfície.

### **AGRADECIMENTOS.**

Os autores agradecem à empresa Centro Cerâmico do Brasil, CCB, pelo apoio dado ao desenvolvimento deste trabalho, à empresas Recicl@tesc, à FAPESP: nº do Processo: 2013/07793-6 Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à CAPES pela bolsa de pós-graduação.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

1. Xu, Q., Li, G., He, W., Huang, J. & Shi, X. Cathode ray tube (CRT) recycling: current capabilities in China and research progress. *Waste Manag.* **32**, 1566–74 (2012).
2. Menad, N. Cathode ray tube recycling. *Resour. Conserv. Recycl.* **26**, 143–154 (1999).
3. Méar, F., Yot, P., Cambon, M. & Ribes, M. The characterization of waste cathode-ray tube glass. *Waste Manag.* **26**, 1468–76 (2006).
4. Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A. & Lancellotti, I. CRT glass state of the art. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 1623–1629 (2007).
5. Casasola, R., Rincón, J. M. & Romero, M. Glass–ceramic glazes for ceramic tiles: a review. *J. Mater. Sci.* **47**, 553–582 (2011).
6. Torres, F. J., Ruiz de Sola, E. & Alarcón, J. Mechanism of crystallization of fast fired mullite-based glass–ceramic glazes for floor-tiles. *J. Non. Cryst. Solids* **352**, 2159–2165 (2006).
7. Prado, U. S. do & Bressiani, J. C. Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira na Última Década. *Cerâmica Ind.* **18**, 7–11 (2013).
8. Fluegel, A. Thermal Expansion Calculation of Silicate Glasses at 210. **60**, 1–25 (2007).
9. Fluegel, A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. **48**, 13–30 (2007).

10. Andreola, F. *et al.* Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses. *Waste Manag.* **25**, 183–9 (2005).
11. Julian Aparisi; Luis Fernando Sánchez; Julio Cesar Amorós; Alejandro Escardino; Maria Juan Orts; Simone Mestre. Obtaining Smooth, White Floor Tile Glazes From Zirconium-free frits. *World Congr. Ceram. tile Qual. Castellón* 65–80 (1998).
12. Pracidelli, S. Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes. **13**, (2008).
13. Pedro, A., Oliveira, N. De, Rubem, O. & Montedo, K. Esmates Vitrocerâmicos : Características e Soluções Técnicas. **12**, 11–14 (2007).
14. ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 1381 Placas cerâmicas para revestimento Especificação e métodos de ensaios. 1–78 (1997).
15. Hermann August Seger. *Collected Writings*. 582 (Chemical Publishing Company, 1902).
16. Fluegel, A. Statistical regression modelling of glass properties – a tutorial. **50**, (2009).

## **REFORMULATION OF CERAMIC GLAZES FROM RECYCLED CRT GLASS**

### **ABSTRACT**

The cathode ray tubes (CRT) of discarded computer's monitor form an electronic residue with few viable recycling alternatives. Among the different silicate glasses that make CRTs, the screen has high percentages of alkali and alkaline earth metal oxides, which thus have great potential for reuse in ceramic glazes. We tested the partial replacement of frits for glass of CRT panels in the composition of a typical glaze. The chemical compositions have been characterized by ICP-AES. Aqueous suspensions containing 10 to 50% by weight of CRT screen glass substituting the traditional frit were prepared and applied on pressed clay substrates, subsequently fired in cycles similar to industrial firing. The thermal expansion coefficients were calculated from the chemical composition characterized by dilatometry. The color and transparency of the glazes were characterized by colorimetry. In a comparative analysis, the results were equivalent to those of the traditional glazes.

Keywords: CRT, Glazes, Frits, Recycled glass, Ceramic tiles