

## PRODUÇÃO DE FRITAS CERÂMICAS A PARTIR DO VIDRO DE LÂMPADAS FLUORESCENTES

V.L. Mombach<sup>1</sup>, H. G. Riella<sup>1</sup>, N. C. Kuhnen<sup>1</sup> e E.F.U. Carvalho<sup>2</sup>

E-mail: veralucia@enq.ufsc.br

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário, Trindade, Florianópolis/ SC.

<sup>2</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP.

### RESUMO:

*Os problemas ambientais produzidos pelo descarte de lâmpadas fluorescentes vêm preocupando os ambientalistas. O resíduo proveniente das lâmpadas fluorescentes foi classificado quanto a sua periculosidade conforme a Norma Brasileira de Resíduos Sólidos para posterior análise-química objetivando a produção de fritas. Três tipos de fritas (branca, transparente e mate), foram produzidas agregando vidro lavado e não lavado a uma formulação industrial. As fritas foram caracterizadas por Dilatometria e Difractometria de Raios X. Os resultados mostraram ser possível e viável, agregar até 20% de vidro das lâmpadas na frita Branca e Transparente sem comprometer a qualidade das mesmas. A frita Mate mostrou-se sensível à presença de contaminantes mesmo com a incorporação de apenas 10% de vidro. A característica que se mostrou mais sensível em relação à lavagem do vidro das lâmpadas foi o brilho.*

**Palavras-chave:** Fritas, Lâmpadas Fluorescentes, Vidro, Reciclagem.

### INTRODUÇÃO:

O homem tem feito uso da iluminação artificial por milhares de anos. O homem descobriu a utilidade desta nos tempos da caverna, quando fazia uso do fogo com esta finalidade. Tal área do conhecimento humano está em constante evolução, permitindo o desenvolvimento de novas e eficientes fontes de luz.

Com o intuito de diminuir o consumo de energia elétrica, novas lâmpadas mais econômicas foram desenvolvidas. Inicialmente vieram as lâmpadas incandescentes e depois as fluorescentes, que são mais vantajosas, por possuírem maior eficiência luminosa. Porém, o que é economia para nós, significa mais contaminação para o ambiente, principalmente, devido ao mercúrio que estas lâmpadas contêm. Embora uma lâmpada encerre apenas uma pequena quantidade de mercúrio, o efeito acumulativo e persistente deste, proveniente de muitas lâmpadas, quando descartadas em um mesmo aterro ao longo dos anos, por exemplo, será significativo.

Quando as lâmpadas fluorescentes são devidamente descontaminadas, utilizando diferentes tecnologias, pode-se reaproveitar praticamente todo material das mesmas. A poeira fosforosa pode ser reutilizada como material fluorescente na produção de novas lâmpadas, como pigmento na produção de tintas e estudos (Hirajima et al. 2005; Shimizu et al., 2005), discutem a extração de elementos de terras raras deste material.

O vidro proveniente do processo de reciclagem de lâmpadas fluorescentes é utilizado na fabricação de contêineres não alimentícios, na produção de asfalto e principalmente como esmalte para vitrificação de cerâmicas. O alumínio proveniente das lâmpadas fluorescentes não pode ser utilizado na fabricação de latinhas de alumínio, sendo que sua principal aplicação é a produção de soquetes para novas lâmpadas (WIENS, 2001).

O mercúrio recuperado após a descontaminação das lâmpadas apresenta grande pureza. Ele é utilizado na fabricação de termômetros comuns e retorna ao ciclo produtivo de novas lâmpadas. A quantidade de mercúrio recuperada não é muito grande, mas qualquer quantidade que deixe de ser jogado no ambiente com certeza é significativa.

Segundo Rabach (2004) 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, 2.200 kg de alumínio puro, 120 kg de latão e 944 kg de liga Ni-Cu, além do mercúrio que não foi objeto de estudo neste caso.

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. Esta questão tem levado pesquisadores e empresas a buscar soluções adequadas, atendendo as questões econômicas, sociais e ambientais, desenvolvendo-se assim técnicas de descontaminação e a reciclagem destes materiais. Uma das técnicas de descontaminação das lâmpadas fluorescentes foi desenvolvida pela empresa Ambiensys de Curitiba, utilizando um tambor denominado Bulbox, em que as lâmpadas são trituradas e o mercúrio absorvido por um sistema de filtros. O resíduo sólido gerado é composto por partículas de vidro, alumínio e pó de fósforo. No entanto, não há coerência em descartar para aterros o vidro e alumínio proveniente deste resíduo.

O desenvolvimento de fritas para o revestimento cerâmico a partir do vidro das lâmpadas já descontaminado foi o objetivo a ser alcançado durante o desenvolvimento deste trabalho. O vidro das lâmpadas fluorescentes passou por uma lavagem especial e foi classificado conforme a norma brasileira de resíduos sólidos, por meio de extrato solubilizado e lixiviado. Após a classificação, foi realizada análise química semiquantitativa do vidro, para posterior formulação, produção e caracterização das fritas para o revestimento cerâmico. Desenvolveram-se três tipos de fritas: branca mate e transparente, as quais foram caracterizadas por Difractometria de Raios X e Dilatometria. Para efeitos de comparação, foram produzidas também, fritas com vidro não lavado utilizando a mesma porcentagem do vidro de lâmpada na formulação. Desta maneira comparando as seis fritas produzidas, pôde ser avaliado o efeito da lavagem sobre o produto final.

## **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:**

### **Caracterização dos Materiais:**

O resíduo proveniente do Bulbox é composto principalmente por partículas de vidro, pó fosforoso e ponteiros de alumínio, sendo que estas foram separadas manualmente do material. Para avaliar a periculosidade do resíduo restante, foram realizados testes de lixiviação e solubilização. Uma vez feita à amostragem conforme a NBR 10007/04 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), realizou-se a lixiviação e solubilizado conforme a NBR 10005/04 e 10006/4, usando água deionizada para extração da fase sólida. A partir destes resultados classificou-se o material conforme a NBR 10004/04, que estabelece os limites máximos permitidos, para cada elemento. Para continuação dos experimentos o resíduo foi lavado manualmente, com água destilada, por 15min, sendo usada uma proporção

em massa 1:2 (resíduo: água). Em seguida separou-se o vidro e o pó da água utilizando uma peneira e papel filtro respectivamente. Depois de lavado o vidro foi moído em um moinho de bolas por aproximadamente 30 min. O pó, recolhido no filtro, secou por 24h a 100°C em uma estufa. Para saber a composição do vidro lavado, não lavado e do pó realizou-se análise química semiquantitativa por meio de Fluorescência de Raios-X em um equipamento modelo PW 2400 da PHILIPS disponível no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas da UFPR. Para esta análise as amostras foram britadas, pulverizadas, homogeneizadas, prensadas e secas a 100°C. A perda ao fogo foi realizada em mufla, ficando a amostra exposta por três horas a 1000°C.

#### **Formulação e Produção das Fritas:**

O conhecimento da análise química do vidro foi fundamental para que, de posse da porcentagem de seus constituintes, se pudesse formular as fritas. As fritas foram formuladas incorporando 20% do vidro das lâmpadas lavado, em formulações industriais de fritas do tipo Branca e Transparente, e 10% na formulação da frita do tipo Mate. Realizou-se o mesmo procedimento com o vidro das lâmpadas fluorescentes não lavado, totalizando desta forma seis fritas (três com vidro lavado e 3 com não lavado).

Para a produção das fritas tanto o vidro lavado como o não lavado foram moídos em um moinho de bolas por aproximadamente 30 min, para serem peneirados em peneira de malha 100mesh. A homogeneização dos constituintes das formulações bem como as fusões foram realizadas em uma empresa de fritas na cidade de Criciúma/SC. A fusão foi feita em cadinho de molita e o resfriamento em água.

#### **Caracterização das Fritas:**

A técnica de Difratomia de Raios-X foi realizada no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, com o objetivo de comprovar a estrutura amorfa das fritas e identificar possíveis fases cristalinas. O equipamento utilizado foi um Difrátometro de Raios-X Philips, modelo X'Pert, com radiação cobre  $K\alpha$   $\lambda = 1,54056$  Å. As amostras em pó, com granulometria inferior a 40 $\mu$ m foram compactadas em um porta amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação, de modo a minimizar os efeitos de orientação preferencial. As

condições de análise foram: passo de 0,05°, tempo de passo de 1s e intervalo de medida, em 2 $\theta$  de 10 a 80°.

Com o intuito de avaliar o coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha_{25-325}$ ), assim como a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), e a temperatura de amolecimento (T<sub>w</sub>), fez-se dilatometria. A análise foi realizada pelo sistema de análises térmicas modelo RB 3000-20, pertencente à empresa Vidres de Criciúma/SC.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### Análise de Lixiviado e Solubilizado:

A tabela 1 apresenta os resultados da análise de lixiviação e solubilização bem como os limites máximos estabelecidos pela NBR 10004/04.

**Tabela 1:** Extrato de Lixiviado e solubilizado dos resíduos das lâmpadas do Bulbox.

Parâmetro	Lixiviado mg/L	Limite Máximo mg/L	Solubilizado mg/L	Limite Máximo mg/L
Alumínio	-	-	<0,15	0,20
Arsênio	<0,012	1	<0,003	0,01
Bário	0,74	70	0,35	0,70
Cádmio	<0,01	0,5	<0,005	0,005
Chumbo	<0,2	1	<0,05	0,01
Cianetos	-	-	<0,02	0,07
Cloretos	-	-	1,80	250
Cobre	-	-	<0,025	2
Cromo total	<0,10	5	<0,025	0,05
Fenol	-	-	0,023	0,01
Ferro	-	-	0,05	0,30
Fluoretos	<0,10	150	0,44	1,50
Manganês	-	-	<0,02	0,10
Mercúrio	<0,0002	0,1	<0,00005	0,001
Nitrato	-	-	0,12	10
Prata	<0,04	5	<0,01	0,05
Selênio	<0,002	1	<0,0005	0,01
Sódio	-	-	6,34	200
Sulfatos	-	-	3,12	250
Sulfactantes	-	-	<0,0012	0,50
Zinco	-	-	0,05	5,00

Analisando os resultados e comparando com a NBR 10004 ABNT-Resíduos Sólidos, o resíduo das Lâmpadas Fluorescentes do Bulbox pode ser classificado como Não Inerte-classe II A, devido ao teor de fenol obtido no extrato solubilizado

(0,023mg/l) estar acima do limite especificado (0,01mg/L). Sendo, portanto passível de destinação em aterro.

### **Análise Química Semi-Quantitativa:**

As tabelas 2 e 3 apresentam a composição química do vidro lavado, não lavado e do pó proveniente das lâmpadas.

**Tabela 2:** Composição Química do Vidro não Lavado.

Substância	Vidro não Lavado (teor em %)	Vidro Lavado (teor em %)
SiO <sub>2</sub>	77,80	77,43
Na <sub>2</sub> O	10,26	10,47
CaO	5,28	5,17
MgO	2,06	2,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,44	1,49
K <sub>2</sub> O	0,94	1,05
Ba	0,57	0,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39	0,46
SO <sub>3</sub>	0,25	0,22
Pb	0,13	0,13
Sr	0,03	0,05
Zr	0,02	0,01
P.F.	0,82	0,73

**Tabela 3:** Composição Química do Pó da Lâmpada Fluorescente do Bulbox.

Substância	Teor em %
CaO	45,53
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,37
SiO <sub>2</sub>	7,94
Na <sub>2</sub> O	1,50
MnO	1,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88
Cl	0,58
MgO	0,32
Sb	0,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21
SO <sub>3</sub>	0,21
K <sub>2</sub> O	0,13
Sr	0,06
P.F.	0,82

Analisando as tabelas, pode-se observar que a composição do vidro lavado não altera muito em relação ao não lavado. As substâncias que apresentam maiores índices de variação são aqueles que estão em menores quantidades, como o Zr, Sr, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o K<sub>2</sub>O. Podemos ver ainda que trata-se de um vidro sódico, portanto bom fundente, e economicamente viável para a produção de fritas. Já o pó é constituído praticamente por óxido de cálcio e de fósforo.

### **Caracterização das Fritas:**

As figuras abaixo (1 a 6), apresentam as fritas produzidas, sendo utilizados índices 1 e 2 quando produzidas com vidro lavado e não lavado respectivamente.

É possível observar, que as fritas produzidas com vidro não lavado são opacas em relação às produzidas com vidro lavado, que apresentam maior brilho e intensidade de cor.



**Figura 1:** Frita Transparente1 (T1).



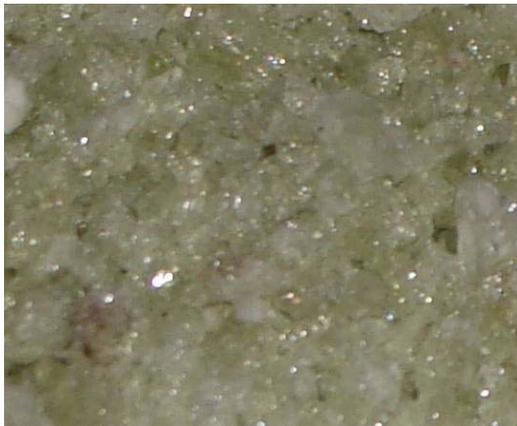
**Figura 2:** Frita Transparente2 (T2).



**Figura 3:** Frita Branca1 (B1).



**Figura 4:** Frita Branca 2 (B2).

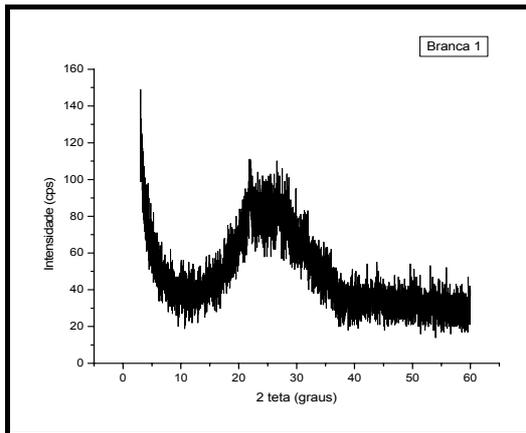


**Figura 5:** Frita Mate1 (M1).

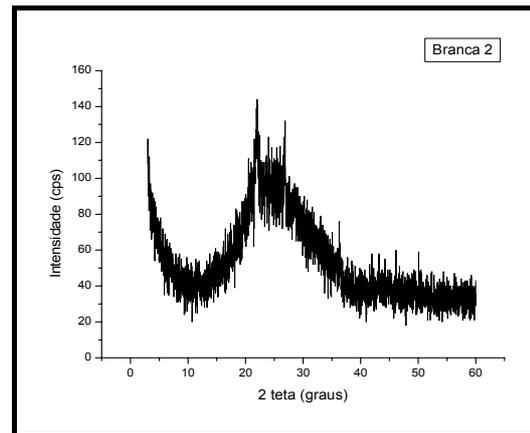


**Figura 6:** Frita Mate 2 (M2).

Os Difractogramas de Raios X da frita branca são apresentados nas figuras 7 e 8. Podemos observar que se trata de vidro, pois apresentam estrutura amorfa.



**Figura 7:** Difratograma da Frita Branca 1



**Figura 8:** Difratograma da Frita Branca 2

A análise dilatométrica é um parâmetro importante na indústria cerâmica, pois o acordo dilatométrico massa/esmalte determina defeitos como a curvatura da peça. Na tabela 4 são apresentados os valores dos coeficientes de expansão térmica obtidos para as fritas produzidas.

**Tabela 4:** Coeficientes de expansão térmica.

Frita	Coeficiente de Expansão (25-325°C) x 10 <sup>7</sup> °C <sup>-1</sup>	Tg (°C)	Tw (°C)
Transparente 1	68,9	614	678
Transparente 2	70,6	592	678
Branca 1	66,4	652	696
Branca 2	64,4	657	714
Mate 1	80,7	592	678
Mate 2	80,1	603	666

## CONCLUSÕES:

O desenvolvimento deste trabalho demonstrou a possibilidade de reaproveitar o vidro das lâmpadas fluorescentes na produção de fritas para o revestimento cerâmico. Obteve-se materiais com as características desejadas, agregando 10 e 20% de resíduo na composição destes materiais. Em uma avaliação visual, fritas transparente e branca produzidas com vidro lavado mostram-se de qualidade superior, apresentam levemente mais brilho em relação às produzidas com vidro não lavado, que tem aparência amarelada. Os coeficientes de expansão térmica são condizentes com os valores encontrados na literatura, a não ser a frita mate que apresenta coeficiente elevado. Sob este ponto de vista, a frita branca apresentou

melhores resultados, com os menores coeficientes de dilatação térmica no intervalo de 25 a 325°C.

## REFERÊNCIAS:

1. HIRAJIMA, T. et al. Floatability of rare earth phosphors from waste fluorescent lamps. **International Journal of Mineral Processing**, v. 77, p.187-198, 2005.
2. \_\_\_\_\_. Feasibility of an efficient recovery of rare earth- activated phosphors from waste fluorescent lamp thorough dense-medium centrifugation. **Separation Purification Technology**, v. 44, p. 197-204, 2005.
3. SHIMIZU et al. Supercritical fluid extraction of rare earth elements from luminescent material in waste fluorescent lamps. **Journal of Supercritical fluids**, v. 33, p. 235- 241, 2005.
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. 2001. 101 p. Dissertação (Mestrado em Administração)-Escola de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
5. RABAH, M. A. Recovery of aluminium, nickel-cooper alloys and salts from spent fluorescent lamps. **Waste Management**, v. 24, p. 119-126, 2004.
6. ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Resíduos Sólidos- Classificação**: NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004.
7. \_\_\_\_\_. **Lixiviação de Resíduos Sólidos**: NBR 10005. Rio de Janeiro, 2004.
8. \_\_\_\_\_. **Solubilização de Resíduos Sólidos**: 10006. Rio de Janeiro, 2004.
9. \_\_\_\_\_. **Amostragem de Resíduos Sólidos**: 10007. Rio de Janeiro, 2004.

## ENAMEL PRODUCTION FROM FLUORESCENT LAMPS GLASS

### ABSTRACT:

The environmental problems produced by fluorescent lamps discard have been worrying the environmentalists. The wastes deriving from fluorescent lamps were classified as for their danger according to the Brazilian Norm of Solid Wastes, to be chemically analyzed later aiming at the production of enamel. Three kinds of enamel (white, transparent and mat) were produced aggregating washed and non-washed glass to an industrial formulation. The enamel were characterized by Dilatometer and

Difratograma of X-Ray. The results showed to be possible and viable to aggregate 20% of the lamps glass in the white and transparent enamel without committing the quality of them. The Mat enamel was shown sensitive in the presence of polluting even with the incorporation of only 10% of glass. The characteristic that was shown more sensitive, in relation to wash of the lamps glass, it was the shine.

**Key-words:** Enamel, Fluorescent Lamps, Glass, Recycling.