

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Caracterização de Vidros Preparados com Resíduos de Indústria
de Galvanostegia**

Autor: Sérgio Delbianco Filho
Orientador: Ervino Carlos Ziemath

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como requisito para a obtenção do título de Mestre na área de concentração em Física Aplicada

Rio Claro, SP 2003

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Caracterização de Vidros Preparados com Resíduos de Indústria
de Galvanostegia**

Autor: Sérgio Delbianco Filho
Orientador: Ervino Carlos Ziemath

Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath
Instituição: IGCE-UNESP, Rio Claro-SP

Prof. Dr. José Roberto Naves
Instituição: IGCE-UNESP, Rio Claro-SP

Prof. Dr. Cátia Fredericci
Instituição: CCDM-UFSCar, São Carlos-SP

Rio Claro, SP 2003

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu pai que mesmo não estando entre nós, continua sendo meu grande incentivador a minha esposa Gislaine e a minha filha Laís, não podendo esquecer minha mãe Benedicta e minha irmã Eliane.

Agradecimentos

Este trabalho só foi possível, devido ao apoio de várias pessoas e instituições.

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, que nos dá a sensibilidade de entender, quanto maior o desafio, maior o aprendizado.

Ao Professor Dr. Ervino Carlos Ziemath amigo de todas as horas, que me mostrou uma nova fronteira e, com paciência, ensinou a fazer ciência orientando na elaboração e desenvolvimento deste trabalho.

Em segundo lugar, gostaria de agradecer ao Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza pelo apoio financeiro e incentivo ao trabalho desenvolvido.

A Associação Limeirense de Jóias na pessoa do Sr. Odair Carlos Zambon, idealista e que acredita em projetos audaciosos.

A diretora da Escola Técnica Estadual Trajano Camargo, Neuza Bertin de Campos, a sua equipe administrativa e, aos estagiários do curso de química que nunca deixaram de acreditar nos nossos sonhos.

Aos Professores Doutores Angela Delben e José Renato Delben do Departamento de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, em Campo Grande e, ao Técnico Evaldo de Souza Saraiva os quais propiciaram os ensaios de dilatométrica.

A Professora Sandra Mara Martins Franchetti do departamento de Bioquímica e Microbiologia da Unesp pelo auxílio quanto às medidas de espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho.

Ao Instituto de Geociências, principalmente aos Professores Doutores Antenor Zanardo e Margarita Moreno que, não mediram esforços em me auxiliar. Colocaram a disposição os ensaios oferecidos pelo laboratório de Petrologia e Metalogenia da UNESP de Rio Claro, e colaboraram na interpretação dos resultados obtidos. Aos técnicos Vladimir e Junior sempre dispostos a nos auxiliar.

Um agradecimento especial ao departamento de Física da UNESP de Rio Claro, primeiro aos Professores Pimentel e Naves que nos ensinaram a transformar sonhos em realidade. Ao Professor Dário pelas riquíssimas explanações sobre espectrofluorimetria e ensaios desta técnica, como também, ensaios de espectroscopia de absorção óptica. Ao Professor Dimas, que juntamente com o Professor Dário, me ensinaram a esperar a hora certa

das coisas. Aos Professores Gerson, Alzira e Gupta pelo incentivo e, as secretárias Rosana e Maristela, sempre prestativas auxiliando nos serviços administrativos.

Não poderia deixar de agradecer a técnica Sueli do laboratório de polimento do Departamento de Geografia, as bibliotecárias e as secretárias do setor de pós-graduação, que nunca mediram esforços em tornar nosso trabalho mais fácil e eficiente.

Gostaria também de agradecer aos alunos do laboratório de vidros do Professor Ervino, Bruno, João Fossa, Daniela, Lenzi e Retek pela troca de conhecimentos e experiências as quais, sem duvida, contribuíram para o bom andamento do trabalho.

Aos amigos Ricardo Turqueti e Cláudio Cuelbas, Mestres em Química, pela troca de conhecimentos técnicos e científicos que facilitaram a minha compreensão frente a dados obtidos.

Não poderia deixar de agradecer também a amiga Patrícia Campos que sempre me ajudou nas horas difíceis.

Finalmente gostaria de agradecer a minha família e demais amigos, os quais que me ajudaram a segurar todos os problemas. Sem o auxílio de vocês, esse trabalho seria muito mais difícil.

Agradeço em fim, a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	5
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	23
3.1 – Introdução	23
3.2. Transformação do Resíduo em Corante	23
3.2.1. Produção dos vidros com as diferentes concentrações de resíduo	25
3.2.2. Corte, Lapidação e Polimento dos Vidros.	28
3.3. Técnicas Experimentais para Caracterização das Matérias-Primas do Vidro	29
3.3.1. Espectroscopia dispersiva de energia de raios-X (EDS)	29
3.3.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X	30
3.3.3. Difração de Raios-X	31
3.4. Técnicas experimentais de caracterização do vidro	32
3.4.1. Densidade	33
3.4.2. Microdureza Vickers	34
3.4.3. Dilatometria	36
3.4.4. Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho (DRIFT)	37
3.4.5. Espectroscopia de Absorção Óptica	39
3.4.6. Espectroscopia de Luminescência	41
3.5. Técnica experimental de classificação de lixiviação vítrea	42
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	43
4.1 Introdução	43
4.2. Caracterização das Matérias-Primas	43
4.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	44

4.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X da frita do resíduo	47
4.2.3. Difração de Raios-X (XRD)	49
4.3 Técnicas Experimentais de Caracterização do Vidro	50
4.3.1 Densidade	51
4.3.2 Microdureza Vickers	52
4.3.3 Dilatometria	55
4.3.4. Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho (DRIFT)	58
4.3.5. Espectroscopia de Absorção Óptica	61
4.3.6 Espectrofluometria	63
4.4. Técnica Experimental de Classificação de Lixiviação Vítrea	63

Capítulo 5 – Conclusão

Capítulo 6 – Revisão Bibliográfica

Não digas tudo o que sabes
Não faças tudo o que podes
Não acredites em tudo o que ouves
Não gaste tudo o que tens
Porque:
Quem diz tudo o que sabe
Quem faz tudo o que pode
Quem acredita em tudo o que ouve
Quem gasta tudo o que tem
Muitas vezes:
Diz o que não convém
Faz o que não deve
Julga o que não vê
Gasta o que não pode

(Provérbio Árabe)

Resumo

Um dos grandes problemas do atual estágio do desenvolvimento humano e tecnológico é a grande quantidade de resíduos sólidos produzidos. O problema torna-se mais preocupante nas regiões de grandes densidades populacionais.

O encapsulamento de resíduos sólidos em vidros tem sido uma solução extremamente interessante, pois permite a imobilização de substâncias nocivas na estrutura do material produzido.

Levando em conta estes aspectos, o presente trabalho tem como objetivo a transformação de resíduo gerado pela galvanostegia de indústria de bijuterias em matéria-prima para corantes de vidros, visando dar um destino nobre a este sub-produto, e mostrar que os vidros sintetizados apresentam propriedades atrativas.

O resíduo obtido da indústria de galvanostegia foi calcinado e micronizado. Vidros de silicato com cinco diferentes concentrações do resíduo, foram preparados pelo método convencional de fusão. Um vidro sem resíduo também foi preparado para atuar como referencial nas caracterizações físicas realizadas.

Como matérias-primas na sintetização dos vidros foram utilizados o resíduo, uma frita e bórax, comerciais. Visando determinar a composição química qualitativa e quantitativa da frita e do resíduo, foram empregadas as técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF) e de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), respectivamente. A frita e o resíduo foram também analisados por difração de raios-X, visando avaliar sua cristalinidade.

Os vidros sintetizados foram caracterizados empregando-se as seguintes técnicas experimentais: densidade, dureza Vickers, dilatométrica, espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT), espectroscopia de absorção óptica, espectrofluorimetria, lixiviação, e espectrometria de plasma induzido (ICP).

Os resultados obtidos se mostraram extremamente satisfatórios quando confrontados com dados experimentais de vidros de silicatos comerciais apresentados na literatura.

O procedimento de encapsulamento do resíduo no vidro mostra-se muito eficaz em termos de inertização, como comprovado pelo ensaio de lixiviação de resíduos de acordo com a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Palavras-chave: vidro de silicato, propriedades físicas de vidros, resíduos galvânicos, cobre, encapsulamento de resíduos.

Abstract

One of the greatest problems of the human developing and technological stage nowadays and has been the great amount of produced solid waste. The problem becomes more concerning in the areas of great population density.

The encasing of solid waste in glasses has been a solution extremely interesting because it allows the immobilization of harmful substances at the produced material structure.

Taking in account these aspects the present work has as goal the waste transformation generated by the galvanostegia of the golden plated industry in raw material for glass coloring. Searching for a noble end to this sub product and proving that the synthesized glasses show attractive proprieties.

The obtained waste of galvanostegia industry was calcinated and microsized. The silicate glasses with 5 different waste concentrations have been prepared by the fusion conventional method. A glass without waste was also prepared to perform as reference in the performed physical characterizations.

The waste the frying and the commercial borax were applied as raw material in the glass synthetization.

Of the frying and of the waste techniques on spectroscopy of xray fluorescence (XRF) and of spectroscopy of x-ray disperse energy (EDS), respectively were applied in order to determine the semi quantitative chemical compositions.

The frying and the waste were also analyzed by x-ray diffraction, to evaluate its crystalline

The synthesized glasses were characterized employing the following experimental techniques; density, Vickers hardness, dilatometer, spectroscopy of diffuse reflexion in the infrared (DRIFT), optical absorption spectroscopy, spectrofluorimetry, lixiviation and induced plasma spectrometry (ICP).

The obtained results have proved to be satisfactory when faced with experimental data of commercial silicate glasses shown in the literature.

The procedure of residuum encasing in the glass proves to be efficient in inertia terms as proved by the residuum lixiviation test (NBR 10005).

Key words:

silicate glass, glasses physical proprieties, galvanic waste, waste encasing, copper.

Lista de Figuras

2.1.	Relação entre volume específico de um vidro e de um cristal com mesmas composições, em função da temperatura.	9
2.2.	Tetraedro de SiO_4 .	10
2.3.	Íons sódio na estrutura dos silicatos.	10
2.4.	Estrutura da sílica vítrea.	11
2.5.	Estrutura da sílica cristalina	11
2.6.	Representação do escoamento viscoso em resposta a aplicação de uma força de cisalhamento.	14
2.7.	Gráfico da influência da temperatura em relação à viscosidade do vidro	15
3.1.	Resíduo galvânico da indústria de bijuteria “in natura”.	24
3.2.	Resíduo galvânico da indústria de bijuteria seco e calcinado.	24
3.3.	Resíduo galvânico da indústria de bijuteria micronizado.	25
3.4.	Curva de aquecimento do forno de fusão para fundir o vidro.	27
3.5.	Retirada do cadinho do forno.	27
3.6.	Momento em que o vidro fundido é vertido sobre chapa de aço.	27
3.7.	Amostras dos vidros produzidos.	28
3.8.	Esquema do difratômetro mostrando a posição relativa entre o tubo de raios-X, a amostra e o detector.	32
3.9.	Esquema utilizado pelo princípio de Arquimedes.	33
3.10.	Exemplo de curva dilatométrica de um vidro.	36
3.11.	Esquema de disposição da amostra em medidas de espectroscopia de reflexão no infravermelho por reflexão difusa (DRIFT) e a direita, indicação das intensidades, I_o , e refletida, I_r , na superfície da amostra.	38
3.12.	Modos vibracionais detectados no infravermelho.	38
3.13.	Níveis energéticos de um átomo ou molécula	39
3.14.	Estado energético singlete e tríplete, possíveis para um átomo ou molécula	41
4.1.	Espectro de EDS de vidro de bórax com 1 % em massa do resíduo.	44
4.2.	Espectro de EDS em vidro de bórax sem resíduo.	45
4.3.	Difratograma da frita cristalina.	49
4.4.	Difratograma do resíduo calcinado e micronizado.	50
4.5.	Gráfico da densidade do vidro em função da concentração de resíduo, segundo dados experimentais da Tabela 4.7.	51
4.6.	Indentações e trincas na superfície de vidro.	52

4.7.	Gráfico dos quadrados das diagonais, d^2 , das impressões Vickers em função da carga aplicada, P, para os vidros com diferentes concentrações de resíduo: (a) sem resíduo; (b) 2%; (c) 5%; (d) 10%; (e) 15%; (f) 20%.	53
4.8.	H_v em função das concentrações de resíduo galvânico acrescentado ao vidro (frita comercial + bórax). As linhas cheias servem apenas como guia visual.	54
4.9.	Curvas de dilatométrica dos vidros produzidos com diferentes concentrações de resíduos: (a) sem resíduo; (b) 2%; (c) 5%; (d) 10%; (e) 15%; (f) 20%.	56
4.10.	Superposição das diversas curvas dilatométrica	57
4.11.	T _g versus % de resíduo.	58
4.12.	a e b. Espectros de infravermelho dos vidros dopados com diferentes concentrações de resíduo.	59
4.13.	Espectros de infravermelho com vidro com e sem resíduo e vidro comercial.	60
4.14.	Espectro de absorção óptica, na região do visível dos vidros, com as diferentes concentrações de resíduo.	61
4.15.	Espectros de absorção óptica com as diferentes concentrações	62
4.16.	Variação de α em função do aumento da concentração de resíduo.	63
4.17.	São apresentados os espectros de luminescência em amostra de vidro dopado com 5% de resíduo.	65
4.18.	Espectros de luminescência de vidro com 5% de resíduo.	65

Lista de Tabelas

3.1.	Protocolo de aquecimento do forno de fusão para sintetização dos vidros em até 20% em massa de resíduo galvânico.	26
4.1.	Resultado da composição de amostra do vidro de bórax com resíduo, obtida por EDS (Figura 4.1).	45
4.2.	Resultado da composição de amostra do vidro de bórax sem resíduo, obtido por EDS (Figura 4.2.).	45
4.3.	Resultado de análise semiquantitativa do resíduo, com base nos resultados das Tabelas 4.1 e 4.2.	46
4.4.	Composição da frita cristalina por espectroscopia de raios-X.	47
4.5.	Concentração (% de massa) dos óxidos presentes na frita cristalina, obtida a partir dos dados da Tabela 4.4.	47
4.6.	Comparação das composições dos vidros soda-cal, borossilicato e frita.	48
4.7.	Concentração (% de massa) dos óxidos presentes no resíduo, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de raios-X.	48
4.8.	Comparação das composições do resíduo por fluorescência de raios-X (A) e por espectroscopia dispersiva de raios-X (B).	49
4.9.	Densidade dos vidros para diferentes concentrações de resíduo (% de massa).	51
4.10.	Resultado de H_v dos vidros com diferentes concentrações de resíduo.	54
4.11.	Dados referentes a T_g e T_m do processo dilatométrico.	57
.		
4.12.	Resultado de lixiviação do vidro com resíduo, concentração dos elementos obtidos em ppm	66
4.13.	Concentração-Limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação Listagem nº 7 de acordo com a ABNT [4].	67

Capítulo 1

Introdução

Um dos grandes problemas frente ao desenvolvimento sustentável é a geração de quantidades elevadas de resíduos sólidos industriais e domésticos. Tal assunto ganha dimensões preocupantes em regiões onde a densidade populacional é elevada, porém, não deve ser um empecilho para impedir o desenvolvimento.

Diversos países apresentam programas de reciclagem de lixo objetivando solucionar o problema da grande quantidade de resíduos gerados [1,2]. Entretanto, a reciclagem nestes países é possível em aproximadamente 50% destes resíduos, enquanto o restante, em função das próprias características físico-químicas, é incinerado. Para cada 1000 kg de lixo doméstico incinerado, ainda restam de 25 a 30 kg de cinzas e 300 kg de resíduo[1,2].

A incineração ainda produz um efluente gasoso. A forma mais comum de eliminá-lo é fazer com que os gases resultantes da combustão passem através de uma torre onde são lavados contra corrente [3].

Estudos visando o encapsulamento de resíduos em meios vítreos, ou sua utilização como matéria-prima para a produção de vidros ou vitro-cerâmicas, vêm sendo realizados com muito interesse em um número crescente de países. No Brasil, a prática da reciclagem de alguns materiais está em franco desenvolvimento, mas a tecnologia da incineração ainda necessita ser empregada de forma rotineira. Comumente, os resíduos domésticos são coletados e depositados em aterros sanitários (depósitos de lixo). A maior parte dos resíduos industriais, e principalmente aqueles caracterizados como perigosos, são

freqüentemente tratados e armazenados dentro da própria empresa, e posteriormente deslocados para aterros preparados para este fim. Quando o resíduo industrial é enviado para um destes aterros, o processo envolve a coleta, o acondicionamento e o transporte. A fase interna é, sem dúvida, de responsabilidade exclusiva do industrial, enquanto que a fase externa é, muitas vezes, de responsabilidade de empresas terceirizadas. Nesses casos, a legislação vigente torna o industrial co-responsável por qualquer acidente de contaminação que porventura venha a ocorrer. Com este panorama, os órgãos competentes classificam os resíduos de acordo com a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas–ABNT [4], recebendo as classificações I (perigosos), II (não-inertes) e III (inertes).

Resíduos são produzidos quase que em todo setor produtivo. A indústria de recobrimento metálico por eletrodeposição não é exceção.

Uma técnica de recobrimento usada para dar acabamento sobre superfícies metálicas ou não-metálicas, difundida mundialmente, é a eletrodeposição, ou seja, a galvanostegia. Trata-se de um processo físico-químico de eletrodeposição de metais, dissolvidos em soluções eletrolíticas, cuja finalidade é proteger as peças revestidas da ação corrosiva, conferir-lhes maior dureza, e para fins estéticos. A série de operações executada na galvanostegia ocorre em tanques manuais ou rotativos. Tanques manuais são reservatórios normalmente de polipropileno, retangulares, com capacidades volumétricas que variam de 50 a 10.000 litros, dependendo das peças a serem trabalhadas. Ao longo do comprimento dos tanques, e junto às paredes internas são fixados dois barramentos que atuam como anodos. Na região central, é fixado um terceiro barramento que atua como catodo.

Neste tipo de instalação, as peças são penduradas em ganchos que são acopladas ao catodo. Tanques rotativos são reservatórios quadrados, com capacidades volumétricas variando entre 50 e 2.000 litros, cujo catodo é um cesto rotativo onde as peças são acondicionadas, enquanto que os anodos estão dispostos de maneira semelhante ao tanque manual. No interior dos tanques, são colocadas as soluções eletrolíticas (ácidas, neutras ou alcalinas) [5,6]. Esses eletrólitos apresentam em sua constituição sais de metais de transição, abrillantadores, umectantes, e outros produtos químicos auxiliares que são processados de acordo com as condições operacionais especificada pelas empresas que formulam e distribuem este tipo de matéria-prima.

O processo de eletrodeposição tem início com o desengraxamento das peças a serem tratadas, seguidas da passagem destas peças por diversos eletrólitos, recebendo camadas de metais até uma espessura pré-determinada, obedecendo a critérios técnicos e estéticos.

À medida que o processo se desenvolve, as peças são lavadas ao passarem de um tanque para outro, para que não ocorra o arraste de impurezas e contaminação do eletrólito seguinte. É necessário deixar claro que para cada tipo de produto final há um procedimento específico a ser seguido.

A água utilizada na lavagem daquelas peças fica contaminada com íons metálicos e não-metálicos, ácidos, hidróxidos, e demais produtos auxiliares. Esta água contaminada precisa, portanto, ser tratada para que possa ser despejada na rede de esgoto municipal ou, reaproveitada na própria linha produtiva através de circuitos internos.

O tratamento físico-químico da água do processo de galvanostegia produz um resíduo úmido, denominado de lodo. Este lodo é proveniente da precipitação dos contaminantes, geralmente com elevado teor de metais pesados, agora na forma de sais. Os resíduos orgânicos, provenientes de produtos auxiliares dos banhos eletrolíticos, também são precipitados simultaneamente com auxílio dos chamados polieletrólitos (moléculas de poliacrilamida com elevada massa molecular).

Tratando-se de um resíduo da classe I, altamente tóxico [4], o destino deste lodo é a estocagem em recipientes de polipropileno que são armazenados na própria indústria ou em terrenos especificamente preparados para tal, sendo que, o deslocamento deste resíduo para estes aterros é muito oneroso para as indústrias. Também não é uma solução definitiva, visto que o isolamento dentro daqueles recipientes não elimina a toxidez.

Neste trabalho é realizado um estudo sistemático para a utilização deste lodo residual na preparação (fusão) de vidros de silicatos, usando uma frita e bórax comerciais como matérias-primas, de modo a inertizar os metais pesados, e aproveitar as suas propriedades coloríficas. Os metais pesados apresentam propriedades coloríficas por possuírem subnível d incompleto.

Na seqüência apresentamos os aspectos vantajosos dessa técnica de inertização:

1. O reaproveitamento deste tipo de resíduo usando diretamente como corante ou, na composição de misturas corantes para serem usados na indústria de vidros, de cerâmicas, de plásticos e de tecidos com características semelhantes aos utilizados atualmente por estes setores produtivos;
2. A redução de custos proporcionados pela disponibilidade deste material no mercado produtivo, a facilidade de obtenção e a garantia de uma matéria-prima sem grandes variações, dependendo do banho utilizado no processo de recobrimento;
3. A inertização do resíduo ao ser agregado a peças vítreas, em função da própria resistência química deste tipo de material, que é somente atacado por uns poucos

reagentes como álcalis fortes, o ácido fluorídrico e seus sais, e o ácido fosfórico concentrado sob condições bem específicas [7].

A determinação dos elementos constituintes do resíduo foi feita por ensaio de espectroscopia dispersiva de energia de raios-X (EDS: energy dispersive spectroscopy) e por espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF: X-ray fluorescence spectroscopy). A frita comercial, utilizada como matéria-prima básica na produção das peças de vidro, também teve sua composição determinada por fluorescência de raios-X.

O produto final, peças de vidro dopadas com o resíduo, foi caracterizado aplicando-se os seguintes ensaios: densidade, dureza Vickers, dilatação térmica, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de absorção óptica e espectroscopia de fluorescência.

Finalmente, foi promovida a lixiviação do vidro com 20% de resíduo, segundo especificações da norma da ABNT [8]. A solução grosseira, água contendo material de arraste, resultante deste ensaio teve seus elementos caracterizados por espectrometria de plasma induzido (ICP).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Levantamento das Pesquisas Envolvendo Encapsulamento de Resíduo

Um dos grandes problemas do desenvolvimento é a grande quantidade de lixo sólido gerado, e a sua destinação. Atualmente, a disposição em aterros sanitários é considerada inaceitável do ponto de vista ambiental, e a melhor estratégia envolve a reciclagem com a seleção e classificação, o que é possível em aproximadamente 50% do descarte. Para a fração não reciclável, uma opção é a incineração com recuperação da energia térmica, uma técnica em crescimento na Europa, principalmente em países com elevadas densidades populacionais. Alguns países se destacam na aplicação desse procedimento como a Dinamarca, a Suécia, a Alemanha, a França, e a Itália; destacando-se a Dinamarca, que tem uma capacidade de incineração e reciclagem da ordem de 60%, segundo dados de 1994 [1].

Embora a incineração reduza o volume dos resíduos em aproximadamente 90%, ela deixa consideráveis quantidades de sólidos semelhantes à escória, de fuligens pesadas (“bottom ash”) e fuligens leves (“fly ash”). Esse processo pode originar compostos orgânicos e derivados dos mesmos que resultam num efluente gasoso contendo, por exemplo, enxofre, flúor, cloro, bromo e iodo. A melhor forma para eliminá-lo é fazer com que ele passe através de uma torre onde é lavado contracorrente, e o efluente líquido resultante é neutralizado e lançado na rede de esgoto [3].

Para cada 1000 kg de resíduos incinerados, são produzidos de 25 a 30 kg de cinzas de filtros (“fly ashes”) de incineradores e, 300 kg de resíduos. São particularmente problemáticas as cinzas por conterem concentrações significativas de metais pesados [2,9].

A vitrificação é uma das melhores opções tecnológicas para inertização destes resíduos, com o objetivo de obter um produto que pode ser reaproveitado ou acondicionado em depósitos padronizados sem oferecer qualquer risco [2,9].

Resultados experimentais relativos à estabilidade química e mecânica de vidros preparados e fundidos a partir de cinzas, escórias e particulados de filtros demonstraram ser possível preparar composições adequadas com propriedades físico-químicas atrativas. A adição de pequenas quantidades de óxidos metálicos pode melhorar consideravelmente a resistência mecânica e química de vidros [10].

Karamanov et al. [11] estudaram as propriedades mecânicas, térmicas e químicas de vitro-cerâmicas obtidas por sinterização de partículas vidro em função do tratamento térmico, do tamanho das partículas e da porcentagem da fase cristalina formada. O vidro empregado foi produzido utilizando cinzas de incineradores (com elevados teores de SiO_2 , Al_2O_3 e CaO), cacos de vidros, areia de quartzo e B_2O_3 . Fundiu a mistura em cadinho de alumina a 1500°C por 4 horas para obter um vidro. Este foi vertido em água fria, o que provocou o seu estilhaçamento, formando a frita. As partículas peneiradas foram sinterizadas a 1020°C durante 1 h. A resistência à compressão e a expansão térmica aumentaram, enquanto que a resistência à flexão diminuiu com o tamanho das partículas do vidro. As durezas Vickers e Mohs, a densidade, o módulo de elasticidade e a resistência química em soluções ácidas e alcalinas apresentaram valores praticamente constantes para qualquer tamanho de partícula.

Nesta linha de pesquisa, Boccaccini et al [12] prepararam misturas vítreas utilizando pó de filtro de incinerador que apresentava traços de Sn, Sb, Cd, Ba, As, Sr, Zr, Pb e Mo. Estas misturas receberam um pré-tratamento térmico de 600°C por duas horas, seguido da fusão em cadinho de alumina por duas horas a 1300°C . Amostras do vidro preparado foram cortadas e preparado para investigações experimentais. Foram obtidos resultados satisfatórios quanto à preparação de peças vitro-cerâmicas sem agentes nucleantes.

Lingart [13] apresenta uma linha de produção de revestimentos decorativos usando como matérias-primas resíduos de vidro e outros materiais silícicos através de processos térmicos. Basicamente, a linha produtiva consiste em acondicionar uma mistura contendo peças de vidros quebradas, areia e outros materiais silícicos em moldes resistentes a altas temperaturas. Estes moldes são deslocados ao longo de um forno, onde passam por

diversos estágios até a obtenção do produto final. A utilização de uma composição apropriada pode resultar em produtos com resistência a ácidos e álcalis, com coeficiente de expansão térmica semelhante ao do concreto, elevada durabilidade mecânica e uma boa gama de cores.

Barbieri et al. [14] produziram vitro-cerâmicas utilizando como matérias-primas fuligem pesada (“bottom ash”) proveniente de um incinerador municipal, e vidros reciclados de um programa comunitário. Sintetizaram vidros que foram moídos para preparar fritas a serem utilizados em revestimentos porcelanizados. A ênfase da pesquisa foi realizar os ensaios necessários para compará-los com os revestimentos padrões. A caracterização foi feita empregando-se várias técnicas experimentais. A difração de raios-X e a microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram utilizadas para determinar a formação de fases cristalinas e as respectivas microestruturas. Efetuaram medidas de dilatométrica, densidade, e de dureza Vickers. Também foi analisada a resistência à absorção de água.

Os resultados mostram que a adição da frita no revestimento reduz a absorção de água e a formação de manchas devido à ausência de porosidade superficial. Não verificaram mudanças significativas da resistência à flexão. Nas condições de queima utilizadas ocorreu alguma perda da planicidade das peças, além de uma significativa modificação na cor, escurecendo as peças em relação aos revestimentos padrões. Concluíram que os testes pré-industriais foram satisfatórios.

Sheng et. al [15] produziram vidro utilizando como matéria-prima principal fuligem (“coal fly ash”) de uma usina termoeletrica da cidade de Shanghai a qual, é constituída essencialmente de SiO_2 e de Al_2O_3 . A fuligem foi vitrificada com sucesso à 1200°C onde, como auxiliar de fusão, foi adicionado Na_2O . Os vidros obtidos demonstraram boa durabilidade e viscosidade adequada quando da adição de aproximadamente 10% em peso do Na_2O . Metais pesados como Pb, Zn, Cr e Mn foram encapsulados com sucesso no interior da estrutura vítrea. A resistência química com a adição de até 15% em peso de Na_2O foi considerada boa, porém, acima desta concentração, a estabilidade química começa a enfraquecer. Os resultados demonstraram que são boas as possibilidades de converter fuligem em novos produtos comerciais.

2.2. Vidro: Definições

Uma revisão mais completa sobre as definições propostas para um vidro foi apresentada recentemente por Gupta [16]. Vidro é um sólido não-cristalino, sem estrutura ordenada, produzida por fusão e resfriamento. Sólidos não-cristalinos preparados por métodos não-convencionais tais como deposição de vapor, sol-gel e processos de amorfização de estado sólido, são algumas vezes referidos como “vidros” e outras vezes como “amorfos”. Segundo Gupta [16], Elliot e Zarzycki definem o vidro como sendo um sólido amorfo, não-cristalino, que apresenta o fenômeno da uma transição vítrea, enquanto Doremus define vidro como sendo apenas um sólido amorfo.

Uma definição generalizada proposta em 1945 pelo U.S. National Research Council, diz que o vidro é um material amorfo sob análise de raios-X e apresenta o fenômeno da transição vítrea [17].

2.3. Transição Vítrea (T_g)

A transição vítrea, T_g , é definida como um fenômeno no qual uma fase amorfa sólida apresenta, com alteração da temperatura, uma mudança mais ou menos brusca nas suas propriedades termodinâmicas derivativas, tais como calor específico e o coeficiente de expansão térmica [17].

O fenômeno da transição vítrea é mais facilmente compreendido acompanhando a variação de alguma propriedade física ou termodinâmica de um líquido que é resfriado. Como exemplo destas propriedades pode ser citados o volume específico, o coeficiente de dilatação, o índice de refração, a constante dielétrica, a entalpia, o calor específico e a condutividade térmica. Na Figura 2.1 está esquematizada a variação do volume específico, com o resfriamento de um líquido. Em temperatura muito elevada, o líquido, ou vidro fundido, tem uma viscosidade inferior a 10^7 P [18].

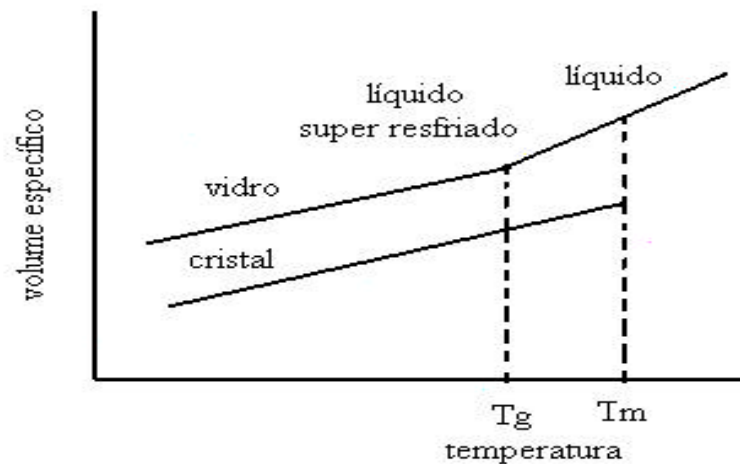


Figura 2.1. Relação entre volume específico de um vidro e de um cristal com mesmas composições, em função da temperatura.

Quando um líquido é super-resfriado, abaixo de sua temperatura de fusão, T_f ele contrai rápida e continuamente, em virtude dos rearranjos atômicos, visando um empacotamento mais compacto. Abaixo da transição para vidro, ou temperatura de transição vítrea, T_g , não ocorrem mais rearranjos devido ao aumento da viscosidade, e a contração remanescente é causada somente pela redução das vibrações térmicas [19].

2.4. Estado Vítreo

Estado vítreo é um estado particular da matéria, ao qual o vidro pertence. As principais propriedades do estado vítreo são [20, 21]:

1. Ausência de estruturas cristalinas; as substâncias pertencentes ao estado vítreo são amorfas;
2. Não tem ponto de fusão definido. O vidro quando aquecido amolece gradualmente até ter a sua viscosidade tão reduzida, que se comporta como um líquido;
3. O vidro não desvia o plano de polarização da luz, ou seja, não apresenta o fenômeno da birrefringência;
4. O vidro não é estável em altas temperaturas. Mantido por longo tempo a uma temperatura acima de T_g , pode cristalizar, e a esse fenômeno se dá o nome de devitrificação;

5. Geralmente são transparentes, mas existam vidros translúcidos e até opacos;
6. São bons isolantes de calor e de eletricidade.

2.5. Estrutura Vítreia

Após examinar sistematicamente a estrutura formada por poliedros com diferentes coordenações, Zachariasen mostrou que um óxido formador de vidro deve satisfazer ao conjunto de regras mencionadas em seguida [22].

A primeira propõe que a unidade básica dos vidros de silicatos consiste em uma combinação de tetraedros de SiO_4 . Desta maneira, para formação de um vidro, é necessário que um átomo de silício seja coordenado por quatro átomos de oxigênio, com valência -2, arranjados numa simetria tetraédrica, como mostrado na Figura 2.2.

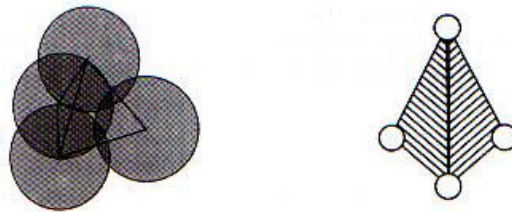


Figura 2.2 – Tetraedro de SiO_4 .

A segunda regra diz que os óxidos dos elementos eletropositivos tais como sódio, potássio e cálcio, durante a fusão, entram na estrutura dos silicatos como íons sendo que os cátions metálicos ocupam espaços entre os tetraedros. Os ânions oxigênio promovem o rompimento de ligações Si-O-Si produzindo os chamados oxigênios não-ponteantes, Figura 2.3.

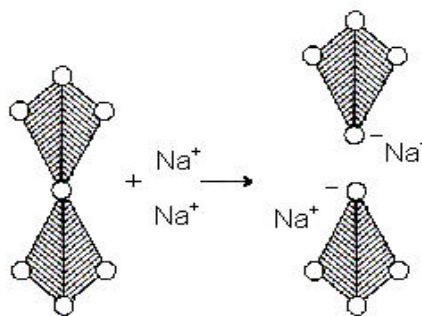
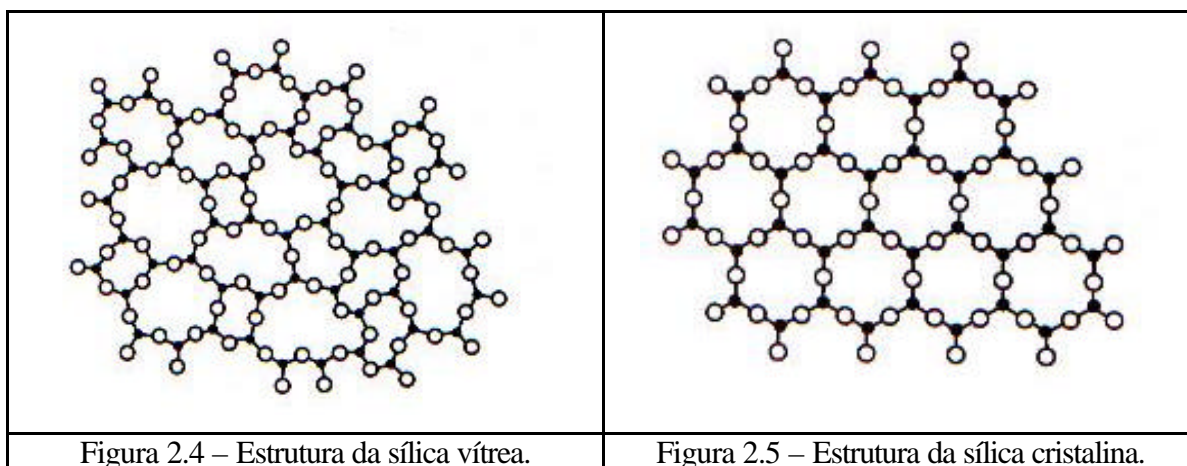


Figura 2.3. Formação de oxigênios-não-ponteantes na estrutura do tetraedro de SiO_4 .

Pela terceira regra, o modo pelo qual essas unidades tetraédricas se juntam, depende do número de átomos de silício e de oxigênio. No quartzo e em outras formas de sílica com fórmula SiO_2 , como só existem dois oxigênios por silício, cada oxigênio serve de interligação entre dois tetraedros, formando uma estrutura cristalina rígida conforme Figura 2.4.

A quarta regra determina que os tetraedros sejam ligados pelos vértices e nunca por faces ou arestas. O elemento de ligação entre dois tetraedros é o oxigênio (Figura 2.3.).

Na estrutura cristalina, cada tetraedro tem uma posição determinada, repetitiva e simétrica. No caso do vidro, essa estrutura é desordenada e não repetitiva, e varia de acordo com a história térmica do vidro, ou seja, depende da taxa de resfriamento do vidro quando passou de líquido para sólido. As Figuras 2.4 e 2.5 representam a distribuição dos átomos de silício e oxigênio na estrutura da sílica vítrea e da sílica cristalina [23].



2.6. Constituintes Químicos e Suas Funções

As matérias-primas usadas para a fabricação do vidro são em sua grande maioria naturais e encontradas no Brasil. Estas são usadas na industrialização do vidro e fornecem os óxidos formadores, os óxidos estabilizadores e os óxidos intermediários. [17,24,25]

Óxidos formadores: Uma estrutura vítrea é formada principalmente por íons oxigênio unidos entre si por íons formadores (Si^{+4} , B^{+3}). O conjunto resulta em uma rede distorcida tetraédrica ou triangular. De acordo com as condições propostas por Zachariasen, estas condições podem ser cumpridas por óxidos de fórmula RO_2 , R_2O_3 e R_2O_5 . Como exemplos podem ser mencionados os seguintes óxidos: SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , e As_2O_5 .

Industrialmente, o principal óxido para produção de vidros é o SiO_2 , ou sílica, encontrado na natureza na forma de areia (quartzo).

Óxidos intermediários: São óxidos que atuam como estabilizadores de rede, isto é, evitam que uma estrutura amorfa possa rearranjar-se em uma estrutura cristalina (devitrifique). Os estabilizadores de rede são óxidos de fórmula geral R_2O_3 e o principal estabilizador é o Al_2O_3 . Em baixas concentrações, o Al_2O_3 também pode agir como um formador de vidro. Os vidros preparados com este óxido têm a propriedade de ter sua resistência a ataques químicos aumentada.

Óxidos modificadores: São óxidos que fornecem cátions que ocupam os espaços entre as estruturas básicas da rede vítrea, diminuindo a energia para o rompimento das ligações desta. Assim, ao introduzir um modificador na estrutura do vidro este provocará, por exemplo, alterações na fusibilidade, na dureza e na estabilidade química. Os modificadores mais comumente utilizados são óxidos de Li, Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, Pb e Zn.

2.7. Vidros Comercialmente Produzidos

- O vidro de sílica, SiO_2 , ou quartzo fundido (ou ainda sílica vítrea) é usado extensivamente em micro-eletrônica e em fibras óticas. Tem excelente capacidade de transmissão ultravioleta até aproximadamente 185 nm, baixo coeficiente de expansão térmica e é apresenta um elevado grau de resistência química.
- Vidro silicato alcalino é um derivado do vidro de sílica pura à qual são adicionados óxidos alcalinos. A adição de álcalis reduz a viscosidade da sílica, devido ao rompimento das ligações Si-O e a formação de Si-O-Na. Tratando-se de vidros solúveis, os mesmos têm uso como adesivos, cimentos e defloculantes.
- Vidros-soda-cal são baratos e de fácil fabricação. É um vidro de silicato alcalino ao qual se adiciona CaO, que tem como finalidade estabilizar a rede vítrea do ponto de vista químico e mecânico. É usado na manufatura de vidros de janela, bulbo de lâmpadas e, utensílios domésticos.
- Vidros de borosilicato apresentam o óxido bórico, B_2O_3 , que também é um formador de vidro. Ele atua como um redutor da viscosidade da sílica, ou seja, como um fluxo. Exemplo típico deste tipo de vidro é o Pyrex. É amplamente usado para fabricar artigos de vidraria para laboratório, por apresentar excelente resistência a choques térmicos.

Contudo, excesso de óxido bórico pode provocar separação de fases e reduzir a durabilidade química do vidro.

- Vidros aluminosilicato são vidros de soda-cal aos quais se adiciona alumina, Al_2O_3 . Para pequenas concentrações de alumina, o Al^{3+} tem coordenação tetraédrica, atuando, portanto, como formador de vidro. Minimiza a quebra das ligações Si-O associadas aos álcalis, aumentando a resistência química e diminuindo a tendência a devitrificação [25].
- Fritas são vidros de composição e propriedades definidas, cuja composição básica resume-se na mistura de óxidos formadores de vidro SiO_2 (óxido de silício), B_2O_3 (óxido de boro), óxidos fundentes PbO (óxido de chumbo), Li_2O (óxido de lítio), Na_2O (óxido de sódio), K_2O (óxido de potássio), e óxidos intermediários Al_2O_3 (óxido de alumínio), ZnO (óxido de zinco) [21].

2.8. Propriedades do Vidro

Vidros são estruturas amorfas cujas propriedades físico-químicas dependem de suas composições. De maneira sistemática, as características de cada formulação, à medida que são avaliadas, propiciam uma classificação adequada para o qual o material pode ser utilizado com melhor rendimento.

A seguir são descritas algumas propriedades relevantes dos vidros, algumas das quais, foram analisadas nos vidros preparados com o resíduo de indústria galvanizada.

2.8.1. Viscosidade

A viscosidade é a medida do atrito interno de um fluido e está relacionada com a facilidade de escoamento deste fluido. Gases escoam com maior facilidade do que os líquidos, de modo que a viscosidade dos gases é menor que a dos líquidos. Entre os líquidos, encontram-se diferenças acentuadas de facilidades de escoamento: água escoam mais facilmente que óleo, portanto, a água tem uma viscosidade menor que o óleo.

O modelo utilizado para explicar o fenômeno é o de duas lâminas paralelas de área A , separados por uma distância d , como mostra a Figura 2.6, entre as quais existe um fluido. Considera-se a inferior fixa e na lâmina superior, é aplicada uma força tangencial F que faz a camada fluida em contato com a mesma se deslocar com uma velocidade v .

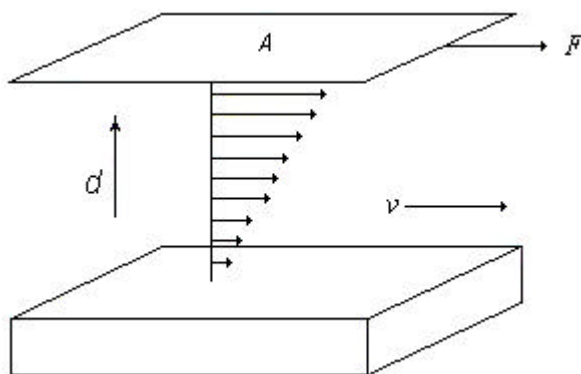


Figura 2.6. Representação do escoamento viscoso em resposta a aplicação de uma força de cisalhamento.

A relação entre a viscosidade, h , e a velocidade relativa dos dois planos, v , é dada pela expressão:

$$h = \frac{Fd}{Av} \quad (2.1)$$

A unidade de medida de viscosidade é o poise ($P = \text{dina.s.cm}^{-2}$). O sistema internacional define a viscosidade em N.s.m^{-2} , ou em pascal-segundo (Pas), sendo $1 \text{ Pa.s} = 10 \text{ P}$. Fluidez é o inverso da viscosidade. Quanto maior a fluidez menor a viscosidade.

Essa é uma das propriedades mais importantes do vidro. Ela está relacionada com a homogeneização do líquido formador de vidro. Também controla a ascensão das bolhas no vidro na fase de refino, e permite que o vidro seja trabalhado: sopragem, prensagem, estiramento e laminação.

O comportamento normal dos materiais fundidos é que, ao se resfriarem, cristalizam-se ao chegar a temperatura de solidificação. Porém, as substâncias formadoras de vidros apresentam uma maior dificuldade em cristalizar, principalmente devido à sua elevada viscosidade, o que impede a reorganização dos átomos e moléculas.

A viscosidade dos vidros depende da composição. Como o vidro não tem ponto de fusão definido, para caracterizá-lo utilizam-se pontos característicos da curva da viscosidade em função da temperatura. Estes pontos são três, e estão definidos a seguir:

1) Ponto de amolecimento: Temperatura na qual uma fibra de dimensões especificadas alonga-se quando aquecida sob a ação do seu próprio peso, à razão de 1 milímetro por minuto. O ponto de amolecimento corresponde a uma viscosidade de $10^{7.6}$ poise. O processo de sua determinação está descrito na norma da American Society for Testing Materials ASTM [26].

2) Ponto de recozimento ou temperatura superior de recozimento: Temperatura na qual as tensões internas do vidro são reduzidas a um limite aceitável em quinze minutos. Nessa temperatura, o vidro tem uma viscosidade de 10^{13} poise. Esta viscosidade é suficientemente baixa para permitir a acomodação do material no sentido de eliminar rapidamente as tensões internas, porém, suficientemente alta para que a peça de vidro não se deforme sob o próprio peso.

3) Ponto de esforço “strain point” ou temperatura inferior de recozimento: Temperatura na qual os esforços do vidro são reduzidos a um nível aceitável em quatro horas. Nessa temperatura, o vidro tem uma viscosidade de $10^{14,5}$ poise. Nesta viscosidade o vidro é substancialmente rígido. Os processos usados para determinação do ponto superior de recozimento e do ponto inferior de recozimento estão descritos na norma ASTM [27].

A viscosidade varia com a temperatura de uma maneira contínua num intervalo muito grande. À medida que aumenta a temperatura do vidro fundido diminui sua viscosidade de forma exponencial, como esquematizado na Figura 2.7.

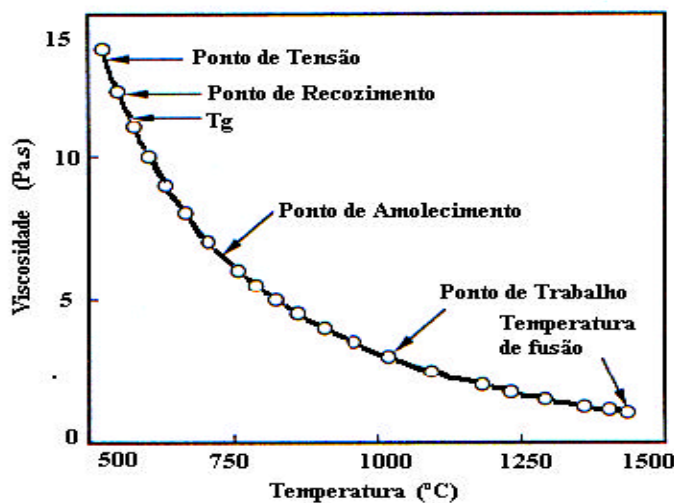


Figura 2.7 – Gráfico da influência da temperatura em relação à viscosidade do vidro.

2.8.2. Expansão Térmica

A maioria dos materiais sólidos se expande quando é submetida a um aquecimento e se contrai quando é submetido a um resfriamento [28].

Como todas as substâncias sólidas, o vidro se expande com o calor. A expansão do vidro não é uniforme para todas as temperaturas. A expansão dos diferentes vidros

depende, também, de suas composições químicas. A expansão térmica é expressa pelo coeficiente de expansão, a . O coeficiente de expansão linear dos vidros é usado para caracterização dos diferentes tipos de vidros.

O coeficiente de expansão linear é definido como a fração do comprimento de uma peça de vidro, que aumenta pela elevação de um grau de temperatura. Como a expansão não é uniforme em todas as temperaturas, deve-se indicar em qual intervalo de temperatura foi realizada a medida de expansão. A expressão matemática do coeficiente de expansão é:

$$\frac{\Delta L}{L_o} = \frac{L(T) - L_o}{L_o} = a\Delta T \quad (2.2)$$

$$L(T) = L_o(1 + a\Delta T) \quad (2.3)$$

$$a = \frac{1}{L_o} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (2.4)$$

onde ΔL é a variação no comprimento da amostra, L_o , é o comprimento inicial, L , é o comprimento da amostra na temperatura T , e ΔT é a variação do comprimento no intervalo de temperatura ΔT . A unidade de medida de a é $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

2.8.3. Densidade

A densidade, ou massa específica, ρ , é definida como a razão entre a massa e o volume de uma determinada substância ou material. No caso de vidros, a densidade é uma função da composição e do tratamento térmico.

É possível estimar a densidade de um vidro com base na sua composição química. Isto é feito considerando o volume específico, isto é, o inverso da densidade, como uma propriedade e utiliza-se a seguinte expressão:

$$P_a V_a + P_b V_b + P_c V_c = V \quad (2.5)$$

Em que P_a , P_b e P_c são as porcentagens dos óxidos a, b e c que compõem o vidro, e V_a , V_b , e V_c são os volumes específicos destes óxidos e V o volume específico do vidro. A densidade do vidro será, evidentemente, igual a $1/V$.

Os valores obtidos variam de acordo com a composição do vidro, isto é, sofre influência das porcentagens de um óxido em relação a outro, porém, serve para dar resultados aproximados [29,30].

2.8.4. Propriedades Mecânicas

Devido a sua elevada viscosidade na temperatura ambiente, o vidro apresenta um comportamento mecânico análogo aos sólidos propriamente ditos.

Quando a tensão aplicada para deformar o vidro supera o limite de elasticidade, ele sofre fratura, sem que ocorra escoamento, um comportamento observado comumente em testes de tração de amostras de metais. Portanto, o vidro é considerado um material frágil. O vidro não sofre deformação plástica macroscópica permanente. Em temperaturas acima do ponto de tensão, o vidro sofre deformação por escoamento viscoso.

O vidro tem resistência à tração da ordem de 5×10^7 a 20×10^7 N/m², enquanto a resistência à compressão é maior que estes valores. A resistência à tração de fibras de vidro é maior do que a resistência de peças maciças, e aumenta rapidamente com a diminuição do diâmetro da fibra. Uma fibra de 3 µm de diâmetro oferece uma resistência à tração de $3,4 \times 10^9$ N/m² [23].

Uma propriedade mecânica que pode ser interessante em materiais vítreos é a dureza, que pode ser definida como uma medida da resistência do material a uma deformação plástica localizada. Um método rudimentar de medida é através da escala de Mohs. Segundo esta escala, o vidro apresenta dureza variando entre 5 (apatita) e 7 (quartzo). Atualmente um dos ensaios mais empregados para obter esta medida, é a dureza Vickers. Neste ensaio um indentador de diamante é forçado sobre a superfície da amostra. A marca devido à deformação provocada no material é então medida e convertida em um número de dureza. A técnica de medidas de dureza Vickers, bem como os cálculos da dureza estão descritos detalhadamente na Seção 3.4.2.

2.8.5. Propriedades Ópticas

Em virtude das suas estruturas da banda de energia dos elétrons, os vidros podem ser transparentes à luz visível. Portanto, além da reflexão e da absorção, os fenômenos da refração e da transmissão também precisam ser considerados [28].

Refração. A luz que é transmitida para o interior de materiais transparentes experimenta uma diminuição de velocidade e, como resultado disso, sofre um desvio de sua direção original de propagação na interface do material. Esse fenômeno é conhecido por refração. O índice de refração, \mathbf{h} , de um material é definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no vácuo, c , e a velocidade da luz no meio, v , ou seja,

$$\mathbf{h} = \frac{c}{v} \quad (2.5)$$

A magnitude de \mathbf{h} (ou grau de desvio) irá depender do comprimento de onda da luz. Esse efeito pode ser compreendido como sendo a dispersão ou separação de um feixe de luz branca nas suas cores componentes quando passa através de um prisma de vidro. Cada cor é defletida segundo uma intensidade diferente na medida em que a luz passa para dentro e para fora do vidro, o que resulta em uma separação das cores.

Dispersão. O índice de refração, n , depende do comprimento de onda da luz. Normalmente, decresce com o aumento do comprimento de onda. A variação é chamada dispersão e pode ser definida pela relação

$$D = \frac{dn}{d\lambda} \quad (2.6)$$

Reflexão. Quando a radiação luminosa passa de um meio para outro com índice de refração diferente, uma parte da luz é dispersa na interface entre os dois meios, mesmo se ambos os materiais forem transparentes. A refletividade, R , representa aquela fração da luz incidente que é refletida na interface, ou seja,

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.7)$$

onde I_0 e I_R as intensidades dos feixes incidente e refletido, respectivamente. Se a luz incide em direção normal (ou perpendicular) à interface, tem-se a relação:

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (2.8)$$

onde n_1 e n_2 são os índices de refração dos dois meios. Se a luz incidente não incide em direção normal à interface, o valor de R irá depender do ângulo de incidência. Quando a luz é transmitida de um vácuo ou do ar para o interior de um sólido, s , tem-se:

$$R = \left(\frac{n_s - 1}{n_s + 1} \right)^2 \quad (2.9)$$

uma vez que o índice de refração do ar é muito próximo à unidade. Dessa forma, quanto maior é o índice de refração de um sólido, maior é a sua refletividade.

Absorção. Qualquer material sobre o qual incide radiação eletromagnética (luz) absorve alguma quantidade de energia desta radiação. Essa absorção, refere-se a fração de luz (I/I_0) absorvida do total de luz que atravessa uma massa vítrea. O fenômeno obedece à lei de Lambert Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-a \cdot c \cdot x} \quad (2.8)$$

respectivamente I_0 e I são as intensidades de radiação incidente e transmitida, a o coeficiente de absorção, c a concentração de centros absorventes e, x a espessura do material [29].

Transmissão. A radiação transmitida é a razão entre a radiação transmitida pela radiação incidente. Matematicamente pode ser expressa por:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.9)$$

2.8.6. Resistência Química

Denomina-se resistência química ou durabilidade, a propriedade dos vidros resistirem mais ou menos a ação dos agentes naturais ou artificiais. Dentre os naturais podem ser citados os gases da atmosfera, umidade do ar e a água, dentre os artificiais, os ácidos e os álcalis.

A razão de ser da grande resistência química dos vidros resulta da própria natureza da sílica, que também é resistente aos agentes químicos. A sílica é praticamente insolúvel em água e nas soluções neutras exceto a altas temperaturas. Os ácidos têm pouco efeito sobre a sílica, com exceção do ácido fluorídrico, e a altas temperaturas do ácido fosfórico. A solubilidade da sílica aumenta com a alcalinidade das soluções, os vidros comerciais são mais solúveis que a sílica.

Há diferença entre o ataque pela água, ácidos, soluções alcalinas e ácido fluorídrico ao vidro, enquanto os dois primeiros atacam superficialmente os íons alcalinos e alcalinos terrosos, os dois últimos atacam a própria estrutura do vidro destruindo-a.

O ataque do vidro pela água, também chamado ataque hidrolítico, faz a extração dos íons alcalinos da superfície substituindo-os por íons H^+ . Não se pode falar de solubilidade de vidro, como se fala da solubilidade de um sal. O vidro é uma fase meta-estável, de modo que não há um equilíbrio entre o vidro e uma solução, como encontramos quando a água está saturada por um sal nela dissolvido.

No caso do vidro, o que ocorre é uma difusão e desintegração. Inicialmente, os íons hidrogênio se difundem no vidro substituindo os íons sódio, os quais se difundem na solução, produzindo uma camada hidratada na superfície do mesmo.

Ocorre no vidro uma hidrólise das ligações $Si-O-R$, onde R é um íon alcalino ou alcalino-terroso (Na^+ , K^+ , Ca^{++} etc). Estes íons formam um sal solúvel em água e são substituídos pelos íons H^+ , algumas vezes com uma molécula de água formando o íon H_3O^+ . Desse modo, a ligação inicial $Si-O-R$ é substituída por $Si-O-H$. Forma-se na superfície do vidro um gel de $Si-OH$, que com o tempo se torna cada vez mais espessa, diminuindo a velocidade da reação.

O ataque dos ácidos, com exceção do ácido fluorídrico, ocorre de modo idêntico ao ataque hidrolítico.



Os vidros são atacados muito mais rapidamente porque os íons OH^- reagem com as ligações $-Si-O-Si-$, que formam a estrutura do vidro quebrando-as.

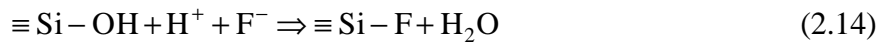
O ataque de uma solução a 5% de $NaOH$ a $100^\circ C$ a um vidro de boro-silicato é de cerca de 5 mg/cm^2 por dia, enquanto o ataque de uma solução de HCl a 5% a $100^\circ C$ é cerca de $0,005 \text{ mg/cm}^2$ por dia. A velocidade do ataque alcalino é cerca de mil vezes maior que a do ataque ácido. No ataque alcalino ocorrem as seguintes reações:



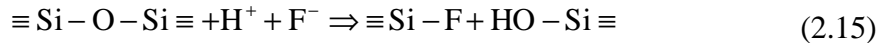
O ataque alcalino aumenta exponencialmente, com o pH da solução e da temperatura e proporcionalmente, ao tempo de ataque.

No caso do ataque com ácido fluorídrico, o efeito é diferente devido à agressividade desse ácido. Os íons F^- resultante da forte dissociação do ácido em

meio aquoso, deslocam os íons OH⁻ unidos tetraedricamente aos íons silício. Esta substituição é facilitada pela grande semelhança de tamanho de ambos os íons.



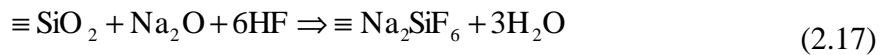
Analogamente pode atuar sobre as pontes de oxigênio;



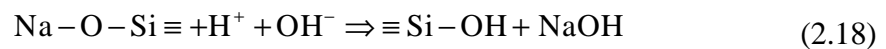
Dessa forma destrói progressivamente o retículo silícico para formar o tetrafluoreto de silício volátil;



ou formando fluossilicatos alcalinos;



Existe um tipo de ataque peculiar, que é o ataque do vidro pelo intemperismo, ou seja, o ataque pela umidade e pelos ácidos existentes na atmosfera. Nesse caso, geralmente, o ácido que ataca o vidro é o gás carbônico, e a reação de ataque é representada pela equação:



A troca de íons sódio por íons hidrogênio na superfície do vidro aumenta o pH da solução, pois o volume é pequeno. O ataque inicialmente produz uma solução de hidróxido de sódio, a qual se concentra por evaporação atacando fortemente o vidro, resultando em manchas ou uma superfície fosca.

Freqüentemente, o álcali dissolvido do vidro reage com o gás carbônico do ar, formando estruturas cristalinas de bicarbonato de sódio e sílica. Se esse ataque não for muito severo, esses depósitos cristalinos podem ser eliminados pela lavagem com solução diluída de HCl ou mesmo água, deixando a superfície sem marcas visíveis, porém, se o ataque for muito severo a superfície fica permanentemente arruinada [26, 27].

No caso dos vidros de boro-silicato, que tem teor de álcalis relativamente baixo, a solução formada pela umidade condensada, raramente excede um pH de 8 ou 9, o qual é insuficiente para quebrar a camada de alto teor de sílica, que se forma pela substituição do sódio pelo hidrogênio. Quando uma superfície vítrea é tratada com ácido forte, algum álcali superficial é removido, aumentando sua durabilidade [22].

2.8.7. Devitrificação ou Cristalização

Devitrificação é uma cristalização indesejada e descontrolada do vidro durante o seu resfriamento, de acordo com conceito industrial. Ele é aquecido a uma temperatura entre T_g e a temperatura de líquidos, onde ocorrerão mudanças, eventualmente a devitrificação com a conversão da fase cristalina ou uma mistura de tais fases.

A devitrificação normalmente ocorre na superfície dos vidros, onde muitos núcleos estão disponíveis. A superfície torna-se coberta com uma camada opaca e a peça final pode perder seu valor.

A produção de artigos de vidro de boa qualidade depende da habilidade de se levar o vidro através dos estágios de preparação e da devitrificação controlada. Cristais no vidro podem destruir a uniformidade do escoamento viscoso no intervalo da temperatura de trabalho (h entre 10^3 e 10^8 P). Os cristais podem causar perda de transparência, além de produzir tensões mecânicas muito elevadas enquanto o vidro esfria, pois a composição e os coeficientes de expansão térmica dos cristais e da fase vítrea podem ser diferentes.

Atualmente existem diversos tipos de vidros que adquirem propriedades físico-químicas muito interessantes, do ponto de vista de aplicações práticas, após terem passado por um estágio controlado de devitrificação. Tais vidros são conhecidos como vitro-cerâmicos.

Para se produzir à cristalização controlada de vidros é necessário conhecer os intervalos de temperatura nos quais ocorre a nucleação cristalina e o crescimento dos cristais.

CAPÍTULO III

Material e Métodos

3.1. Introdução

Neste capítulo está descrito o processo utilizado para transformar resíduos galvânicos em matéria-prima de corante para vidros. Também são apresentadas as técnicas de espectroscopia dispersiva de energia de raios-X (EDS), espectroscopia de fluorescência de raios-X e difração de raios X, empregados para caracterizar a frita e o resíduo, uma vez que estas matérias-primas são produtos comerciais. Na seqüência da pesquisa acadêmica, foram estudadas as propriedades dos vidros produzidos, do ponto de vista físico-químico, e os ensaios utilizados foram: densidade, dureza Vickers, dilatométrica, espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT), espectroscopia de absorção óptica, espectrofluorimetria, lixiviação e espectrometria de emissão atômica de plasma.

3.2. Transformação do Resíduo em Corante

Considerando que, o ponto de partida deste trabalho é o descarte industrial do setor galvânico, o preparo das amostras foi dividido em duas etapas:

1. Coleta de resíduo: A coleta do resíduo, inicialmente na forma de lodo (Figura 3.1), deu-se na estação de tratamento de água da indústria galvânica Z & Z Folheados, da cidade de

Limeira - SP. A doação do material foi feita com autorização do escritório regional da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETSB) de Limeira, conforme apresentado no Anexo 3.1..



Figura 3.1. Resíduo galvânico da indústria de bijuteria “in natura”.

2. Secagem e calcinação do resíduo: O lodo foi seco sobre placa de alumínio em estufa modelo 219 Fabbe-Primar a 100°C, e o resíduo sólido obtido foi calcinado em forno mufla Forind a 1000°C por 40 minutos em cadinho refratário. O resíduo contido no cadinho foi colocado para resfriar fora da mufla até atingir a temperatura ambiente (Figura 3.2.).



Figura 3.2. Resíduo galvânico da indústria de bijuteria seco e calcinado.

3. Na seqüência, o material passou por um processo de trituração e de micronização. A trituração foi realizada em almofariz com pistilo e a micronização foi promovida num moinho de bolas de porcelana, em meio aquoso. O resíduo micronizado foi peneirado em malha 325 (tamanho dos orifícios aproximadamente 45 μm), e acondicionada em frasco de vidro com tampa de polipropileno. como apresentado na Figura 3.3



Figura 3.3- Resíduo galvânico da indústria de bijuteria micronizado.

3.2.1. Produção dos Vidros com as Diferentes Concentrações de Resíduo

O vidro foi preparado utilizando uma frita comercial, mais a adição de 27% em peso de bórax, também comercial. De acordo com o laudo técnico fornecido pelo fabricante, esta frita possuía a seguinte composição qualitativa: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , ZnO , Na_2O , K_2O , B_2O_3 , BaO .

O acréscimo de bórax se deu pela necessidade de aumentar a fluidez da massa vítrea durante a fusão. Desta maneira, foram obtidos 127 gramas de massa vítrea (100 gramas de frita e 27 gramas de bórax). Foram preparadas mais cinco misturas semelhantes às quais foram adicionados 2, 5, 10, 15 e 20% em massa do resíduo micronizado.

A homogeneização das misturas foi feita manualmente em recipiente de vidro. A fusão foi processada em cadinho de platina pura num forno da Maitec (modelo FET – 1600 vertical) sem homogeneizador, instalado no laboratório de vidros Departamento de Física, IGCE - UNESP em Rio Claro-SP.

O procedimento de aquecimento do forno de fusão foi ajustado segundo os valores indicados na Tabela 3.1, e que está representado no gráfico da Figura 3.4.

Tabela 3.1. Protocolo de aquecimento do forno de fusão para sintetização dos vidros em até 20% em massa de resíduo galvânico.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Permanência (min)
0	30	-
56	310	25
71	310	25
91	340	-
155	1300	-
175	1400	140
235	1400	140

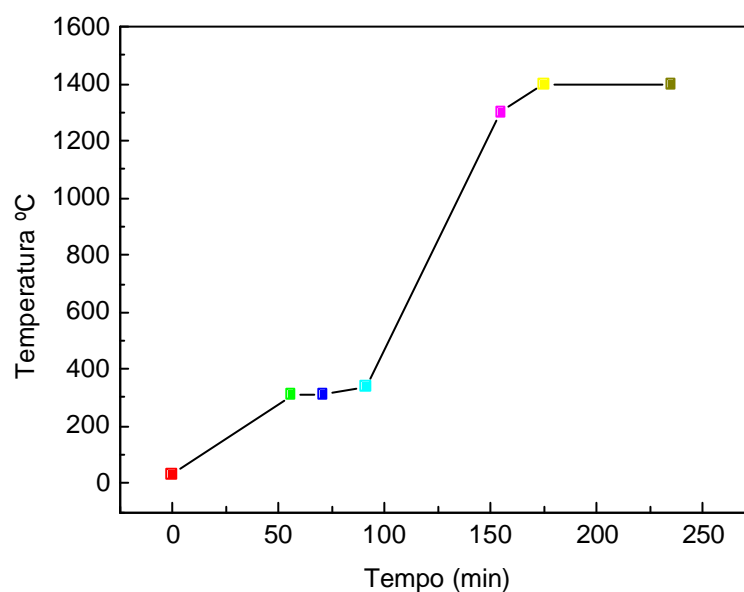


Figura 3.4. Curva de aquecimento do forno de fusão para fundir o vidro.

A taxa de aquecimento da mistura no intervalo entre 30 a 310°C, foi de 5°C/min. Neste intervalo de temperatura ocorre a evaporação da água de hidratação do bórax de forma controlada, inibindo uma possível eflorescência, evitando que o material transborde do cadinho. A permanência em 310°C por 15 minutos, seguido de uma elevação da temperatura até 340°C a uma taxa de 1,5°C/min, teve o mesmo objetivo. A uma taxa de

aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a temperatura do forno foi elevada em 1300°C , provocando a fusão da massa vítrea. Uma nova elevação da temperatura de 1300 para 1400°C deu-se a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, objetivando a eliminação de possíveis cristais ainda não fundidos. Por 60 minutos o material foi mantido a essa temperatura garantindo a completa fusão. A homogeneização da mistura fundida deu-se pelas correntes de calor no interior da câmara do forno.

Ao término do tempo de fusão, o cadinho de platina, foi retirado do forno e o material fluido, vertido em molde de aço inoxidável AISI 310. O excedente foi também vertido entre chapas de aço inoxidável AISI 304, ver (Figuras 3.5 e 3.6).

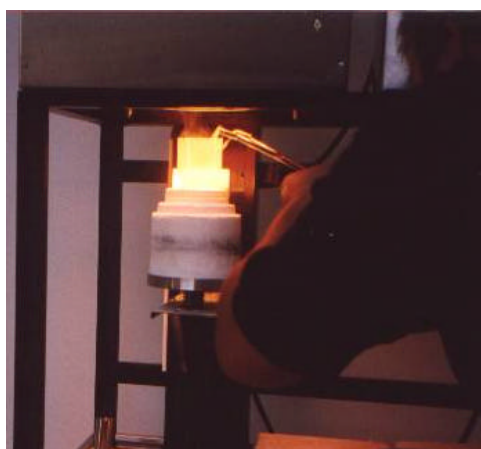


Figura 3.5. Retirada do cadinho do forno.

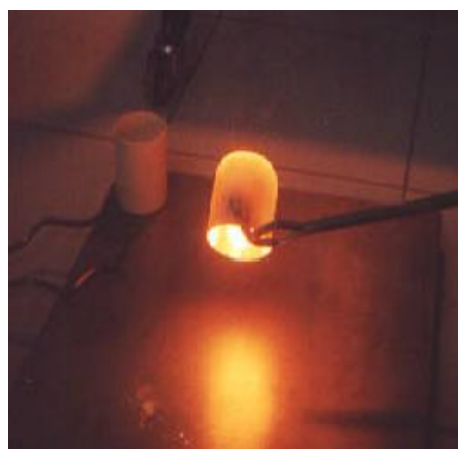


Figura 3.6. Momento em que o vidro fundido é vertido sobre chapa de aço.

As peças fundidas ainda quentes foram transferidas para um forno de laboratório (Maitec, mod. FL – 1300 / 7) instalado no laboratório de vidros Departamento de Física, IGCE - UNESP em Rio Claro-SP pré-aquecido a 600°C . Após a transferência, o forno foi desligado e as peças esfriaram lentamente no seu interior. Esse procedimento é um tratamento térmico de recozimento, que visa minimizar as tensões mecânicas no vidro quando este é retirado da fusão e resfriado rapidamente. A Figura 3.7. apresenta pequenos discos de vidros sintetizados mostrando os resultados deste processo.



Figura 3.7- Amostras dos vidros produzidos

3.2.2. Corte, Lapidação e Polimento dos Vidros

As amostras foram preparadas de acordo com a técnica experimental a ser aplicada e suas especificidades. Para o corte de peças, o equipamento utilizado foi uma serra de laboratório Isomet da Buehler instalado no laboratório de vidros Departamento de Física, IGCE - UNESP em Rio Claro-SP tendo como instrumento de corte um disco diamantado. A lapidação foi processada com carбето de silício (SiC) # 400, 600, 800 e 1000 μm sucessivamente.

Para a lapidação, as amostras cortadas nas dimensões desejadas, foram fixadas com cera de abelha num suporte para polimento. Este por sua vez, foi acoplado a um guia. Sobre uma matriz plana de latão foi pulverizado o carбето e, com a adição de água obteve-se uma suspensão abrasiva.

Após a lapidação, procedeu-se um polimento óptico realizado com óxido de cério, CeO_2 . Neste caso, utilizou-se uma matriz plana de piche acoplada a uma lixadeira/politriz Panambra-Struers, mod. DPM 10, instalada no laboratório de vidros Departamento de Física, IGCE - UNESP em Rio Claro-SP. Uma pequena porção de óxido de cério foi pulverizada sobre a matriz de piche e uma suspensão foi produzida com adição de água. A lixadeira politriz foi mantida com uma rotação constante da ordem de 40 rpm. O tempo de polimento e a sua qualidade dependem da percepção do operador.

3.3. Técnicas Experimentais para Caracterização das Matérias-Primas do Vidro

As composições químicas do resíduo e da frita utilizados para preparar os vidros eram desconhecidas. Pelo processo intrínseco da eletrodeposição sabe-se que o resíduo deveria conter cobre, mas o seu teor era desconhecido. Da frita tinha-se apenas um laudo técnico que apresentava uma composição química qualitativa. Portanto, foi necessário conhecer a composição de ambos materiais para sintetizar os vidros e compreender melhor suas propriedades físicas. A espectroscopia de fluorescência de raios-X foi utilizada para caracterizar a frita, o resíduo foi submetido à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e, espectroscopia de fluorescência de raios-X. O resíduo calcinado e micronizado também foi submetido a medidas de difração de raios-X com objetivo de determinar as fases cristalinas presentes.

3.3.1. Espectroscopia Dispersiva de Energia de Raios-X (EDS)

Um feixe de elétrons de alta energia, geralmente acima de 10 keV, incide sobre a amostra em estudo. Estes elétrons ejetam elétrons de níveis eletrônicos mais internos dos átomos do material. As lacunas produzidas nestes níveis mais internos dos átomos geram raios-X característicos, conforme o elemento químico presente no material. Desta forma, é possível determinar os elementos químicos constituintes do material em estudo [31].

Este equipamento está, geralmente, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura, para possibilitar a observação da região ou da microestrutura a ser analisada.

As amostras para análise foram recobertas, previamente, com uma película de 10-20 nm de ouro, empregado em uma evaporadora Balzers, modelo SCD 050. Esta camada de ouro não interfere nas medidas de EDS que realizamos, pois as energias dos raios-X emitidos pelo ouro não coincidem com as energias dos elementos constituintes das amostras analisadas.

As amostras foram analisadas em equipamento modelo Link-Oxford EXL, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura Leica/Cambridge, Stereoscan 440, no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais), UFSCAR, em São Carlos - SP.

A primeira análise foi realizada numa pequena quantidade do resíduo micronizado, mas os resultados não apresentaram reprodutividade. Disto concluiu-se que as partículas do

resíduo apresentam um elevado grau de heterogeneidade. Por esta razão, decidiu-se dissolver este resíduo em vidro de bórax. O resíduo foi fundido em bórax comercial (tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)) na proporção de 1% em massa de resíduo sobre a massa de bórax. Uma amostra de vidro sem resíduo também foi preparada para ser utilizada como branco. A fusão se deu no forno do Laboratório de Vidros do Departamento de Física da UNESP, Rio Claro-SP; modelo FL-1300/7 Maitec. A partida do forno foi dada à temperatura ambiente e esta atingiu 1000°C , com um rampa de aquecimento de $8^\circ\text{C}/\text{min}$. O vidro foi vertido em moldes de aço inox. Visualmente, ambas amostras apresentaram uma boa homogeneidade. Peças de aproximadamente 1 cm^2 foram cortadas com disco diamantado num equipamento da Buehler. Amostras de ambos vidros foram polidas até grau ótico (especular) com óxido de cério (CeO_2 , $1\ \mu\text{m}$) sobre matriz plana de piche. As amostras foram acondicionadas em frascos de polipropileno com sílica gel, uma vez que o vidro de bórax é muito higroscópico.

3.3.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

A emissão de raios-X resulta de transições de elétron entre níveis distintos dentro da estrutura atômica do elemento. Para que estas transições ocorram é necessário provocar a ejeção de outros elétrons, dispostos mais internamente, criando vacâncias que são preenchidas por elétrons de camadas mais externas.

Cada uma destas transições eletrônicas é responsável pela produção de um fóton de raios-X, com energia igual à diferença da energia dos níveis envolvidos na transição:

$$E = E_f - E_i = h \nu \quad (3.1)$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton de raio-X. Como no interior do átomo os elétrons ocupam níveis de energia definidos, a energia do fóton emitido é fixa. Assim, todos os átomos de um mesmo elemento emitem radiação característica, ou seja, com um comprimento de onda que é típico do elemento considerado.

A faixa útil de comprimento de onda fluorescente é entre 5 e 25 nm. O limite superior é imposto pela grande absorção da radiação pelo ar e pela janela do detector, isto limita os elementos detectáveis abaixo do número atômico 11 (Na) [31].

Este ensaio foi realizado para as determinações qualitativa e quantitativa da frita e o resíduo respectivamente.

Foram preparadas duas pastilhas, uma para análise da frita e outra para análise do resíduo, de composição: 1,2 g de amostra problema, 1,2 g de tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$) e 4,2 g de metaborato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$). Estas misturas foram homogeneizadas individualmente no próprio cadinho, levadas ao forno à 1000°C por um período de 13 minutos.

As pastilhas prontas e resfriadas foram utilizadas para o ensaio de fluorescência no equipamento modelo PW 2510, Sample Changer, da Philips, instalado no Departamento de Petrologia e Metalogenia, da UNESP de Rio Claro-SP. As análises foram realizadas utilizando os padrões disponíveis naquele laboratório.

3.3.3. Difração de Raios-X

As aplicações da difração de raios-X são muito variadas e, sem pretender dar uma classificação exaustiva de todas elas, serão citadas as mais importantes:

1. identificação de fases cristalinas;
2. fração de cada fase cristalina;
3. estudo das transformações de fases cristalinas (como por ex., durante transformações térmicas).

As propriedades que distinguem uns cristais de outros agregados atômicos são os arranjos atômicos dos mesmos, constituindo arranjos de rede tridimensional, chamados de estrutura cristalina.

Os elétrons dos átomos que constituem o material espalham os raios-X emitido pelo equipamento em todas as direções com a mesma energia, mas a estrutura cristalina, devido à sua periodicidade, reforça a radiação espalhada em direções definidas de acordo com a Lei de Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação-X incidente na amostra, n é número inteiro correspondente à ordem de difração, d é a distância interplanar e θ é ângulo de incidência em relação à superfície da amostra. Uma determinada substância cristalina sempre apresenta um espectro de difração característico [32]. A intensidade dos picos de difração é determinada pelo arranjo dos átomos ou da estrutura cristalina.

A análise de difração é útil quando é necessário conhecer o estado de combinação química dos elementos envolvidos ou as fases particulares presentes. O método é usado

amplamente para análises de materiais tais como minerais, argilas, rochas, refratários, ligas metálicas, vidros, produtos de corrosão e resíduos industriais [31].

As peças de vidro estudadas foram cortadas com tamanho de aproximadamente 5x2 cm. Os difratogramas foram obtidos num Diffraktometer D 500 da Siemens com tubo de cobalto $\lambda_{K\alpha} = 1,7893 \text{ \AA}$ e filtro de ferro. Cada leitura foi feita a $0,8^\circ$ por segundo. O equipamento está instalado no Departamento de Petrologia e Metalogenia, da UNESP, de Rio Claro-SP. A disposição experimental está esquematizada na Figura 3.8.

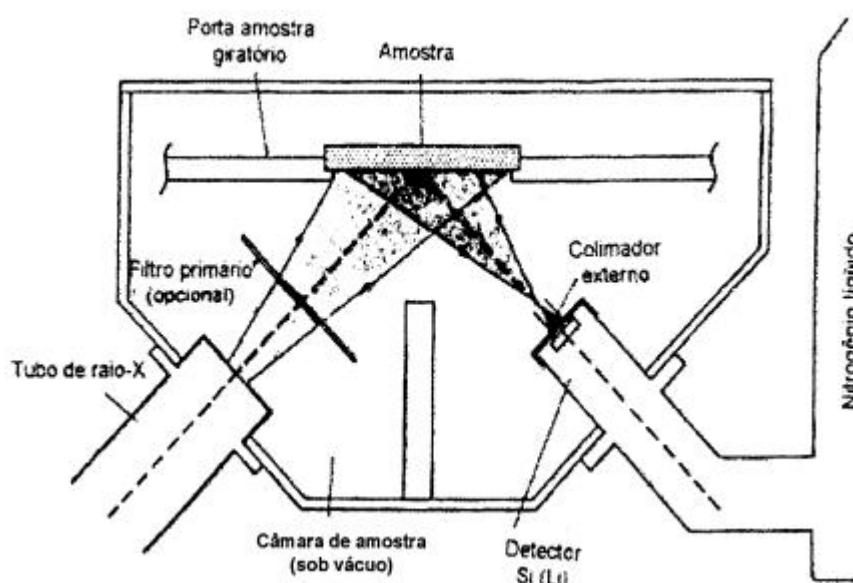


Figura 3.8. Esquema do difratômetro mostrado a posição relativa entre o tubo de raios-X, a amostra e o detector [31].

3.4. Técnicas experimentais de Caracterização do Vidro

As técnicas experimentais utilizadas nesta etapa foram:

1. Densidade;
2. Dureza Vickers;
3. Dilatometria;
4. Espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT);
5. Espectroscopia de absorção óptica;
6. Espectrofluorimetria;

3.4.1. Densidade

A densidade de um material é definida como a razão entre a sua massa, m , e o volume por ele ocupado, V :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

Sua unidade de medida normalmente é expressa em g/cm^3 , em CGS.

Entretanto, a determinação do volume de um sólido irregular torna-se um obstáculo para utilizar a equação acima. Empregando-se o princípio de Arquimedes, este volume é eliminado.

Segundo Arquimedes, um corpo, total ou parcialmente imerso num fluido, sofre um empuxo, de baixo para cima, igual ao peso de fluido deslocado pelo corpo. Portanto, o empuxo é definido pela seguinte equação:

$$E = m_f \cdot g \quad (3.3)$$

onde m_f é a massa do fluido deslocado pelo corpo, e g é a aceleração da gravidade.

Para manter um corpo suspenso e em equilíbrio no fluido, deve-se aplicar uma força de igual intensidade e de sentido contrário ao peso aparente. Utilizando um fio de massa e volume desprezíveis para manter o corpo suspenso num fluido, a tração no fio será igual ao seu peso aparente como mostrado na Figura 3.9.

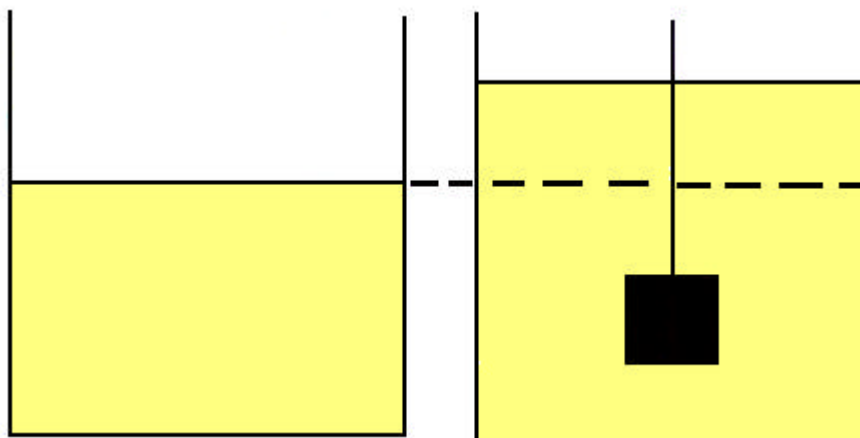


Figura 3.9. Esquema utilizado pelo princípio de Arquimedes.

A massa específica do sólido é definida por: $\rho_s = \frac{m_s}{v_s}$, onde m_s e v_s são a massa e o volume do sólido, respectivamente. Submergindo o sólido no fluido com massa específica ρ_f , pelo Princípio de Arquimedes tem-se que o volume do fluido deslocado, v_f , é igual ao volume do sólido v_s , $v_f = v_s$. A massa específica do fluido é:

$$\rho_f = \frac{m_f}{v_f} \quad (3.4)$$

Entretanto, como $v_s = v_f$, tem-se então:

$$\frac{m_f}{\rho_f} = \frac{m_s}{\rho_s} \quad (3.5)$$

ou seja:

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_f} \cdot \rho_f \quad (3.6)$$

desde que m_f seja a massa de fluido deslocado pelo sólido.

Conhecendo-se ρ_f , m_f e m_s , determina-se a mesma específica do sólido usando a equação acima.

Neste experimento, foi utilizada uma balança Sartorius BL 2105, instalada no Laboratório de Vidros do Departamento de Física, IGCE – UNESP, em Rio Claro-SP. A resolução da balança é de 0,0001g.

O fluido utilizado foi água a 31°C. Nesta temperatura a sua massa específica é $\rho_f = 0,9954 \text{ g.cm}^{-3}$ [33].

3.4.2. Microdureza Vickers

Uma propriedade mecânica que pode ser interessante em vidros é a dureza, definida como uma medida da resistência do material a uma deformação por penetração [34].

Um dos primeiros ensaios empregados para caracterizar amostras minerais quanto à dureza foi idealizado por Mohs. Este se baseou na capacidade de um mineral riscar a superfície de outro. Apesar de ser um teste grosseiro, ainda é amplamente utilizado nos

ensaios de dureza. Atualmente um dos ensaios utilizados é a dureza Vickers (H_V). Neste ensaio, um indentador de diamante de geometria piramidal de base quadrada é forçado contra a superfície da amostra. As cargas aplicadas podem chegar até a 10 N, dependendo do equipamento. A impressão produzida na superfície da amostra é observada com um microscópio ótico, ao qual o indentador é acoplado. A dureza Vickers é definida como sendo da razão entre a carga aplicada, P , de a área, A , da impressão plástica deixada pelo indentador na superfície da amostra, segundo a equação:

$$H_V = \frac{P}{A} \quad (3.7)$$

O ângulo entre faces opostas de um indentador Vickers é de 136° . Com o microscópio ótico mede-se o comprimento da diagonal da impressão, d , de modo que:

$$A = \frac{d^2}{1,8544} \quad (3.8)$$

Substituindo a eq. (3.3) na eq. (3.2), e considerando que a carga e a diagonal sejam fornecidas em kg e em mm, respectivamente, temos:

$$H_V = 1854,4 \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (3.9)$$

Valores da dureza são obtidos através do gráfico de d^2 (μm^2) versus P (g). Determina-se o coeficiente angular, m , das retas obtidas, e a dureza Vickers é determinada pela equação abaixo:

$$H_V = 1854,4 \frac{1}{m} \quad (3.10)$$

A unidade de medida H_V , neste caso, é kg/mm^2 . Para transformá-la em GPa, multiplica-se o valor obtido por $9,81 \times 10^{-3}$. Neste caso, considera-se que a dureza seja independente a carga aplicada.

As amostras para ensaio de microdureza foram lapidadas de modo a obter duas faces paralelas e uma das faces foi polida até grau ótico. Nesta ultima foram produzidas as indentações Vickers.

Indentações foram produzidas com cargas de até 160 g, utilizando-se um dispositivo microesclerométrico MHP 160, acoplado a um microscópio ótico Jenavert Carl Zeiss/Jena, instalado no Laboratório de Vidros do Departamento de Física, da UNESP de

Rio Claro – SP. As medidas dos comprimentos das diagonais das impressões foram feitas utilizando um tambor micrométrico acoplado à ocular o microscópio.

Acima de 40g de carga, notou-se o surgimento de trincas. A análise das trincas permite determinar a resistência à fratura ‘*fracture toughness*’, K_{Ic} . Para cada tipo destas trincas, Ponton e Rawlings [35], e Liang et al. [36], apresentam uma relação de equações encontradas na literatura.

3.4.3. Dilatometria

Entende-se por dilatação térmica de um material, a variação dimensional que este sofre, produzida ao aumentar ou diminuir a temperatura no ambiente o qual o mesmo se encontra. Esta variação de dimensões tem origem na vibração térmica do material. Todas as variações de dimensão se devem a transformações físicas e químicas que ocorrem durante o ciclo térmico [28].

O ensaio da dilatometria permite obter informações quanto às temperaturas de transição vítrea, T_g , e de amolecimento dilatométrico, T_d . O ensaio requer uma precisão da medida do comprimento inicial da amostra a ser analisada, e este deve ter uma incerteza da ordem de 0,1%, independente do equipamento a ser utilizado [20].

Na Figura 3.10 é mostrado um esquema de uma curva dilatométrica, onde estão indicadas temperaturas de transição vítrea, T_g , e de amolecimento dilatométrico, T_d .

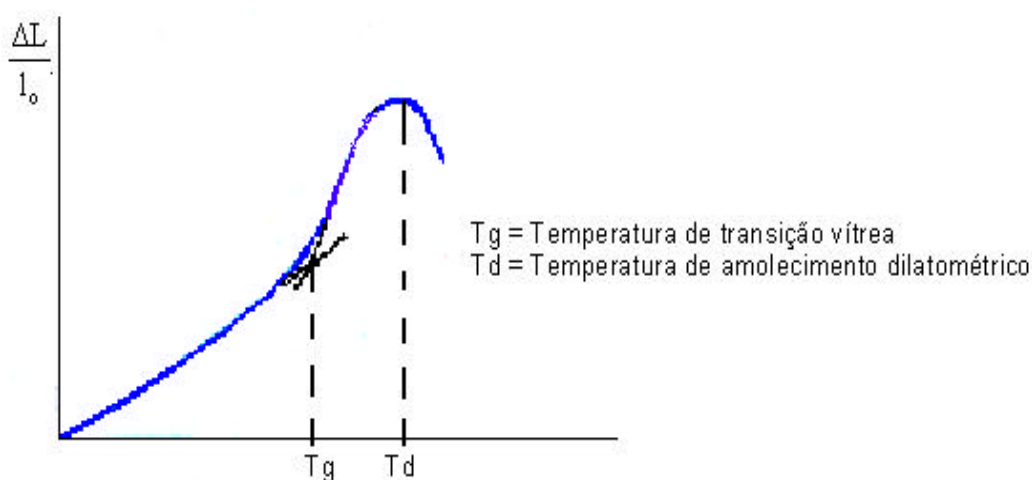


Figura 3.10. Exemplo de curva dilatométrica de um vidro.

As peças para este ensaio foram preparadas com dimensões máximas de 6x6x8 mm. A análise foi realizada num equipamento da Shimadzu (Termomechanical Analyser, TMA – 50), instalado no Departamento de Física da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, em Campo Grande - MS.

3.4.4. Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho (DRIFT)

O objetivo da espectroscopia da absorção no infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de dado material. Mesmo moléculas simples podem produzir espectros extremamente complexos. Desta forma, geralmente se compara o espectro de um composto desconhecido com o de um conhecido.

Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência. É justamente a presença destas bandas características de grupos funcionais que permite a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas, de informações estruturais úteis para a identificação de substâncias.

Para um feixe de radiação infravermelho com intensidade I_o , incidindo sobre a superfície da amostra, tem-se uma intensidade I_t que chega ao detector. Dependendo do comprimento de onda da radiação incidente e da espessura da amostra, I_t pode sofrer alterações devido à absorção pela amostra. Se I_a é a intensidade de luz absorvida pela amostra, pode-se escrever:

$$I_t = I_o - I_a \quad (3.11)$$

Espectros podem ser obtidos nos modos de transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida através de uma amostra, I_t , e a energia radiante que nela incide I_o : $T = I_t / I_o$. A absorbância é o logaritmo decimal do recíproco da transmitância: $A = \log_{10} (1/T)$. No caso da reflexão difusa, que foi a técnica empregada neste trabalho, os espectros são obtidos no modo de transmitância, sendo a linha de base obtida para uma superfície plana metalizada (espelhada) com alumínio (Al).

O software do espectrômetro transforma o espectro de transmissão em espectro de absorbância. Nesses espectros, a intensidade transmitida é igual à intensidade da radiação refletida na superfície da amostra, segundo a fórmula: $I_R = I_t = I_o - I_a$ [37].

Na Figura 3.11, está representado o esquema do caminho ótico da radiação infravermelha, que incide na superfície de uma amostra. O ângulo de incidência da radiação na amostra varia aproximadamente entre 20° e 70° . Este elevado intervalo de ângulos de incidência permite a detecção de modos vibracionais óticos longitudinais (LO), pois para a incidência próximo da normal são detectados apenas os modos óticos transversais (TO) [38].

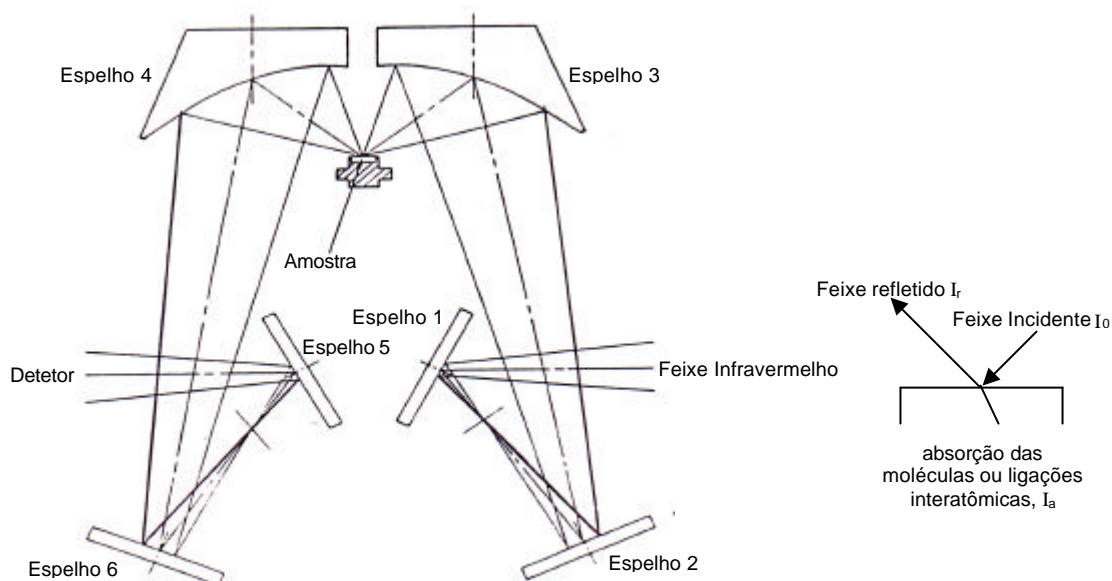


Figura 3.11. Esquema da disposição da amostra em medidas de espectroscopia de reflexão no infravermelho por reflexão difusa (DRIFT) e à direita, indicação das intensidades, I_0 , e refletida, I_r , na superfície da amostra [39].

Os modos vibracionais podem ser de vários tipos, cada um deles com energia própria e, portanto, podendo absorver fótons com número de onda diferente, na Figura 3.12 são apresentados alguns destes modos:

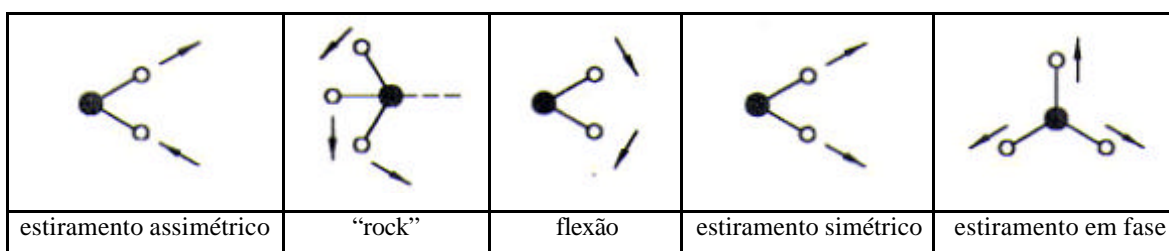


Figura 3.12. Tipos de modos vibracionais, detectados pela espectroscopia de infravermelho [40].

As amostras submetidas a esta técnica experimental tinham dimensões da ordem de 1 cm², com duas faces paralelas sendo uma com polimento óptico, que foi analisada. As superfícies foram totalmente limpas para evitar a obtenção de informações não confiáveis nos espectros emitidos.

As medidas de espectroscopia de reflexão no infravermelho foram executadas num equipamento Shimadzu, modelo FTIR – 8300, no qual foi acoplado um acessório para reflexão difusa (DRIFT), instalado no Departamento de Biologia, do IGCE – UNESP, em Rio Claro – SP.

3.4.5. Espectroscopia de Absorção Óptica

Quando um meio material é atravessado por radiação eletromagnética, toda uma variedade de fenômenos pode ocorrer.

Os átomos ou moléculas possuem um número limitado de níveis energéticos quantizados, o mais baixo dos quais é denominado estado fundamental. Quando um feixe de radiação passa através de um meio material, pode ocorrer a absorção de uma parte desta radiação. O processo envolve uma transferência de energia para o sistema, com a conseqüente excitação dos átomos ou moléculas do sistema. A absorção ocorre se a energia do fóton excitador for ser igual à diferença de energia entre o estado fundamental e um estado excitado do centro absorvedor.

A espectroscopia de absorção óptica é um método baseado na propriedade que muitos materiais iônicos ou moleculares têm de absorver radiações de certos comprimentos de onda nas regiões ultravioleta e visível. É um processo específico, relacionado com a estrutura eletrônica da espécie iônica ou molecular envolvida. A absorção óptica apenas ocorre se determinados átomos ou moléculas constituintes do material possuírem dois níveis energéticos cuja diferença coincida com a energia de um determinado fóton incidente.

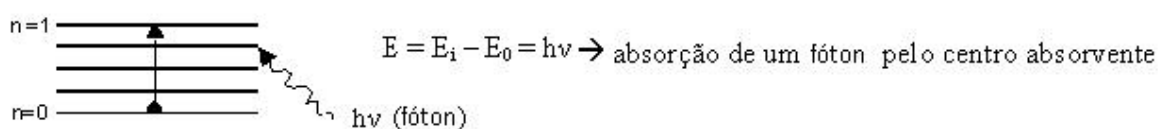


Figura 3.13 Níveis energéticos de um átomo ou molécula.

Do ponto de vista instrumental, definiu-se a faixa de comprimento de onda da região entre 180 nm e 850 nm, no ponto mais baixo, a absorção da radiação pelo ar torna-se excessiva. Comprimentos menores que 180 correspondem ao espectro ultravioleta no vácuo.

Os espectros atômicos vêm de transições eletrônicas entre os diferentes níveis. Os átomos na amostra absorvem energia radiante provocando excitação nos orbitais externos, esta situação é instável, pelo que os elétrons voltam rapidamente ao estado fundamental. Simultaneamente, é emitido na forma de luz na região ultravioleta / visível o excedente de energia recebido. A intensidade desta luz transmitida é governada pela fração de átomos excitados. Isto dependerá por sua vez, da energia radiante disponível na fonte de excitação e da diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental [41].

A absorção óptica de um determinado material esta relacionado com a razão entre as intensidades de radiação incidente, I_0 , e transmitida, I , através de uma espessura x do material, cujo coeficiente de extinção é a , e da concentração de centros absorvedores, c . Segundo a lei de Lambert Beer, estes parâmetros estão relacionados através da equação [42]:

$$I = I_0 \cdot e^{-a \cdot c \cdot x} \quad (3.12)$$

O produto ac é conhecido como coeficiente de absorção linear, a . Os espectrômetros geralmente medem a transmissão, $(I/I_0) 100$, ou densidade ótica;

$$OD = \log_{10} \frac{I_0}{I} = a \cdot x \log_{10} e \quad (3.13)$$

Tendo-se o espectro da densidade óptica de um determinado material, é possível calcular o coeficiente de absorção linear:

$$a \cdot c = a = \text{Ln} \left(\frac{I_0}{I} \right) \frac{1}{d} = \frac{OD}{x \cdot \log_{10} e} \quad (3.14)$$

$$a = \frac{2,303 \cdot OD}{x}$$

Para medir o espectro de absorção dos vidros, preparamos os com superfície de aproximadamente 1 cm^2 , com duas faces paralelas e com polimento óptico. O

espectrofotômetro utilizado foi um Varian Cary 50 (Ultravioleta – Visível), instalado no Laboratório de Novos Materiais, do Departamento de Física do IGCE – UNESP, em Rio Claro – SP.

3.4.6. Espectroscopia de Luminescência

Luminescência é a emissão de luz por uma substância. Ocorre quando um elétron retorna ao seu nível energético fundamental de um estado excitado e perde esse excesso de energia como um foton. O estado eletrônico das moléculas pode ser dividido em singletes e tripletes [43, 44, 45]. No estado singlete os elétrons estão emparelhados e, no estado triplete, estão desemparelhados, Figura 3.14.

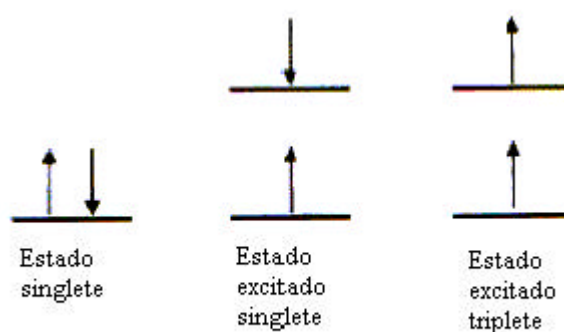


Figura 3.14 – Estado energético singlete e triplete, possíveis para um átomo ou molécula.

Durante a excitação, a maior parte dos centros absorvedores afetados adquire energia vibracional e também eletrônica. Sua principal tendência é passar para estados vibracionais inferiores através de colisão (emissão não radiativa). Se essa perda de energia cessar em um nível eletrônico excitado, as moléculas estarão aptas a voltarem diretamente ao seu estado fundamental pela radiação de um quantum de energia (fluorescência).

A fluorescência ocorre quando a molécula retorna ao seu nível energético fundamental de um estado singlete, por emissão de fótons [45].

Nas medidas dos espectros de luminescência foi empregada uma amostra com 5% de resíduo em massa e com três faces polidas (duas superfícies opostas e uma terceira perpendicular a essa). As dimensões da amostra eram da ordem de 1cm^2 de área e 2 mm de espessura. O espectrômetro utilizado foi o Varian Fluorescence Spectrophotometer modelo

Cary Eclipse, instalado no Laboratório de Novos Materiais, do Departamento de Física, do IGCE – UNESP, em Rio Claro – SP.

3.5. Técnica Experimental de Classificação de Lixiviação Vítrea

A lixiviação consiste num processo de ataque e arraste de partícula, de um determinado material, por meio fluido. Após a lixiviação, o lixiviado foi analisado em espectrômetro de emissão atômica em plasma. O plasma é um gás parcialmente ionizado que pode ser formado eletromagneticamente por indução radioquímica acoplado ao gás argônio, e é usado como fonte de excitação para análise quantitativa de amostras líquidas e mais recentemente de amostras sólidas. O processo analítico tem início com a amostra sendo aspirada por um nebulizador transformando-se em aerosol [46].

O mecanismo de excitação é do tipo colisional, no qual a energia cinética das partículas se transformam em parte em energia de excitação, e haverá passagem de elétrons dos íons/átomos da amostra, do nível fundamental para um nível de maior energia, ficando assim às partículas excitadas.

A tendência dos elétrons é de voltarem ao estado fundamental e ao fazerem, devolverem a energia na forma de radiação eletromagnética, gerando o espectro de emissão, onde o comprimento de onda é característico de cada elemento, e a intensidade das linhas do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em determinação [46].

Os materiais usados no ensaio foram um becker 250 mL, um agitador magnético e um pHmetro de bancada digital. O processo foi executado de acordo com a ABNT [8]. O espectrômetro utilizado para análise do lixiviado foi um Varian modelo 3410 + ICP Sequencial, instalado no Departamento de Petrologia e Metalogenia, do IGCE – UNESP, em Rio Claro-SP.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

4.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, empregando-se as técnicas e ensaios descritos no Capítulo 3, e em seguida eles são discutidos, com objetivo de caracterizar este vidro do ponto de vista físico-químico, especialmente no que concerne à influência do resíduo adicionado.

4.2. Caracterização das Matérias-Primas

As matérias-primas utilizadas foram a frita e o resíduo. A frita foi caracterizada por espectroscopia de fluorescência de raios-X, e o resíduo por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e por espectroscopia de fluorescência de raios-X. Ambas técnicas experimentais proporcionam resultados qualitativos e quantitativos das composições das matérias analisadas. Os resultados exibidos em seguida apresentam uma incerteza quantitativa, mas possibilitam determinar com boa definição os principais elementos (ou óxidos) constituintes da frita e do resíduo.

4.2.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A determinação da composição química qualitativa e quantitativa do resíduo calcinado foi realizada primeiramente por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (seção 3.3.1). Na Figura 4.1 e 4.2, são apresentados os espectros de EDS do resíduo fundido em matriz de bórax comercial ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), e apenas do bórax, respectivamente:

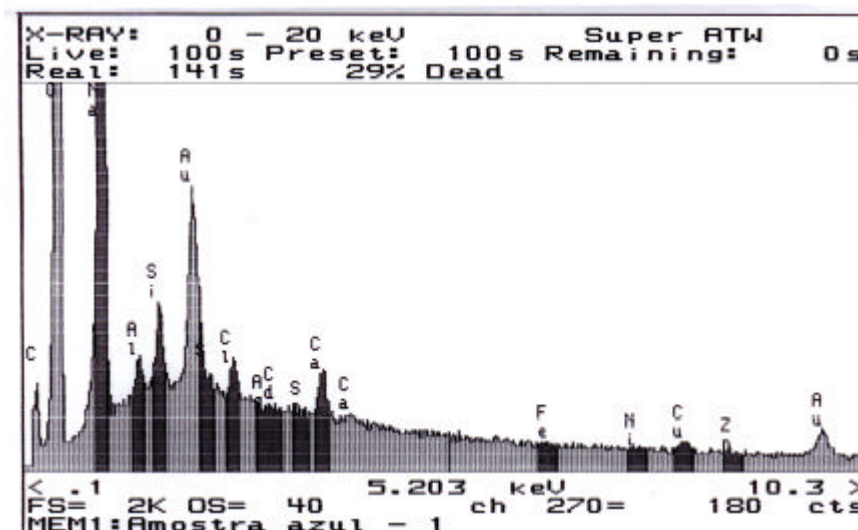


Figura 4.1. Espectro de EDS de vidro de bórax com 1 % em massa do resíduo.

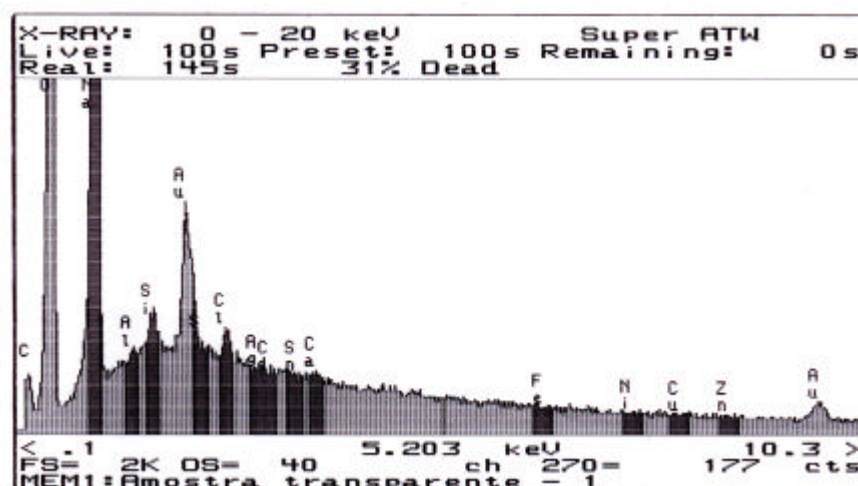


Figura 4.2. Espectro de EDS em vidro de bórax sem resíduo.

Nas Tabelas 4.1 e 4.2, são apresentados os resultados de EDS do resíduo fundido em matriz de bórax comercial ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e apenas do bórax, respectivamente, referente aos espectros das Figuras 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1. Resultado da composição de amostra do vidro de bórax com resíduo, obtida por EDS (Figura 4.1).

MEM1: vidro azul							
e - 1 WINDOW LABEL	START KeV	END KeV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
NaKa	.98	1.08	6	49349	26399	1.00	94.32
AlKa	1.42	1.52	6	3097	313	1.00	1.12
SiKa	1.68	1.78	6	4428	813	1.00	2.90
S Ka	2.24	2.36	7	3771	-545	1.00	-1.95
ClKa	2.56	2.66	6	3075	315	1.00	1.13
AgLa	2.92	3.04	7	2210	-118	1.00	-.42
CdLa	3.06	3.18	7	2152	-32	1.00	-.11
SnLa	3.36	3.50	8	2316	-8	1.00	-.03
CaKa	3.62	3.74	7	3130	614	1.00	2.19
FeKa	6.30	6.48	10	1162	22	1.00	.08
NiKa	7.38	7.56	10	961	-9	1.00	-.03
CuKa	7.94	8.12	10	1145	170	1.00	.61
ZnKa	8.54	8.72	10	745	55	1.00	.20

Tabela 4.2. Resultado da composição de amostra do vidro de bórax sem resíduo, obtido por EDS (Figura 4.2.).

MEM1: Amostra transparente							
WINDOW LABEL	START KeV	END KeV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
NaKa	.98	1.08	6	58067	31094	1.00	99.78
AlKa	1.42	1.52	6	2609	71	1.00	.23
SiKa	1.68	1.78	6	3837	417	1.00	1.34
S Ka	2.24	2.36	7	3759	-392	1.00	-1.26
ClKa	2.56	2.66	6	3265	280	1.00	.90
AgLa	2.92	3.04	7	2501	-2	1.00	-.00
CdLa	3.06	3.18	7	2413	-142	1.00	-.46
SnLa	3.36	3.50	8	2543	-49	1.00	-.16
CaKa	3.62	3.74	7	2214	90	1.00	.29
FeKa	6.30	6.48	10	1352	-93	1.00	-.30
NiKa	7.38	7.56	10	1007	-93	1.00	-.30
CuKa	7.94	8.12	10	897	-3	1.00	-.01
ZnKa	8.54	8.72	10	765	-15	1.00	-.05

Na Tabela 4.3 é apresentado o resultado aproximado da diferença entre as amostras de vidro de bórax sem e com resíduo, em % de massa.

Tabela 4.3. Resultado de análise semiquantitativa do resíduo, com base nos resultados das Tabelas 4.1 e 4.2.

substâncias	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	CuO	Cl ₂	ZnO	Fe ₂ O ₃	NiO
% em massa	35,71	28,86	18,03	8,2	4,8	2,74	1,28	0,38

O resultado demonstra que o resíduo apresenta na forma de óxidos, o silício (Si), como um formador de vidro, cálcio (Ca) e zinco (Zn) como agentes modificadores, e o alumínio (Al) como agente intermediário [47]. Os demais elementos detectados neste ensaio, ferro (Fe), níquel (Ni), cobre (Cu) são agentes corantes, excetuando-se o cloro (Cl).

De acordo com Lee [48], a emissão de cor devido aos cátions mencionados acima está associada ao subnível *d* incompleto de sua estrutura atômica e a facilidade para promover transições eletrônicas entre níveis energéticos dentro do próprio subnível *d*. A quantidade de energia para esta transição está relacionada à absorção da radiação eletromagnética visível com um comprimento de onda particular.

O íon cromóforo mais abundante neste ensaio é o cobre que, provavelmente, está na forma de CuO. De acordo com Bamford [42], vidros dopados com Cu podem apresentar duas cores dependendo da composição do vidro. Em vidros com elevados teores de B₂O₃ a coloração é de um azul intenso, e em vidros de silicatos, a coloração é esverdeada, como no caso dos vidros estudados.

Considerando que o teor de óxido de cobre (no resíduo) adicionado ao vidro, variou de 0,3 a 3 g massa/massa aproximadamente, de acordo com as diferentes concentrações já citadas, tal quantidade é relativamente pequena, mas suficiente para produzir a coloração verde observada. De acordo com Renau [24], este é um dado positivo, uma vez que, uma grande adição de óxido de cobre, provoca o depósito de cobre metálico por saturação.

A classificação do CuO na estrutura do vidro, de acordo com os estudos de Constantinescu et al. [10], é a de um óxido intermediário. Com essa classificação, podemos afirmar que o resíduo melhora as propriedades do vidro, além de fornecer a cor verde a este.

Finalmente, os resultados apresentados na Tabela 4.3 apresentaram dados duvidosos, como o caso do cloro, pois na temperatura em que ocorreu a calcinação é impossível a

presença desta substância. A análise de espectroscopia de fluorescência de raios-X foi realizada para confrontar com os resultados de EDS.

4.2.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X da Frita e do Resíduo

A determinação da composição química qualitativa e quantitativa da frita comercial e do resíduo foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X (Seção 3.3.2). Os resultados do ensaio da frita comercial são apresentados na Tabela 4.4, em termos de ppm de elementos e de porcentagem em massa de óxidos para a frita. Com relação ao resíduo, os resultados são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.4. Composição da frita cristalina por espectroscopia de raios-X.

Elementos	Ba	Ce	Cr	La	Nb	Ni	Rb	Sr	Y	Zr
ppm	3089	0	6	1	2	31	18	403	0	5940

Óxidos	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	total
% em massa	61,22	0,06	5,55	0,11	0,01	1,78	13,26	3,14	3,48	0,01	88,62

Os elementos com maior concentração (tabela 4.4) foram transformados em % de massa de seus óxidos correspondentes. Os resultados, juntamente com os dos óxidos já identificados são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Concentração (% de massa) dos óxidos presentes na frita cristalina, obtida a partir dos dados da Tabela 4.4.

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	ZrO	BaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SrO	MnO	P ₂ O ₅	total
61,22	13,26	5,55	3,48	3,14	1,78	0,70	0,35	0,11	0,06	0,05	0,01	0,01	89,72

Analisando os resultados da Tabela 4.5 verificamos que há um déficit de 10,28% em massa para a frita comercial utilizada. Há uma grande possibilidade deste percentual estar relacionado ao B₂O₃. Esta conclusão se baseia em dois aspectos relevantes. O primeiro é o de que o equipamento não possibilita detectar elemento com número atômico menor que

Z=11 (Na). O segundo se baseia num laudo técnico obtido da empresa produtora da frita informando existir B_2O_3 na composição química da frita.

Na Tabela 4.6 são apresentadas as comparações das composições de dois vidros comerciais (soda-cal e borosilicato) com a da frita. Pode-se verificar, portanto, que há uma diferença apreciável entre a composição da frita e dos dois vidros comerciais.

Tabela 4.6 Comparação das composições dos vidros soda-cal, borosilicato e frita [49].

Tipo de vidro	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZrO	Fe ₂ O ₃	SO ₂
Vidro soda-cal	72,7	—	0,5	13,0	—	13,2	—	—	—	—	0,5
Vidro de borosilicato	81,0	12,0	2,0	—	—	4,5	—	—	—	—	—
Vidro de frita	61,2	10,3	5,5	13,3	1,8	3,1	3,48	0,3	0,7	0,1	—

Analisando os dados Tabela 4.6, verifica-se que, para produção de um vidro comercial são necessários menos que cinco óxidos diferentes, enquanto que a frita utilizada tem uma quantidade bem maior de óxidos na sua composição química. A justificativa para isto de acordo com Renau [24] é atender a uma série de requisitos da produção.

De acordo com El-Egili [50], a adição de Al_2O_3 ao sistema vítreo $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ provoca a redução da concentração de oxigênios não-ponteantes o que melhora as propriedades mecânicas do vidro.

Na Tabela 4.7 são apresentadas as concentrações dos óxidos presentes no resíduo, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de raios-X.

Tabela 4.7. Concentração (% de massa) dos óxidos presentes no resíduo, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de raios-X.

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CuO	NiO	ZnO	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	TiO ₂	LOI	total
30,30	17,66	12,05	15,31	6,39	4,60	2,16	1,43	1,27	0,78	0,68	0,15	0,10	7,12	100

Na Tabela 4.8 são apresentadas as comparações das composições do resíduo obtidas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e por espectroscopia de fluorescência de raios-X. Pode-se verificar, portanto, que há uma diferença entre os

ensaios, mas são válidos, uma vez que confirma os dados obtidos e as diferenças apresentadas são derivadas das técnicas utilizadas.

Tabela 4.8 Comparação das composições do resíduo por fluorescência de raios-X (A) e por espectroscopia dispersiva de raios-X (B).

ensaio	óxidos												
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CuO	NiO	ZnO	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	TiO ₂
A	30,30	17,66	12,05	15,31	6,39	4,60	2,16	1,43	1,27	0,78	0,68	0,15	0,10
B	28,86	18,03	35,71	8,2	0,38	2,74	-	-	1,28	-	-	-	-

4.2.3. Difração de Raios-X (XRD)

O estudo de fases cristalinas e principalmente as transformações ocorridas no vidro são os aspectos físicos que se buscou estudar na análise dos resultados dos ensaios de difração de raios-X. Os difratogramas do resíduo, e da frita estão apresentados nas Figuras 4.3 a 4.4.

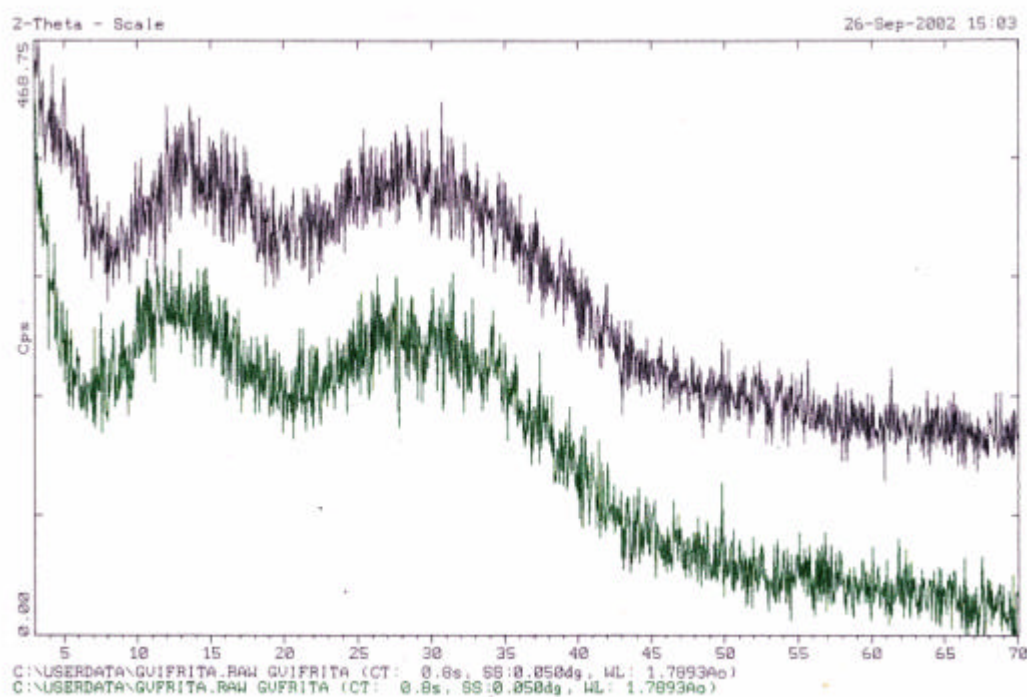


Figura 4.3. Difratograma da frita cristalina.

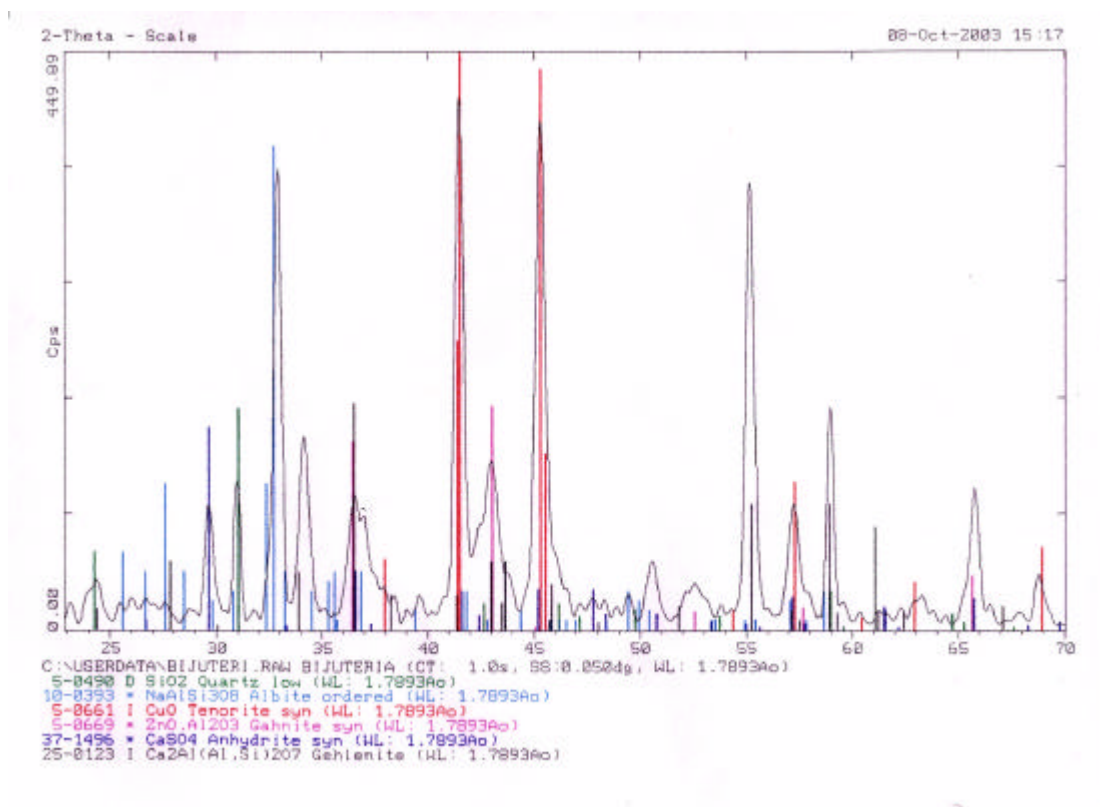


Figura 4.4. Difratoograma do resíduo calcinado e micronizado.

Analisando-se estes resultados, pode-se dizer que:

- i) O difratograma da Figura 4.3 apresenta comportamento totalmente amorfo, mostrando que a frita comercial antes da fusão não possui cristalinidade (ou a cristalinidade é tão pequena que não pode ser detectada pelo equipamento);
- ii) O difratograma do resíduo da Figura 4.4 indica o elevado grau de cristalinidade.

A análise do difratograma da Figura 4.3 indica uma estrutura típica de vidro, ou seja, de um material amorfo. Entretanto, se a frita tiver algum grau de cristalinidade, este deve ser menor que 2%, que é o limite de detecção do equipamento.

Nos resultados de fluorescência de raios-X e de EDS, os elementos encontrados presentes na forma de seus respectivos óxidos são confirmados nos difratogramas apresentados.

4.3 Técnicas Experimentais de Caracterização do Vidro

Os ensaios de densidade, dureza Vickers, dilatométrica, espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT), espectroscopia de absorção óptica e

espectrofluorimetria, foram técnicas utilizadas para caracterizar o vidro produzido, do ponto de vista físico-químico, comparando-os com dados experimentais semelhante, obtidos na literatura.

4.3.1 Densidade

A densidade do vidro, que se exprime em g/cm^3 , é uma função da composição do vidro e do tratamento térmico. Neste trabalho, o ensaio da densidade tem como objetivo buscar informações quanto à acomodação da matéria.

As densidades dos vidros dopados com 2, 5, 10, 15 e 20% de resíduo e, do vidro sem resíduo, são apresentados na Tabela 4.9, e foram determinadas pelo princípio de Arquimedes. O fluido utilizado foi a água à 31°C , que era a temperatura ambiente por ocasião dos ensaios realizados. Nesta temperatura, a densidade da água é igual a $\rho_f = 0,9954 \text{ g.cm}^{-3}$ [33]. Foram executados três ensaios.

Tabela 4.9. Densidade dos vidros para diferentes concentrações de resíduo (% de massa).

Concentração de resíduo	0%	2%	5%	10%	15%	20%
ρ (g/cm^3)	$2,61 \pm 0,02$	$2,64 \pm 0,04$	$2,67 \pm 0,02$	$2,69 \pm 0,02$	$2,71 \pm 0,02$	$2,73 \pm 0,02$

Na Figura 4.5 é apresentado o gráfico da densidade em função da concentração de resíduo no vidro, com base na Tabela 4.9.

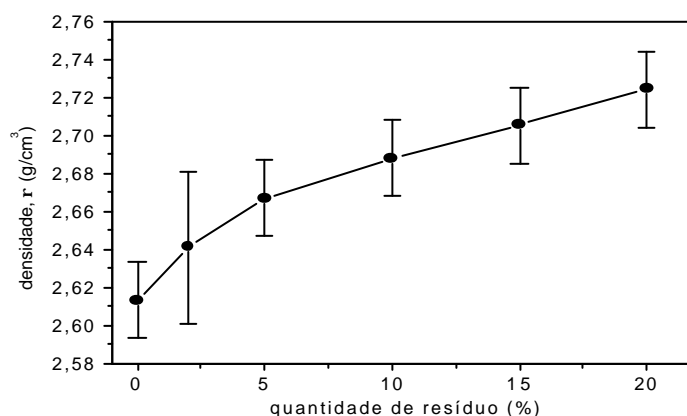
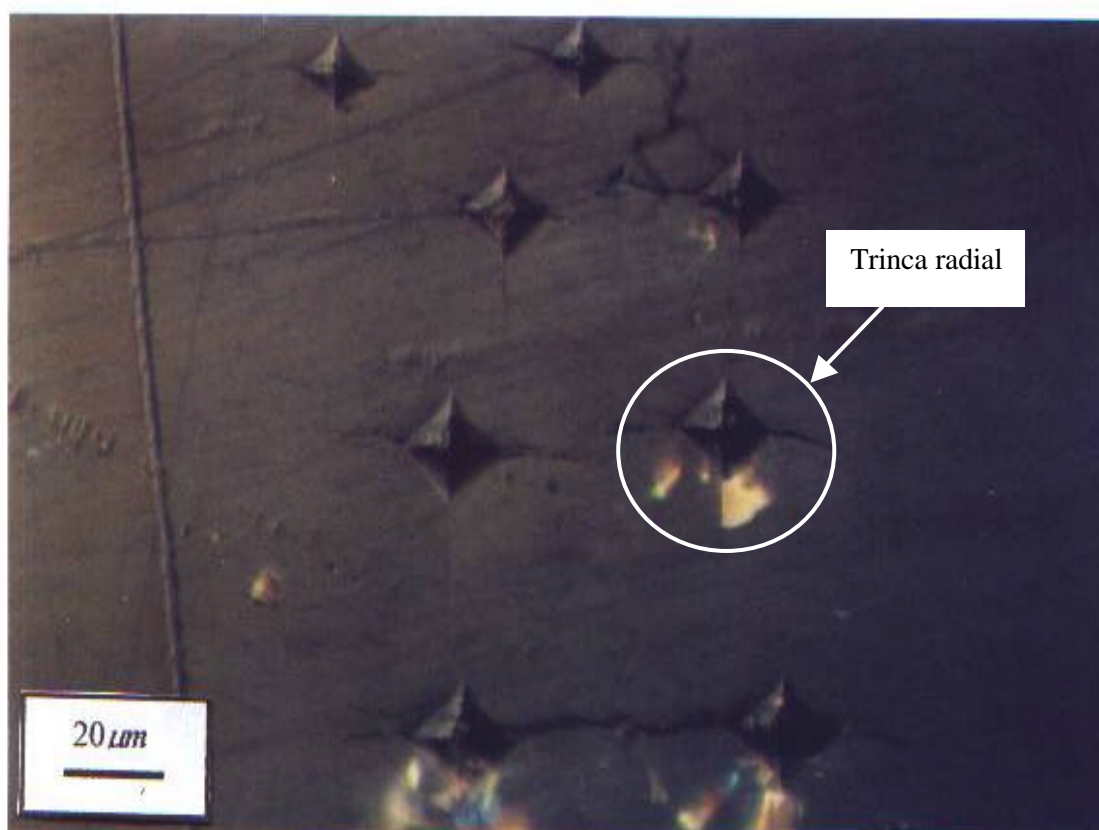


Figura 4.5. Gráfico da densidade do vidro em função da concentração de resíduo, segundo dados experimentais da Tabela 4.9.

Verifica-se que a densidade dos vidros aumenta com a concentração do resíduo adicionado. Considerando que os dados apresentados no ensaio de espectroscopia de fluorescência de raios-X indicam a presença de óxidos específicos para produção de vidros incluindo o CuO. Segundo Constantinescu et al [10], trata-se de um óxido intermediário e, portanto, também um formador de vidros.

4.3.2. Microdureza Vickers

As indentações Vickers foram produzidas na superfície dos vidros empregando cargas entre 20 e 160g. Na Figura 4.6 é apresentada uma imagem de algumas indentações produzidas num dos vidros. Foram realizadas medidas das diagonais das impressões produzidas com um diamante Vickers nas superfícies dos vidros, para possível cálculo da dureza Vickers. Gráficos dos quadrados das diagonais, d^2 , em função da carga P , estão mostrados na Figura 4.7.



Figuras 4.6. Indentações e trincas na superfície de vidro.

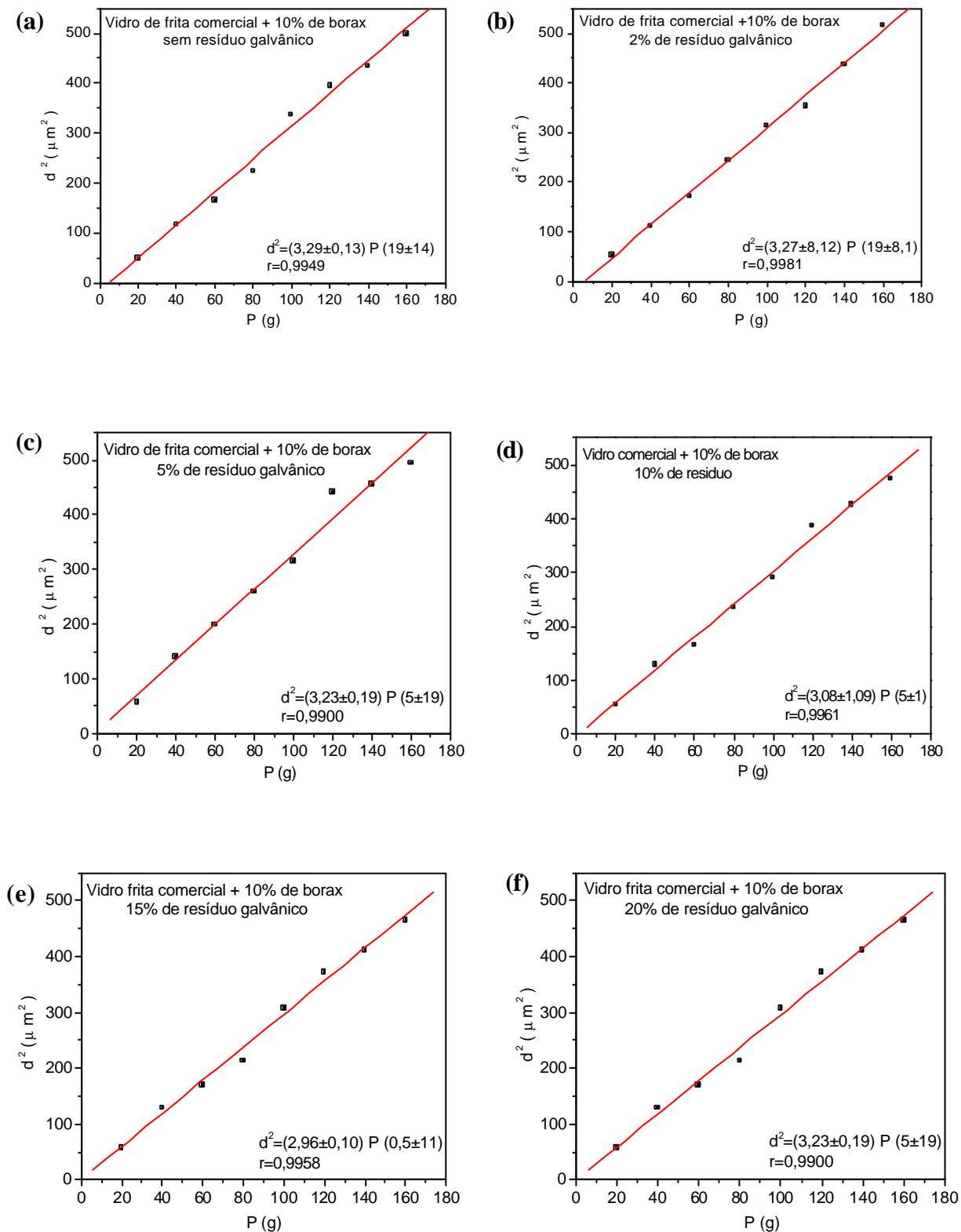


Figura 4.7. Gráfico dos quadrados das diagonais, d^2 , das impressões Vickers em função da carga aplicada, P , para os vidros com diferentes concentrações de resíduo: (a) sem resíduo; (b) 2%; (c) 5%; (d) 10%; (e) 15%; (f) 20%.

Os resultados dos cálculos da dureza Vickers obtidos dos gráficos da Figura 4.7 e empregando a equação (3.10) estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Resultado de Hv dos vidros com diferentes concentrações de resíduo.

Concentração % em massa	Hv		
	kg/mm ²	GPa	m (μm ² /g)
0	563 ± 23	5,5 ± 0,2	3,29 ± 0,13
2	567 ± 14	5,6 ± 0,1	3,27 ± 8,12
5	574 ± 33	5,6 ± 0,3	3,23 ± 0,19
10	607 ± 22	5,9 ± 0,2	3,08 ± 1,09
15	627 ± 23	6,1 ± 0,2	2,96 ± 0,10
20	627 ± 24	6,1 ± 0,2	3,23 ± 0,19

Os resultados obtidos apresentam um pequeno aumento na microdureza à medida que há um aumento na concentração do resíduo no vidro. A Figura 4.8 demonstra que há uma tendência da dureza atingir um valor constante para concentrações mais elevadas de resíduo. Os dados obtidos indicam a boa solubilidade do resíduo dentro do vidro, o que já havia sido observado visualmente.

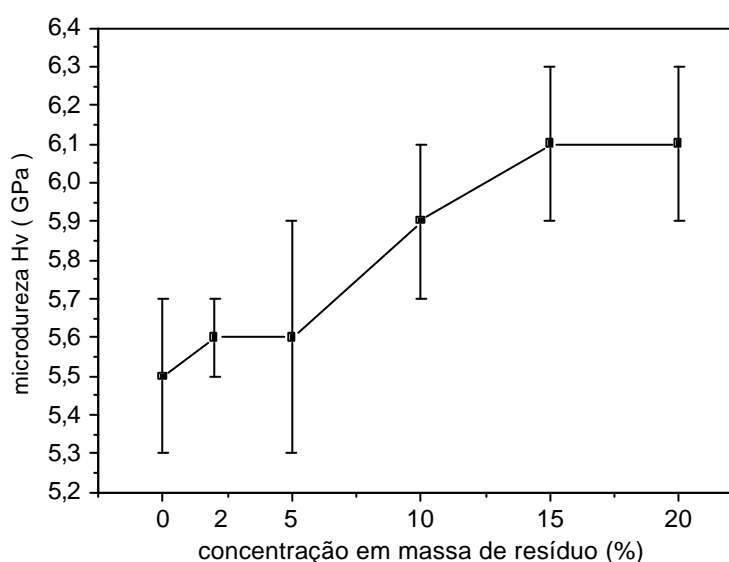


Figura 4.8. H_v em função das concentrações de resíduo galvânico acrescentado ao vidro (frita comercial + bórax). As linhas cheias servem apenas como guia visual.

Dados apresentados na literatura demonstram que os resultados obtidos estão acima dos vidros comerciais. Yamane e colaboradores [51], estudando a variação de dureza em uma série de vidros com as mais diferentes composições químicas, encontraram microdurezas semelhantes a esse trabalho, entre 550 a 630 kg/mm²

Boccaccini et al [12], mediram a dureza Vickers de vidros sintetizados a partir de resíduos de incineradores municipais, e obtiveram valores de (5,5 ± 0,2) GPa. Comparando de forma direta, os valores obtidos para as amostras em estudo e os materiais pesquisados por Boccaccini, nota-se valores muito próximos dos encontrados neste trabalho.

Estudos apresentados por Constantinescu et al [40] demonstram que a adição de CuO na composição do vidro (concentração máxima de 3%) diminui os valores da dureza. Mas afirmam que a composição do vidro como um todo é que determina suas propriedades.

Deve ser reforçados que o resíduo apresenta em sua composição Al₂O₃ e SiO₂, formadores de vidro. O CuO que também é formador não prejudicou a dureza.

4.3.3 Dilatometria

O ensaio da dilatometria permite obter informações quanto às temperaturas de transição vítrea, T_g , e de amolecimento dilatométrico, T_d . O ensaio requer uma precisão da medida do comprimento inicial da amostra a ser analisada, e este deve ter uma incerteza da ordem de 0,1%, independente do equipamento a ser utilizado [20].

As curvas dilatométricas dos vidros sem e com resíduo estão apresentadas individualmente na Figura 4.9.

Avaliando as curvas de dilatometria Figura 4.9, observamos que no intervalo de temperatura entre 600 e 650 °C, ocorre um aumento na inclinação da curva de forma mais pronunciada. A intersecção do prolongamento das retas com diferentes inclinações nos fornece a temperatura de transição vítrea, T_g . No ponto de máximo da curva, obtemos a temperatura de amolecimento dilatométrico. A Figura 4.10 apresenta a superposição dos vidros com as diferentes concentrações do resíduo.

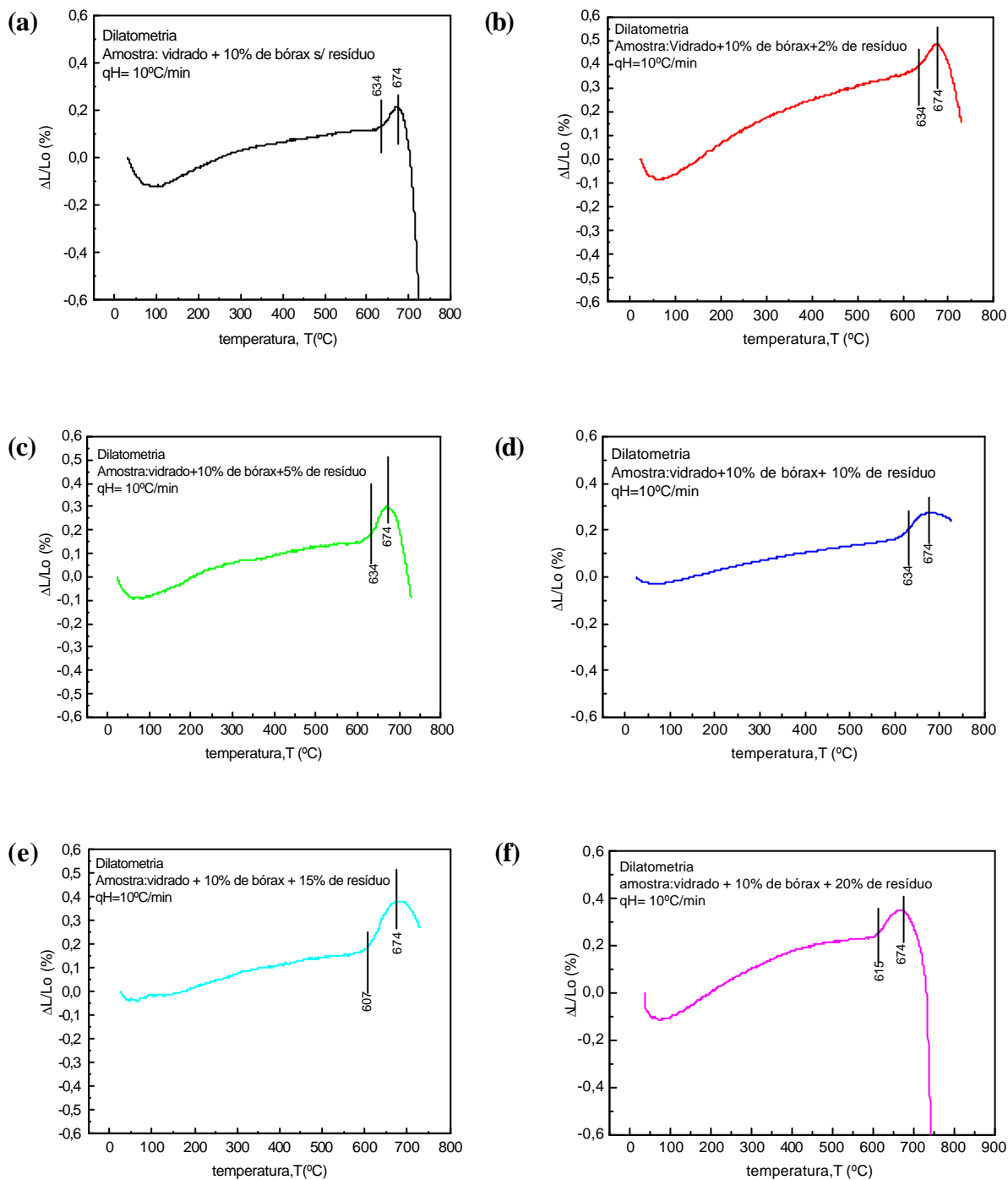


Figura 4.9. Curvas de dilatometria dos vidros produzidos com diferentes concentrações de resíduos: (a) sem resíduo; (b) 2%; (c) 5%; (d) 10%; (e) 15%; (f) 20%.

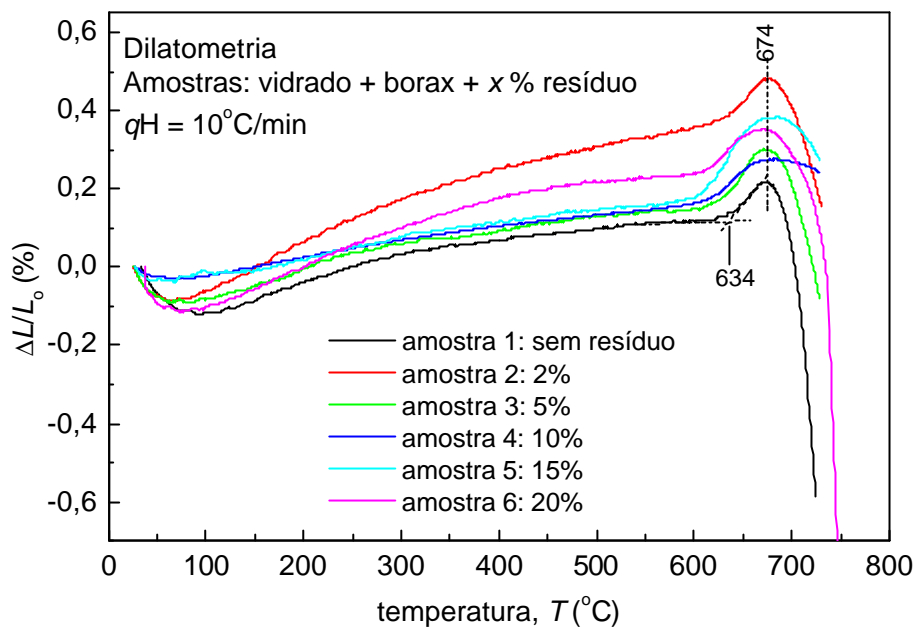


Figura 4.10. Superposição das diversas curvas dilatométrica

Analisando as curvas das Figuras 4.9 e 4.10, observamos que o aumento da concentração de resíduo no vidro, provoca a diminuição da temperatura de transição vítrea. Na Tabela 4.11 relacionamos a porcentagem de resíduo incorporado aos vidros e as respectivas temperaturas de transição vítrea, T_g , e de amolecimento dilatométrico, T_m .

Tabela 4.11. Dados referentes a T_g e T_m do processo dilatométrico.

% resíduo	T_g	T_m
Sem resíduo	634	674
2%	634	674
5%	634	674
10%	634	674
15%	607	674
20%	615	674

A Figura 4.11 apresenta a os dados da tabela 4.11, referentes a T_g .

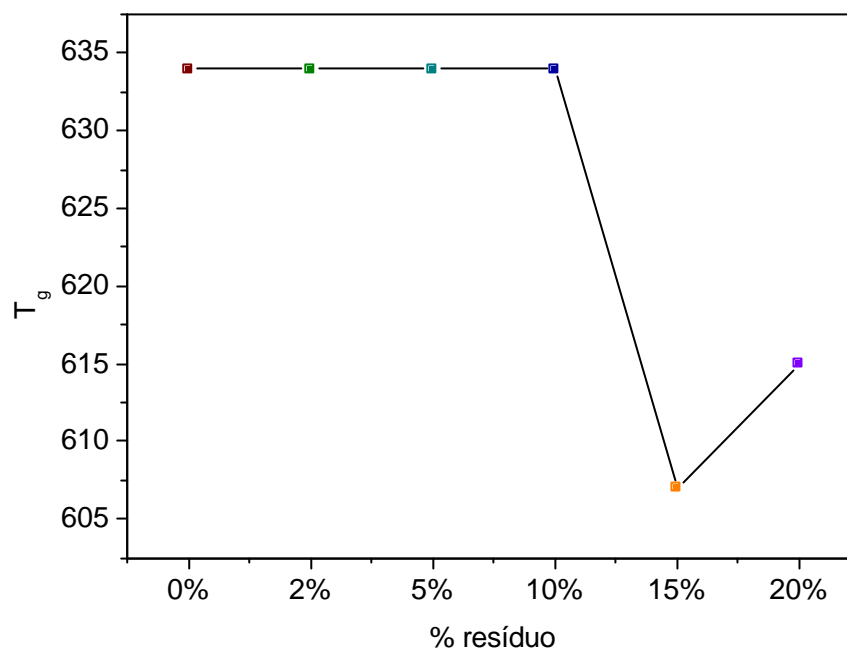


Figura 4.11. T_g versus % de resíduo

As temperaturas de amolecimento dos vidros são praticamente constantes, ocorrem na região de 670 °C. As amostras sem resíduo e, dopadas com 2 e 5 % apresentam menor viscosidade. O fenômeno pode ser observado visualizado a queda acentuada das duas retas correspondentes.

Os resultados apresentados indicam que o resíduo agiu como formador de vidros. Esse fato pode ser observado nas curvas dilatométricas superpostas (Figura 4.10) onde há indícios de aumento da viscosidade. O coeficiente de dilatação térmica não foi possível determinar, devido a incertezas quanto à medida inicial da amostra.

4.3.4. Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho (DRIFT)

A aplicação da técnica de espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho visa determinar as frequências de vibração molecular, e tenta identificar os modos vibracionais responsáveis pelas bandas. Na Figura 4.12 são apresentados os espectros obtidos para os vidros sem e com até 20% em massa de resíduo.

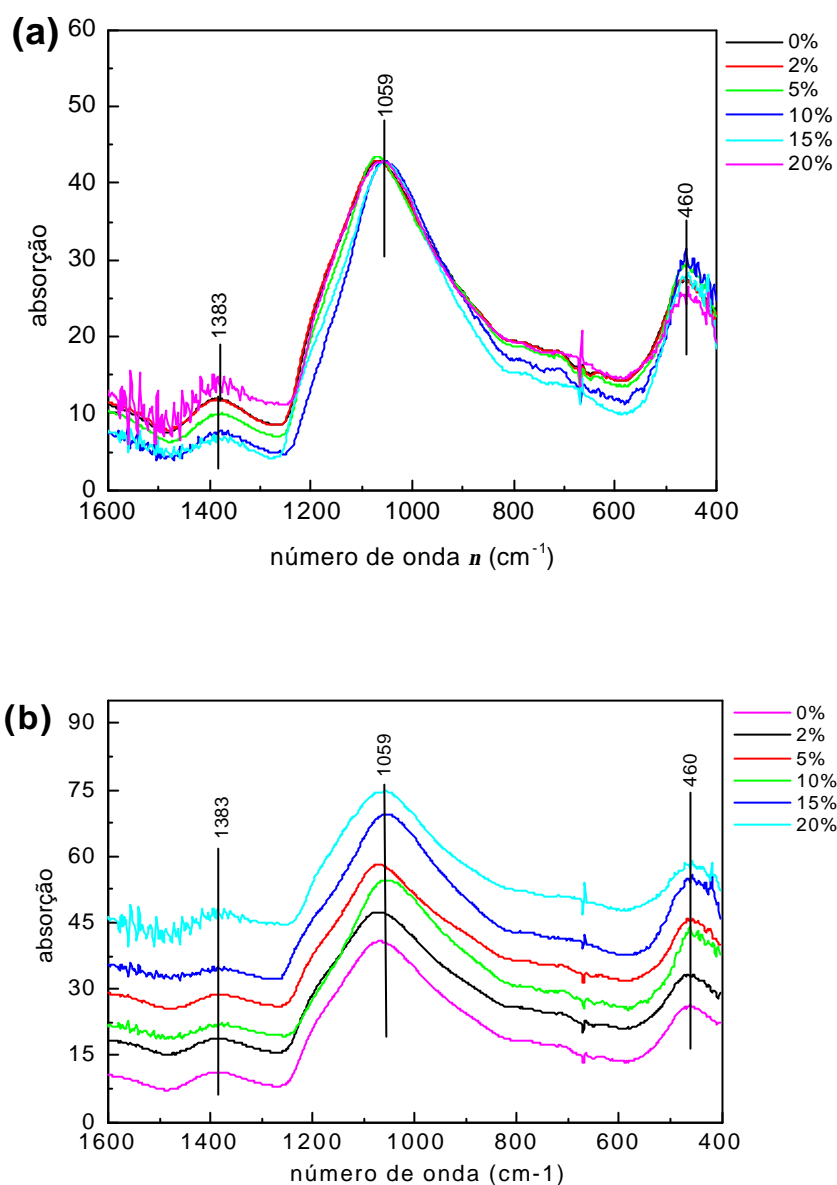


Figura 4.12. a e b. Espectros de infravermelho dos vidros dopados com diferentes concentrações de resíduo.

Considerando que o objetivo da espectroscopia de absorção no infravermelho é a determinação de grupos funcionais através da comparação com espectros conhecidos e, o estudo dos modos vibracionais existentes, faz-se necessário executar processo semelhante com os espectros obtidos dos vidros dopados para poder caracteriza-los. Um exemplo comparativo é a Figura 4.13.

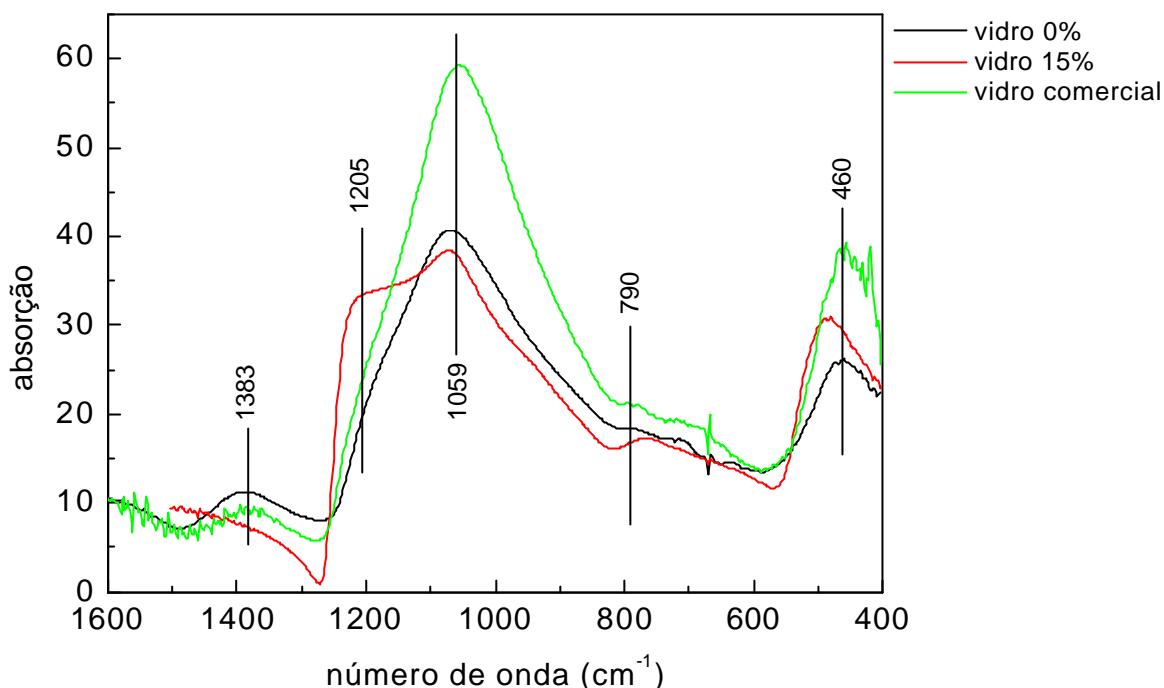


Figura 4.13. Espectros de infravermelho com vidro com e sem resíduo e vidro comercial.

Analisando a figura 4.12, verificamos que o comportamento das amostras é essencialmente parecidas, tanto a amostra sem resíduo, como aqueles com diferentes concentrações de resíduo, os picos são extremamente semelhantes, demonstrando que não houve variações na estrutura do vidro com o acréscimo do resíduo.

Fazendo analogias com os espectros de vidros de boratos e de silicatos comerciais, apresentados por Tomozawa et al [52] com os espectros estudados, podemos definir os modos vibracionais associados a estas bandas e assim caracterizamos:

- 1) A banda em 460 cm^{-1} é devido ao modo de balanços (“rocking”) de oxigênios ponteantes em torno de um eixo interligando os átomos adjacentes de Si;
- 2) A banda ao redor de 1059 cm^{-1} é atribuída a modos ópticos transversais (TO) das vibrações assimétricas dos oxigênios ponteantes das ligações Si-O-Si [50].
- 3) Em torno de 1300 cm^{-1} , ocorre uma banda que é atribuída ao estiramento nas ligações B-O dos grupos BO_3 como apresentado por El-Egili et al [50].

Em relação ao vidro comercial Figura 4.13, bandas semelhantes são encontradas ao redor de 460 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} e, 1300 cm^{-1} nos vidros dopados com resíduo. O ombro ao redor de 1200 cm^{-1} que o espectro apresenta para este mesmo vidro (comercial), indica menor concentração de bórax na sua composição, segundo El-Egili et al [50].

Com base nos resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho, verificamos que o resíduo poderá ser utilizado não somente como corante, mas também ser incorporado à estrutura do vidro sem que as propriedades espectrais sofram alterações acentuadas.

4.3.5. Espectroscopia de Absorção Óptica

Medidas de absorção óptica foram realizadas com o objetivo de determinar a densidade óptica e o coeficiente de absorção óptica de cada um dos vidros preparados (ver Seção 3.4.5.). A partir dos espectros obtidos é possível identificar os íons cromóforos responsáveis pelas bandas de absorção dos espectros obtidos. Na Figura 4.14 estão os espectros de absorção óptica dos vidros, já transformados para os correspondentes coeficientes de absorção segundo a equação (3.14), pois as espessuras das amostras, foram previamente medidas com um relógio comparador. Neste caso, a análise dos espectros pode ser feita com base na concentração dos íons cromóforos, ou seja, da quantidade de resíduo adicionado aos vidros.

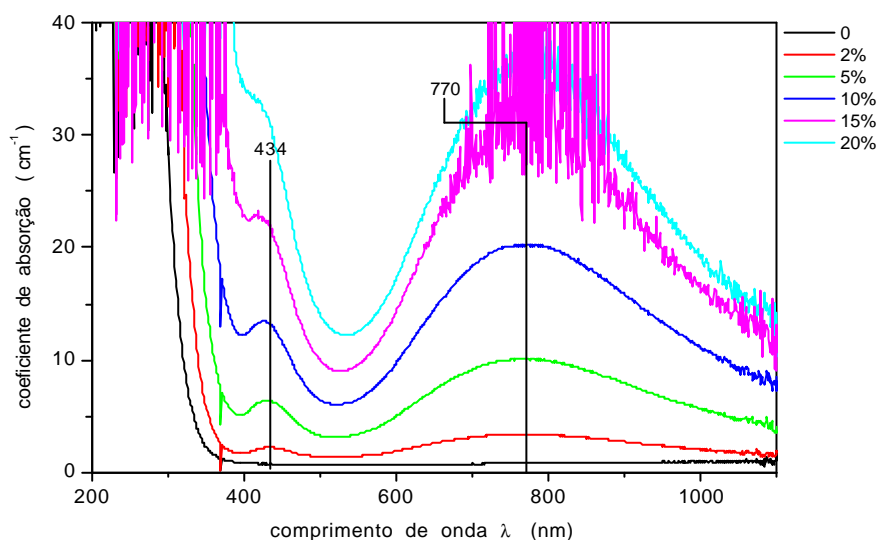


Figura 4.14. Espectro de absorção óptica, na região do visível dos vidros, com as diferentes concentrações de resíduo.

Analisando a Figura 4.15, verifica-se que ocorre um aumento do coeficiente de absorção óptica na medida que a concentração do resíduo também é aumentado.

Isto é explicado pelo aumento da concentração de centros absorvedores no vidro com acréscimo de resíduo.

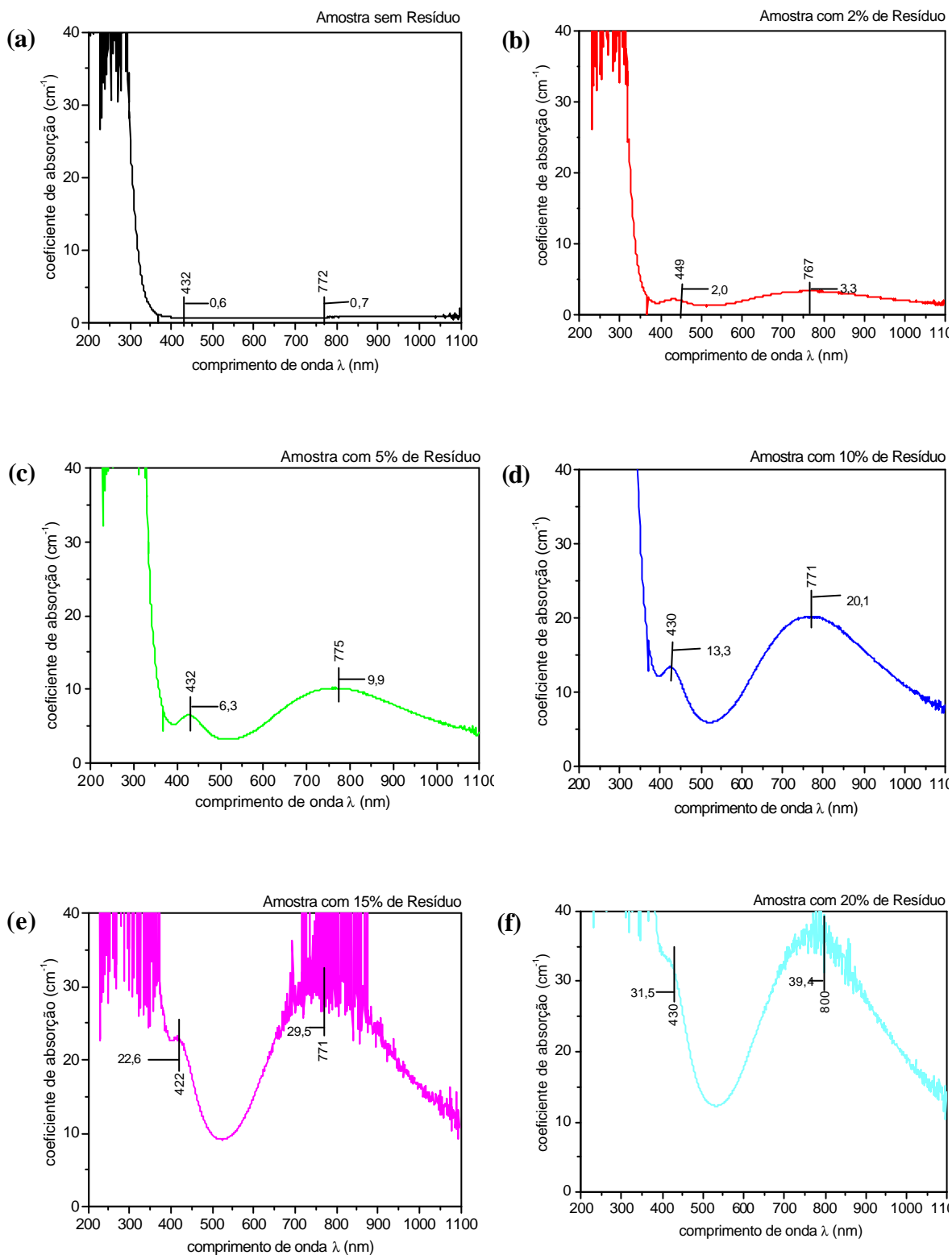


Figura 4.15. Espectros de absorção óptica com as diferentes concentrações

Segundo Bamford [42], em vidros de soda-cal-sílica a absorção na região de 434 nm é atribuído ao níquel na forma de íon divalente Ni^{2+} , e também ao ferro na forma de Fe^{3+} ,

que apresentam as bandas de absorção mais intensas muito próximas. Além disso, o coeficiente de extinção do Fe^{3+} nesta região é muito mais intensa que a do níquel [53]. Outra banda de absorção ocorre em torno de 770 nm o que também é atribuído a presença de cobre como íon divalente Cu^{2+} . A cor predominante nas amostras é o verde.

Apresentamos na Figura 4.16 a variação do coeficiente de absorção em função do aumento da concentração de resíduo onde predomina Cu^{2+} como íon cromóforo.

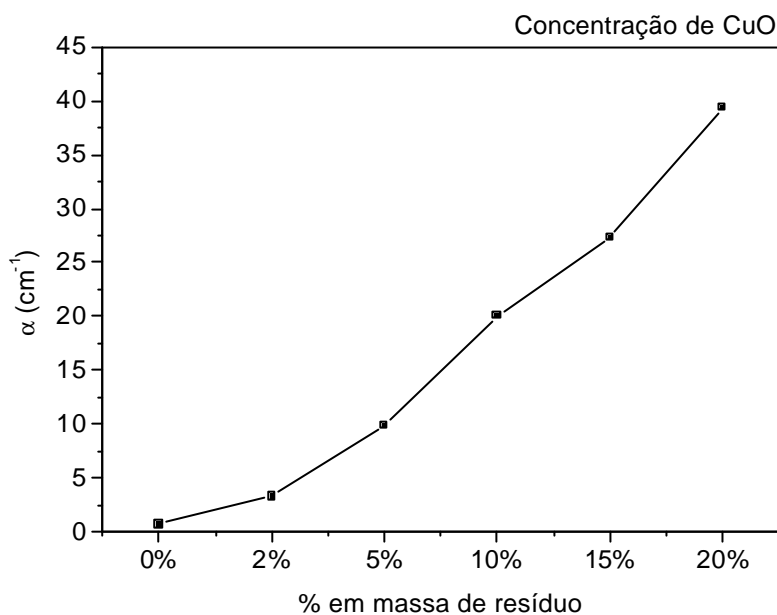
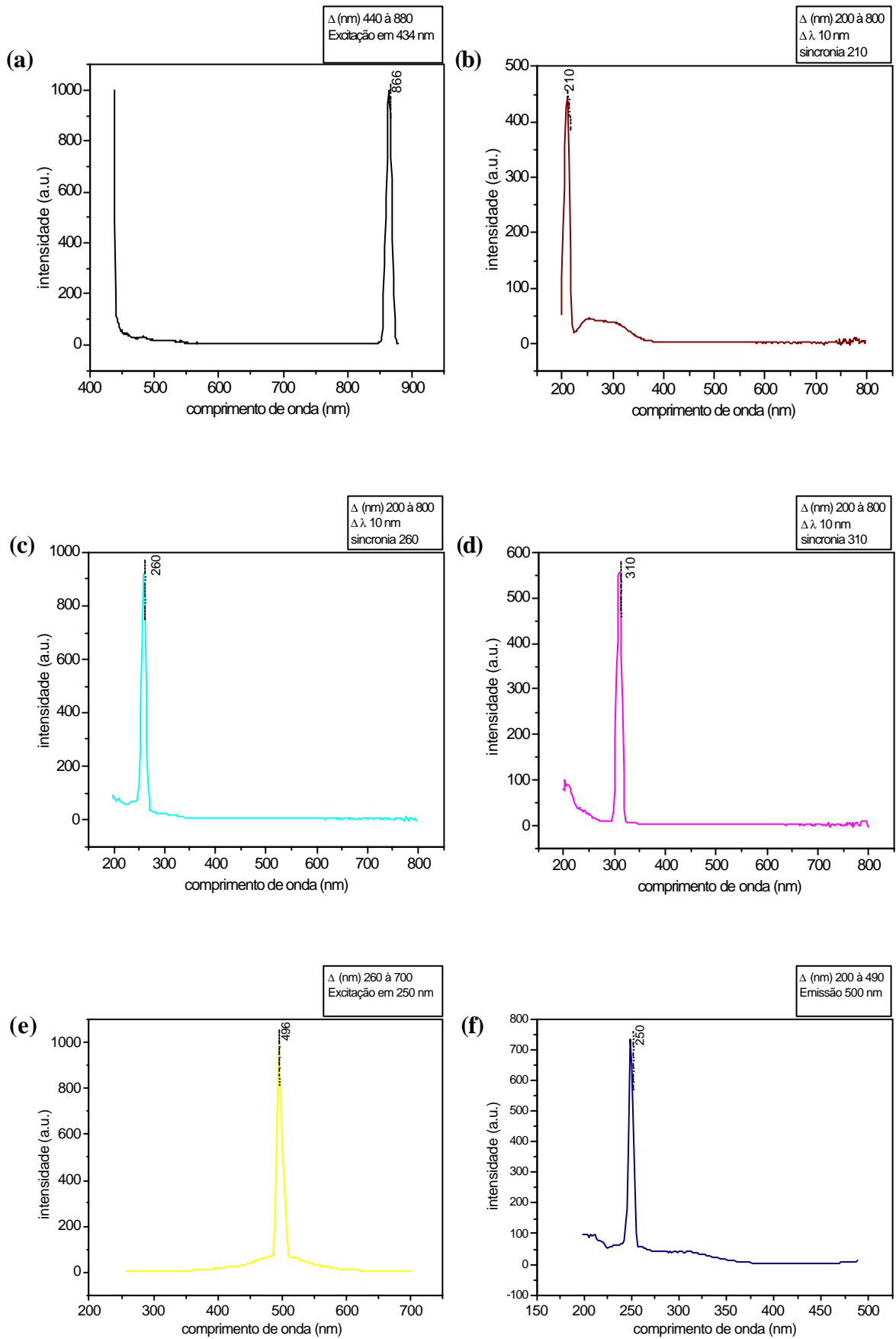


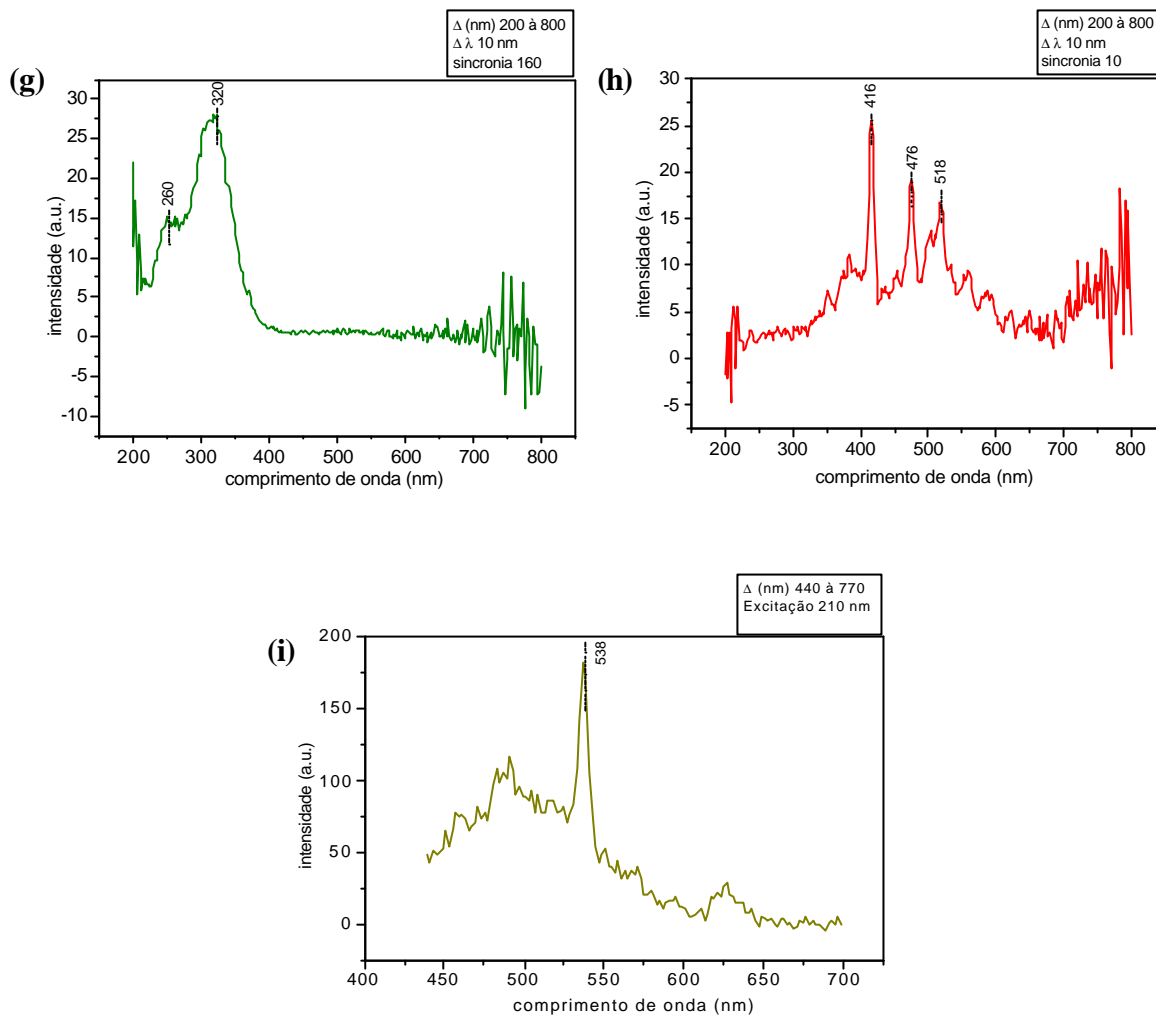
Figura 4.16. Variação de α em função do aumento da concentração de resíduo.

4.3.6. Espectrofluorimetria

Medidas de emissão de luz foram realizadas com o objetivo de encontrar centros luminescentes os quais podem ser indicativos de defeitos na estrutura do vidro. Também, estudar possíveis fenômenos, que possam ocorrer ter ocorrido na produção das peças.

Na Figura 4.17 são apresentados os espectros de luminescência obtidos do ensaio em amostra de vidro dopado com 5% de resíduo, e na sequência, a Figura 4.18, com todos os espectros plotados.





Figuras 4.17. São apresentados os espectros de luminescência em amostra de vidro dopado com 5% de resíduo.

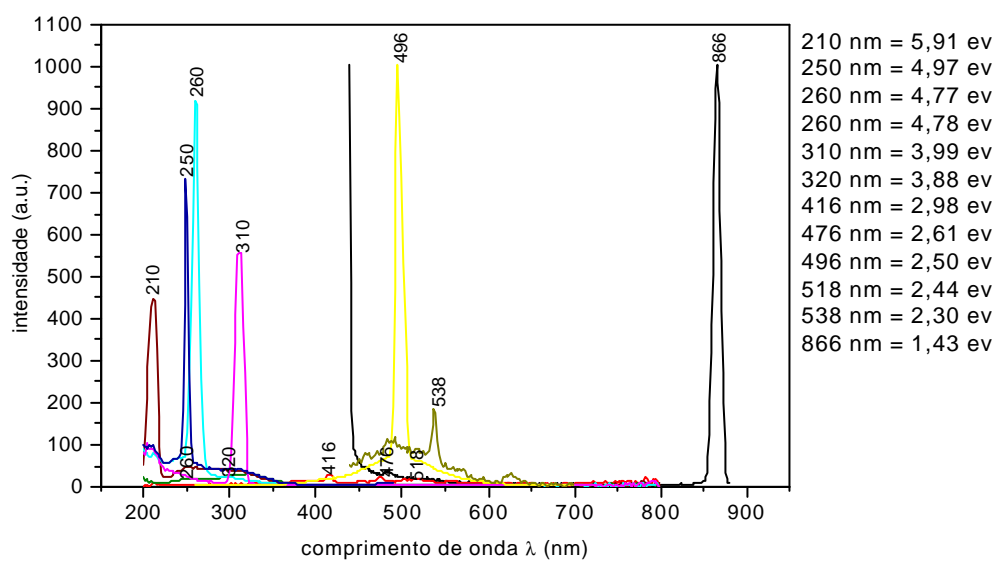


Figura 4.18 Espectros de luminescência de vidro com 5% de resíduo.

Os espectros de fluorescência obtidos, com excitação entre 200 à 900nm, apresentam picos de emissão bastante proeminentes em 210, 250, 260, 310, 496, 538 e 886nm respectivamente 5,91; 4,97; 4,77; 3,99; 2,50; 2,30 e 1,43 eV. Tais bandas são ligadas a harmônicos de luz, resultado de espaçamentos da fenda recurso do próprio equipamento.

Na Figura 17 espectro, *I* encontra emissão de luz ao redor de 530 nm. Essa emissão esta associada a transições eletrônicas em subníveis $d^{10} \leftrightarrow d^9$ em íons Cu^+ [54].

A presença de Cu^+ na estrutura do vidro, é um indício que durante a fusão das peças ocorreram fenômenos de oxi-redução, provavelmente, $Cu^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow Cu^+ + Fe^{3+}$. Os ensaios executados para determinação da composição química do resíduo indicam apenas a presença de Cu^{2+} .

4.4. Técnica Experimental de Classificação de Lixiviação Vítrea

A lixiviação é utilizada para determinar o comportamento de uma substância face aos fenômenos físico-químicos que ocorrem durante a percolação, e para caracterizar a periculosidade de um resíduo, quando descartados no meio ambiente.

A solução proveniente da lixiviação foi analisada por espectrometria de emissão atômica em plasma.

Os resultados da lixiviação segundo a ABNT [8] de peças de vidro dopadas com 20% de resíduo e analisadas em espectrômetro de emissão atômica em plasma exhibe os resultados na Tabela 4.12. apresentados na seqüência:

Tabela 4.12. resultado de lixiviação do vidro com resíduo, concentração dos elementos obtidos em ppm.

Elementos	Si	Zn	Al	Pb	Cd	Ni	Mn	Fe	Cu	Ba	Mg	Ca	Sr
Conc.(ppm)	24	28	9	0,2	0,01	1,4	0,15	0,6	9	0,9	5	53	0,2

De acordo com a ABNT [4], considera-se como limite máximo no lixiviado (mg/l) os seguintes elementos inorgânicos, apresentados na Tabela 4.13:

Tabela 4.13. Concentração-Limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação Listagem nº 7 de acordo com a ABNT [4].

Parâmetros	Limites
Arsênio (mg/L)	5,000
Cádmio (mg/L)	0,500
Chumbo (mg/L)	5,000
Cromo total (mg/L)	5,000
Fluoretos (mg/L)	150,000
Mercúrio (mg/L)	0,1000
Prata (mg/L)	5,000
Selênio (mg/L)	1,000

As concentrações da solução obtida neste processo estão dentro dos padrões estabelecidos. A classificação do lixiviado com estes teores é classe II não inerte. Dado importante uma vez que o resíduo antes de ser encapsulado no vidro era classificado como classe I, perigoso .

CAPÍTULO V

Conclusão

O resíduo da indústria de folheados contendo metais pesados foi transformado em corante de vidro, e incorporado em cinco peças deste material por fusão, nas concentrações de 2, 5, 10, 15 e 20%. As características físico-químicas desses vidros foram determinadas experimentalmente, e as conclusões obtidas estão apresentadas na seqüência.

Os resultados de espectroscopia dispersiva de raios-X e de fluorescência de raios-X demonstraram que o resíduo possuía na sua composição concentrações consideráveis de SiO_2 , CaO , Al_2O_3 e Na_2O além de CuO e NiO , que, somado ao resultado de fluorescência de raios-X da frita mostraram compatibilidade com a composição de um vidro de borossilicato.

Ensaio de difração de raios-X demonstraram a presença de cristalinidade no resíduo e, o estado amorfo na frita.

A densidade apresentou valores crescentes com o aumento da concentração de resíduo. Comparando com dados da literatura, sua densidade assemelha-se a da fibra de vidro.

A dureza Vickers dos vidros apresentou valores crescentes, à medida que o percentual de resíduo inserido também foi aumentado. Variou entre 563 a 627 Kg/mm^2 . Um item importante para o aumento da dureza é o teor relativamente elevado de SiO_2 , CaO , Al_2O_3 e Na_2O na composição do resíduo. Estudos comprovam que o aumento da concentração destes óxidos na composição dos vidros contribuem para o aumento da dureza.

O ensaio de dilatometria apresentou a temperatura de transição vítrea dos vidros em torno de 634°C e, a temperatura de amolecimento em torno de 674°C. Considerando o comportamento das curvas dilatométricas, pode-se afirmar que o vidro com 10% em massa de resíduo tem viscosidade maior em relação aos outros vidros.

A redução no comprimento inicial das amostras em temperaturas até 100°C, observado nas diversas curvas dilatométricas, é característico do equipamento utilizado.

Os ensaios de espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT) são típicos de vidro de silicato. Este é um dado extremamente positivo e um indicativo que o resíduo não provocou alterações estruturais nos vidros produzidos. Quando comparado espectro dos vidros produzidos com o espectro de um vidro comercial, conclui-se que este apresenta menor teor de bórax na sua composição.

O ensaio de espectroscopia de absorção óptica apresenta bandas de absorção nas regiões de 434 e, 770 nm. Em 434 nm a absorção refere-se a Fe^{+3} e Ni^{+2} . Em 770 nm, a absorção é devido a presença de Cu^{+2} o qual transmite cor verde aos vidros produzidos.

O ensaio de espectrofluorimetria indicou luminescência devido à presença de Cu^{+1} . Esse dado é um indicativo que ocorreu redução do Cu^{+2} provavelmente devido a presença de Fe^{+2} .

Um dado bastante expressivo foi o resultado apresentado pelo ensaio de lixiviação do vidro dopado com 20% de resíduo. A solução resultante deste ensaio foi analisada por espectrometria de plasma induzido e, classificada como Classe 2 – resíduos não inertes. A inertização foi um sucesso.

O processo utilizado foi uma solução apropriada do ponto de vista ambiental, pois a toxicidade do resíduo é reduzida a níveis aceitáveis pela legislação vigente.

Do ponto de vista econômico destaca-se que os corantes usados atualmente nas indústrias vidrados são à base de Cr (Johnson Matthey Colours & Coatings Division), sendo o cromo altamente tóxico. e o resíduo produz o mesmo resultado com cobre com toxicidade muito menor, além de que, com a aplicação do resíduo evita a exploração das reservas naturais.

Todos os resultados apresentados demonstraram que os vidros produzidos têm características semelhantes aos vidrados de placas cerâmicas comerciais análogas. Os resultados positivos apresentados no presente trabalho justificaram o pedido de patente nº PI0106998-5, que está disponível para ser explorada.

Sugestão para Trabalhos Futuros

- 1) Caracterizar o comportamento de outros tipos de lodos residuais provenientes de processos galvânicos de zincagem, niquelação, cromação, anodização, agregado ao vidro.
- 2) Estudar a utilização do resíduo para a produção de pastilhas de vidros.
- 3) Aplicar o corante residual para produzir o efeito metálico.
- 4) Acompanhar a reprodutividade deste lodo.
- 5) Verificar a possibilidade do resíduo de folheados transformar-se em vidro, sem adição de outros óxidos.
- 6) Viabilização de uma técnica de baixo custo, para recuperação dos metais contidos no resíduo de forma isolada.
- 7) Agregar outros tipos de resíduos galvânicos à vidros para estudar a coloração e inertização do resíduo

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROMERO, M., RAWLINGS, R. D.; RINCÓN, J. M. Crystal Nucleation and Growth in Glasses from Inorganic Wastes from Urban Incineration, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271, (106-118), 2000.
- [2] BOCCACCINI, A. R., SCHAWOHL, J., KERN, H., SCHUMK, B., RINCON, ROMERO, J. M., Sintered Glass Ceramics from Municipal Incinerator Fly ash. *Glass Technology*, v.41 3, p.99-105, 2002.
- [3] ROCCA, A. C. C., IACOVONE, A.M.M.B., BARROTTI, A.J., Resíduos Sólidos Industriais, *CETESB-Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental*, São Paulo, 1992.
- [4] Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT; NBR 10004-Resíduos Sólidos, Brasil, 1987.
- [5] LOWENHEIN, F. A., Electroplating, *Mcgraw-Hill Book Company*, United States, 1978.
- [6] PLETCHER, D., WALSH, F.C., Industrial Electrochemistry, *Blackie Academic & Professional*, Glasgow, 1993.

- [7] ROUSE, C. G., ZUCCHINI, R. R., Determinação de fatores para cálculo da durabilidade química de vidros em meios alcalinos, *Cerâmica*, v.35 p.233, Junho, 1989.
- [8] Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT; NBR 10.005-Lixiviação de Resíduos, Brasil, 1987.
- [9] BARBIERI, L., CORRADI, A., LANCELLOTTI, I., Bulk and Sintered Glass–Ceramics by Recycling Municipal–Incinerator Bottom Ash, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p.1637–1643, 2000.
- [10] CONSTANTINESCU, M., JITIANE, G., BRITCHI, M., VUAP, C. S., OLTEANU, M., Influence of Composition on Physicochemical Properties of Some Oxide Glasses that Reproduce Industrial Wastes, *Ed.Glass Technology*, v.40, 1999.
- [11] KARAMANOV, A., PELINO, M., SALVO, M., METEKOVITS, I., Sintered Glass–Ceramics from Incinerator Fly Ashes. Part II. The Influence of the Particle Size and Heat-Treatment on the Properties, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p.1609-1615, 2003.
- [12] BOCCACCINI, A. R., KÖPF, M. S., STUMPFE, W., Glass–Ceramics from Filter Dusts from Waste Incinerators, *Ceramics International*, v. 22, p.231-235, 1995.
- [13] LINGART, Y., Imitation natural material tiling using waste glass, *Glass Technology*, v. 39, n. 2, 1998.
- [14] BARBIERI, L., CORRADI, A., LANCELLOTTI, I., MANFREDINI, T., Use of Municipal Incinerator Bottom Ash as Sintering Promoter in Industrial Ceramics, *Waste Management*, v. 22, p.859-863, 2002.
- [15] SHENG, J., HUANG, B.X., ZHANG, J., ZHANG, H., SHENG, J., YU, S., ZHANG, M., Production of Glass from Coal Fly Ash, *Fuel*, v. 82, p. 181-185, 2003.
- [16] GUPTA, P. K, Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 195, p. 158-164, 1996.
- [17] ZARZYCKI, J., Glasses and the Vitreous State, *Cambridge University Press*, Cambridge, 1991.
- [18] BABCOCK, C.L., Silicate Glass Technology Methods, *John Wiley & Sons*, New York, 1977
- [19] VAN VLACK, L.H., *Princípios de Ciências dos Materiais*, Brasil, Ed. Edgard Blücher, Brasil, 1970.

- [20] SCHOLLES, S.R., GREENE, C.H., *Modern Glass Practice*, *Cahners Publishing Company*, Boston, 1975.
- [21] COSIN, S., *Introdução de materiais alternativos na produção de fritas especiais de alta resistência em substituição às composições normalmente utilizadas*, Tese (Doutorado em Geologia Regional) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2000.
- [22] ZACHARIASEN, W.H., The Atomic Arrangement in Glass, *Journal American Chemistry Society*, v. 54, p. 3841-3851, 1933.
- [23] SCHOLZE, H., *Glass nature, Structure and Properties*, *Ed. Springe-Verlag*, United States, 1991.
- [24] RENAU, R. G., *Pastas y Vidriados en la Fabricacion de Pavimentos y Revestimientos Cerâmicos*, *Ed. Faenza Editrice Ibérica*, Spain, 1994.
- [25] ROPP, R. C., *Inorganic Polymeric Glasses*, *Elsevier Science Publishers*, B. V, Netherlands, 1992.
- [26] American Society for Testing Materials-ASTM C 338, *Standard Test Method for Softening Point of Glass*, United States, 1993.
- [27] American Society for Testing Materials-ASTM C336, *Standard Test Method for Annealing Point and Strain Point of Glass by Fiber Elongation*, United States, 1971.
- [28] JUNIOR, W.D.C., *Materials Science and Engineering*, *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 2000.
- [29] DOREMUS, H. R., *Glass Science. Second Edition*, *Ed. Wiley-Interscience Publication*, New York, 1994.
- [30] PAUL, A., *Chemistry of Glasses*. *Chapman and Hall Ltda*, New York, 1976.
- [31] GOMES, C. B., *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*, *Ed. Edgard Blücher*, Brasil, 1984.
- [32] MORENO, M. M. T., IAMAGRETI, A. P. S., *Identificação dos Minerais Difração de Raios-X*, (Apostila de Pós-Graduação de Geologia Regional) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1999.
- [33] PERRY, R.H., CHILTON, C.H., *Chemical Engineers Handbook*, *Mcgraw-Hill Kogakusha Ltda*, Japan, 1973.

- [34] LOPEZ, P. E., CASTELLO, J. B. C., CORDOCILLO, E. C., Esmaltes y Pigmentos Cerâmicos. *Ed. Faenza Editrice*, Itália, 2001.
- [35] PONTON, C. B., ROWLINGS, R. D., Vickers Indentation Fracture Toughness Test. Part 1, Review of Literature and for Mulation of Standardized Indentation Toughness Equations. *Materials Science Tecnology*, v.5, p. 865-872, 1989.
- [36] LIANG, K. M., ORANGE, G., FANTOZZI, G., Evaluation by Inidention of Fracture Toughness of Ceramic Materials, *Journal. Materials Science*, v.25, p.207-241. 1990.
- [37] FUXI, G., Optical and Spectroscopic Properties of Glass, Shanghai, *Scientific and Technical Publeshers*, 1992.
- [38] ALMEIDA, R.M., GUITON, T.A., PÂNTANO, C.G., Detection of LO mode em ν SiO_2 by Infrared Diffuse Reflectance spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.119, p.238-241, 1990.
- [39] INSTRUCTION MANUAL, DRS-8000. Diffuse Reflectance Measuring Instrument for FTIR-8000 Series. *Shimadzu*.1998.
- [40] CIENFUEGOS, F., VAITSMAN, D., Análise Instrumental, Brasil, *Ed. Interciência*, 2000.
- [41] OHLWEILER, O. A., Fundamentos de Análise Instrumental, *Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.*, Rio de Janeiro 1981.
- [42] BAMFORD, C.R., Colour Generation and Control in Glass, *Ed. Elsevier Scientific Publishing Company*, New York, 1984.
- [43] VAN VLACK,L.H., *Princípios de Ciências dos Materiais*,Brasil, Ed. Edgard Blücher, Brasil, 1970.
- [44] EWING, G. W., Métodos Instrumentais de Análise Química, *Editores Edgard Blücher Ltda*, v 1, São Paulo, 2001.
- [45] PHOTOLUMINESCENCESPECTROSCOPY,[www . nrel .gov / measurements / photo . html](http://www.nrel.gov/measurements/photo.html) , acessado em 17/Set/2003.
- [46] INSTRUCTION MANUAL, Concepts, Instrumentation, and Tecniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Perkin Elmer Series*, 2000.
- [47] SHELBY, J. E., Introduction to Glass Science and Technology. *Ed. The Royal Society of Chemistry*, Inglaterra, 1997.

- [48] LEE, J. D., Fundamentos da Química Inorgânica, Ed. Edgard Blücher Ltda, Brasil, 1971.
- [49] VARSHREYA, A.K., Fundamentals of Inorganic Glasses, Ed. Academic Press, New York, 1994.
- [50] EL-EGILI, K., Infrared Studies of Na₂O. B₂O₃. SiO₂ and Al₂O₃. Na₂O. B₂O₃. SiO₂ Glasses, *Physica. B*, v. 325, p.340-348, 2003.
- [51] YAMANE, M., MACKENZIE, J.D., Vicker's Hardness of Glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.15, p.153-164, 1974.
- [52] TOMOZAWA, M., PENG, Y. L., LEE, Y. K., *IR Reflection Spectroscopy of a Soda-Lime Glass Surface During-ex Change*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.222, p.125-130, 1997.
- [53] SIGEL, G. H. J., Optical Absorption of Glasses in Glass Interaction with Electromagnetic Radiation (treatise on Materials Science and Technology), *Academic Press*, New York, p. 5-82, 1977.
- [54] GARCIA, M.A., BORSELLA, E., PAJE, S.E., LIOPIS, J., VILLEGAS, M.A., POLLONI, Luminescence Time Decay from Cu⁺ Ions in Sol-Gel Silica Coatings, v. 93, p.253-259, 2001.

Anexo 3.1



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"CAMPUS DE RIO CLARO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Rio Claro, 03 de maio de 2002.

Ilmo.Sr.
ADILSON JOSÉ ROSSINI
DD. Gerente da CETESB – Agência Ambiental de Limeira
Limeira – SP.

Prezado Senhor:

Solicitamos autorização da CETESB para retirar 20 kg de lodo residual do tratamento da água de indústria de galvanostegia (folhação), visando utilizar o mesmo para pesquisa científica junto ao nosso Departamento. Tal pesquisa visa o estudo da viabilidade de imobilizar o resíduo em vidros e vidrados cerâmicos, dentro de trabalho em nível de Mestrado em Física Aplicada dos nossos alunos Gislaíne Aparecida Barana e Sérgio Delbianco Filho.

Desde já agradecemos Vossa valiosa cooperação.

Atenciosamente.

Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath
orientador

