

• U



C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo da viabilidade de formação de mulite a partir de resíduos de vidro CRT e de lamas de anodização

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

Autor

Vânia Sofia Gonçalves Mendes

Orientadores

Prof.^a Doutora Maria Teresa Freire Vieira

Prof.^o Doutor José Carlos Miranda Góis

Júri

Presidente Prof.^o Doutor António Rui de Almeida Figueiredo

Vogais

Prof.^a Doutora Maria Teresa Freire Vieira

Prof.^o Doutor José Carlos Miranda Góis

Prof.^a Doutora Lídia Maria Gil Catarino

Doutor Ricardo Vidal



**Instituto Pedro
Nunes**



**Interecycling –
Sociedade de
Reciclagem, S.A.**

Coimbra, Agosto de 2010

*“A teoria sempre acaba,
mais cedo ou mais tarde,
assassinada pela experiência”*

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o contributo de várias pessoas às quais não posso deixar de demonstrar o meu apreço e gratidão.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Prof. Doutora Maria Teresa Freire Vieira e ao Prof. Doutor José Carlos Miranda Góis pela orientação deste trabalho, disponibilidade e pela possibilidade de adquirir e aprofundar conhecimentos.

Ao investigador Jorge Corker por toda a ajuda na realização do trabalho experimental, apoio e esclarecimentos prestados.

Ao laboratório de Ensaios de Desgaste e Materiais do Instituto Pedro Nunes (IPN), pela cedência dos equipamentos necessários à realização do estudo e principalmente a todas as pessoas que lá trabalham, obrigada pela hospitalidade, ajuda e motivação durante todo este tempo.

Ao Doutor Rui Figueiredo, pela disponibilização do equipamento de medição da condutibilidade térmica.

Às empresas Interecycling – Sociedade de Reciclagem S.A. e Extrusal – Companhia Portuguesa de Extrusão, S.A. pela cedência dos materiais base deste estudo, nomeadamente o vidro CRT e as lamas de anodização.

Aos meus amigos que me apoiaram ao longo de todos estes anos pois sem eles nada disto teria sido possível, em especial à Ana Renata Lopes, Ana Parreiral, Lara Martins, Inês Lucas, Sara Paiva e a todos aqueles que não foram mencionados anteriormente mas que estiveram sempre comigo.

Um obrigado especial à minha família, principalmente aos meus pais e irmã pelo apoio em todos os momentos, pelo estímulo, compreensão e carinho, assim como, pela confiança que sempre depositaram em mim.

O meu sincero obrigada a todos!!!

RESUMO

A mulite é a única fase cristalina estável no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ocorrendo muito raramente na natureza, devido à necessidade de altas temperaturas e baixas pressões para a sua formação. Devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas, nomeadamente, alto ponto de fusão, fraca dilatação, boa resistência à fractura e ao choque térmico, boa resistência à fluência, significativa estabilidade térmica, baixa constante dielétrica e carácter anfotérico, tem-se assumido com significativa importância técnica. Assim, ao longo do tempo numerosos esforços de investigação têm sido enveredados para se conseguir sintetizar mulite. Recentemente, a constituição da mulite tem vindo a criar expectativas para a possibilidade de a sintetizar a partir de resíduos ricos em sílica e em alumina.

A produção de mulite aliada à valorização de resíduos torna-se uma possibilidade sustentada, podendo-se produzir produtos ricos em mulite conduzindo a materiais cerâmicos de elevado desempenho e concomitantemente permitir a diminuição de resíduos, sejam eles urbanos ou industriais, transformando-os em matéria-prima para a indústria de cerâmica.

No presente trabalho de investigação é estudada a viabilidade de formação de mulite através da junção de resíduos de vidro CRT (Cathode Ray Tube) a lamas de anodização, uma vez que cada um deles é, respectivamente, uma fonte de sílica e de hidróxidos de alumínio. Desta forma será possível valorizar dois resíduos, um urbano e outro industrial, numa só aplicação, podendo proporcionar vantagens significativas no que diz respeito à diminuição da utilização de recursos não renováveis e redução da quantidade de resíduos a tratar.

Neste sentido, foram preparadas misturas de alumina-sílica numa razão 3:2 de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$, utilizando numa fase inicial para além do vidro CRT, alumina γ nanométrica e, só posteriormente lamas de anodização. A preparação dos materiais consistiu, no caso do vidro, na sua moagem, de modo a produzir, de uma forma economicamente sustentada, partículas com tamanho inferior a 25 μm , de forma a aumentar a sua reactividade, e no caso das lamas estas foram previamente calcinadas antes de se efectuar a mistura. Em seguida, os dois constituintes da mistura foram caracterizados física, química e

mineralogicamente e sujeitos a uma prensagem unidireccional a seco com uma pressão de 20 MPa. A sua sinterização ocorreu num forno eléctrico a diferentes temperaturas. De forma a avaliar a influência do teor de sílica no material foram realizadas novas misturas com diferentes incorporações de alumina-sílica.

A análise física das diferentes misturas sinterizadas mostra que as únicas fases cristalinas identificadas foram a alumina e a ortoclase. Destacar também a baixa condutibilidade térmica associada a uma elevada porosidade presente nas amostras analisadas, característica mais evidente nas misturas com baixo teor de incorporação de vidro.

Palavras-chave: Vidro CRT, Lamas de anodização, Mulite, Nanopartículas, Cerâmica, Resíduos.

ABSTRACT

Mullite is the only stable crystalline phase in the Al_2O_3 - SiO_2 system, occurring quite rarely in nature, due to the need for high temperatures and low pressures for its formation. Due to its excellent physical and chemical properties, including high melting point, low expansion, good fracture toughness and thermal shock, good creep resistance, significant thermal stability, low dielectric constant and amphoteric character, it has been assumed as a significant technical product. Thus, over time many research efforts have been stepping up to synthesize mullite. Recently, the formation of mullite has created expectations in the ability to synthesize it from waste rich in silica and alumina.

The production of mullite allied to waste recovery becomes a strong possibility to manufacture products rich in mullite ceramics, leading to high performance and concurrently allow the reduction of waste, whether urban or industrial, turning them to material for the ceramics industry.

In this investigation the feasibility of mullite formation by the inclusion of waste CRT glass (Cathode Ray Tube) and anodizing sludge was studied, since each one is, respectively, a source of silica and aluminum hydroxide. Thus we make two residues, urban and industrial, in only one application which may provide significant advantages with respect to the reduction of nonrenewable resources and the amount of waste to be treated.

Therefore mixtures of alumina-silica in a 3:2 ratio Al_2O_3 : SiO_2 were prepared, using an early stage in addition to the CRT glass, nano γ - alumina and only then anodizing sludge. The preparation of materials was crushing, in the case of glass, in order to produce a, economically sustainable particle size less than 25 μm to increase their reactivity. In the case of sludge they were previously calcined before performing the mixture. Then, the two constituents of the mixture were physically, chemically and mineralogically characterized and subjected to unidirectional dry pressing with a pressure of 20 MPa. Its sintering occurred in a electric oven at different temperatures. In order to evaluate the influence of silica content in the material there new mixtures with different embodiments of alumina-silica.

The phase analysis of the different sintered mixtures shows that the only identified crystalline phases were alumina and orthoclase. It was also observed a low thermal conductivity associated with high porosity in the analyzed samples, a most evident characteristic in mixtures with low incorporation of glass.

Keywords: CRT glass, Anodising sludge, Mullite, Nanoparticles, Ceramics, Wastes.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ABREVIATURAS.....	xi
INTRODUÇÃO	1
1. PROBLEMÁTICA E PROCESSOS DE GERAÇÃO/ PRODUÇÃO DOS MATERIAIS EM ESTUDO.....	5
1.1. Resíduos de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos	5
1.1.1. Resposta da UE à crescente produção de REEE	5
1.1.2. Tubos de raios catódicos	8
1.2. Indústria de anodização do alumínio	12
1.2.1. Processo de anodização do alumínio	13
1.2.2. Lamas resultantes do processo de anodização	13
1.2.3. Valorização das lamas.....	15
1.3. Das lamas à alumina	16
1.3.1. Nanomateriais.....	17
2. APLICAÇÃO DOS RESÍDUOS AO FABRICO DE REFRACTÁRIOS MULÍTICOS	22
2.1. Mulite e suas propriedades.....	22
2.2. Processos de produção de mulite sintética	23
2.3. Valorização de resíduos na produção de mulite	26
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28
3.1. Metodologia.....	28
3.2. Preparação dos pós.....	28
3.2.1. Moagem	28
3.2.2. Calcinação	32
3.3. Caracterização das matérias-primas.....	32
3.3.1. Caracterização Física	33
3.3.2. Caracterização Química.....	37

3.3.3. Caracterização mineralógica dos pós.....	39
3.4. Preparação das misturas	41
3.4.1. Prensagem	42
3.4.2. Sinterização	44
3.5. Técnicas de caracterização das misturas.....	46
3.5.1. Avaliação da retracção.....	46
3.5.2. Avaliação da densidade aparente e da porosidade.....	46
3.5.3. Caracterização microestrutural.....	47
3.5.4. Avaliação da condutibilidade térmica.....	48
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSÃO DOS RESULTADOS	50
4.1. Evolução estrutural com o ciclo de sinterização	50
4.2. Avaliação das propriedades após processamento.....	53
4.2.1. Influência da temperatura de sinterização.....	53
4.2.2. Influência do teor de sílica	58
CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
ANEXOS.....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Objectivos das Directivas REEE & RoHS [7].....	6
Figura 2. Esquema dos componentes do cinescópico, mostrando os diferentes tipos de vidro [15].....	8
Figura 3. Sequência da desidratação e da desidroxilação de diferentes hidróxidos de alumina em ar. A passagem de a->b é favorecida pela humidade, alcalinidade e tamanho de partícula ($\geq 100 \mu\text{m}$), enquanto que a sequência segue a direcção apenas para partículas inferiores a $10\mu\text{m}$ [5].	16
Figura 4. Diferentes processos de síntese de nanopartículas [36].	19
Figura 5. Processo de <i>bottom-up</i> utilizado na síntese de nanopartículas [38].....	19
Figura 6. Câmara de luvas.	20
Figura 7. Modelos esquemáticos da microestrutura de mulite em que as matérias-primas são preparadas através dos vários métodos: A- mistura coloidal, B- composto de partículas, C- hidrólise de alcóxidos, D- mistura convencional de minerais de argila e alumina, E- co-precipitação, F- spray pirólise [47].	25
Figura 8. Tamanho de partícula vs tempo de moagem a seco e a húmido num moinho de bolas [54] [54].....	29
Figura 9. Defeitos microestruturais que reduzem a força e a resistência à moagem da partícula [56].....	30
Figura 10. Fluxograma das etapas de preparação do vidro CRT para utilização como matéria-prima.....	30
Figura 11. Vidro CRT a) em pequenos pedaços; e nas fracções: b) 800-1000 μm , c) 400-800 μm , d) 0-400 μm , e) 0-45 μm , f) 0-25 μm	31
Figura 12. Moagem das lamas de anodização: a) moinho planetário, b) cuba com as esferas de alumina e o material em meio líquido e c) passagem da mistura pelo peneiro de malha 25 μm	31
Figura 13. Lamas de anodização: a) <i>tal qual</i> , b) moídas c) calcinadas.	32
Figura 14. Fluxograma da metodologia adoptada para a caracterização das matérias-primas.	33
Figura 15. Equipamento utilizado na análise térmica DTA/TG.....	34
Figura 16. Análise térmica DTA/TG do pó de vidro CRT.....	35
Figura 17. Análise térmica DTA/TG da alumina γ nanométrica.....	35
Figura 18. Análise térmica DTA/TG das lamas calcinadas.	36
Figura 19. Picnómetro de hélio.....	37
Figura 20. Difractómetro de Raio X: a) equipamento; b) pó preparado no porta amostras.	40
Figura 21. Difractograma do vidro CRT.....	40

Figura 22. Difractogramas das lamas anódicas <i>tal qual</i> , calcinadas e da alumina- γ nanométrica (γ : alumina γ [29-0063]).	41
Figura 23. Mistura das matérias-primas.	41
Figura 24. Conformação das amostras: a) matriz utilizada na conformação da mistura; b) prensagem unidireccional a seco; c) compacto em “verde”.	42
Figura 25. Estágios envolvidos na prensagem a seco: a) deslizamento e rearranjo das partículas; b) fragmentação; c) eliminação da porosidade [63].	43
Figura 26. Sinterização dos provetes: a) forno eléctrico Termolab; b) disposição das amostras no interior do forno.	45
Figura 27. Porosímetro de mercúrio.	47
Figura 28. Microscópio electrónico de varrimento.	48
Figura 29. Medição da condutibilidade térmica das amostras: a) equipamento de medição, b) sensor sobre a amostra, c) parâmetros medidos pelo equipamento.	48
Figura 30. Difractograma da mistura de alumina γ nanométrica com vidro CRT(a) e lamas com vidro CRT (b) para a temperatura de sinterização de 1200°C (α : Alumina α [74-1081]; γ : alumina γ [29-0063]; \blacklozenge : ortoclase [74-0700]).	51
Figura 31. Difractograma da mistura de alumina γ nanométrica com vidro CRT sinterizada a 1400°C (α : Alumina α [74-1081]; \blacklozenge : ortoclase [74-0700]).	51
Figura 32. Difractogramas da mistura de alumina γ nanométrica com vidro CRT para várias temperaturas de sinterização (α : Alumina α [74-1081]; γ : alumina γ [29-0063]; \blacklozenge : ortoclase [74-0700]).	52
Figura 33. Difractogramas das misturas de vidro com lamas com diferentes teores de Al_2O_3 : SiO_2 (α : Alumina α [74-1081]; \blacklozenge : ortoclase [74-0700]).	52
Figura 34. Aspecto macroscópico das amostras C1 sinterizadas a várias temperaturas.	53
Figura 35. Diâmetro dos poros das amostras para a composição C1, de acordo com a temperatura de sinterização.	56
Figura 36. Micrografia MEV das amostras da composição C1 às temperaturas de: a) 1000°C, b) 1100°C e 1200°C.	57
Figura 37. Aspecto visual das amostras com diferentes incorporações de alumina:vidro CRT.	58
Figura 38. Visualização do interior da amostra C3.	59
Figura 39. Micrografias MEV das misturas com diferentes teores de incorporação de alumina:sílica.	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Objectivos de gestão impostos pelo Decreto-Lei n.º 230/2004 [6].....	7
Tabela II. Descrição das várias etapas que integram o processo de anodização do alumínio [5, 22].	13
Tabela III. Métodos de síntese química da mulite [47].....	25
Tabela IV. Distribuição de tamanho de partícula das matérias-primas.	33
Tabela V. Valores da densidade real dos materiais em estudo.....	37
Tabela VI. Composição química das matérias-primas (% ponderal).	38
Tabela VII. Condições experimentais para misturas $3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$ (fracção molar).	50
Tabela VIII. Misturas com diferentes incorporações de alumina:vidro CRT.	53
Tabela IX. Propriedades da mistura 3:2 de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ em função da temperatura de processamento.	54
Tabela X. Propriedades físicas.	54
Tabela XI. Valores relativos à porosidade.	55
Tabela XII. Condutibilidade térmica.	57
Tabela XIII. Condutibilidade térmica para as diferentes composições.	58

ABREVIATURAS

BaO - Óxido de Bário

CrO - Óxido de Crómio

CRT - Tubos de Raios Catódicos (Cathode Ray Tube)

CVD - Deposição de Vapor Químico (Chemical Vapor Deposition)

DRX - Difracção de Raios X

DTA – Análise Térmica Diferencial (Differential Thermal Analysis)

ETARI - Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais

FRX - Espectrometria Fluorescência de Raios X

ICDD - International Centre for Diffraction Data

INETI - Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação

ISTEC-CNR - Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici, Consiglio Nazionale delle Ricerche

LCD - Ecrã de Cristal Líquido (Liquid Cristal Display)

LDS - Espectroscopia Difracção Laser (Laser Diffraction Spectroscopy)

LER - Lista Europeia de Resíduos

MEV- Microscopia Electrónica de Varrimento

PVD – Deposição Física em fase de Vapor (Physical Vapor Deposition)

REEE - Resíduos de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos

RoHS - Restrição ao uso de substâncias perigosas (Restriction of Hazardous Substances)

RSU - Resíduos Sólidos Urbanos

SrO - Óxido de Estrôncio

SSV - Staziona Sperimentale del Vetro

TG – Termogravimetria

UE - União Europeia

INTRODUÇÃO

Uma das principais preocupações ambientais é a geração de resíduos e a procura de soluções para o seu correcto tratamento pois estes constituem um enorme desafio para a sociedade portuguesa e para a maioria das sociedades industrializadas. O desenvolvimento socioeconómico aliado à melhoria da qualidade de vida das populações e à alteração dos padrões de consumo têm como consequência o aumento da quantidade de resíduos gerados assim como da sua perigosidade. No entanto, existem já preocupações no sector público e privado, assim como a existência de legislação ambiental (Anexo A) que promovem o desenvolvimento de políticas de gestão no sentido de minimizar os prejuízos ambientais causados pelos processos produtivos e industriais.

A actual política de gestão de resíduos¹, estabelece como prioridades a sua prevenção nos processos produtivos, seguida do incremento da reciclagem, valorização e incineração de resíduos e considera a deposição em aterro a última solução a adoptar [1]. Os objectivos e estratégias nela definidos visam garantir a preservação dos recursos naturais e a minimização dos impactes negativos sobre a saúde pública e o ambiente [2].

Na sociedade actual, os problemas associados à gestão de resíduos sólidos são complexos devido à sua quantidade e natureza diversa, ao desenvolvimento de novas zonas urbanas dispersas, às limitações de verbas dos municípios, aos impactes da tecnologia e limitações emergentes de energia e matérias-primas.

A diversidade de resíduos sólidos implica um melhor conhecimento das suas características e origens, de forma a melhorar o planeamento da sua gestão. De acordo com o Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de Setembro, resíduo é qualquer substância ou objecto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer,

¹ A gestão de resíduos engloba todas as operações relacionadas com a recolha, transporte, armazenamento, tratamento, valorização e eliminação final, incluindo a monitorização dos locais de deposição e o planeamento destas operações [1].

nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos² (LER). Estes estão ainda classificados de acordo com a sua tipologia:

- Resíduo agrícola: o resíduo proveniente de exploração agrícola e ou pecuária ou similar;
- Resíduo industrial: o resíduo gerado em processos produtivos industriais, bem como o que resulte das actividades de produção e distribuição de electricidade, gás e água;
- Resíduo hospitalar: o resíduo resultante de actividades médicas desenvolvidas em unidades de prestação de cuidados de saúde, em actividades de prevenção, diagnóstico, tratamento, reabilitação e investigação, relacionada com seres humanos ou animais, em farmácias, em actividades médico-legais, de ensino e em quaisquer outras que envolvam procedimentos invasivos, tais como acupunctura, piercings e tatuagens;
- Resíduo urbano: o resíduo proveniente de habitações bem como outro resíduo que, pela sua natureza ou composição, seja semelhante ao resíduo proveniente de habitações.

O crescente aumento da consciência ambiental e a diminuição dos recursos naturais disponíveis são factores que contribuem para uma maior consciencialização das organizações a contribuírem de forma sistematizada na redução dos impactos ambientais gerados pelos seus processos. Assim, as indústrias podem contribuir para uma diminuição do impacto ambiental causado pelos seus processos produtivos, através da valorização de resíduos gerados internamente ou de origem externa.

Desta forma, os resíduos podem e devem ser encarados, também, como um recurso nomeadamente através da sua reciclagem que pode originar benefícios económicos, sociais e ambientais significativos, tais como poupança a nível de consumo de recursos, diminuição da quantidade de resíduos a tratar, redução dos elementos potencialmente poluentes, aumento da eficiência de outros processos e a possibilidade de permitir aos cidadãos uma participação activa na melhoria da qualidade do ambiente [4].

² Os diferentes tipos de resíduos incluídos na Lista Europeia de Resíduos são totalmente definidos pelo código de seis dígitos para os resíduos e, respectivamente, de dois e quatro dígitos para os números dos capítulos e subcapítulos [3].

No processo de reciclagem, os resíduos produzidos ao longo dos processos de fabrico (resíduos industriais) ou resultantes das habitações (resíduos sólidos urbanos) são reintroduzidos no ciclo original ou integrados em novos ciclos de produção de novos materiais, permitindo assim uma maior eficiência do seu uso, prolongando o tempo de vida de recursos não renováveis [5].

O presente trabalho tem como objectivo principal caracterizar o vidro CRT resultante dos ecrãs de televisão e computador e as lamas de anodização de forma à valorização destes resíduos. Para isso, o vidro será adicionado às lamas resultantes do processo de anodização do alumínio tendo como principal enfoque, a possibilidade da formação de mulite para posterior utilização no fabrico de materiais cerâmicos. Desta forma seria possível tratar dois resíduos, um urbano e outro industrial, numa só aplicação, proporcionando vantagens significativas no que diz respeito à diminuição da utilização de matérias-primas virgens e redução da quantidade de resíduos a tratar.

Para a realização deste trabalho foram estabelecidos os seguintes objectivos específicos:

- Caracterizar física, química e mineralogicamente os resíduos na forma de pós, de modo a prever o seu comportamento ao longo do procedimento experimental;
- Formulação de misturas de $3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$ baseadas na sílica do vidro e na alumina das lamas de anodização ou comercial;
- Averiguação do efeito da adição de nanopartículas de alumina (elevada superfície específica), tendo em consideração que as lamas de anodização podem assumir carácter nanométrico, aumentando assim a sua reactividade;
- Estudo da influência do teor de sílica presente na mistura;
- Avaliar as propriedades do produto final;

Esta dissertação, depois de apresentar uma breve introdução e os objectivos do estudo, está estruturada em quatro capítulos, cujo conteúdo é o seguinte:

- No 1º capítulo – *Problemática e processos de geração/produção dos materiais em estudo*, onde são abordados os problemas ambientais relacionados com os resíduos e materiais em questão, assim como os processos que os originam.

- No 2º capítulo – *Aplicação dos resíduos ao fabrico de refractários mulíticos*, onde são apresentados os tipos de refractários existentes, descrevendo os processos de síntese e propriedades da mulite.
- No 3º capítulo – *Procedimento experimental*, onde são descritos todos os procedimentos experimentais utilizados até à obtenção do produto final, fazendo referência às etapas de moagem, prensagem e sinterização dos compactos, assim como a caracterização dos pós utilizados.
- No 4º capítulo – *Apresentação e discussão dos resultados*, onde são expostos e analisados os resultados referentes às propriedades finais do material.

Por último, mas de igual importância, serão apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado.

1. PROBLEMÁTICA E PROCESSOS DE GERAÇÃO/ PRODUÇÃO DOS MATERIAIS EM ESTUDO

1.1. Resíduos de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos

De acordo com o Decreto-Lei n.º 230/2004, de 10 de Dezembro, entende-se por “Equipamentos eléctricos e electrónicos os equipamentos cujo adequado funcionamento depende de correntes electrónicas ou campos electromagnéticos, bem como os equipamentos para geração, transferência e medição dessas correntes e campos, pertencentes às categorias definidas no Anexo IA e concebidas para utilização com uma tensão nominal não superior a 1 000 V para corrente alternada e 1 500 V para corrente contínua” [6].

Os Resíduos de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos (REEE) constituem um fluxo específico dentro dos resíduos sólidos urbanos (RSU) e apesar de não serem objecto de sistemas próprios de gestão, possuem características que os diferenciam da maioria dos resíduos urbanos. De acordo com a LER, estes resíduos encontram-se classificados com o código 16, referente a resíduos não especificados noutros capítulos desta lista, nomeadamente com a sigla 16 02 correspondente a resíduos de equipamento eléctrico e electrónico. Para uma melhor gestão, os equipamentos eléctricos e electrónicos encontram-se classificados em dez categorias de acordo com o Decreto-Lei acima referido (Anexo B).

1.1.1. Resposta da UE à crescente produção de REEE

A produção de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos (EEE) tem registado um aumento significativo ao longo dos últimos anos, apontando as estimativas para o seu contínuo crescimento nas próximas décadas. Isto deve-se essencialmente à inovação tecnológica, à diminuição dos preços e à ausência de incentivos para reparação de certos equipamentos de forma a aumentar a sua vida útil.

Para fazer face a este problema, a União Europeia (UE) decidiu implementar um conjunto de medidas para que os Estados Membros adoptem uma política de gestão de resíduos

baseada na prevenção da sua produção. Assim, a UE aprovou a Directiva 2002/96/CE relativa à gestão de resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos e a Directiva 2002/95/CE que restringe o uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos (RoHS). Estas Directivas foram transpostas para o ordenamento jurídico português pelo Decreto-Lei nº 230/2004, contendo objectivos claros no que diz respeito à minimização dos impactes ambientais causados pelos REEE como mostra a figura 1.

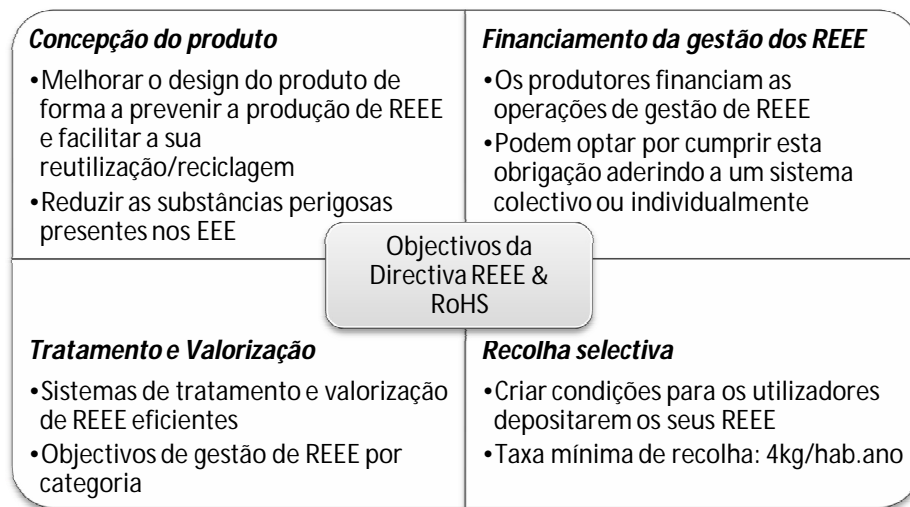


Figura 1. Objectivos das Directivas REEE & RoHS [7].

Nestes diplomas, são descritos os princípios fundamentais de gestão, que passam por implementar um conjunto de medidas de prevenção no que diz respeito à produção de REEE promovendo a sua reutilização, reciclagem e outras formas de valorização, diminuindo assim os efeitos nocivos que estes equipamentos podem provocar no meio ambiente e na saúde humana. Pretende igualmente a melhoria do comportamento ambiental de todos os operadores envolvidos no ciclo de vida destes equipamentos, como é o caso dos produtores, distribuidores e consumidores e, em especial, dos operadores directamente envolvidos no tratamento de REEE [8].

Para além do referido anteriormente, estabelece também os objectivos de gestão relativamente às taxas de valorização, reutilização e reciclagem dos REEE apresentadas na tabela I.

Tabela I. Objectivos de gestão impostos pelo Decreto-Lei n.º 230/2004 [6].

<i>Categorias</i>	<i>Taxa de Valorização</i>	<i>% de Reutilização e Reciclagem de componentes, materiais e substâncias</i>
1. Grandes electrodomésticos 10. Distribuidores automáticos	≥ 80 % (peso médio por aparelho)	≥ 75 % (peso médio por aparelho)
3. Equipamentos informáticos e de telecomunicações 4. Equipamentos de consumo	≥ 75 % (peso médio por aparelho)	≥ 65 % (peso médio por aparelho)
2. Pequenos electrodomésticos 5. Equipamentos de iluminação 6. Ferramentas eléctricas e electrónicas 7. Brinquedos e equipamentos de desporto e lazer 9. Instrumentos de monitorização e controlo	≥ 70 % (peso médio por aparelho)	≥ 50 % (peso médio por aparelho) (≥ 80% do peso para as lâmpadas de descarga de gás)
8. Aparelhos médicos	Em 31 de Dezembro de 2008 deveriam ter sido propostas metas	

Ao longo dos últimos anos, a produção de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos atingiu níveis elevados, estimando-se um total anual entre 20 e 50 milhões de toneladas a nível mundial [9]. De acordo com Andreola *et al* (2007), na Europa são produzidos todos os anos cerca de 7,5 milhões de toneladas de REEE, que correspondem a 4% do total de RSU gerados, prevendo-se o aumento desta tendência entre 3 a 5% ao ano [10]. As últimas estimativas indicam que a UE produz uma média de 14kg/REEE/habitante/ano [10] e que cerca de 90% destes equipamentos no final da sua vida útil são enviados para aterro sanitário [11].

Estima-se que em 2008 foram produzidos, em Portugal, cerca de 120 mil toneladas de REEE, de acordo com o Despacho conjunto nº 354/2006 [12]. Nesse mesmo ano, foi registado um aumento na recolha de REEE em fim de vida, sendo encaminhados para reciclagem 52 mil toneladas destes resíduos, o que permitiu a Portugal cumprir pela primeira vez as metas estabelecidas pela Comissão Europeia de 4 kg/habitante/ano [13].

1.1.2. Tubos de raios catódicos

As televisões e monitores de computador em fim de vida, constituídos pelos tubos de raios catódicos são responsáveis por grande parte dos REEE, os quais podem causar sérios danos no ambiente devido à presença de metais pesados na sua constituição. Embora a produção destes equipamentos registre uma diminuição desde a introdução no mercado dos chamados monitores e televisões de cristal líquido (LCD) e plasma, a quantidade de resíduos deste tipo tem vindo a aumentar, quer pelo facto de se encontrarem no seu fim de vida útil, quer pela procura de equipamentos mais sofisticados, o que leva, em ambos os casos, à sua substituição. Estes factores conduzem à existência de grandes quantidades de resíduos destes equipamentos, contendo vidro CRT, que ainda necessitam de um destino final ambientalmente correcto.

Estes equipamentos são constituídos por diferentes componentes, entre eles o cinescópio, que pode ser monocromático ou de cor apresentando três tipos de vidros com composições diferentes: vidro do ecrã, do cone e do pescoço (figura 2). Cada monitor e televisão do tipo CRT pode conter cerca de 0,4 e 1 kg de chumbo, respectivamente, na forma de óxido de chumbo [14]. Ao contrário dos equipamentos monocromáticos, o vidro dos CRT proveniente de equipamentos a cor, apresenta algumas diferenças na composição entre o vidro do ecrã e o vidro do cone. O vidro do ecrã é caracterizado por possuir elevados níveis de óxido de bário (BaO) (9-11%) e óxido de estrôncio (SrO) (8-10%), enquanto o vidro do cone contém uma quantidade significativa de óxido de chumbo (19-20%) o qual não se encontra presente no vidro do ecrã [10].

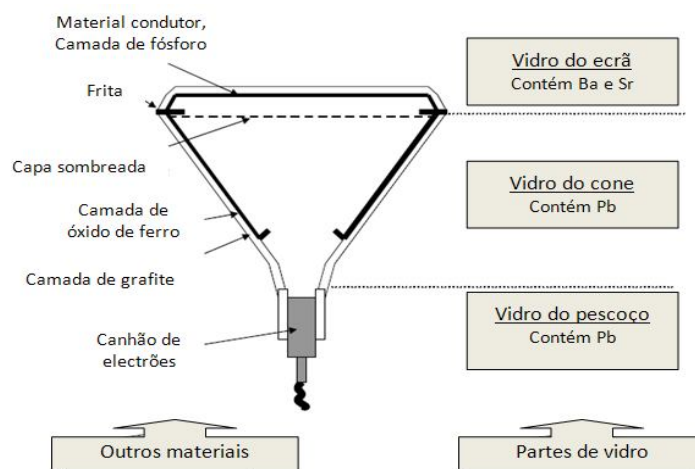


Figura 2. Esquema dos componentes do cinescópio, mostrando os diferentes tipos de vidro [15].

Como já foi referido, os tubos de raios catódicos presentes nos monitores e televisões possuem materiais perigosos como o chumbo, cádmio, bário e estrôncio que podem causar sérios problemas quando a sua eliminação não é feita de forma correcta. Os impactes causados pelos metais pesados não devem ser ignorados, pois quando em quantidades elevadas, podem prejudicar gravemente a saúde e o ambiente devido à sua elevada toxicidade, devendo ser por isso removidos e tratados separadamente. Assim, existe uma preocupação crescente com a deposição destes resíduos em aterros sanitários, uma vez que os lixiviados produzidos nesses locais podem contaminar as águas subterrâneas, sendo este efeito pior quando os resíduos de vidro CRT são triturados em pequenos pedaços ocupando assim uma maior área superficial [16].

Em Portugal, a quantidade de resíduos de vidro CRT pode ser estimada em cerca de 9000 toneladas/ano, assumindo um valor médio de 0,7 televisões e ecrãs de computador por cada habitante, uma duração média de 7,5 anos e que ambos representam 9 kg de vidro então: $10,6 \text{ milhões de habitantes} \times 0,7 \text{ equipamentos/hab} \times 0,133 \text{ duração média} \times 0,009 \text{ t}$ [17].

a) Separação dos diferentes tipos de vidros

A etapa de separação dos diversos componentes que constituem os monitores e televisões deve ser efectuada para que os trabalhadores estejam protegidos dos perigos que ela representa, nomeadamente ao nível da inalação de metais pesados e poeiras aquando da divisão dos diferentes tipos de vidros presentes no cinescópio. A desmontagem é feita recorrendo a equipamentos pneumáticos para remover o cinescópio das caixas, sendo posteriormente realizada a etapa de separação dos vidros num local adequado sob aspiração. Também o cádmio existente na camada fluorescente é aspirado e encaminhado para um acumulador, hermeticamente selado, sendo posteriormente enviado para tratamento específico [18].

Savary *et al* (2008) avaliaram os níveis de exposição a que os profissionais que executam a tarefa de separação dos diferentes tipos de vidro estão expostos. A análise à composição das poeiras comprovou a presença de um número importante de metais em todos os estabelecimentos analisados. Os níveis de exposição medidos são efectivamente elevados devido à etapa de desmantelamento, em que 60% dos valores registados são superiores aos

valores limite de exposição. De uma forma geral, as medições mostraram a evidência de uma exposição a poeiras relativamente finas cuja composição é bastante complexa [19].

O fluxo do processo de separação dos diversos componentes das televisões e monitores está representado no Anexo C, em que no final os materiais obtidos podem ser utilizados como matérias-primas secundárias, permitindo assim a sua valorização.

b) Valorização de resíduos de vidro CRT

As técnicas de reciclagem dos tubos de raios catódicos já existem apesar da utilização deste tipo de vidro constituir um problema devido às diferentes composições que apresenta. Existem então, dois tipos de soluções para a reciclagem deste vidro como uma matéria-prima secundária: a sua utilização num “ciclo fechado” para o fabrico de novos CRTs, ou num “ciclo aberto”, em que é introduzido no processo de produção de um novo produto com outra finalidade [10].

A utilização do vidro do cinescópio para produção de novos CRT é actualmente uma solução possível, em que é viável usar respectivamente até 30% e 10% do vidro do cone e do ecrã [10]. No entanto esta possibilidade não será praticável a longo prazo devido ao decréscimo de produção de equipamentos contendo este tipo de vidro. Por outro lado têm sido desenvolvidas algumas experiências sobre a reciclagem no chamado “ciclo aberto”, nomeadamente na indústria cerâmica, já que esta não impõe tantas restrições acerca da quantidade de elementos perigosos presentes no vidro comparativamente com outras indústrias.

Vários estudos têm sido desenvolvidos sobre a incorporação do vidro, principalmente no sector da cerâmica, nomeadamente na produção de telhas e tijolos, utilizando-o como fundente na fabricação de tijolos e cerâmicos, na produção de esmalte cerâmico, espuma de vidro, louças de vidro, fibras de vidro isolantes e em corpos cerâmicos [10, 16].

A Universidade de Staffordshire analisou a produção de telhas e tijolos com vidro do ecrã do cinescópio e os resultados mostraram que as propriedades físicas dos “novos” produtos não são as mais adequadas para a sua aplicação neste tipo de indústrias. [16]. Dondi *et al*, (2009) também estudaram a reciclagem de resíduos de vidro CRT, utilizando vidro do ecrã e do cone na produção de telhas e tijolos, provando que adições até 2% parecem ser viáveis, não provocando alterações significativas no desempenho tecnológica dos produtos,

enquanto adições de 5% podem provocar efeitos prejudiciais, particularmente na resistência mecânica, dependendo do tipo de vidro e das características do corpo cerâmico [17].

Além disso, foi demonstrado que o tipo de resíduos em análise poderá ser utilizado no fabrico de objectos decorativos. O fabrico destes produtos com vidro reciclado tem um impacte ambiental e custo menor quando comparado com o processo convencional [16].

Outro estudo realizado na Noruega demonstra que é possível incorporar pelo menos 20% de vidro CRT de ecrãs na produção de espuma de vidro, não sendo conhecidos obstáculos à sua utilização, reduzindo os impactes ambientais em comparação com a utilização de outros tipos de resíduos de vidro [18].

Quanto à utilização como fundente no fabrico de cerâmicas, uma pesquisa realizada pela CERAM mostra que a adição de 5% de vidro do ecrã sem chumbo pode permitir uma poupança de energia entre 3 a 5% usada no processo de aquecimento [16]. Andreola *et al*, (2008) também estudaram a reciclagem do vidro CRT do ecrã como fundente na produção de grés porcelânico em que a matéria-prima utilizada, o feldspato, foi substituída por vidro do ecrã do cinescópio. Os resultados mostram que adições pequenas até 5% podem substituir os fundentes convencionais utilizados, melhorando o processo de densificação e as propriedades mecânicas, além de se verificar também uma porosidade final baixa e uma maior densidade aparente. A adição até 10% não altera as fases cristalinas nem a microestrutura, enquanto quantidades superiores (35%) provoca efeitos negativos, uma vez que o vidro reage com as matérias-primas do grés cerâmico modificando-lhes a microestrutura [20].

Outra solução, o uso de vidro do cinescópio em esmalte cerâmico, foi estudada pela Universidade de Modena e Reggio E., na Itália, que constatou que a reciclagem de CRT não é simples, devido à composição dos diferentes tipos de vidro, no entanto obtiveram resultados promissores no que diz respeito à resistência química, resistência ao desgaste, não afectando a capacidade de amolecimento, nem mesmo a viscosidade e a capacidade de formar uma rede vítrea no vidrado. Neste trabalho, é ainda aplicada a metodologia de Avaliação de Ciclo de Vida que mostra uma diminuição de 36% de potencial dano global deste tipo de aditivo quando comparado com o processo convencional, uma vez que evita a

produção de fritas³, implicando a diminuição da extracção de matérias-primas, do custo de transporte, menos emissões de NO_x e poupança de combustível [10].

O uso de CRT em louças de vidro foi investigado pela Staziona Sperimentale del Vetro, utilizando 97% do vidro de ecrãs, obtendo-se um vidro com algumas porosidades mas que não compromete a sua qualidade, não se tendo detectado a presença de elementos tóxicos. Foi também a SSV que desenvolveu um projecto relativo à produção de fibras de vidro incorporando 10% de vidro de ecrãs, com resultados positivos no que diz respeito à qualidade das fibras produzidas. Para testar o uso de vidro CRT em corpos cerâmicos, foram executadas duas investigações diferentes, pela ISTECCNR e pela Universidade Modena, em que foi introduzido vidro CRT em louças de barro, ambas demonstraram que até 5% de utilização de vidro do ecrã ou do cone dos CRTs não provocava modificação dos requisitos dos produtos finais [10].

Apesar da reciclagem em “ciclo aberto” não ser um processo simples devido às diferentes composições e tipos de vidros, existem actualmente na Europa vários investigadores que tentam encontrar soluções para este tipo de resíduos, conseguindo já bons resultados experimentais, nomeadamente no campo da cerâmica. É necessário, no entanto, criar estruturas adequadas que permitam aumentar a recolha de REEE, principalmente de monitores e televisões para que a reciclagem seja possível técnica e economicamente.

1.2. Indústria de anodização do alumínio

O alumínio e as suas ligas apresentam características próprias que lhes conferem propriedades bastantes úteis para a sua utilização em diversas aplicações. Contudo o uso deste material não dispensa a realização de tratamentos superficiais nas peças produzidas, com o objectivo de melhorar não só o seu aspecto, mas também as suas propriedades funcionais.

³ Frita (ou vidrado) é um vidro moído, fabricado por indústrias especializadas a partir da fusão da mistura de diferentes matérias-primas. É aplicado na superfície do corpo cerâmico que, após a queima, adquire aspecto vítreo. Este acabamento tem por finalidade aprimorar a estética, tornar a peça impermeável, aumentar a resistência mecânica e melhorar ou proporcionar outras características [21].

1.2.1. Processo de anodização do alumínio

O processo de anodização (Anexo D) consiste num tratamento electroquímico que modifica a superfície do alumínio formando uma camada protectora subjacente ao metal, de óxido de alumínio, com espessura variável. Este processo tem a finalidade de proteger o material contra a acção dos agentes oxidantes externos, além de conferir um aspecto decorativo de maior valor estético e de melhorar significativamente propriedades como a resistência à corrosão, resistência à abrasão e isolamento eléctrico [22, 23].

O processo de anodização do alumínio é constituído por várias etapas consecutivas e que são descritas na tabela II.

Tabela II. Descrição das várias etapas que integram o processo de anodização do alumínio [5, 22].

Operação	Objectivo
Tratamento mecânico	Eliminação de eventuais defeitos físicos superficiais
Desengorduramento	Limpeza superficial do alumínio com vista à remoção de gorduras, óleos, óxidos e outros contaminantes.
Acetinagem	Promover um aspecto acetinado tornando a camada superficial homogénea, através da remoção de imperfeições.
Neutralização	As peças são neutralizadas, em meio ácido para eliminação dos hidróxidos insolúveis de metais libertados pelos tratamentos nas fases alcalinas anteriores.
Anodização	Formação de uma camada anódica e uniforme na superfície do alumínio com elevada dureza, resistência à corrosão e abrasão.
Colmatagem	Eliminação dos poros formados na superfície do alumínio de forma a aumentar a sua resistência à corrosão e durabilidade da cor.

1.2.2. Lamas resultantes do processo de anodização

A indústria de anodização é responsável pela produção de grandes quantidades de efluentes líquidos, pois o tratamento do alumínio utiliza uma enorme quantidade de água, quer nos sucessivos banhos químicos quer nas lavagens entre os dois banhos, em que no final a água resultante apresenta-se contaminada com os vários elementos químicos utilizados e formados nas sucessivas etapas. Segundo as exigências ambientais, estes efluentes não podem ser lançados no meio receptor sem que haja um tratamento físico-químico prévio que permita atingir os limites impostos pela lei [22]. Desta forma, as unidades de tratamento de superfície já possuem nas suas instalações Estações de Tratamento de Águas

Residuais Industriais (ETARIs) especialmente dimensionadas e que permitem o tratamento correcto dos efluentes gerados durante o processo de anodização [5].

Uma vez na ETARI, o efluente composto pelas águas de lavagem, ricas em hidróxido de alumínio é sujeito a um tratamento que consiste na correcção do pH das águas e na remoção dos sólidos em suspensão [24]. A primeira fase do tratamento consiste na neutralização das águas ácidas e básicas até atingir um valor de pH próximo de 7. Dependendo do nível de sulfato presente no efluente, utiliza-se cal como aditivo (se este for elevado) ou soda cáustica (se for baixo), resultando uma suspensão coloidal rica em hidróxido de alumínio e água. A fase de tratamento seguinte consiste na floculação, com o objectivo de depositar as partículas em suspensão e reduzir ao máximo o conteúdo em água. Os flocos formados, constituídos essencialmente por hidroxissulfatos de alumínio, são depois sujeitos a uma decantação e filtração de onde resultam a água que é descarregada no meio receptor (colectores públicos ou meio hídrico) e as lamas de anodização [5].

Para que o tratamento destes efluentes (ANEXO E) seja eficaz é necessário o controle de determinados parâmetros como temperatura, concentração dos iões de alumínio, agitação e teor de impurezas [21]. De forma a reduzir os custos com transporte e deposição, as lamas são depois sujeitas a uma secagem *in situ*. As lamas resultantes obtidas por prensagem em filtro-prensa são inodoras, apresentam uma cor branco-cinza e contêm ainda cerca de 70 a 80% de água sendo a sua secagem natural muito lenta devido ao seu carácter coloidal e tixotrópico [25, 26]. Estas lamas são ainda caracterizadas pelo seu carácter não-tóxico (excepto quando é utilizado crómio no processo), sendo classificadas pela LER pelo código 11 01 10 respeitante a lamas e bolos de filtração que não contêm substâncias perigosas. No que respeita à caracterização eco-toxicológica, realizada por lixiviação aquosa segundo a norma DIN 38414-S4, este resíduo é classificado como inerte [27].

Os custos provenientes da deposição de lamas resultantes da indústria de anodização do alumínio ascendem aos 5 milhões de euros anuais nos países da União Europeia resultantes da produção de 100 mil toneladas anuais. Em Portugal são produzidas anualmente, pelo menos, 6 mil toneladas de alumínio, estimando-se que contenham cerca de 400 toneladas de alumínio [27].

1.2.3. Valorização das lamas

As lamas de anodização são caracterizadas por apresentarem um elevado teor em alumina, factor determinante para a realização de vários estudos, evidenciando a existência de diversas alternativas para a sua valorização, por exemplo, através da possibilidade de incorporação deste resíduo em diferentes materiais.

Ribeiro *et al* (2002) estudaram a produção de corpos cerâmicos refractários à base de mulite, obtidos por prensagem unidireccional a seco a partir de diversas formulações que incluíam lamas de anodização como único ou principal componente. Esta solução é uma interessante alternativa para a reciclagem destes resíduos, como matéria-prima única ou combinada com outros componentes cerâmicos, sendo possível obter composições finais controladas baseadas em alumina, mulite ou ambas as fases, após sinterização a 1450-1650°C. Além disso, propriedades como resistência mecânica e eléctrica exigidas às cerâmicas, podem segundo os autores, serem atingidas através do controle das formulações iniciais e/ou do processo de sinterização [28].

Gonzalez *et al* (1999) e Pereira (2003) verificaram a viabilidade de produção de alumina pelo processo Bayer, sendo apenas necessário a utilização de NaOH como agente de neutralização em vez de cal. Foram também testadas para carga de papel, utilizadas tal qual ou após dissolução em meio ácido (sulfúrico ou clorídrico) ou em meio alcalino (soda) em que os resultados são idênticos aos conseguidos com agentes comuns, sendo a dissolução em soda bastante boa, testada à escala industrial [5].

O trabalho desenvolvido por Gomes (2005) evidencia a possibilidade de produção de produtos cerâmicos a partir de estruturas de mulite e alumina resultantes de lamas de anodização de alumínio, mediante a adição de óxidos cromóforos e calcinação a alta temperatura. Os resultados foram promissores, podendo as lamas serem usadas como matéria-prima única ou combinada, em que a principal vantagem consiste na possibilidade de redução da temperatura de síntese do pigmento [22].

Sartor (2006) confirmou a possibilidade de utilização de lamas como matéria-prima no desenvolvimento de engobes, esmaltes, fritas e tijolos refractários. As lamas foram previamente calcinadas a 1200°C e depois incorporadas nas diversas composições. No caso dos engobes, estes apresentaram propriedades muito semelhantes aos produzidos com alumina comercial, observando-se apenas uma coloração um pouco mais escura, devido às

impurezas. No que respeita aos tijolos refractários, estes apresentam propriedades semelhantes aos convencionais, estando a sua aplicação já implementada numa empresa brasileira (Moliza – Santa Catarina), desde o primeiro semestre de 2005 [29].

O trabalho realizado por Marques (2009) mostra que é possível a incorporação de lamas de anodização em cerâmica de barro vermelho sem detrimento da estrutura final do produto. O estudo revelou que apesar de se ter verificado um decréscimo não significativo, dentro dos valores limites normalmente usados para esta aplicação, relativamente à resistência à compressão, existe um melhoramento significativo do isolamento térmico do tijolo associado a uma redução da densidade e aumento da porosidade do mesmo, para adições de até 10% (%ponderal) de lamas. Uma vez que o único pré-tratamento necessário foi a moagem e crivagem das lamas, não comportou custos significativos, havendo assim a possibilidade da reciclagem deste resíduo a nível industrial [5].

1.3. Das lamas à alumina

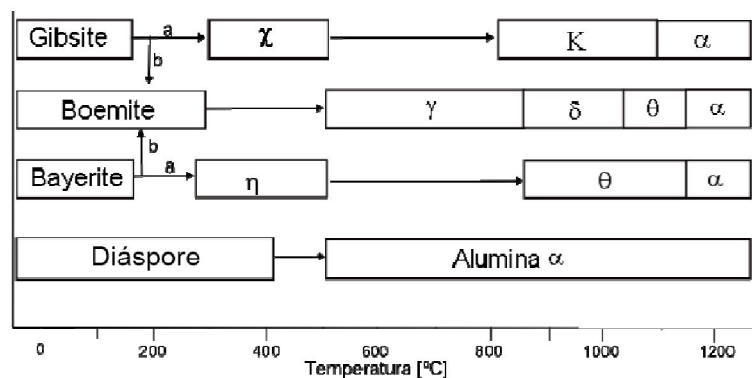


Figura 3. Sequência da desidratação e da desidroxilação de diferentes hidróxidos de alumina em ar. A passagem de **a**->**b** é favorecida pela humidade, alcalinidade e tamanho de partícula ($\geq 100 \mu\text{m}$), enquanto que a sequência segue a direcção **a** apenas para partículas inferiores a $10 \mu\text{m}$ [5].

No caso das lamas os seus constituintes iniciais podem variar conforme a sua proveniência. As lamas de anodização portuguesas já estudadas revelam que são constituídas por gibsite ou por boemite, em que com o tratamento térmico de calcinação ou mesmo de sinterização evoluem estruturalmente, directa ou indirectamente, para alumina γ . Com efeito, dependendo do hidróxido de partida, a alumina passa por várias fases de transição até atingir a fase mais estável, a alumina α , que apresenta uma estrutura romboédrica e pode ser identificada a partir dos 1000°C (figura 3). As diversas aluminas de transição tais como

a γ e a η que apresentam uma estrutura cúbica, a χ que é hexagonal, a δ que é tetragonal e a θ que é monoclinica, a κ que é ortorrômbica e a ε que é hexagonal, resultam de uma mudança no sistema cristalino [30]. Para além das fases referidas anteriormente existe ainda a alumina β que se forma na presença de sódio, tratando-se de um composto não estequiométrico de $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ no qual x pode variar entre 5 e 11, e é estável a temperaturas elevadas [5]. No entanto, a presença deste composto pode provocar a contaminação da alumina α , modificando algumas das suas características, tais como, redução da densidade, da resistência à rotura, da resistência ao choque térmico e à corrosão [30].

Neste sentido, procurou-se conhecer a influência da alumina gama, que se poderá formar a partir das lamelas, antes de reagir com o vidro CRT, maximizando, entre outros, o seu potencial reactivo para a formação de mulite. Assim, dado que se recorreu inicialmente a alumina gama nanométrica sintética procurar-se-á destacar as principais características dos materiais nanométricos. De salientar, que as lamelas em questão são inicialmente nanométricas e nanocristalinas, mas aglomeradas, conhecendo-se actualmente um processo eficaz para as separar (estudo ainda em desenvolvimento por um colega de mestrado, que mostra que é possível a obtenção de lamelas de anodização com dimensões próximas do nanómetro).

1.3.1. Nanomateriais

Os materiais nanométricos podem ser definidos como aqueles cujas características de comprimento se encontram dentro da escala nanométrica, ou seja, variam entre 1 e 100 nanómetros. Um nanómetro (nm) é igual a 10^{-9} m, ou seja, cerca de 100 000 vezes mais pequeno do que a espessura de um cabelo (0,1 mm) e cerca de dez vezes o tamanho de um átomo de hidrogénio (0,1 nm) [31]. Dentro desta escala de comprimento, as propriedades da matéria são suficientemente diferentes dos átomos ou moléculas individuais e dos materiais a granel, que o seu estudo tem sido recentemente reconhecido como uma nova área da ciência, a qual é normalmente designada de Nanociência. Ainda mais popular que a Nanociência é o termo Nanotecnologia, que relaciona a habilidade de construir dispositivos funcionais baseados na montagem controlada de objectos nanométricos, para aplicações tecnológicas específicas. A importância destes termos tem sido confirmada por um número elevado de iniciativas de forma a promover o seu estudo [32].

As nanociências, as nanotecnologias e os nanomateriais representam uma nova abordagem à investigação e desenvolvimento com o objectivo de controlar a estrutura fundamental e o comportamento da matéria a nível dos átomos e das moléculas. O aperfeiçoamento destas áreas pode possibilitar a compreensão de novos fenómenos e a criação de novas propriedades que poderão ser utilizadas à escala macro e microscópica com excelentes funcionalidades [33].

O simples facto de os materiais apresentarem um tamanho nanométrico, sem alteração da composição química, leva a uma série de mudanças nas suas propriedades físicas. Os factores mais determinantes nesta mudança são: o aumento da área superficial das partículas e o tamanho da partícula. O aumento da área superficial da partícula, provoca uma presença mais forte de átomos à sua superfície comparado com o interior o que afecta tanto as propriedades de isolamento como a interacção com outros materiais (maior reactividade) [34].

Devido ao reduzido tamanho de partícula poder provocar propriedades desejáveis no produto final, nos últimos anos, com o desenvolvimento dos pós nanométricos, tem-se verificado um enorme avanço ao nível dos nanocompósitos. Além de que é relatado que a adição de partículas nanométricas de Al_2O_3 pode causar efeitos no fortalecimento e endurecimento dos compósitos cerâmicos [35].

Teng *et al* (2007) estudaram o efeito do tamanho de partícula nas propriedades mecânicas de cerâmicos baseados em alumina. Os resultados mostram que os cerâmicos podem ser densificados a baixas temperaturas (1500°C) sem crescimento anormal do grão, o que resulta da elevada actividade de superfície dos nano-pós, que aumenta o dinamismo da força-motriz e acelera a consolidação [35].

a) Métodos de síntese de nanopartículas

Os processos de síntese de nanopartículas têm sido largamente estudados nos últimos anos, não só devido ao seu interesse científico, mas também para diversas aplicações tecnológicas. Os métodos de síntese de nanopartículas são tipicamente agrupados em duas categorias: “*top-down*” (de cima para baixo) e “*bottom-up*” (de baixo para cima) como mostra a figura 4.

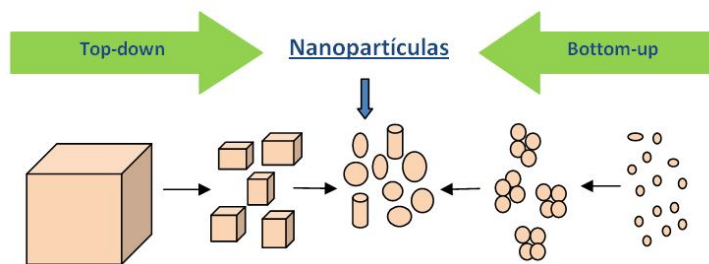


Figura 4. Diferentes processos de síntese de nanopartículas [36].

Nos métodos segundo a abordagem *top-down*, o material em escala macro é manipulado até à escala nanométrica através da divisão do sólido em pequenas porções aplicando processos de moagem e métodos químicos. Este processo pode ser efectuado através da aplicação de técnicas como litografia e tem sido aperfeiçoado pela indústria de semicondutores ao longo dos últimos 30 anos. Além disto, a aplicação deste processo oferece segurança e complexidade do dispositivo, apesar dos gastos energéticos serem superiores aos de *bottom-up* [37].

No entanto, as nanotecnologias estão geralmente ligadas a processos “*bottom-up*”, e são caracterizadas pela utilização de átomos ou moléculas como base para a construção de partículas, nanotubos, estruturas de filmes finos, ou em camadas (Figura 5) [38]. Os métodos de síntese de nanopartículas segundo o processo “*bottom-up*” são vários, entre os quais se destacam: produção através de uma fase gasosa (PVD e CVD), método “*Aerosil*”, precipitação química, processo sol-gel, e método de microemulsão [39].

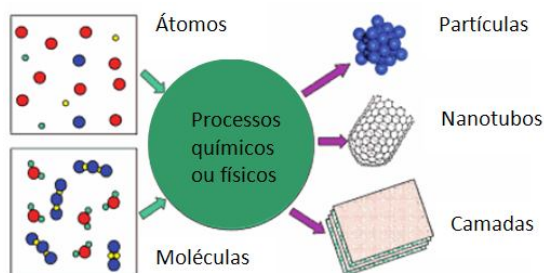


Figura 5. Processo de *bottom-up* utilizado na síntese de nanopartículas [38].

Os métodos de síntese devem produzir nanopartículas com determinadas características, ou seja, estas devem ser sintetizadas sem agregação e com elevada pureza, devendo também apresentar uma distribuição de tamanho das partículas o mais uniforme possível. Outra característica apresentada por alguns métodos é a elevada expansão de volume e a possibilidade do controle da estequiometria [40].

b) Perigos das nanopartículas

As mesmas propriedades que tornam as nanopartículas distintas dos outros materiais, podem também causar danos irreversíveis e por vezes desconhecidos quando entram em contacto com o organismo humano ou com outras formas de vida no meio ambiente.

Existem quatro formas de entrada das nanopartículas no organismo: podem ser inaladas, ingeridas, absorvidas pela pele ou serem deliberadamente injectadas durante procedimentos médicos. Uma vez dentro do organismo, a sua mobilidade é bastante facilitada pelo tamanho reduzido, sendo ainda quase desconhecida a sua interacção com os sistemas biológicos. Assim, o grau de dano provocado pelas nanopartículas é ainda motivo de extensiva investigação, sendo necessário: determinar as características toxicológicas e comportamentais de cada tipo de nanopartícula e desenvolver métodos confiáveis para a detecção e medição destas no ambiente e no corpo humano [41].

No que concerne ao manuseamento de nanopartículas de alumina γ usadas neste trabalho de investigação estas foram manuseadas em fase líquida em solução de álcool, em que a solução foi preparada numa câmara de luvas especialmente adaptada para o efeito (figura 6).



Figura 6. Câmara de luvas.

Devido à escassa informação acerca dos perigos que o fabrico e produção de nanotecnologias representam para a saúde e para o ambiente, não existe ainda uma regulamentação aplicável a esta área, dificultando o tratamento a dar aos resíduos contendo estas substâncias, sendo estes tratados de acordo com as especificações existentes para os resíduos onde estão inseridos. Outra lacuna diz respeito à falta de informação sobre a classificação destes resíduos, pois não está claro se serão considerados como resíduos normais, perigosos, resíduos para incineração e /ou aterros sanitários ou até mesmo como resíduos radioactivos. Também não existem disposições para a recuperação de resíduos e

opções de eliminação, o que aumenta as preocupações relativas à definição, características e responsabilidade para os resíduos que contenham nanomateriais [42].

No geral, as nanopartículas têm tendência a seguir o material na qual estão contidos e o seu destino depende da forma como estes resíduos são tratados. O destino final dos resíduos é a incineração ou o aterro sanitário, não se conhecendo o comportamento a longo prazo das nanopartículas, a sua mobilidade e degradação. Os materiais contendo nanopartículas deveriam ser sujeitos a uma avaliação de ciclo de vida antes de serem colocados no mercado, de forma a avaliar o real impacto destes na saúde e no ambiente [42].

2. APLICAÇÃO DOS RESÍDUOS AO FABRICO DE REFRACTÁRIOS MULÍTICOS

A possibilidade de usar os resíduos no fabrico de materiais refractários à base de mulite obriga a uma revisão sobre estes materiais. Os materiais refractários são capazes de suportar temperaturas elevadas, e segundo normas internacionais devem resistir sem fundir, fluir ou deformar, quando expostos a temperaturas de pelo menos 1500°C. Eles materiais são utilizados na grande maioria das indústrias com processos a temperaturas elevadas, desde metalurgia até ao fabrico da cerâmica, do vidro, dos cimentos, entre outros. Os refractários sílico-aluminosos estão subdivididos em 3 grupos: os argilosos (cauliníticos, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com 25%-45% Al_2O_3 ; os de silimanite (e outros minerais do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), com 45%-65% Al_2O_3 , e os mulíticos ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), com 65-75% Al_2O_3 [43].

Os refractários mulíticos, caracterizam-se por possuir um baixo coeficiente de dilatação (excelente resistência ao choque térmico) assim como boa resistência à maior parte das escórias e metais fundidos (excelente estabilidade térmica e química) e serem anfotéricos⁴ [43].

2.1. Mulite e suas propriedades

A mulite é a única fase cristalina estável no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ocorrendo muito raramente na natureza devido à necessidade de altas temperaturas e baixas pressões para a sua formação. No entanto, o seu nome provém do nome da ilha de Mull na Escócia, onde este mineral ocorria como inclusões argilosas fundidas em rochas eruptivas do ternário. Para além disso, no Val de Sissona em Itália ocorreu como inclusões microscópicas na silimanite e em inclusões pelíticas nos tonalitos.

A mulite é formada através da mistura entre matérias-primas contendo hidróxidos de sílica e de alumínio na sua composição e possui excelentes propriedades físicas e mecânicas a altas temperaturas, nomeadamente, alto ponto de fusão, baixa expansão térmica, boa

⁴ Materiais resistentes a ambientes ácidos e básicos

resistência à fractura e ao choque térmico, alta resistência à fluência, estabilidade térmica, e dureza elevada. Estas propriedades tornam-na muito popular na indústria cerâmica [44]. A mulite tem ganho alguma importância técnica e científica devido às suas características, já referidas anteriormente e também pela existência de matérias-primas abundantes na natureza (alumina α , sílica, alumino-silicatos com composição Al_2SiO_5 , ou seja, silimanite, andaluzite e cianite; bauxite de grau refractário, filossilicatos ricos em Al_2O_3 e argila), capacidade de formar cristais com uma diversa gama de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e de incorporar uma grande variedade de catiões externos na sua estrutura [45].

Durante a evolução desta fase é assumida a formação de dois tipos de mulite: a *mulite primária*, que começa a formar-se a partir dos 950 °C e que continua a desenvolver-se até aos 1100 °C manifestando-se sob a forma de pequenos cristais lamelares que são zonados devido à sua não homogeneidade química, com composição próxima de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mulite 3:2); e a *mulite secundária* que começa a aparecer por volta dos 1200°C apresentando-se sob a forma de cristais prismáticos relativamente bem desenvolvidos e quimicamente mais homogêneos com composição próxima de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (mulite 2:1) [46].

2.2. Processos de produção de mulite sintética

Esforços consideráveis têm sido dirigidos para a produção de mulite sintética com elevado grau de pureza, para o seu uso em diferentes aplicações estruturais e eléctricas. Os métodos de preparação podem ser classificados de acordo com o processo de síntese em: *mulite sinterizada*, *mulite fundida* e *mulite química*. O mecanismo de formação de mulite depende não só do método de combinar os reagentes ricos em alumina e sílica, mas também da sua temperatura de formação (temperatura de mulitização). A pureza, a homogeneidade, a temperatura de cristalização, a densificação e as propriedades da mulite são muito sensíveis ao processo de síntese [47].

a) Mulite Sinterizada

Nos métodos de processamento convencionais, os pós preparados são produzidos essencialmente a partir de matérias-primas como óxidos, hidróxidos, sais e silicatos. A mulite é produzida por reacções de difusão controlada no estado sólidos, ou seja, pela

sinterização das misturas. O teor de Al_2O_3 nas mulites sinterizadas depende da temperatura de sinterização, da duração do tratamento térmico, da densidade em “verde” do compacto, da natureza e tamanho do grão e também da eficiência da mistura das matérias-primas. A mulitização acontece aquando de reacções sólido-sólido ou na transição da fase líquida das matérias-primas e por interdifusão dos átomos de alumínio, silício e oxigénio. A temperatura de mulitização pode diminuir quando são utilizados pós finos e quando a eficiência da mistura é elevada. As partículas das matérias-primas de SiO_2 e Al_2O_3 são usualmente de tamanho micrométrico, não sendo pequenas o suficiente para induzir mulitização completa a relativamente baixas temperaturas sem um tempo de manutenção elevado [47].

b) Mulite fundida

A mulite fundida é produzida pela fusão das matérias-primas num forno eléctrico acima de 2000°C com subsequente cristalização de mulite durante o arrefecimento do banho. O silicato de alumínio fundido é então arrefecido em moldes metálicos à temperatura ambiente. As matérias-primas neste caso são a alumina (produzida pelo processo Bayer), areia de quartzo, cristais de rocha e sílica fundida, em que o nível de impurezas é relativamente baixo. Para a produção de mulite fundida de baixa qualidade têm sido usadas bauxites ou misturas de Al_2O_3 e caulinite. Elevados teores de Al_2O_3 podem ser alcançados através de arrefecimento rápido ou alternativamente por um processo de arrefecimento muito lento. A composição de mulite cristalizada a partir do estado líquido depende principalmente da temperatura e da velocidade de arrefecimento e em menor grau da composição inicial [48].

c) Mulite química

A mulite preparada por processos químicos acontece por tratamento térmico de precursores orgânicos e inorgânicos. Este tipo de síntese engloba uma série de métodos: sol-gel, precipitação, hidrólise, spray pirólise e técnicas de deposição química em fase de vapor (CVD) descritas na tabela III. A abordagem geral de transformação a partir de pó é resumida na figura 7, que representa a mistura de Al^{3+} e Si^{4+} na escala atómica e micrométrica [47].

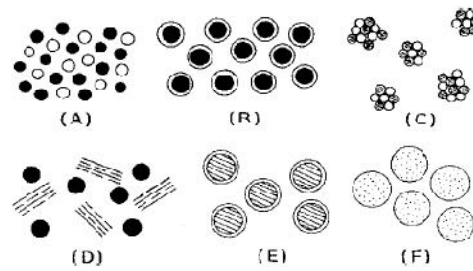


Figura 7. Modelos esquemáticos da microestrutura de mulite em que as matérias-primas são preparadas através dos vários métodos: A- mistura coloidal, B- composto de partículas, C- hidrólise de alcóxidos, D- mistura convencional de minerais de argila e alumina, E- co-precipitação, F- spray pirólise [47].

Tabela III. Métodos de síntese química da mulite [47].

Método	Descrição
Sol-Gel	Partículas coloidais ou moléculas em suspensão são sujeitas a uma alteração química (p.e. pH) que faz com que se unam numa rede tridimensional, chamada de gel. O método sol-gel permite a preparação de um gel bastante homogéneo e reactivo que pode ser sinterizado a baixas temperaturas e consequentemente pode ser alcançada uma mistura submicrométrica homogénea.
Precipitação	A base deste método consiste na preparação de precipitados a partir de uma solução. Muitos estudos têm descrito dois métodos de precipitação: co-precipitação e precipitação homogénea. O primeiro envolve a adição de um precipitante (geralmente uma solução de amoníaco) a uma solução para formar precipitados. O segundo envolve a dissolução de um precipitante, como ureia ou hexametilenotetramina na solução, e posteriormente, a formação de um precipitado, alterando o pH da solução através da decomposição do precipitante na solução. Muitas matérias-primas têm sido utilizadas como fontes de alumínio para o método de precipitação: nitratos, sulfatos, cloretos, alcóxidos, etc. Por outro lado, a escolha das matérias-primas como fonte de silício é restrita, sendo usados alcóxidos de silício havendo ainda poucos relatos da utilização de outros elementos como silicato de sódio, cloreto de silício e acetato de silício no seu lugar.
Hidrólise	A preparação é feita usando uma combinação de alcóxidos de silício e sais de alumínio ou misturas de alcóxidos de alumínio e de silício. O processo de hidrólise ocorre por adição de água, e um ácido ou base é também por vezes adicionado como um catalisador na hidrólise dos alcóxidos.
Spray Pirólise	Este método consiste na atomização de uma solução de precursor em gotículas que são posteriormente conduzidas através de um forno para serem secas e calcinadas. Reacções como evaporação de solventes, precipitação de compostos, e decomposições térmicas ocorrem instantaneamente. Por isso, é considerado um método adequado de preparação para a síntese de multicomponentes cerâmicos. Os pós obtidos por este processo são caracterizados pela sua forma esférica, com dimensões de tamanho micrométrico.
Deposição de vapor químico	Este método utiliza um processo de fase de vapor que tem sido aplicado para a síntese de mulite.

2.3. Valorização de resíduos na produção de mulite

Vários estudos têm sido desenvolvidos sobre a produção de mulite utilizando resíduos ricos em alumina e sílica devido à possibilidade de reforçar os materiais cerâmicos e dar um destino final adequado aos resíduos.

O trabalho desenvolvido por Ribeiro *et al* (2002) mostrou que o uso de resíduos industriais ricos em alumínio incorporados em cerâmicos refractários pode ser uma forma promissora da sua reciclagem. O uso destes resíduos, como matéria-prima única ou combinada com componentes cerâmicos, fornece uma composição química controlada baseada na alumina, na mulite ou numa mistura de ambas as fases depois de sujeita a sinterização entre 1450-1650°C. Algumas propriedades tecnológicas, como a elevada resistência eléctrica, mecânica e a refractariedade, podem ser controladas pela formulação inicial e pelo tempo de sinterização [28].

Martins *et al* (2002) desenvolveram um estudo em que foram utilizados resíduos das rochas, mais propriamente pós de ardósia juntamente com alumina γ que funcionava como um precursor de mulite. No final, verificou-se que a adição de alumina ao pó de ardósia aumenta a quantidade de mulite formada ao mesmo tempo que inibe a formação de poros e inchamento das amostras sinterizadas a temperaturas superiores a 1150°C, evitando assim uma deterioração significativa da flexão. Estudos cinéticos realizados a 1250°C, indicam que a mulite resulta da solução da alumina γ na fase vítrea e subsequente reacção com a sílica durante o processo de sinterização [49].

Vieira *et al* (2007) estudaram a formação de mulite numa proporção de 2:1 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$) através da adição de lamelas de anodização a resíduos de ardósia. Os resultados mostraram um aumento da quantidade de mulite secundária no produto sinterizado, uma redução da energia de activação e de temperatura para a sua formação. O produto final caracterizou-se como sendo um material denso com elevada resistência à flexão e à lixiviação após sinterização a 1300°C [50].

Oliveira *et al* (2008) estudaram o comportamento de densificação da mulite formada através de resíduos inorgânicos, nomeadamente pós de ardósia juntamente com alumina γ produzida a partir de lamelas resultantes dos tratamentos do alumínio. Este estudo demonstrou que é possível a produção de mulite através destes resíduos, em que a reacção da sua formação é acompanhada por uma elevada taxa de retracção (até 30%). A adição de

alumina γ sub-micrométrica provoca um aumento de refractariedade dos cerâmicos à base de mulite quando comparados às telhas de ardósia. Uma vez que a ardósia não contém produtos químicos perigosos, a reciclagem destes resíduos torna-se possível, podendo desta forma reduzir o impacte ambiental por eles provocado e também a redução dos custos de produção de produtos cerâmicos [51]. Outro estudo realizado pelos mesmos autores, incidindo agora no comportamento mecânico da mistura efectuada revela que as constantes elásticas do novo material aumentam com o aumento da temperatura de sinterização até aos 1450°C. A resistência à flexão é bastante influenciada pela temperatura de sinterização e aumenta firmemente com esta, como resultado de um decréscimo gradual da porosidade. As evidências experimentais indicam que o comportamento mecânico do material está relacionado com a porosidade, ao contrário de características microestruturais, tais como tamanho de grão ou composição de fase [52].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Metodologia

A metodologia adoptada neste estudo envolveu a recolha e caracterização das matérias-primas (resíduos e alumina- γ sintética), a preparação dos pós e a elaboração de misturas de alumina-sílica, assim como a caracterização das amostras finais.

3.2. Preparação dos pós

Neste estudo foram utilizados três tipos diferentes de materiais, o vidro CRT, as lamas de anodização e alumina- γ nanométrica sintética. O vidro CRT foi fornecido pela Interecycling – Sociedade de Reciclagem S.A., que se dedica à recolha e desmantelamento de resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos, permitindo a separação dos diversos tipos de materiais que os constituem e também a possibilidade destes poderem ser valorizados. As lamas de anodização foram cedidas pela Extrusal – Companhia Portuguesa de Extrusão, S.A, empresa que se dedica aos tratamentos de superfície, nomeadamente de ligas de alumínio.

A preparação dos materiais utilizados neste estudo consistiu na sua moagem, e no caso das lamas de anodização, estas foram também sujeitas a uma calcinação prévia antes de se efectuar as misturas. Fora destas etapas ficou a alumina γ nanométrica, uma vez que foi adquirida comercialmente e portanto continha já as características desejadas para a sua posterior utilização.

3.2.1. Moagem

A moagem dos materiais permite a redução do tamanho de partícula dos mesmos, devido ao impacto das bolas contra o material que se pretende moer, e também pelo atrito causado entre as partículas e as forras do moinho [53].

A taxa de moagem depende não só dos parâmetros de moagem (tempo, velocidade e percentagem de enchimento do moinho) e das propriedades das partículas, mas também

dos meios moentes utilizados (esferas de alumina). Estes últimos quando apresentam pequena dimensão são geralmente melhores do que os de dimensão elevada uma vez que a taxa de moagem depende do número de pontos de contacto entre as bolas e o pó. O número de pontos de contacto depende da área da superfície das bolas, então a taxa de moagem aumenta inversamente com o raio das bolas, pois a única maneira de se aumentar o número de colisões entre os meios moentes é aumentando o seu número, ou seja, reduzindo o seu diâmetro. Contudo, estes também não deverão ser exageradamente pequenos uma vez que devem transmitir energia mecânica suficiente às partículas para causar a sua fractura [54]. Podem ainda ser utilizados meios moentes de diferentes tamanhos para aumentar o número de colisões, devido à sua maior taxa de empacotamento [53].

Outro factor importante que afecta consideravelmente o processo de moagem é o tamanho das partículas, pois quando existe um decréscimo do tamanho das partículas, a possibilidade da ocorrência de aglomeração aumenta, provocando a diminuição da taxa de moagem. Além disto, também existe a diminuição da probabilidade de ocorrência do processo de fragmentação das partículas, uma vez que a partícula se torna ilusoriamente mais “forte”. Desta forma, recorreu-se em ambos os casos à moagem a húmido visto que geralmente esta apresenta uma maior eficiência do que a seco, devido à possibilidade do meio líquido transportar o material através dos meios moentes (Figura 8). Este transporte do material depende das propriedades físicas da mistura, tais como fluidez, estado de dispersão, densidade dos sólidos e dos meios moentes [53, 54].

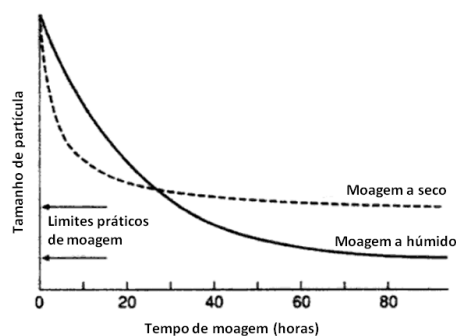


Figura 8. Tamanho de partícula vs tempo de moagem a seco e a húmido num moinho de bolas [54] 54].

A moagem dos materiais foi efectuada abaixo de $25\ \mu\text{m}$, uma vez que a granulometria influencia significativamente o processo de sinterização, pois as partículas de menor dimensão sinterizam mais rapidamente e a temperaturas inferiores do que as partículas maiores [55], além de que a utilização da moagem ultrafina na preparação de pós

cerâmicos permite a obtenção de pós com elevada área específica permitindo uma boa sinterização e, conseqüentemente a produção de peças com baixa porosidade [53].

Durante a moagem, a tensão inicial e a fractura por tensões de corte das partículas maiores é esperada nas regiões microscópicas, onde a tensão é intensificada devido a cargas pontuais e a defeitos pré-existentes (figura 9) [56].

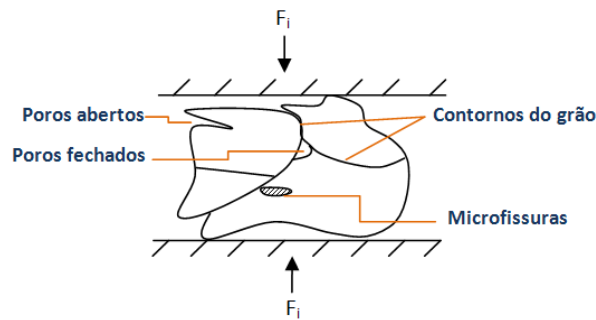


Figura 9. Defeitos microestruturais que reduzem a força e a resistência à moagem da partícula [56].

a) Preparação do vidro

Na preparação do vidro CRT usado no produto final, foi utilizado primeiramente o moinho de martelos devido ao seu tamanho grosseiro (pequenos pedaços), e numa fase posterior o moinho de bolas, de forma a se atingir a granulometria desejada (figura 10). Para uma melhor percepção das granulometrias que eram possíveis alcançar, o vidro depois de ter sido sujeito à primeira moagem no moinho de martelos, foi crivado com várias malhas de forma a proceder à sua separação nas fracções granulométricas de 0-400, 400-800 e 800-1000 μm , com o objectivo de otimizar o tempo de moagem no moinho de bolas.

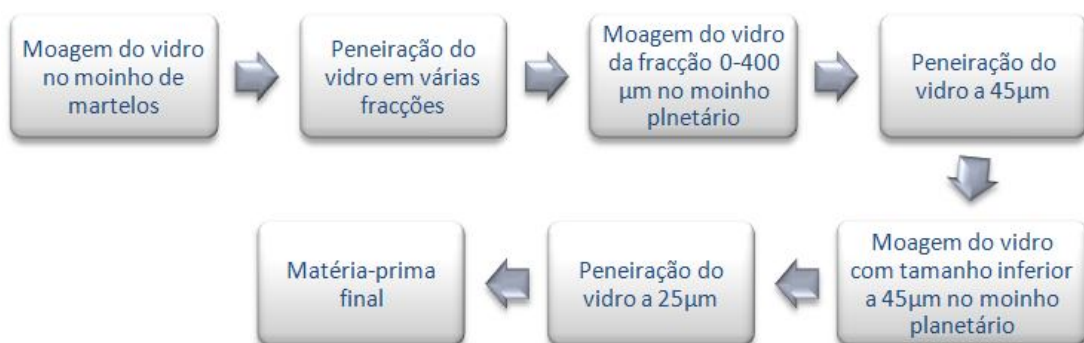


Figura 10. Fluxograma das etapas de preparação do vidro CRT para utilização como matéria-prima.

A moagem da fracção granulométrica 0-400 μm foi efectuada num moinho planetário da marca Retsch PM400, em solução de álcool a 250 rpm durante 20 minutos, com 15 bolas

de alumina em que 5 destas tinham 2 cm de diâmetro e as restantes tinham 1 cm de diâmetro. A mistura foi depois passada num peneiro de malha 45 μm , seca em estufa a 110°C durante 24 horas, e desagregada manualmente. O pó resultante foi novamente moído nas mesmas condições referidas anteriormente e passado num peneiro de malha 25 μm . A figura 11 mostra as várias granulometrias conseguidas durante a preparação do vidro.

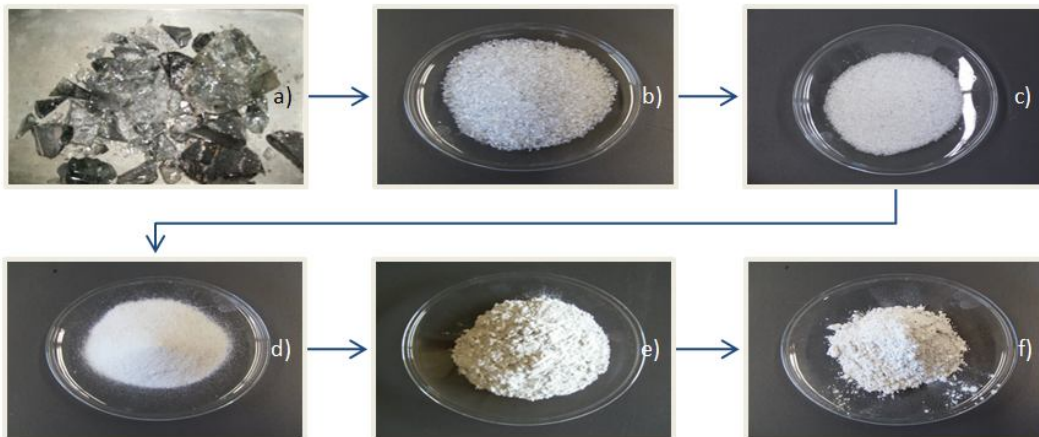


Figura 11. Vidro CRT a) em pequenos pedaços; e nas fracções: b) 800-1000 μm , c) 400-800 μm , d) 0-400 μm , e) 0-45 μm , f) 0-25 μm .

b) Preparação das lamas

Quanto às lamas de anodização, estas foram recepcionadas em pequenos pedaços sendo posteriormente moídas, também no moinho planetário (figura 12), nas condições descritas anteriormente para o vidro, e passadas directamente no peneiro de malha 25 μm . A moagem ocorreu em meio líquido, sendo que a mistura foi seca na estufa a 110°C durante 24 horas e desagregada manualmente.



Figura 12. Moagem das lamas de anodização: a) moinho planetário, b) cuba com as esferas de alumina e o material em meio líquido e c) passagem da mistura pelo peneiro de malha 25 μm .

3.2.2. Calcinação

Depois de proceder à moagem das lambras estas foram sujeitas a um tratamento térmico que consistiu na sua calcinação à temperatura de 900°C, de forma a aumentar a reactividade através da sua desidroxilação estrutural, com a metodologia seguinte: subida gradual de temperatura de 10°C/min e um patamar de 1h à temperatura máxima. O material foi calcinado em pó sem qualquer tipo de conformação prévia, apenas condicionado em cadinhos de alumina.



Figura 13. Lamas de anodização: a) *tal qual*, b) moídas c) calcinadas.

A temperatura de calcinação foi escolhida de forma a evitar a passagem de alumina γ para alumina α (esta última sem qualquer tipo de reactividade com a sílica [50]), que ocorre quando as lambras são sujeitas a temperaturas mais elevadas (fase identificada a partir dos 1000°C) [5, 30], tornando a sua presença indesejável. Além disto, a calcinação das lambras a 900°C, temperatura a partir da qual a variação de perda de massa é pouco significativa, permite a redução ou eliminação de elevadas porosidades que se poderão formar nos compactos, resultantes de lambras com elevado teor de água de constituição e de grupos hidroxílicos [25].

As lambras depois de sujeitas a tratamento térmico a 900°C apresentam uma leve tonalidade rosa, que segundo Vieira (2001) resultará, provavelmente, da presença de óxidos de crómio (CrO) vermelhos, ainda que em pequenas quantidades (identificados apenas na análise quantitativa), parecendo no entanto suficientes para produzir este efeito após calcinação [25].

3.3. Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram caracterizadas em termos de composição física, química e mineralógica (figura 14).

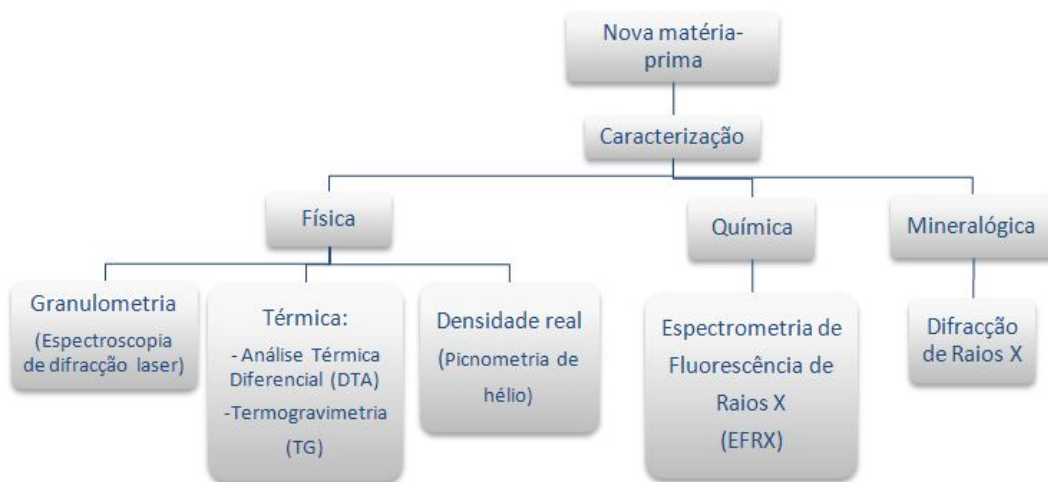


Figura 14. Fluxograma da metodologia adoptada para a caracterização das matérias-primas.

3.3.1. Caracterização Física

a) Análise granulométrica

A distribuição granulométrica dos materiais foi determinada num analisador de tamanho de partículas da Malvern Mastersizer 2000, recorrendo à espectroscopia de difracção laser mais conhecida como LDS (*Laser Diffraction Spectrometry*).

A Tabela IV mostra os valores de diâmetro das partículas correspondentes a 10, 50 e 90% da distribuição cumulativa em volume, respectivamente d_{10} , d_{50} e d_{90} .

Tabela IV. Distribuição de tamanho de partícula das matérias-primas.

Material	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Vidro CRT	2,148	13,058	29,687
Lamas anódicas	1,592	7,812	23,388
Lamas anódicas calcinadas	2,361	6,870	20,747

A análise granulométrica referente às lamas anódicas calcinadas revela a ocorrência de uma diminuição do tamanho de partícula após calcinação das mesmas, sendo também visível uma distribuição granulométrica bastante idêntica entre estas e o vidro CRT. Quanto à alumina γ nanométrica, esta apresenta uma granulometria bastante inferior,

comparativamente com os outros materiais utilizados, uma vez que, de acordo com a ficha técnica, o tamanho de partícula média encontra-se abaixo dos 50 nm.

b) Análise térmica

De forma a avaliar as variações de massa e as transformações físicas que ocorrem durante o tratamento térmico a que os diversos resíduos e a alumina gama nanométrica, antes e após mistura, são sujeitos durante as diferentes etapas de processamento, foram registadas as curvas termogravimétricas (TG) e de análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis - DTA*).

A termogravimetria é uma técnica que consiste na medição da variação de massa da amostra com a temperatura recorrendo a uma termobalança, que se encontra dentro de uma câmara fechada onde a atmosfera pode ser controlada. A forma da curva termogravimétrica é determinada pelas reacções de perda ou ganho de massa resultantes da decomposição ou oxidação dos componentes da amostra, podendo ser influenciada pela velocidade de aquecimento, forma da amostra e atmosfera envolvente [25].

A análise térmica diferencial é uma técnica que permite registar a diferença de temperaturas entre uma amostra e um material termicamente inerte à medida que estes são aquecidos ou arrefecidos a uma velocidade uniforme. As variações de temperatura na amostra podem dever-se a transformações físicas endo ou exotérmicas [57].

No presente estudo, recorreu-se, para análise térmica, a um aparelho do tipo SETARAM Setsys (figura 15).

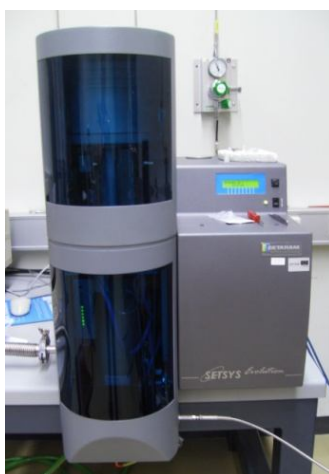


Figura 15. Equipamento utilizado na análise térmica DTA/TG.

Os ensaios DTA/TG foram realizados a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min no intervalo de temperaturas entre 25°C e 1200°C, sob atmosfera de ar e utilizando como amostra de referência um cadinho de alumina. Os resultados são apresentados sob a forma de gráficos nas figuras 16, 17 e 18.

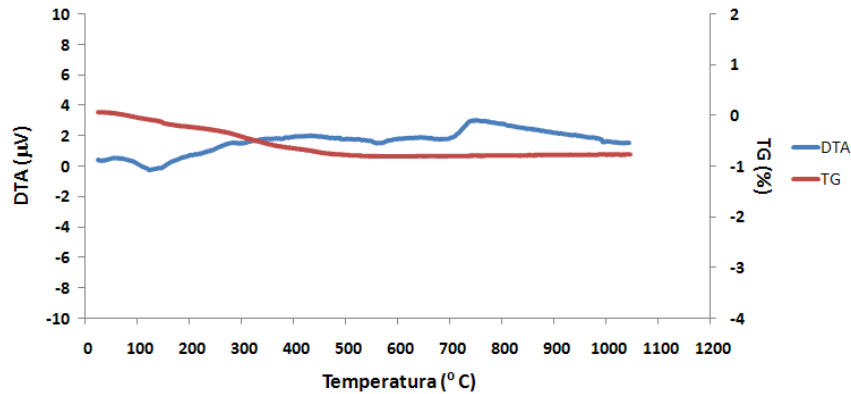


Figura 16. Análise térmica DTA/TG do pó de vidro CRT.

Na análise da curva termogravimétrica do vidro (figura 16) constata-se que existe uma perda contínua de massa até cerca de 400°C, apesar de pouco significativa, cerca de 2%, associada a uma reacção endotérmica por volta dos 130°C resultante da perda de água estrutural. A partir dos 400°C a perda de massa mantém-se constante até aos 1050°C.

No que respeita à curva DTA apresentada é possível observar uma reacção endotérmica por volta dos 570°C, representando a energia absorvida para a transição vítrea, ou seja, temperatura de transição vítrea (T_g). O pico exotérmico registado por volta dos 750°C corresponde à temperatura de amolecimento do vidro.

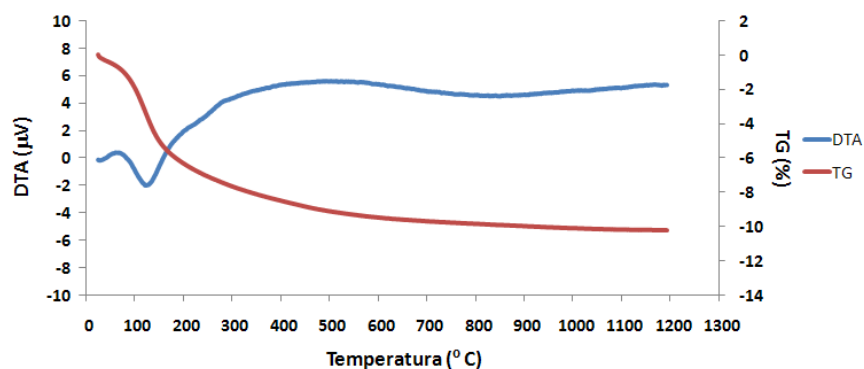


Figura 17. Análise térmica DTA/TG da alumina γ nanométrica.

As curvas de DTA/TG da alumina γ nanométrica (figura 17), indicam as temperaturas onde ocorrem as reacções de evaporação das moléculas de água adsorvidas na superfície das partículas sólidas (temperaturas entre 25°C e 265°C, com pico endotérmico aos 125°C). A perda de massa é contínua, iniciando-se aos 25°C e prolongando-se até cerca de 450°C, indicativo do final da desidratação do material.

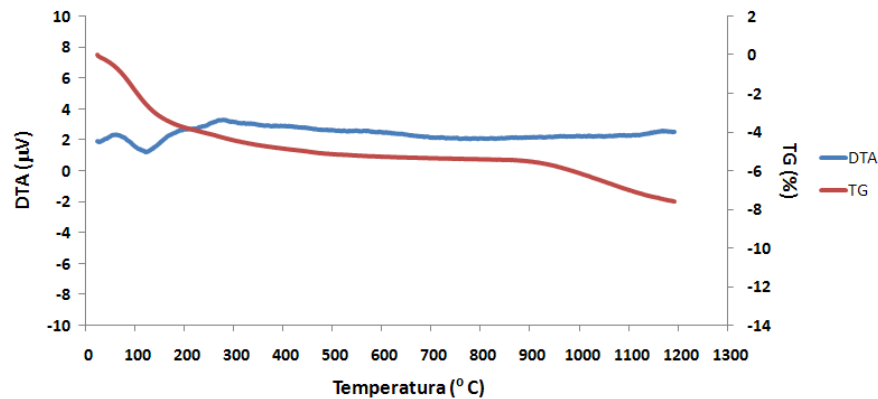


Figura 18. Análise térmica DTA/TG das lamas calcinadas.

A análise da curva resultante do ensaio DTA/TG das lamas calcinadas (figura 18) mostra a existência de uma perda contínua de massa até cerca dos 300°C conciliada com uma reacção endotérmica que apresenta o seu máximo a temperaturas que rondam os 120°C, correspondendo à libertação de água de hidratação, que atinge aproximadamente 5% da perda total (de notar que as lamas em análise foram já calcinada). Esta perda de água inicial é explicada pela facilidade de rehidratação das lamas à temperatura ambiente, uma vez que estas se encontravam em contacto com o ar. Entre os 300°C e os 900°C, tal como esperado, não se verificaram perdas de massa significativas, dado que a calcinação das lamas efectuada anteriormente permitiu a desidroxilação das lamas, ou seja, a remoção de água estrutural ou de composição, e a decomposição dos sulfatos que provocaria perdas de massa mais acentuadas. A partir dos 900°C regista-se novamente uma perda de massa, pouco significativa, rondando os 2% e que se estende até aos 1200°C.

c) Densidade real

A densidade real é definida pela relação existente entre a massa das partículas e o respectivo volume, excluindo todos os espaços vazios. Esta grandeza é normalmente avaliada utilizando a picnometria de hélio, partindo do pressuposto que as partículas não possuem poros fechados [58].

A determinação da densidade real dos materiais utilizados foi efectuada num picnómetro de hélio AccuPyc 1330 da Micromeritics (figura 19), através da medição do seu volume por variação da pressão de hélio numa câmara de volume calibrado, sendo efectuadas 3 leituras consecutivas do volume e da densidade do material, utilizando-se a média dos valores finais. Os valores da densidade real para os materiais em estudo estão representados na Tabela V.



Figura 19. Picnómetro de hélio.

Tabela V. Valores da densidade real dos materiais em estudo.

<i>Material</i>	<i>Vidro CRT</i>	<i>Alumina-γ</i>	<i>Lamas anódicas</i>	<i>Lamas calcinadas</i>
Densidade real (kg/m ³)	2782	3130	2117	3372

O valor da densidade do vidro depende da sua composição química, apresentando um valor muito semelhante ao encontrado na literatura para este tipo de vidros de cerca de 2800 kg/m³ [10,15].

De realçar que após calcinação a 900°C das lamelas de anodização, a sua densidade aumenta significativamente devido à diminuição do volume por perda de água e de impurezas, apresentando um valor semelhante ao da alumina γ nanométrica.

3.3.2. Caracterização Química

A identificação e quantificação dos elementos químicos presentes nas matérias-primas constituem uma etapa de grande importância no procedimento experimental, pois isso permite prever a sua evolução quando sujeitos aos diversos tratamentos térmicos.

A composição química do vidro CRT foi fornecida pela empresa Interecycling, enquanto que, a das lamas foi realizada através da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) e Absorção Atômica pelo laboratório do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação (INETI – LNEG Porto). Na tabela VI estão identificados os valores referentes à análise química das matérias-primas em estudo.

Tabela VI. Composição química das matérias-primas (% ponderal).

<i>Parâmetro analítico</i>	<i>Vidro CRT (ecrã)</i>	<i>Lamas de anodização</i>	<i>Lamas calcinadas*</i>
SiO ₂	61	< 0,86	< 0,86
Al ₂ O ₃	2,0	49,74	98
Fe ₂ O ₃	0,1	0,18	0,18
CaO	0,6	0,31	0,31
MgO	0,1	0,25	0,25
Na ₂ O	8,2	0,57	0,57
K ₂ O	5,3	< 0,03	< 0,03
Zr ₂ O	2,6	-	-
BaO	8,9	-	-
SrO	11	-	-
ZnO	0,2	-	-
B ₂ O ₃	0,8	-	-
MnO	-	< 0,02	< 0,02
TiO ₂	-	< 0,04	< 0,04
P ₂ O ₅	-	0,36	-
P. Rubro		47,88	-
SO ₃	-	8,2 ^b	-

*estimado

Da análise da tabela acima apresentada, pode verificar-se a predominância de óxido de silício (SiO₂) na constituição do vidro CRT, apresentando também valores significativos de óxido de Bário (BaO) e óxido de estrôncio (SrO). É também notória a presença de óxidos fundentes como o Na₂O e o K₂O, que se por um lado podem ajudar no processo de sinterização, reduzindo a temperatura de operação do forno possibilitando assim, uma redução dos custos com aquecimento e a obtenção de melhores propriedades mecânicas do

⁵ Identificado apenas na análise de elementos maiores e metais por Espectroscopia de Emissão com plasma ICP.

produto acabado [59], por outro lado, podem intervir na formação de constituintes diferentes daqueles que podem resultar da reacção entre as espécies dominantes.

Ao contrário do vidro, a composição química das lamas anódicas antes da calcinação mostra um elevado teor em óxido de alumínio, cerca de 50%. A presença de sulfatos é patente, cuja origem estará possivelmente no tipo de anodização praticada pela empresa em questão (anodização sulfúrica). No entanto, é de salientar que a lama calcinada é constituída quase na totalidade por alumina (Al_2O_3), como será comprovado no ponto seguinte pela sua caracterização mineralógica.

A alumina γ nanométrica sintética tem a composição química da alumina (Al_2O_3), com um grau de pureza de 99,9%.

3.3.3. Caracterização mineralógica dos pós

A análise mineralógica foi realizada através de Difracção de Raios X (DRX), técnica que permite a identificação e quantificação das fases cristalinas presentes nas matérias-primas utilizadas, assim como as alterações estruturais que ocorrem quando estas são sujeitas aos tratamentos térmicos.

O princípio de funcionamento do equipamento de Raios X baseia-se na difracção da radiação X, com comprimentos de onda na gama 500 a 2500 pm, por sólidos cristalinos, que contêm planos afastados entre si de distâncias da mesma ordem de grandeza, podendo por isso ser utilizados na identificação e determinação dos parâmetros de estruturas cristalinas [60].

A análise mineralógica por DRX foi realizada num difractómetro Philips (figura 20), modelo PW1710, equipado com detector unidireccional em arco de círculo de 120° com resolução de $0,01^\circ$, com a geometria *Bragg-Brentano* e com uma ampola de raios X com anticátodo de cobalto (comprimento de onda $K\alpha_1=1,788968 \text{ \AA}$ e $K\alpha_2=1,79285 \text{ \AA}$). Os ensaios foram efectuados num intervalo de difracção 2θ compreendido entre 5 e 100° com um passo de $0,025^\circ$ e tempo de aquisição de 0,5 segundos por passo. A tensão de aceleração utilizada foi de 40kV e intensidade de corrente de 35 mA.

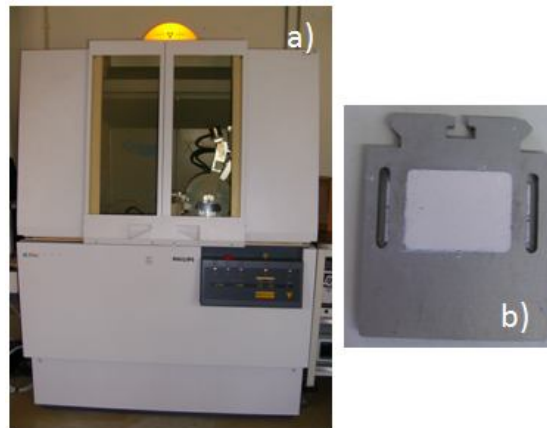


Figura 20. Difractómetro de Raio X: a) equipamento; b) pó preparado no porta amostras.

A identificação e indexação das fases que constituem os materiais analisados foram efectuadas recorrendo à comparação entre os resultados e as fichas ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). A composição mineralógica das várias amostras foi, à excepção da alumina γ nanométrica, determinada a partir de materiais previamente moídos a granulometrias inferiores a 300 μm .

O difractograma do vidro (figura 21) mostra a ausência de fases cristalinas, sendo apenas visível a presença de uma bossa correspondendo a uma fase amorfa sensivelmente entre 20° e 40°, típica do vidro, que se mantém mesmo depois de ser sujeito à temperatura de 1200°C.

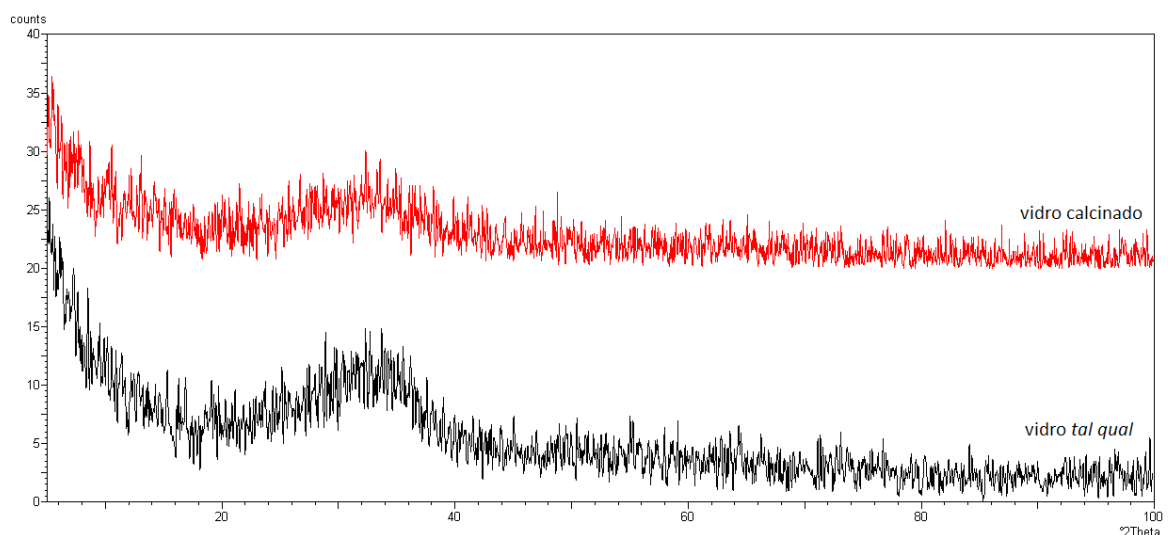


Figura 21. Difractograma do vidro CRT.

As transformações estruturais das lamas calcinadas foram também analisadas através de DRX e, ao contrário das lamas *tal qual*, que não apresentavam nenhuma fase cristalina,

exibem apenas alumina γ (figura 22). Isto demonstra que a temperatura de 900°C é a necessária para converter as lamas de anodização em alumina γ . Como se pode constatar da comparação entre o difractograma das lamas calcinadas com o da alumina gama nanométrica, de notar que os picos alargados correspondentes à alumina γ , em ambos os casos são semelhantes e típicos de uma alumina nanométrica.

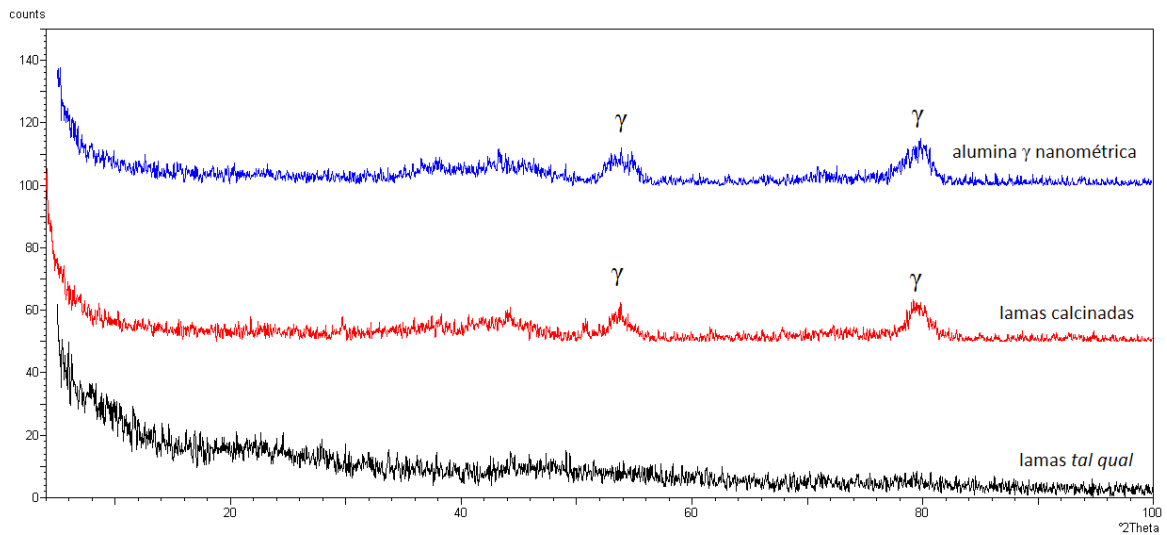


Figura 22. Difractogramas das lamas anódicas *tal qual*, calcinadas e da alumina- γ nanométrica (γ : alumina γ [29-0063]).

3.4. Preparação das misturas

As misturas de alumina-sílica foram preparadas em solução de álcool e agitadas durante 20 minutos até ser formada uma mistura consistente e homogênea (figura 23). De seguida, esta mistura foi seca a 110°C durante 24 horas, desagregada manualmente e prensada a 20 MPa, sendo depois sujeita a tratamento térmico em atmosfera de ar num forno tipo mufla.



Figura 23. Mistura das matérias-primas.

3.4.1. Prensagem

A prensagem foi o processo seleccionado para compactar e conformar o pó cerâmico, sendo actualmente o processo mais utilizado na indústria cerâmica uma vez que dá resposta às exigências técnicas requeridas para o presente estudo, pois é rápido e garante a reprodutibilidade das amostras.

A preparação das amostras consistiu na sua conformação utilizando o método de prensagem unidireccional a seco. Geralmente a conformação por prensagem é classificada segundo o grau de humidade (W) que o sistema a conformar apresenta: prensagem seca ($0 < W < 10\%$), prensagem semi-seca ($10 < W < 15\%$), prensagem semi-plástica ($15 < W < 20\%$) e prensagem plástica ($20 < W < 25\%$) [61].

No presente estudo, as misturas de pós foram colocadas no interior de uma matriz, e sujeitas a uma compactação unidireccional no interior da mesma, de modo a adquirirem a forma pretendida. Assim, produz-se um compacto designado por “verde”, que deve apresentar um grau de agregação interpartículas suficiente para ser manipulado (figura 24). Os compactos formados tinham forma cilíndrica, com diâmetro de cerca de 30 mm e entre 3 a 7 mm de espessura.

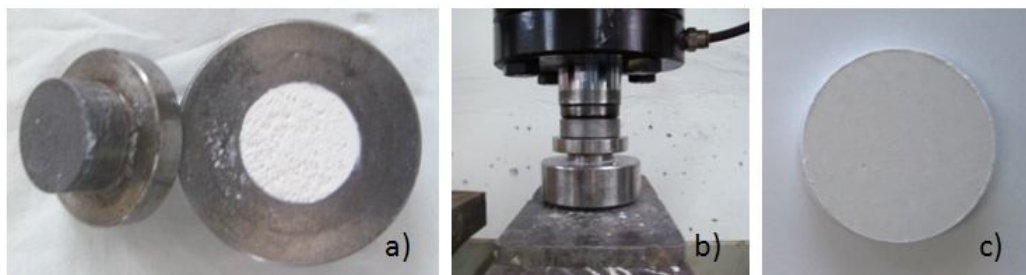


Figura 24. Conformação das amostras: a) matriz utilizada na conformação da mistura; b) prensagem unidireccional a seco; c) compacto em “verde”.

A dimensão do equipamento de prensagem e a força disponível dependem não só do tamanho da forma da peça a compactar, mas também do tipo de matéria-prima utilizada [55].

A prensagem engloba três etapas fundamentais:

- **Enchimento da matriz:** aqui é essencial um bom escoamento do pó para que haja uma melhor reprodutibilidade do preenchimento volumétrico da matriz, uma densidade uniforme e uma taxa de prensagem rápida [56]. Este processo é facilitado se as partículas apresentarem uma ampla distribuição de tamanho, forma esférica e

superfície lisa devido à sua elevada fluidez. A uniformidade do enchimento não deve ser desprezada, uma vez que afecta a homogeneidade do empacotamento das partículas e do compacto em “verde” [62]. A presença de mais de 5% de finos ($<20\mu\text{m}$) pode prejudicar o escoamento do pó uma vez que ao entrar no espaço entre o punção e as paredes da matriz, aumenta a fricção e reduz a saída de ar. No entanto, grãos de elevadas dimensões, devido à irregularidade da sua forma e a acção entre grânulos grosseiros podem impedir um bom escoamento e a formação de um compacto com densidade uniforme quando os pós são colocados na matriz [56].

- **Compactação:** depois do enchimento da matriz, a pressão produzida pela prensagem leva à compactação dos pós inicialmente soltos e transforma-os numa peça coesa com forma e microestrutura características. A densificação é elevada no início, começando no entanto a diminuir rapidamente para pressões acima do intervalo de 5-10 MPa. A pressão inicial é transmitida através dos meios de contacto entre as partículas levando à sua deformação através do deslizamento e rearranjo das mesmas eliminando assim os poros maiores. Os interstícios de menor tamanho são depois reduzidos pela fragmentação das partículas o que leva à redução da porosidade e aumento do número de contactos entre as partículas, provocando a densificação do compacto (figura 25). O ar comprimido nos poros desloca-se com a pressão aplicada sendo que uma parte dele escapa pela folga existente entre o punção e a matriz [56].

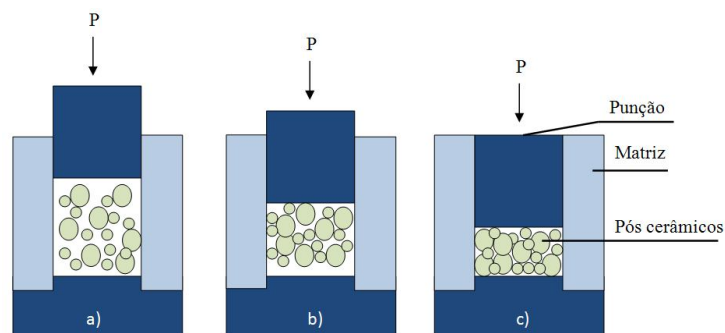


Figura 25. Estágios envolvidos na prensagem a seco: a) deslizamento e rearranjo das partículas; b) fragmentação; c) eliminação da porosidade [63].

A resistência dos compactos também aumenta nesta fase devido às deformações localizadas nos pontos de contacto das partículas, provocadas pelo aumento de pressão [64].

- **Ejecção do compacto:** durante a compactação, as partículas também sofrem uma compressão elástica, mas quando a pressão é aliviada a energia elástica armazenada leva a uma expansão do compacto, chamada de efeito mola [56]. Este efeito pode provocar defeitos na peça prensada durante a sua ejeção da matriz. A força de ejeção depende do efeito mola do compacto, da velocidade de ejeção, da lubrificação das paredes da matriz e das condições superficiais da matriz. A lubrificação pode diminuir a pressão de ejeção necessária e reduzir o desgaste da matriz [53].

A etapa de prensagem das misturas de vidro CRT com alumina γ não apresentou qualquer problema, uma vez que os verdes eram homogêneos, sem defeitos morfológicos, apresentando boa resistência ao seu manuseamento, apesar de se ter registado a introdução de pó entre o punção e as paredes da matriz, devido à elevada percentagem de finos nos pós iniciais. Em contrapartida, a prensagem das misturas de vidro CRT com lamas foi dificultada devido à natureza do pó da mistura, nomeadamente, no enchimento do molde devido à fraca tendência do pó para escoar-se, na extracção do pistão devido à introdução do pó entre as paredes do punção e da matriz, impedindo que a força seja exercida uniformemente a toda a massa. Para além destas dificuldades, o compacto resultante apresentava-se frágil, exigindo cuidados reforçados no seu manuseamento, desagregação das arestas, assim como gradientes de densidade. Seria então de ponderar no futuro, a utilização de prensagem unidireccional de duplo efeito, de modo a alcançar uma compactação mais uniforme das amostras [25].

3.4.2. Sinterização

Uma vez que os produtos depois de conformados ainda não possuem as características necessárias para suportarem as solicitações inerentes à utilização para que foram previstos, são posteriormente sujeitos a tratamento térmico para que as suas propriedades, composição física e microestrutura finais, sejam as mais apropriadas ao tipo de aplicação a que se destinam [60]. Durante este processo as partículas são ligadas quimicamente entre si, formando uma estrutura coerente e predominantemente sólida, através de mecanismos de transferência de massa que ocorrem frequentemente à escala atómica [58]. A acção térmica desencadeia várias transformações no sistema de partículas individuais ou no corpo poroso, dando origem à densificação do produto cerâmico através da remoção dos

poros entre as partículas iniciais, juntamente com um aumento das ligações entre partículas adjacentes [55].

A sinterização pode ocorrer através de vários mecanismos de difusão do material, sendo os mais comuns em produtos cerâmicos, transformação em fase sólida ou na presença de uma fase líquida, justamente o caso do vidro CRT cuja temperatura de amolecimento se situa abaixo das temperaturas de sinterização utilizadas. Nestes casos a fase vítrea funciona como um meio de reacção, podendo a difusão ser realizada a temperaturas mais baixas comparativamente com outros materiais cerâmicos sólidos. Durante a cozedura deste tipo de materiais, ocorre um processo denominado de vitrificação (ou sinterização em fase líquida), no qual a fase vítrea se liquefaz preenchendo os poros do material. Na fase de arrefecimento, a fase líquida solidifica dando origem a uma matriz vítrea que liga entre si as partículas não fundidas [65].

O processo de sinterização é controlado por diversos parâmetros como as características dos compactos (densidade a verde, estrutura dos poros, tamanho e distribuição de partículas), atmosfera de sinterização (oxidante, redutora ou inerte), velocidade de aquecimento, pressão e arrefecimento e duração da sinterização (tempo de patamar) [53, 58].

As amostras foram sinterizadas num forno eléctrico Termolab (figura 26) de acordo com o ciclo de sinterização seleccionado e em que o arrefecimento ocorria naturalmente, de acordo com a inércia do forno.

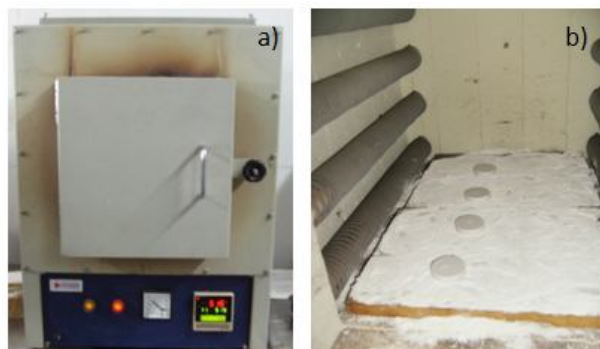


Figura 26. Sinterização dos provetes: a) forno eléctrico Termolab; b) disposição das amostras no interior do forno.

3.5. Técnicas de caracterização das misturas

3.5.1. Avaliação da retracção

Os parâmetros calculados para avaliar as propriedades após processamento das misturas foram a retracção total e a perda de massa, os quais são resultado da aplicação das seguintes equações:

$$Rt = \frac{(Vs-Vc)}{Vs} \times 100 \quad (1)$$

$$Pm = \frac{(Ps-Pc)}{Ps} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

Rt – Retracção total (%)

Vs – Volume depois de seco (cm³)

Vc – Volume depois de cozido (cm³)

Pm – Perda de massa (%)

Ps – Peso depois de seco (g)

Pc – Peso depois de cozido (g)

3.5.2. Avaliação da densidade aparente e da porosidade

a) Densidade aparente

A determinação de parâmetros físicos como densidade aparente, absorção de água, porosidade aparente, porosidade total e porosidade fechada foi efectuada segundo a norma EN 772-13: Método de ensaio para unidades de alvenaria – *Determinação da densidade líquida e bruta*, recorrendo ao método de Arquimedes. Para o efeito foram registados os pesos das amostras secas (W1) e de seguida estas foram colocadas em água em ebulição durante 5 horas consecutivas e posteriormente sujeitas a uma diminuição gradual da sua temperatura de forma a obter o seu peso submerso (W2). Depois de retirada a água superficial das amostras estas foram novamente sujeitas a uma pesagem para determinar o seu peso saturado (W3). Os parâmetros físicos referidos anteriormente foram calculados de acordo com as seguintes equações:

$$\text{Densidade aparente} = \frac{W_1}{(W_3 - W_2)} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Absorção de Água} = \frac{(W_3 - W_1)}{W_1} \quad (4)$$

$$\text{Porosidade Aberta} = \frac{(W_3 - W_1)}{(W_3 - W_2)} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Porosidade Total} = \left(1 - \left(\frac{W_1}{(W_3 - W_2)} \right) \times \left(\frac{1}{\text{Densidade real}} \right) \right) \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Porosidade Fechada} = \text{Porosidade Total} - \text{Porosidade Aberta} \quad (7)$$

b) Porosidade

A porosidade das amostras foi determinada utilizando um porosímetro de mercúrio, Micromeritics, modelo Autopore IV-9500 (figura 27), com uma pressão máxima de 212 MPa, que permite a quantificação dos poros com dimensões entre 0,055 e 260 μm . A distribuição de tamanho dos poros é determinada a partir do volume injectado em cada incremento de pressão e a porosidade total é determinada a partir do volume total de mercúrio intrudido.



Figura 27. Porosímetro de mercúrio.

3.5.3. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras finais foi feita através da análise de fotografias obtidas por microscopia electrónica de varrimento (*Scanning Electronic Microscopy* – SEM) num microscópio JEOL modelo JSM-5310 (figura 28).



Figura 28. Microscópio electrónico de varrimento.

3.5.4. Avaliação da condutibilidade térmica

A condutibilidade térmica é uma característica inerente a todos os materiais homogêneos, que relaciona a quantidade de calor por unidade de tempo que atravessa uma determinada espessura e área de material, de acordo com a diferença de temperatura entre as suas faces. Os três principais mecanismos de transferência de calor são: condução, convecção e radiação.

Para avaliação da condutibilidade térmica das amostras foi utilizado um equipamento da ISOMET, modelo 2104 (Heat Transfer Analyser), como mostra a figura 29. As medições das propriedades térmicas são baseadas na análise da resposta térmica do material relativamente ao estímulo provocado por um fluxo térmico. Este fluxo de calor é produzido por aquecimento eléctrico de uma resistência inserida no sensor, que entra em contacto directo com a amostra em análise. A avaliação e medição da condutividade térmica e dos restantes parâmetros são baseadas em amostragens periódicas da temperatura em função do tempo.

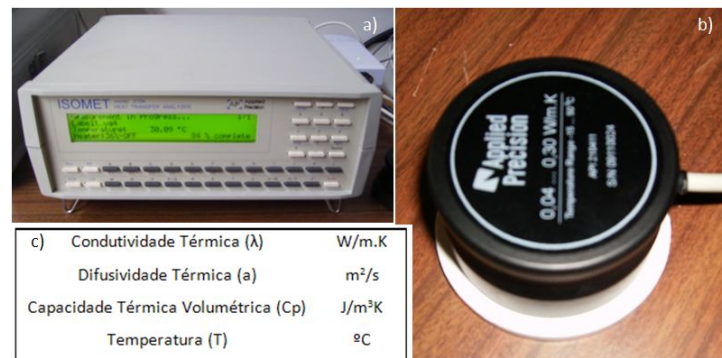


Figura 29. Medição da condutibilidade térmica das amostras: a) equipamento de medição, b) sensor sobre a amostra, c) parâmetros medidos pelo equipamento.

O equipamento utilizado recomenda que as amostras tenham uma espessura mínima de 1 cm e diâmetro mínimo de 6 cm, para que os resultados não sejam influenciados em caso de dimensões menores, especialmente para materiais muito condutores. Estas dimensões garantem uma melhor qualidade e segurança dos resultados. Neste sentido foram feitas novas amostras com as dimensões requeridas, de forma a tornar possível a realização deste ensaio.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Evolução estrutural com o ciclo de sinterização

O estudo foi iniciado, tendo como objectivo tentar formar mulite ($x\text{Al}_2\text{O}_3:y\text{SiO}_2$) a partir de resíduos. A optimização das condições operatórias foi realizada a partir de uma mistura de alumina nanométrica:vidro CRT, de acordo com a composição da mulite primária ($3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$), ou seja, $m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{SiO}_2=2,5$ (C1) (Tabela 8). Várias condições de sinterização foram testadas de forma a verificar a existência ou não de formação de mulite. Após análise dos resultados, foram testadas misturas de vidro CRT com lamelas de anodização previamente calcinadas, na mesma proporção de cada um dos constituintes, nas condições explicitadas na tabela VII.

Tabela VII. Condições experimentais para misturas $3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$ (fracção molar).

Condições experimentais	Alumina γ+vidro CRT	Alumina γ+vidro CRT	Alumina γ+vidro CRT	Alumina γ+vidro CRT	Lamas+ vidro CRT	Alumina γ+vidro CRT	Alumina γ+vidro CRT
Tempo de patamar (min)	30	30	30	30	30	300	60
Taxa de aquecimento (°C/min)	5	5	5	5	5	5	5
Temperatura de sinterização (°C)	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1400
Pressão de compactação (MPa)	7	10	15	20	20	20	20
Formação de Mulite	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não

De acordo com os difractogramas registados (figura 30 e 31), em nenhum dos casos estudados, mesmo para temperaturas de sinterização de 1400°C, foi observada a formação de qualquer tipo de mulite, apenas se detectou, para além da alumina γ ou alumina α , conforme a temperatura de sinterização, uma nova fase que foi indexada como ortoclase. A

ortoclase é um feldspato alcalino constituído por potássio, alumínio, silício e oxigénio, sendo a sua fórmula química KA_2SiO_3 [64].

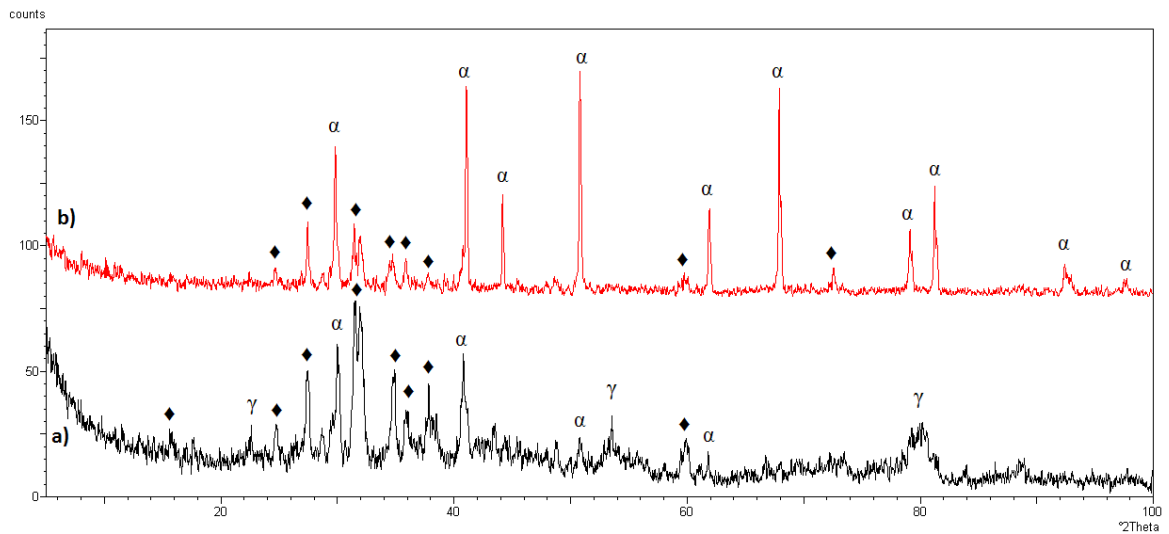


Figura 30. Difractograma da mistura de alumina γ nanométrica com vidro CRT(a) e lamas com vidro CRT (b) para a temperatura de sinterização de 1200°C (α : Alumina α [74-1081]; γ : alumina γ [29-0063]; \blacklozenge : ortoclase [74-0700]).

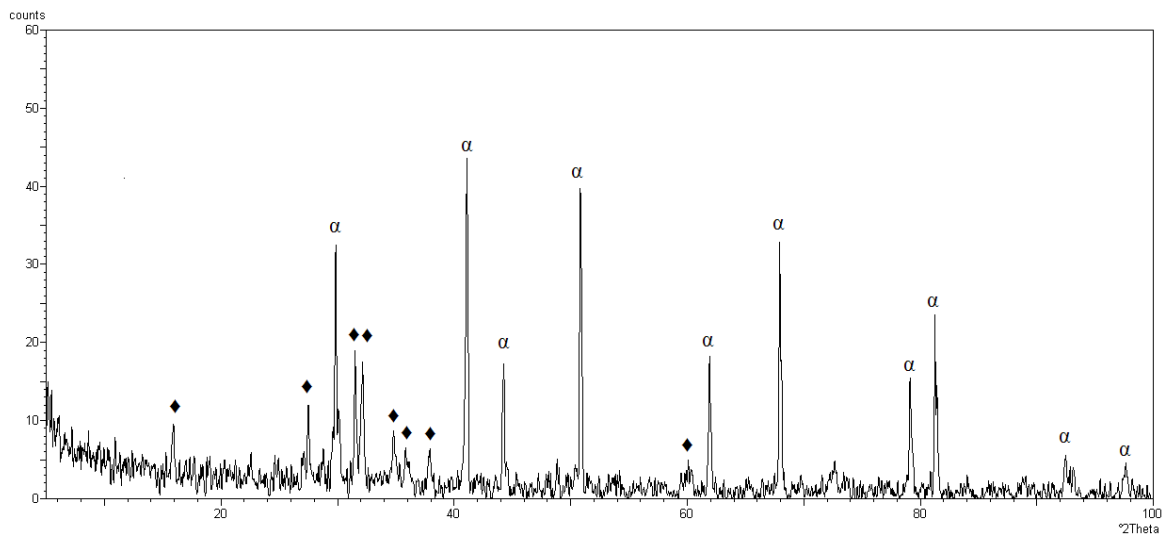


Figura 31. Difractograma da mistura de alumina γ nanométrica com vidro CRT sinterizada a 1400°C (α : Alumina α [74-1081]; \blacklozenge : ortoclase [74-0700]).

Para melhor compreensão do mecanismo de reacção entre a alumina γ e os constituintes do vidro em estudo, foram analisadas, para a mesma mistura, as fases presentes a temperaturas de sinterização inferiores a 1200°C (figura 32). Neste caso, é também de realçar a presença de ortoclase a partir de 1000°C, no seio da alumina γ .

De notar que a composição física dos sinterizados resultantes de misturas com lamas calcinadas (alumina γ) e com alumina nanométrica sintética é idêntica.

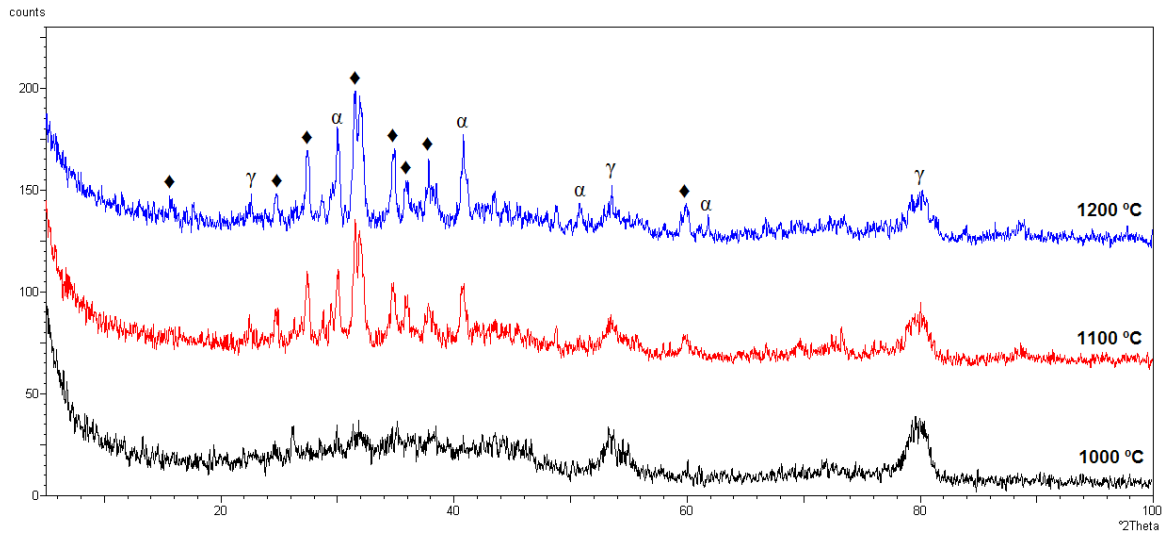


Figura 32. Difractogramas da mistura de alumina γ nanométrica com vidro CRT para várias temperaturas de sinterização (α : Alumina α [74-1081]; γ : alumina γ [29-0063]; \blacklozenge : ortoclase [74-0700]).

Uma vez que não se observou a formação de mulite, quaisquer que fossem as temperaturas seleccionadas, procurou-se compor novas misturas com diferentes teores de incorporação de alumina e vidro (Tabela VIII).

As novas misturas foram prensadas a 20MPa e sinterizadas à temperatura de 1200°C durante 30 minutos, com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min. Para além da alumina α , a ortoclase continua a ser a única fase formada nestas misturas (figura 33).

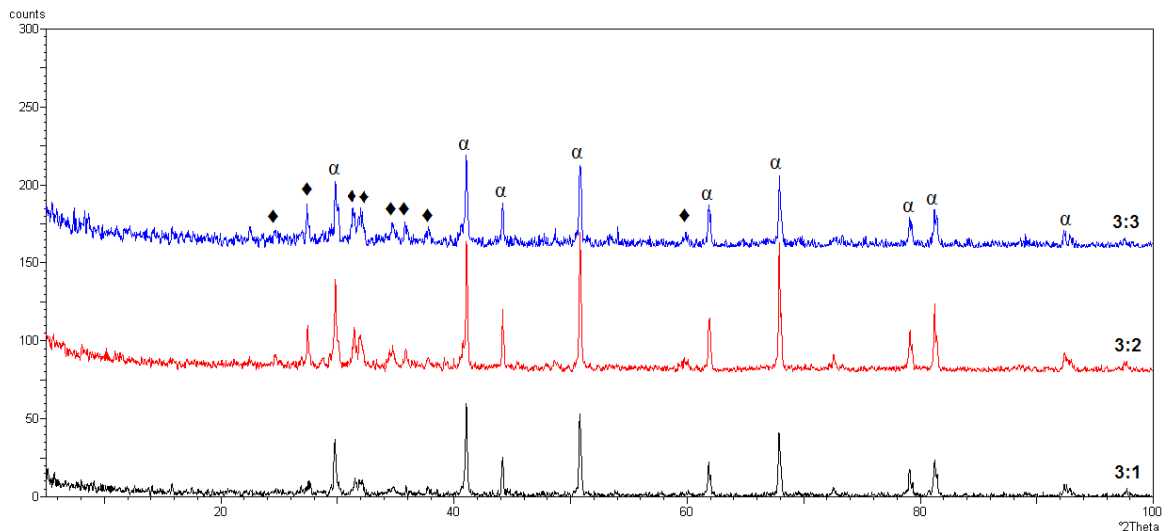


Figura 33. Difractogramas das misturas de vidro com lamelas com diferentes teores de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (α : Alumina α [74-1081]; \blacklozenge : ortoclase [74-0700]).

A formação da ortoclase em detrimento da mulite está com certeza relacionada com a quantidade anormal de potássio existente no vidro. É notória a diminuição de formação de

ortoclase com a redução da quantidade de vidro na mistura, e conseqüentemente do potássio presente na sua constituição (figura 33).

Além disso, é de realçar a similitude dos difractogramas, no que diz respeito à largura de picos de difracção, que revela ter havido, em ambos os casos, um crescimento do tamanho de grão similar, ou seja, as suas cinéticas mantiveram-se análogas.

Tabela VIII. Misturas com diferentes incorporações de alumina:vidro CRT.

$xAl_2O_3 \cdot ySiO_2$	$mAl_2O_3/mSiO_2$	Nº da mistura
3:1	5,0:1	C4
3:2	2,5:1	C1, C5
3:3	1,7:1	C6
3:4,5	1,2:1	C2
3:9	0,7:1	C3

NOTA: C1, C2 e C3 alumina γ nanométrica + vidro; C4, C5 e C6 lamas + vidro

4.2. Avaliação das propriedades após processamento

4.2.1. Influência da temperatura de sinterização

Na figura 34 é possível visualizar o aspecto macroscópico das misturas de alumina γ nanométrica com vidro (C1), depois de sinterizadas a várias temperaturas (1000°C, 1100°C e 1200°C), durante 30 minutos com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min. No geral, as misturas sinterizadas não apresentam diferenças significativas, ostentando uma cor clara, característica da alumina γ .

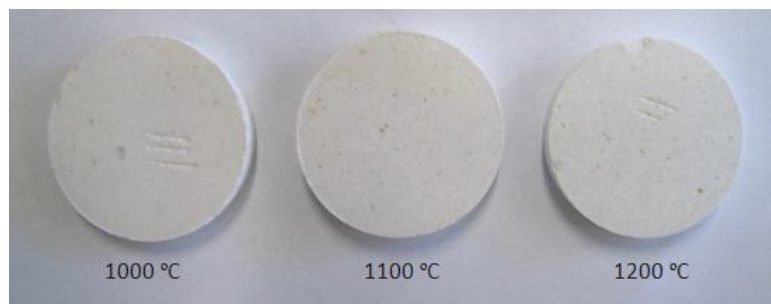


Figura 34. Aspecto macroscópico das amostras 3:2 de $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ sinterizadas a várias temperaturas.

a) Retracção total

Na tabela IX são apresentados os valores referentes à retracção total e perda de massa da mistura de vidro com alumina γ nanométrica numa razão de 3:2 de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$.

Tabela IX. Propriedades da mistura 3:2 de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ em função da temperatura de processamento.

	<i>Características</i>	<i>1000 °C</i>	<i>1100 °C</i>	<i>1200 °C</i>
3:2 (C1)	Retracção total	6,39	8,79	17,96
	Perda de massa	3,10	4,26	5,52

Os resultados indicam a retracção total das misturas com a temperatura de sinterização, apresentando valores relativamente elevados. O aumento significativo dos valores da retracção, que ocorre entre as temperaturas de 1100°C e 1200°C pode dever-se à transformação de fase da alumina γ para alumina α , que acontece no respectivo intervalo de temperaturas. A perda de massa acompanha a tendência dos resultados anteriores, onde se nota um incremento desta com o aumento da temperatura de sinterização.

b) Densidade, porosidade e absorção de água

As propriedades físicas das amostras foram determinadas de acordo com as fórmulas anteriormente apresentadas na secção 3.5.2 e os resultados estão indicados na tabela X.

Tabela X. Propriedades físicas.

	<i>Características</i>	<i>1000 °C</i>	<i>1100 °C</i>	<i>1200 °C</i>
3:2 (C1)	Densidade aparente (g/cm^3)	1,26	1,38	1,53
	Porosidade total (%)	59,41	55,26	50,25
	Porosidade aberta (%)	50,46	45,97	43,55
	Porosidade fechada (%)	8,95	9,29	6,69
	Absorção de água (%)	40,06	33,21	28,43

Dos resultados apresentados, é visível o aumento da densidade real com o aumento da temperatura. Este acréscimo na densidade do material deve-se à redução da porosidade tornando a estrutura mais compacta. A absorção de água é também directamente influenciada pela porosidade aberta, observando-se uma diminuição da absorção de água

com a diminuição da porosidade, uma vez que um maior número de poros apresenta uma maior capacidade de retenção de água.

Esta composição apresenta uma porosidade mais elevada do que seria expectável pelo facto da sinterização ocorrer em fase líquida, em particular para temperaturas mais elevadas. Dado que as temperaturas utilizadas são superiores à temperatura de amolecimento do vidro, o comportamento esperado seria este fluir tanto mais quanto a temperatura é elevada preenchendo assim os espaços interpartículas, levando, como consequência, a uma diminuição da porosidade total e em particular da fechada.

Em resumo, esta mistura apresenta uma porosidade bastante elevada, tanto a aberta como a total, podendo este facto dever-se ao processo de compactação e à utilização de partículas de dimensões reduzidas, na ordem dos nanómetros.

A tabela XI mostra os valores relativos à porosidade aberta avaliada com recurso ao porosímetro de mercúrio.

Tabela XI. Valores relativos à porosidade.

	<i>Características</i>	<i>1000 °C</i>	<i>1100 °C</i>	<i>1200 °C</i>
3:2 (C1)	Porosidade (%)	52,67	50,16	45,75
	Volume total de poros (mL/g)	0,40	0,36	0,30
	Mediana do diâmetro dos poros (volume) (µm)	0,017	0,021	0,015

Da análise da tabela XI verifica-se que a porosidade determinada pelo método de intrusão de mercúrio apresenta valores mais elevados quando comparada com a porosidade aparente baseada no princípio de Arquimedes. Este facto pode dever-se à pressão com que o mercúrio é intrudido na amostra, pois se esta for elevada, a quantidade de líquido que penetra na amostra é superior, preenchendo assim uma maior área de poros. Contudo, os valores apresentados encontram-se em conformidade com os expostos anteriormente, onde a porosidade máxima apresentada corresponde às amostras sinterizadas a 1000°C.

No que diz respeito ao volume total de poros, expresso em mL/g, este está relacionado com a quantidade de mercúrio intrudido no interior da amostra, o qual corresponde ao volume total de poros abertos.

O recurso à porosimetria de mercúrio permitiu avaliar e também determinar as características dos poros abertos. Na figura 35 são observados os valores referentes aos diâmetros dos poros, onde é perceptível a evolução do seu diâmetro com o aumento da temperatura de sinterização. Desta forma, o valor do diâmetro dos poros apresenta uma distribuição uniforme, variando apenas o volume total de mercúrio intrudido, o qual corresponde a uma maior ou menor porosidade de acordo com a temperatura de sinterização. Referir também o reduzido diâmetro dos poros apresentados para todas as temperaturas (entre 0,021 a 0,015), devendo-se este facto, possivelmente à utilização de nanopartículas.

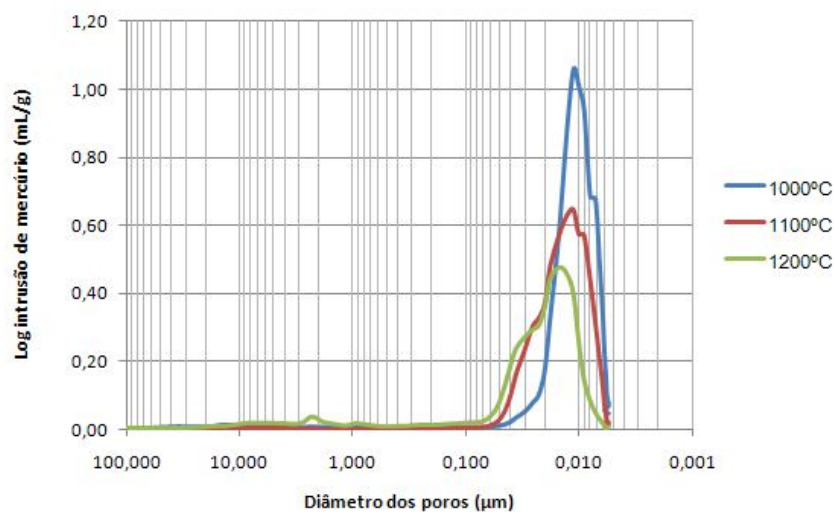


Figura 35. Diâmetro dos poros das amostras para a mistura 3:2 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, de acordo com a temperatura de sinterização.

c) Caracterização microestrutural

A figura 36 apresenta as micrografias relativas às amostras em estudo (C1). Devido ao reduzido diâmetro dos poros estes não foram perceptíveis mesmo com recurso a grandes ampliações, sendo por isso apresentadas micrografias com menores ampliações (350x), onde se pode observar, a microestrutura das amostras que, de uma maneira geral, evidencia uma estrutura bastante densa e idêntica entre si.

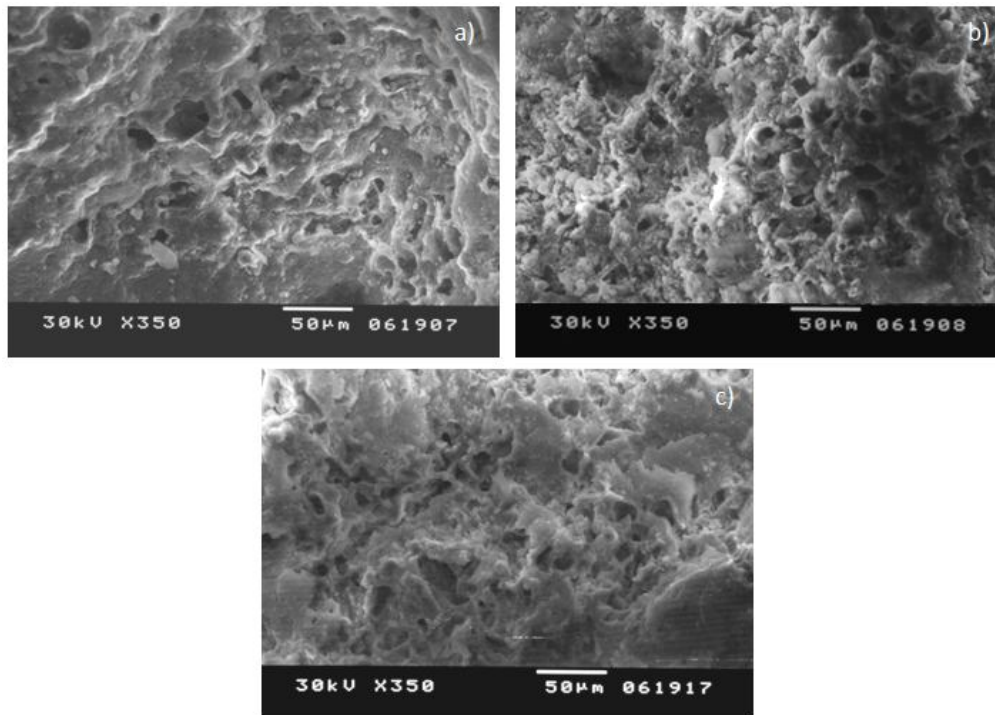


Figura 36. Micrografia MEV das amostras da mistura 3:2 de Al_2O_3 : SiO_2 às temperaturas de: a) 1000°C, b) 1100°C e 1200°C.

d) Condutibilidade térmica

Os valores de condutibilidade térmica do material são seguidamente apresentados na Tabela XII.

Tabela XII. Condutibilidade térmica.

<i>Temperatura de sinterização</i>	<i>1000 °C</i>	<i>1200 °C</i>
Condutibilidade térmica (W/m.K)	0,174	0,225

De acordo com os resultados, a mistura 3:2 de alumina γ nanométrica e vidro CRT apresenta uma condutibilidade térmica baixa. O decréscimo da porosidade pode justificar o aumento da condutibilidade térmica do material com o aumento de temperatura, uma vez que a diminuição da porosidade faz com que a transmissão de calor seja facilitada devido ao menor número de poros presentes na amostra.

4.2.2. Influência do teor de sílica

As diferentes misturas estudadas foram sinterizadas a 1200°C, durante 30 minutos com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min, onde o aspecto macroscópico está apresentado na figura 37.

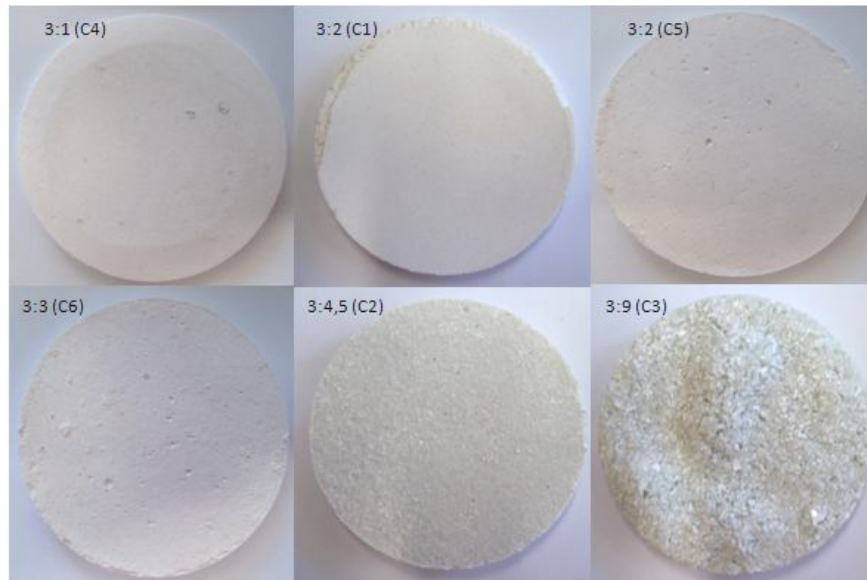


Figura 37. Aspecto visual das amostras com diferentes incorporações de alumina:vidro CRT.

Com o intuito de analisar o efeito de diferentes teores de incorporação de vidro nas misturas, foram preparadas amostras com as relações indicadas na tabela XIII.

Tabela XIII. Condutibilidade térmica para as diferentes composições.

Designação	C4	C1	C5	C6	C2	C3
Relação molecular (Al ₂ O ₃ : SiO ₂)	3:1	3:2	3:2	3:3	3:4,5	3:9
Densidade real (kg/m ³)	3640	3081	3369	3192	2696	2470
Densidade aparente (kg/m ³)	1430	1478	1524	1573	2121	1908
Porosidade aberta (%)	55,4	45,75	50,49	44,96	21,26	19,74
Condutibilidade térmica (W/m.K)	0,189	0,225	0,302	0,340	0,355	0,293

Através da análise da tabela XIV pode-se inferir que relativamente à densidade real das amostras, esta regista uma diminuição com o aumento de teor em vidro, uma vez que a densidade do vidro é inferior à das lamas.

Os valores de densidade aparente apresentados foram determinados através do método de Arquimedes, onde as amostras foram previamente impermeabilizadas com uma fina camada de verniz, de forma a inibir a influência da porosidade aberta à superfície da amostra. Estes indicam um aumento da densificação do compacto com uma maior incorporação de vidro.

No que respeita à porosidade aberta, calculada através da porosimetria de mercúrio, tal como esperado, esta regista uma diminuição, uma vez que o vidro ao fluir preenche os espaços intersticiais ocupando, desta forma, o espaço vazio no interior dos poros. Este efeito é tanto maior quanto mais elevada for a quantidade de vidro presente na mistura.

A condutibilidade térmica aumenta significativamente com o aumento do teor em vidro presente. No entanto, a amostra C3 (3:9) regista uma diminuição comparativamente às restantes, embora a porosidade decresça significativamente, uma vez que durante o processo de sinterização, uma maior quantidade de vidro provocou o aparecimento de bolhas de ar com dimensões significativas no seu interior (figura 38). Estes espaços vazios não são tidos em conta na análise da porosidade da amostra, uma vez que os poros encontram-se acima do limite de detecção do equipamento utilizado, fazendo com que a porosidade apresentada seja inferior à porosidade real.



Figura 38. Visualização do interior da amostra C3.

No que se refere às amostras C1 e C5, apesar de ambas apresentarem a mesma relação molecular (3:2), observa-se que a amostra C1 possui uma menor porosidade e condutibilidade térmica comparativamente com a amostra C5. Esta aparente anomalia de resultados justifica-se pelo facto de se terem utilizado diferentes materiais (alumina γ nanométrica e lamas de anodização), o que pode ser indicativo da maior capacidade de

conduzir calor por parte das lamas, uma vez que a mistura que incorpora este material apresenta uma densidade superior à mistura que incorpora alumina.

Por último, foram observadas as microestruturas das diferentes misturas, que se encontram esquematizadas, de acordo com o aumento de teor em vidro, na figura 39.

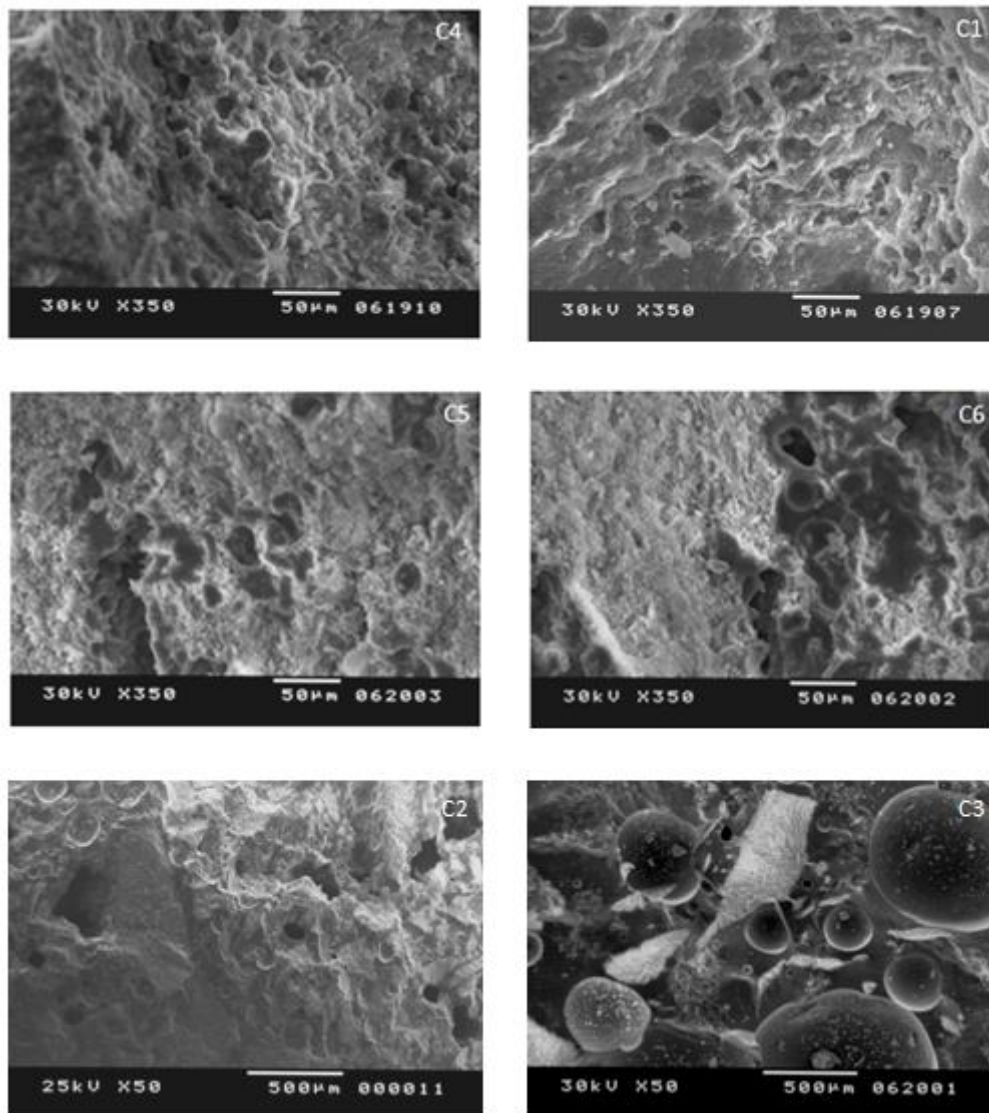


Figura 39. Micrografias MEV das misturas com diferentes teores de incorporação de alumina:silica.

Em relação à análise microestrutural das amostras com diferentes incorporações de vidro, para além da micrografia da amostra C3, onde se observam bolhas características da libertação de gases devido a uma maior quantidade de vidro presente na amostra, as restantes micrografias não revelam diferenças significativas entre si. Analisando as micrografias referentes às amostras C1 e C5, ou seja, mistura de vidro com alumina nanométrica e mistura de vidro com lamas, também não se detectam alterações na sua

microestrutura. No entanto, em alguns casos, nomeadamente na amostra C6 é possível observar uma estrutura mais escura e aparentemente vitrificada, que corresponde à fluidez do vidro no interior da amostra.

CONCLUSÕES

Este trabalho de investigação teve como principal objectivo o estudo da viabilidade de formação de mulite a partir de resíduos de vidro CRT e de lammas de anodização. No entanto, depois de testadas várias condições experimentais onde foi avaliada a pressão de compactação, o tempo de tratamento e a temperatura de sinterização, não se verificou a formação de mulite em nenhuma das misturas estudadas, sejam elas de vidro com alumina nanométrica sintética ou com lammas de anodização previamente calcinadas. A análise física das misturas revelou que as únicas fases cristalinas identificadas foram a ortoclase e a alumina γ ou alumina α , dependendo da temperatura de sinterização testada. A presença de apenas 5% de potássio na composição química do vidro parece suficiente para permitir a formação de ortoclase, um feldspato constituído por potássio, alumínio, silício e oxigénio (KAlSi_3O_8).

Os parâmetros analisados tendo em conta a temperatura de sinterização para a mistura de vidro CRT com alumina γ nanométrica (C1), mostram que o aumento desta provoca uma diminuição da porosidade total e aberta das amostras. Contudo, a porosidade apresenta valores elevados, possivelmente devido ao baixo teor de incorporação de vidro, à utilização de distribuições granulométricas muito próximas e ao processo de compactação utilizado uma vez que a pressão aplicada não é integralmente transmitida levando a gradientes de densidade. Os valores da porosidade aberta das amostras influenciam directamente a condutibilidade térmica das mesmas, uma vez que valores mais elevados de porosidade contribuem para que haja uma menor capacidade do material em conduzir calor.

A baixa condutibilidade térmica apresentada pela mistura de alumina γ nanométrica com vidro, sinterizada a 1000°C (0,174 W/m.K), pode proporcionar a utilização deste material como isolante térmico, nomeadamente na indústria da construção civil por exemplo no revestimento de materiais.

Relativamente às misturas com diferentes teores de vidro, estas apresentam uma diminuição da densidade real e da porosidade com o aumento da quantidade de vidro presente na mistura. Desta forma, a condutibilidade do material aumenta significativamente com o aumento do teor em vidro, devido a um maior preenchimento dos

espaços intersticiais por parte do mesmo, existindo também uma melhor densificação do compacto durante o processo de sinterização.

A existência de grandes quantidades de resíduos, quer seja vidro CRT ou lamas de anodização, faz com que cada vez mais seja necessário encontrar soluções para a sua valorização, o que poderia diminuir os custos com o seu tratamento e reduzir o passivo ambiental por eles provocado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 Setembro. Diário da República, I SÉRIE-A, 171, 6526-6545.
- [2] APA. *Gestão de resíduos*. Obtido em Março de 2010, de: <http://www.apambiente.pt/POLITICASAMBIENTE/RESIDUOS/GESTAORESIDUOS/Paginas/default.aspx>.
- [3] Portaria nº 209/2004, de 3 de Março. Diário da república - I SÉRIE-B, 53, 1188-1206.
- [4] Martinho, M. G., & Gonçalves, M. G. (2000). *Gestão de Resíduos*. Universidade Aberta. Lisboa.
- [5] **Marques, I. S. R** (2009). *Estudo da influência da adição de resíduos de anodização de alumínio no isolamento térmico de tijolos de barro vermelho*. Dissertação apresentada na Universidade de Coimbra para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente.
- [6] Decreto-Lei n.º 230/2004, de 10 de Dezembro, estabelece o regime jurídico a que fica sujeita a gestão de resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE). Diário da República , I SÉRIE-A, 288, 7050-7062.
- [7] **Carvalho, M. F.** (2008). *Avaliação da situação nacional em matéria de gestão de REEE*. Dissertação apresentada na Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. Lisboa.
- [8] Directiva nº 2002/96/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003, relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE). Jornal Oficial da União Europeia , L37, 24-39.
- [9] UNEP. (2007). *SECTOR BACKGROUND NOTE - Electrical and Electronic Equipment*. Obtido em Fevereiro de 2010, de http://www.unep-unctad.org/cbtf/events/geneva5/Wordsector_background_%20note_EEGs_final_01102007.pdf.
- [10] **Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A., & Lancellotti, I.** (2007). *CRT glass state of the art - A case study: Recycling in ceramic glazes*. Journal of the European Ceramic Society 27, 1623-1629.
- [11] **Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, L., Falcone, R., & Hreglich, S.** (2005). *Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses*. Waste Management 25, 183-189.

- [12] Despacho conjunto n.º 354/2006. Diário da Republica n.º 82, Serie II de 27 de Abril de 2006. Ministérios do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional e da Economia e da Inovação.
- [13] **Neto, R.** (2009). Boletim trimestral nº1. ERP Portugal.
- [14] **Menad, N.** (1999). *Cathode ray tube recycling*. Resources, Conservation and Recycling 26, 143-154.
- [15] **Méar, F., Yot, P., Combon, M., & Ribes, M.** (2006). *The characterization of waste cathode-ray tube glass*. Waste Management 26, 1468-1476.
- [16] ICER. (2004). *Materials recovery from waste cathode ray tubes (CRTs)*. Obtido em Fevereiro de 2010, de www.icer.org.uk/IcerMaterialsRecoveryFromCRTs.pdf.
- [17] **Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., & Zanelli, C.** (2009). *Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles*. Waste Management 29 , 1945-1951.
- [18] **Luízio, M.** (2004). Gestão de Resíduos de Equipamentos Eléctricos Electrónicos – Proposta para um modelo de gestão de REEE em Portugal. Obtido em Fevereiro de 2010, de http://www.aipi.pt/files/_Reciclagem_material_electrico_em_Portugal_-_IST_4231d1eca655f.pdf.
- [19] **Savary, B., Elcabache, R., & Vincent, R.** (2008). *Traitement des écrans et des tubes à rayonnement cathodique: évaluation des niveaux d'exposition aux composés métalliques*. Archives des Maladies Professionnelles est de l'Environnement 69, 541-546.
- [20] **Andreola, F., Barbieri, L., Karamanova, E., Lancellotti, I., & Pelino, M.** (2008). *Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production*. Ceramics International 34, 1289-1295.
- [21] Portal Net Ceramics. *Informações técnicas - definição e classificação*. Obtido em Setembro de 2010, de: <http://www.netceramics.com/Informa%C3%A7%C3%B5esT%C3%A9cnicas/Definicao%20eClassificacao%20de%20produtos/tabid/389/language/pt-BR/Default.aspx>.
- [22] **Gomes, V.** (2005). *Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulite obtidos a partir de lamelas de anodização de alumínio*. Dissertação apresentada na Universidade de Santa Filomena para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Materiais. Brasil.
- [23] **Álvarez-Ayuso, E.** (2009). *Approaches for the treatment of waste streams of the aluminium anodizing industry*. Journal of Hazardous Materials 164, 409-414.
- [24] **Costa, M. G. C.** (2009). *Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos, Processamento e desenvolvimento de cor*. Dissertação apresentada na Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

- [25] **Vieira, S.** (2001) “*Comportamento das lamelas de alumínio com a temperatura*”, relatório apresentado na Universidade de Coimbra para obtenção da Licenciatura em Engenharia de Materiais.
- [26] **Pereira, D. A., Labrincha, J. A., Couto, D. M., Castro, F., & Almeida, M. F.** (2004). *Inertização de resíduos industriais de alumínio em materiais cerâmicos refractários*. *Ciência e Tecnologia dos Materiais* 16, 91-99.
- [27] **Pereira, F. R.** (2006). *Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentícias*. Tese apresentada na Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.
- [28] **Ribeiro, M. J., Tulyaganov, D. U., Ferreira, J., & Labrincha, J. A.** (2002). *Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies*. *Ceramics International* 28, 319-326.
- [29] **Sartor, M. N.** (2006). *Utilização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos*. Dissertação apresentada na Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Brasil.
- [30] **Farinha, A. R.** (2008). *Processamento de pós sub-nanométricos e nanométricos por detonação*. Dissertação apresentada na Universidade de Coimbra para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica.
- [31] Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos (2007). *Nanotecnologias*. Obtido em Agosto de 2010, de: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=116&Itemid=2.
- [32] **Liz-Marzán, L. M., & Kamat, P. V.** (2003). *Nanoscale materials*. Kluwer Academic Publishers. USA.
- [33] **Fortunato, E.** (2005). *As metas da nanotecnologia: Aplicações e Implicações*. Obtido em Agosto de 2010 de: http://deis1.dei.uminho.pt/nanotec/download/6._Nanotecnologias.pdf.
- [34] **Holister, P., Weener, J. W., Vas, C. R., & Harper, T.** (2003). *Nanoparticles: Technology*. White Papers nr.3. Obtido em Agosto de 2010, de: http://images.iop.org/dl/nano/wp/nanoparticles_WP.pdf.
- [35] **Teng, X., Liu, H., Huang, C.** (2007). *Effect of Al₂O₃ particle size on the mechanical properties of alumina-based ceramics*. *Materials Science and Engineering A*, 545-551.
- [36] **Kumar, C.** (2009). *Metallic Nanomaterials*. WILEY-VCH. Weinheim.
- [37] The Royal Society & The Royal Academy of Engineering (2004). *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. Obtido em Agosto de 2010, de: <http://www.nanotec.org.uk/report/Nano%20report%202004%20fin.pdf>.

- [38] **Vollath, D.** (2008). *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*. WILEY-VCH. Weinheim.
- [39] **Sepeur, S.** (2008). *Nanotechnology: Technical basics and application*. European Coatings Tech Files. Vincentz Network. Hannover.
- [40] **Toniolo, J. C.** (2004). *Síntese de pós de alumina nanocristalina por combustão em solução*. Dissertação apresentada na Universidade do Rio Grande do Sul para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.
- [41] European Agency for Safety and Health Work (2009). *European Risk Observatory Report: Chemical risks related to occupational safety and health*. Obtido em Agosto de 2010, de: http://osha.europa.eu/en/publications/reports/TE3008390ENC_chemical_risks.
- [42] Friends of the Earth Europe (2007). *Nanotechnology and the current legislation – Position Paper*. Obtido em Agosto de 2010, de: http://www.foeeurope.org/activities/nanotechnology/Documents/Legislation%20briefing_Nov07.pdf.
- [43] **Segadães, A. M.** (1997). *Refractários*. Universidade de Aveiro. Portugal.
- [44] **Monteiro, R. R., Sabioni, A. C. S., & Costa, G. M.** (2004). *Preparação de mullita a partir do mineral topázio*. Cerâmica 50 , 318-323.
- [45] **Schneider, H., Schreuer, J., & Hildmann, B.** (2008). *Structure and properties of mullite - A review*. Journal of the European Ceramics Society 28 , 329-344.
- [46] **Gomes, C. F.** (1988). *Argilas - O que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa.
- [47] **Angonno, J.** (2005). *Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis*. Jurnal Teknik Mesin Vol.7, N°1, 1-10.
- [48] **Schneider, H., Komarneni, S.** (2005). *Mullite*. WILEY-VCH. Weinheim.
- [49] **Martins, J., Sousa, J., Catarino, L., Vieira, M., & Oliveira, M.** (2002). *The formation of mullite from rock wastes containing alumina and silica*. Key Engineering Materials Vols. 230-232 , 380-2383.
- [50] **Vieira, S. C., Ramos, A. S., & Vieira, M. T.** (2007). *Mullitization kinetics from silica-and alumina-rich wastes*. Ceramics International 33 , 59-66.
- [51] **Oliveira, F.A., Livramento, V., & Delmas, F.** (2008). *Novel mullite-based ceramics manufactured from inorganic wastes I: Densification behaviour*. Journal of Materials Processing Technology 196, 101-108.
- [52] **Oliveira, F.A., Livramento, V., & Delmas, F.** (2008). *Novel mullite-based ceramics manufactured from inorganic wastes II: Mechanical behaviour*. Journal of Materials Processing Technology 195, 225-259.

- [53] **Moraes, M.** (2004). *Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias*. Tese apresentada no Instituto Militar de Engenharia para obtenção do grau de Doutor em Ciência dos Materiais. Rio de Janeiro.
- [54] **Rahaman, M. N.** (2003). *Ceramic Processing and Sintering*. Marcel Dekker, Inc. USA.
- [55] **Catarino, L. M. G.** (1999). *Xistos ardosíferos: caracterização e recuperação de desperdícios*. Dissertação apresentada na Universidade de Coimbra para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Geológica.
- [56] **Reed, J. S.** (1995). *Principles of Ceramic Processing*. Wiley. New York.
- [57] **Santos, R. M. L.** (2008). *Vidros Cerâmicos Nanocristalinos Transparentes*. Dissertação apresentada na Universidade Técnica de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais.
- [58] **Barreiros, F. M.** (2002). *Optimização da moldação por injeção de pós de resíduos industriais inorgânicos*. Dissertação apresentada na Universidade de Coimbra para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica na especialidade de Ciências dos Materiais.
- [59] **Reis, J. P., Folgueras, M. V., Wehle, M., & Correia, S. L.** (2006). *Caracterização de resíduos industriais para uso em cerâmica vermelha*. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Brasil.
- [60] **Lavrador, C.** (2009). *Estudo da viabilidade da incorporação de resíduos de ardósia em barro vermelho*. Dissertação apresentada na Universidade de Coimbra para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente.
- [61] **Fonseca, A. T.** (2000). *Tecnologia do processamento cerâmico*. Universidade Aberta. Lisboa.
- [62] **Rahaman, M. N.** (2007). *Ceramic Processing*. CRC Press.
- [63] **Bengisu, M.** (2001). *Engineering Ceramics*. Springer. Alemanha.
- [64] **Duarte, N.** (2008). *Processamento de compósitos Ti-Si-Al por síntese mecânica e consolidação por HIP*. Dissertação apresentada na Universidade de Coimbra para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.
- [65] **Smith, W.F.** (1998). *Princípios de ciência e engenharia de materiais*. Terceira Edição. McGraw-Hill.
- [66] **Almeida, D. I. G.** *Granito: minerais constituintes & alterações bioquímicas*. Obtido em Agosto de 2010, de: http://ambiente.eternos.org/wp-content/uploads/E-fólioA__Geologia_I.pdf.

ANEXOS

- A. Legislação ambiental.
 - A-1. Legislação Europeia relativa a resíduos
 - A-2. Legislação Nacional relativa a resíduos
- B. Categorias de REEE classificadas de acordo com o DL n.º 230/2004.
- C. Fluxograma do processo de separação dos diferentes componentes dos aparelhos de televisão e monitor para gerar matéria-prima.
- D. Esquema representativo das etapas envolvidas no processo de anodização.
- E. Fluxograma do processo de depuração, numa ETARI, dos efluentes gerados numa instalação de anodização do alumínio

Anexo A

Legislação ambiental

Tabela A-1. Legislação Europeia relativa a resíduos

<i>Documento</i>	<i>Conteúdo</i>
Directiva 89/106/CEE, do Conselho, de 18 de Março de 1991	Relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos estados membros, no que se refere aos produtos de construção.
Directiva 91/689/CEE, do Conselho, de 12 de Dezembro de 1991	Relativa a resíduos perigosos.
Resolução 97/C76/01, do Conselho, de 24 de Fevereiro de 1997	Estratégia comunitária para a gestão de Resíduos.
Directiva 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de Abril de 1999	Relativa à deposição de resíduos em aterro. Diferencia aterros para resíduos inertes, não perigosos e perigosos.
Decisão 2003/33/CE, do Conselho, de 19 de Dezembro de 2002	Estabelece os critérios e processos de admissão de resíduos em aterro, nos termos da Directiva 1999/31/CE.
Directiva 2002/95/CE, do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003	Relativa a restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos.
Directiva 2002/96/CE, do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003 alterada pela Directiva nº 2003/108/CE, de 8 de Dezembro	Relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE).
Directiva 2006/12/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de Abril de 2006	Relativa à eliminação de resíduos.

Tabela A-2. Legislação Nacional relativa a resíduos

Documento	Conteúdo
Lei n.º 11/87, de 7 de Abril de 1987	Lei de Bases do Ambiente.
Portaria 15/96, de 23 de Janeiro de 1996	Aprova os tipos de operação de eliminação e valorização de resíduos.
Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro de 1997	Lei de base dos resíduos. Estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos, no que se refere a recolha, transporte, armazenagem, tratamento, valorização e eliminação, de forma a não constituir perigo.
Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março de 2004	Aprova a Lista Europeia de Resíduos e as normas relativas à codificação das operações de eliminação e valorização de resíduos.
Decreto-Lei n.º 185/2005, de 28 de Abril de 2005	Estabelece o regime a que fica sujeita a incineração e co-incineração de resíduos.
Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro de 2006	Aprova o regime da gestão de resíduos. Transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2006/12/CE e a Directiva n.º 91/689/CEE.
Portaria 1023/2006, de 20 de Setembro de 2006	Define os elementos que devem acompanhar o pedido de licenciamento das operações de armazenagem, triagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos.
Decreto-Lei n.º 230/2004, 10 de Dezembro de 2004 alterado pelo Decreto-Lei n.º 174/2005 de 25 de Outubro	Estabelece o regime jurídico a que fica sujeita a gestão de resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE). Transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2002/95/CE e a Directiva n.º 2002/96/CE.
Despacho conjunto n.º 353/2006, de 27 de Abril de 2006	Licença de licenciamento de uma entidade gestora do sistema integrado de gestão de resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos - ERP Portugal, Associação Gestora de REEE.
Despacho conjunto n.º 354/2006, de 27 de Abril de 2006	Licença de licenciamento de uma entidade gestora do sistema integrado de gestão de resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos - AMB3E, Associação Portuguesa de Gestão de Resíduos de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos.
Portaria n.º 1408/2006, de 18 de Dezembro de 2006	Aprova o Regulamento de Funcionamento do Sistema Integrado de Registo Electrónico de Resíduos.
Resolução do Conselho de Ministros n.º 98/97, de 25 de Junho de 1997	Define a estratégia de gestão de resíduos industriais.
Portaria n.º 792/98, de 22 de Setembro de 1998	Aprova mapa de registo de resíduos industriais.
Decreto-Lei n.º 20/99, de 15 de Abril de 1999	Referente a tratamento de resíduos industriais.
Decreto-Lei n.º 321/99, de 11 de Agosto de 1999	Regula a instalação e funcionamento de aterros para resíduos industriais banais.
Decreto-Lei n.º 516/99, de 2 de Dezembro de 1999	Aprova o Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (PESRI 99).

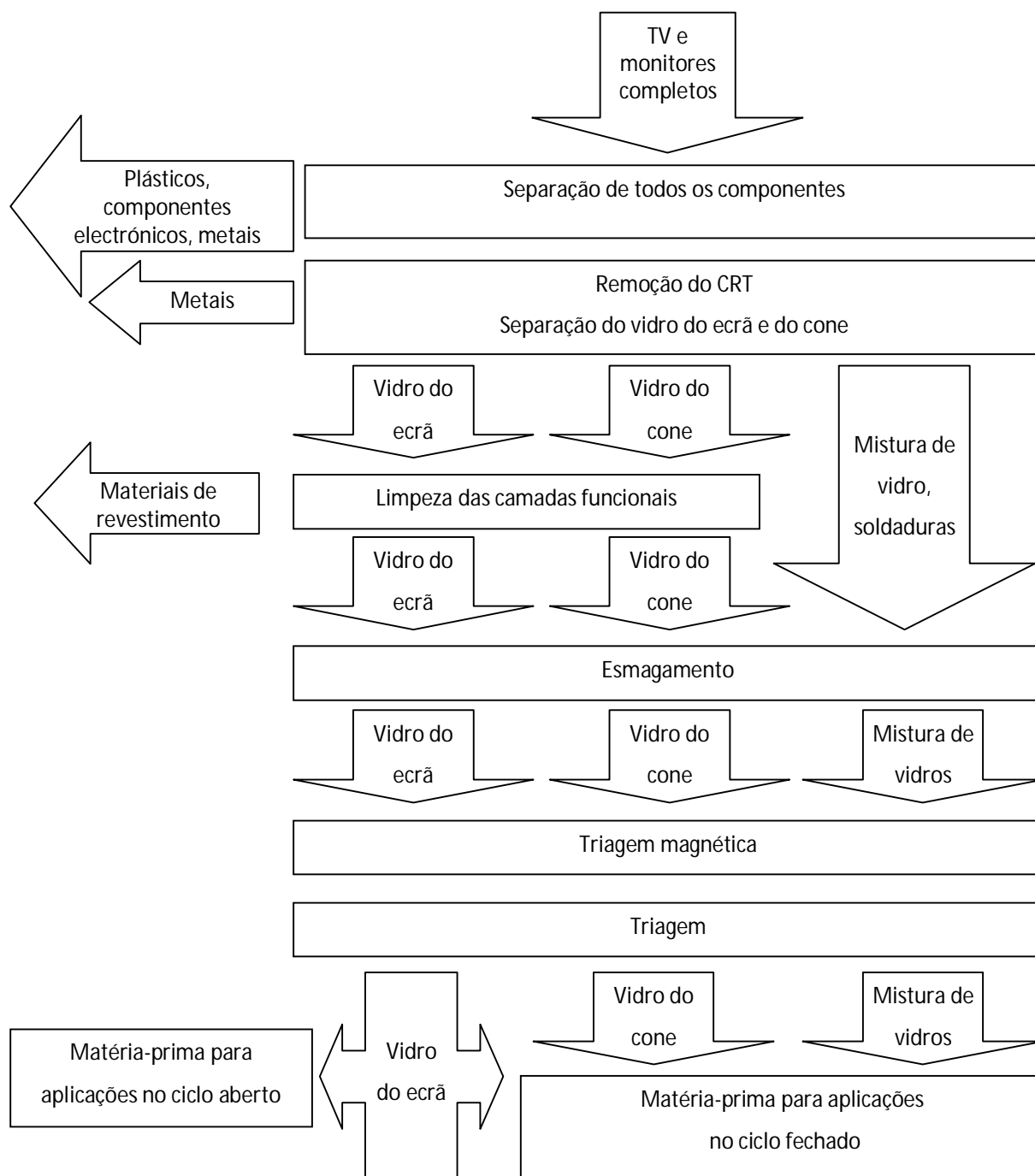
Anexo B

Categorias de REEE classificadas de acordo com o DL n.º 230/2004.

<i>Nº</i>	<i>Categoria</i>	<i>Nº</i>	<i>Categoria</i>
1	Grandes electrodomésticos	6	Ferramentas eléctricas e electrónicas
2	Pequenos electrodomésticos	7	Brinquedos e equipamentos de desporto e lazer
3	Equipamentos informáticos e de telecomunicações	8	Aparelhos médicos
4	Equipamentos de consumo	9	Instrumentos de monitorização e controlo
5	Equipamentos de iluminação	10	Distribuidores automáticos

Anexo C

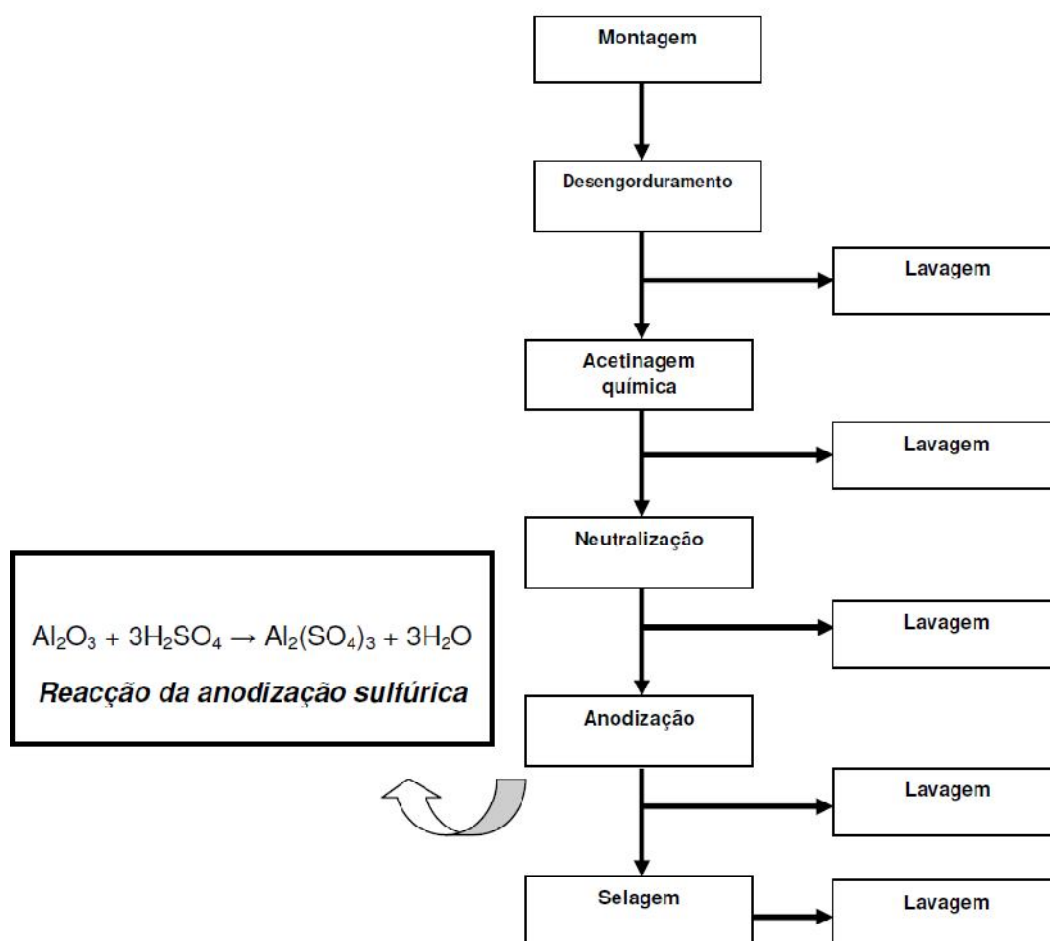
Fluxograma do processo de separação dos diferentes componentes dos aparelhos de televisão e monitor para gerar matéria-prima⁶.



⁶ Fonte: Siikamäki, R. (2006). *Glass Can Be Recycled Forever - Utilisation of end-of-life cathode ray tube glasses in ceramic and glass industry*. The University of Art and Design Helsinki, Finland.

Anexo D

Esquema representativo das etapas envolvidas no processo de anodização [5].



Anexo E
Fluxograma do processo de depuração, numa ETARI, dos efluentes gerados numa instalação de anodização do alumínio [27].

