INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

NOVA ALTERNATIVA PARA REAPROVEITAMENTO DO RESÍDUO PERIGOSO
GERADO NA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO PRIMÁRIO (SPL): OBTENÇÃO DE
VIDROS OPACOS E FRITAS

ULISSES SOARES DO PRADO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador: Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO

2008

Universidade de São Paulo

Janus

RELATÓRIO DE DEFESA

Aluno: 85134 - 5002321 - 1 / Página 1 de 1

Relatório de defesa pública de Tese do(a) Senhor(a) Ulisses Soares do Prado no Programa: Tecnologia Nuclear, do(a) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo.

Aos 13 dias do mês de maio de 2008, no(a) Aud.Profº Rui Ribeiro Franco realizou-se a Defesa da Tese do(a) Senhor(a) Ulisses Soares do Prado, apresentada para a obtenção do título de Doutor em Ciências - Área: Tecnologia Nuclear - Materiais, intitulada:

"Nova alternativa para reaproveitamento do resíduo perigoso gerado na produção de alumínio primário (SPL): obtenção de vidros opacos e fritas."

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Vínculo do Docente	Sigla da Unidade	Resultado
José Carlos Bressiani	Presidente	IPEN	Aprovado
Samuel Marcio Toffoli	Titular	EP - USP	Aprovado
Jorge Alberto Soares Tenorio	Titular	EP - USP	Aprovado
José Roberto Martinelli	Titular	IPEN	Aprovado
Anselmo Ortega Boschi	Titular	UFSCar - Externo	Aprovado

Resultado Final: Aprovado

Eu, Maria do Rosario Tavares Ferreira , Secretária, lavrei o presente relatório, que assino juntamente com os(as) Senhores(as) examinadores. São Paulo, aos 13 dias do mês de maio de 2008.

Samuel Marcio Toffoli

José Roberto Martinelli

Jorge Alberto Soares Tenorio

Anselmo Ortega Boschi

José Carlos Bressiani
Orientador(a)

À Sandra, Maria, Pedro e meus pais, Ivanilde e Júlio.

PUBLICAÇÕES

- “Obtenção de vidros e vitrocerâmicas utilizando lama vermelha gerada na produção de alumínio”, 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC, junho, 2006.
- “Obtenção de vidros a partir do resíduo gerado na demolição de cubas de alumínio (SPL)”, 3º Congresso Internacional do Alumínio, São Paulo, SP, maio, 2007.
- Utilização do resíduo gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio na fabricação de vidros: (I) Tratamento e caracterização do resíduo, 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, BA, junho, 2007.
- Utilização do resíduo gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio na fabricação de vidros: (II) Obtenção de vidros opacos, 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, junho, 2008.
- Utilização do resíduo gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio na fabricação de vidros: (III) Obtenção de fritas para revestimentos, 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, junho, 2008.

PATENTE

- Depósito de Pedido de Patente PI-0704596-4, “Fritas e vidrados utilizando resíduo industrial gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio”, 13/11/2007.

*Quando as coisas se tornam muito complicadas, às vezes
faz sentido parar e pensar: será que fiz a pergunta certa?*

Enrico Bombieri

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1. Noções básicas de produção de alumínio.....	4
3.1.1. Aspectos gerais.....	4
3.1.2. Linhas de redução.....	5
3.1.3. Consumo energético para produção de alumínio.....	7
3.1.4. O banho eletrolítico.....	7
3.1.5. Células eletrolíticas.....	9
3.1.6. O catodo.....	9
3.1.7. Revestimento das cubas.....	11
3.2. O “Spent Pot Lining” – SPL.....	14
3.2.1. Problemas ambientais relacionados com a indústria do alumínio.....	14
3.2.2. O SPL como resíduo perigoso.....	17
3.2.3. Mecanismos de formação do SPL.....	18
3.2.4. Características físico-químicas do SPL.....	22
3.2.5. Alternativas para disposição do SPL.....	24
3.3. Vidros como alternativa para imobilização de resíduos.....	32
3.3.1. Revisão da literatura – vidros utilizando resíduos.....	32
3.3.2. Vidros contendo fluoretos.....	33
3.3.3. Vidros opacos.....	35
3.3.4. Fritas e vidrados.....	39

4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51
4.1.	Coleta da amostra e preparação do resíduo.....	51
4.2.	Caracterização do resíduo bruto.....	53
4.3.	Tratamento do resíduo.....	53
4.4.	Obtenção de vidros.....	54
4.4.1.	Matérias-primas usadas nas composições dos vidros.....	54
4.4.2.	Procedimento de fusão, tratamento e caracterização dos vidros opacos.....	56
4.4.3.	Procedimento de fusão, tratamento e caracterização das fritas.....	57
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1.	Caracterização e tratamento do resíduo.....	60
5.2.	Utilização do SPL em vidros opacos.....	70
5.3.	Utilização do SPL em fritas.....	76
5.4.	Comportamento dos cianetos e dos fluoretos durante as etapas do processamento.....	91
5.5.	As possibilidades de utilização do SPL sem tratamento.....	95
6.	CONCLUSÕES.....	96
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

AGRADECIMENTOS

- À Alcoa Alumínio S.A. pela oportunidade, apoio logístico e financeiro e por acreditar na proposta deste trabalho.
- Ao programa de Pós-graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.
- Ao Dr. José Carlos Bressiani pela orientação e incentivo durante a execução deste trabalho.
- Ao Dr. José Roberto Martinelli pelo apoio e sugestões.
- Aos colegas e técnicos do Laboratório de Cerâmica do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) pela colaboração.
- Ao Eng. Marcelo Suster da Alcoa Alumínio S.A. pelo incentivo.
- À Endeka Ceramics pela ajuda, em especial ao Eng. Luciano Luis da Silva.

NOVA ALTERNATIVA PARA REAPROVEITAMENTO DO RESÍDUO PERIGOSO GERADO NA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO PRIMÁRIO (SPL): OBTENÇÃO DE VIDROS OPACOS E FRITAS

Ulisses Soares do Prado

RESUMO

O resíduo gerado na demolição do revestimento de cubas eletrolíticas de produção de alumínio é classificado, segundo normas internacionais e a ABNT, como resíduo perigoso devido à presença de fluoretos e cianetos. Este trabalho apresenta uma nova alternativa para eliminação desse resíduo, conhecido como “spent pot lining” ou simplesmente, SPL, segundo a qual os cianetos são destruídos termicamente e parte do flúor fixada em vidros entrando em sua composição. Foi realizado estudo inédito para a aplicação da fração mais carbonosa desse resíduo, que corresponde à metade do todo, como matéria-prima para obtenção de vidros opacos e fritas aplicáveis em vidrados para revestimentos cerâmicos. Para tal, foi estudado o tratamento térmico prévio do o SPL com adição de calcário, para eliminação de carbono e cianetos e minimização da volatilização dos fluoretos durante o aquecimento, tendo sido determinados os parâmetros ideais para esse tratamento. Após tratamento, o resíduo foi utilizado como parte da composição de vidros opacos tendo uma das formulações sido analisada quanto a sua composição química, resistência química e análise microestrutural. O resíduo tratado também foi utilizado na formulação de fritas usadas nos vidrados de revestimentos cerâmicos e em algumas composições obteve-se fritas similares às comerciais. Estas foram comparadas às comerciais segundo critérios específicos, com resultados bastante promissores. Os teores de fluoretos e cianetos foram analisados nas várias fases do processo de obtenção dos vidros opacos e das fritas.

NEW ALTERNATIVE FOR REUSE HAZARDOUS WASTE FROM THE PRIMARY ALUMINUM PRODUCTION PROCESS (SPL): PRODUCTION OF THE OPAL GLASS AND FRITS

Ulisses Soares do Prado

ABSTRACT

The solid waste from deteriorated linings of cells in the aluminum metal production is called “spent pot lining” or “SPL”. Because of the presence of leachable cyanide and fluoride compounds the SPL is classified by international standards and the Brazilian Association of Technical Standard (ABNT) as hazardous waste. The purpose of the present work is to evaluate the use of this carbonaceous fraction as a raw material to obtain glasses. This fraction or “first cut” is half of the total waste. It’s a new alternative way for disposing this waste by thermally decomposing the cyanides and fixing part of the fluorides into the glass structure. This work also evaluates the use of SPL to obtain opal glasses and glass frits which could be further used as glazes in the ceramic industry. The SPL was previously heat treated and mixed to lime to eliminate carbon and to minimize the fluoride volatilization, respectively. The heat treatment conditions were optimized. The treated waste was mixed with other inorganic compounds to obtain opal glasses. The materials were analyzed to determine the final composition, corrosion resistance and microstructural characteristics. The treated SPL was also used to obtain glass frits with similar characteristics of commercial materials. These materials were compared to commercial materials considering specific criteria and the results were promising. In both cases the fluorine and cyanide contents were analyzed during the entire glass production process.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01:	Principais insumos para produção de 1 t de alumínio primário.....	5
Tabela 02:	Dados gerais de três diferentes projetos de Salas forno.....	6
Tabela 03:	Propriedades gerais dos blocos catódicos.....	14
Tabela 04:	Evolução da emissão de fluoretos (gás e particulados) nas plantas de redução de alumínio.....	17
Tabela 05:	Reações químicas possíveis na cuba	20
Tabela 06:	Fases encontradas no SPL.....	23
Tabela 07:	Comparação entre as composições do primeiro e segundo cortes excluindo-se o carbono.....	24
Tabela 08:	Vantagens e desvantagens do uso do SPL do 1º corte em siderurgia.....	30
Tabela 09:	Análise química de vidros opacos comerciais.....	38
Tabela 10:	Principais matérias-primas usadas na fabricação de fritas.....	44
Tabela 11:	Fatores dilatométricos molares segundo Appen para vidros de silicato.....	49
Tabela 12:	Análise química das materiais-primas usadas no projeto.....	55
Tabela 13:	Composições dos vidros opacos fundidos.....	56
Tabela 14:	Formulações das principais fritas obtidas.....	58
Tabela 15:	Composição química do SPL de primeiro corte sem tratamento.....	61
Tabela 16:	Teor de metais lixiviados no SPL bruto comparados com os limites preconizados pela norma NBR 10004/04.....	63
Tabela 17:	Teor de constituintes solubilizados no SPL comparados com os limites preconizados pela norma NBR 10004/04.....	64
Tabela 18:	Características dos vidros obtidos na fusão e vertimento.....	71

Tabela 19:	Composição química do vidro VO-4 obtido.....	73
Tabela 20:	Características das fritas fundidas.....	78
Tabela 21:	Análise química de algumas fritas obtidas.....	81
Tabela 22:	Comparação entre os valores de α calculados segundo Appen e obtidos experimentalmente.....	88
Tabela 23:	Algumas propriedades físico-químicas das fritas obtidas comparadas as fritas comerciais análogas.....	90
Tabela 24:	Quantidade de fluoretos determinada nos vidros obtidos.....	92
Tabela 25:	Teor de metais lixiviados na frita FRG-14 segundo a norma NBR 10004/04.....	93
Tabela 26:	Teor de constituintes soubilizados na frita FRG-14 segundo a norma NBR 10004/04.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01:	Arranjo geral de células eletrolíticas na Sala forno.....	6
Figura 02:	Diagrama de fases do sistema $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$	8
Figura 03:	Célula eletrolítica tipo Soderberg.....	10
Figura 04:	Célula eletrolítica com anodo pré-cozido.....	10
Figura 05:	Organização dos átomos de carbono em função da temperatura - a grafitação requer temperaturas muito elevadas.....	13
Figura 06:	Distribuição de fluoretos (% em peso) em cuba de 225KWA com 2400 dias de operação.....	21
Figura 07:	Distribuição relativa de cianetos em cuba de 225KWA com 2.400 dias de operação.....	22
Figura 08:	Quantidades típicas dos componentes existentes no SPL.....	23
Figura 09:	Fluxograma do processo Reynolds.....	27
Figura 10:	Resumo do balanço de massa no co-processamento do SPL.....	31
Figura 11:	Espalhamento característico causador da opacidade que é função do tipo, tamanho e distribuição da fase secundária.....	36
Figura 12:	Nucleação e crescimento de cristal característico de vidros opacos..	37
Figura 13:	Fluxograma típico de produção de fritas.....	41
Figura 14:	Curva de expansão característica de um vidrado.....	47
Figura 15:	Determinação experimental da diferença de contração (ΔC) entre o vidrado e o suporte.....	49
Figura 16:	Seqüência de moagem da amostra de SPL.....	52
Figura 17:	(A) Forno a Gás/oxigênio usado na fusão dos vidros; (B) Retirada do cadinho com o vidro fundido.....	54
Figura 18:	Seqüência de operação para obtenção de fritas no forno à gás: vertimento do vidro em água e escorrimento do líquido.....	57
Figura 19:	Forno contínuo de rolos à gás da CIFEL.....	59
Figura 20:	DRX do SPL de primeiro corte sem tratamento.....	62
Figura 21:	Análise Térmica Gravimétrica do SPL bruto.....	62

Figura 22:	Micrografia (MEV) do SPL moído com identificação das partículas pelo EDS.....	65
Figura 23:	Curvas de difração de raios X mostrando a evolução das fases do SPL em função da temperatura de calcinação.....	66
Figura 24:	Curvas de difração de raios X mostrando a evolução das fases resultantes do SPL em função da temperatura de calcinação.....	67
Figura 25:	Curvas de difração de raios X do resíduo calcinado a 870°CX4h sem adição (A) e com adição de 20% de calcário (B).....	68
Figura 26:	Micrografia (MEV) do resíduo calcinado com adição de 20% de calcário.....	68
Figura 27:	ATG's comparativas do resíduo bruto e com adição de calcário.....	69
Figura 28:	Corpos de prova de vidro moldados das composições VO1, VO2, VO3 e VO4.....	71
Figura 29:	Curva de difração de raios X do vidro VO-3.....	72
Figura 30:	Curva de difração de raios X do vidro VO-4.....	72
Figura 31:	Fotomicrografias em MEV da amostra VO-4 sem ataque.....	74
Figura 32:	Fotomicrografias em MEV da amostra VO-4 atacadas por H ₂ SO ₄ concentrado por 20 minutos.....	75
Figura 33:	Razão de dissolução (RD) do vidro VO-4.....	76
Figura 34:	Seqüência da aplicação de algumas fritas obtidas.....	77
Figura 35:	Comparação de duas fritas de mesma composição partindo do resíduo bruto (FRG-6) e do resíduo calcinado (FRG-9).....	79
Figura 36:	Fritas FR-G -12/13/14 obtidas e revestimentos 15X15 cm com aplicação de vidrados obtidos das respectivas fritas.....	80
Figura 37:	DRX da frita FRG-12 e do vidrado equivalente obtido com a frita.....	82
Figura 38:	DRX da frita FRG-13 e do vidrado equivalente obtido com a frita.....	83
Figura 39:	DRX da frita FRG-14 e do vidrado equivalente obtido com a frita.....	83
Figura 40:	Fotomicrografias em MEV da Amostra do vidrado VD-12 : (A) sem ataque; (B) com ataque de H ₂ SO ₄ concentrado por 20min.....	84
Figura 41:	Fotomicrografias em MEV da Amostra do vidrado VD-13: (A) sem ataque; (B) com ataque de H ₂ SO ₄ concentrado por 20min.....	84
Figura 42:	Fotomicrografias em MEV da amostra do vidrado VD-14: (A) sem ataque; (B) com ataque de H ₂ SO ₄ concentrado por 20min.....	84
Figura 43:	Fotomicrografias da camada de vidrado correspondentes as fritas FRG-12/13/14.....	85

Figura 44:	Curva dilatométrica do vidrado correspondente a frita FRG-12.....	86
Figura 45:	Curva dilatométrica do vidrado correspondente a frita FRG-13.....	87
Figura 46:	Curva dilatométrica do vidrado correspondente a frita FRG-14.....	87
Figura 47:	Resultado do teste de escorrimento comparando as fritas obtidas neste trabalho com fritas comerciais.....	89

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial inevitavelmente interfere no meio ambiente, seja pela exploração das riquezas da crosta terrestre, seja pela produção de energia necessária ao processo ou ainda pela geração de subprodutos ou rejeitos inerentes a cada atividade. Diante desta realidade e da evolução da consciência ecológica que as populações têm desenvolvido, atualmente, as empresas não devem mais ser avaliadas apenas pelo seu desempenho econômico, mas também por critérios de eco-eficiência e responsabilidade social⁽¹⁾. Essa nova postura exige que o desenvolvimento moderno atenda às necessidades do presente, sem comprometer a capacidade das futuras gerações de garantir suas próprias necessidades. Assim, as empresas tendem e devem ser avaliadas por sua performance econômica, social e ambiental, que são os três pilares do desenvolvimento sustentável.

A indústria de produção de alumínio tem experimentado nos últimos anos uma expressiva taxa de crescimento, e o Brasil tem participação de destaque como o sexto maior produtor e detentor da terceira maior reserva de bauxita, principal matéria-prima para produção do metal. Devido à grande afinidade do alumínio com o oxigênio, o metal não é encontrado na natureza, razão pela qual sua obtenção requer um complexo processamento. Nesse processo, o impacto ambiental é incontestável:

além de serem necessários cerca de 5 quilogramas de bauxita e 14kWh de energia para obtenção de 1 quilograma de alumínio, boa parte das reservas está sob florestas tropicais e as principais emissões do processo, CO₂ e os perfluorcarbonos, são gases do efeito estufa.

O alto consumo energético para produção do metal tem interferência no meio ambiente e há também grande geração de resíduos sólidos no processo de produção do metal e de beneficiamento do minério. Dentre os resíduos sólidos, o material gerado na demolição do revestimento catódico das cubas de redução eletrolítica, conhecido como “spent pot lining” (SPL) é objeto de muita preocupação por ser classificado como resíduo perigoso segundo normas internacionais e também pela norma ABNT NBR 10004, em função da presença de fluoretos e cianetos em sua composição.

Estima-se uma geração global de SPL em torno de 1 milhão de toneladas por ano e ainda não se encontrou um método adequado para destinação desse resíduo que atenda bem as necessidades ambientais e econômicas. Boa parte do resíduo gerado nos mais de 100 anos do processo de fabricação do alumínio encontra-se depositado em aterros industriais, gerando grande passivo ambiental que requer uma solução técnica, econômica e ambientalmente correta.

Neste trabalho foi estudada uma alternativa para a disposição da fração carbonosa do SPL, que corresponde à metade do resíduo gerado. Buscou-se uma alternativa para usá-lo como matéria-prima em outros processos industriais, mais precisamente na obtenção de vidros. Para tal, foi estudado o tratamento do resíduo para torná-lo adequado às aplicações propostas e desenvolvidos os processos de obtenção de vidrados para recobrimento de revestimentos cerâmicos e de vidros opacos, os quais podem absorver quantidades significativas do resíduo. Na rota de processamento proposta os cianetos foram totalmente destruídos e grande parte dos fluoretos foi fixada nos vidros.

2. OBJETIVOS

Desenvolver uma nova e inédita metodologia para disposição da fração mais carbonosa do resíduo sólido gerado em grande quantidade pela indústria do alumínio, conhecido como “spent pot lining” (SPL).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. NOÇÕES BÁSICAS DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO

3.1.1. Aspectos gerais

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, aproximadamente 8% do total em peso^(2,3), e está presente em cerca de 250 diferentes minerais. Devido a sua grande afinidade com o oxigênio não se encontra o metal puro na crosta, mas sempre combinado com outros elementos principalmente como óxidos e silicatos. Dentre as matérias-primas naturais que contém alumínio em maior quantidade, a bauxita é a mais importante, com teor equivalente de óxido de alumínio entre 35 e 45% em peso, e cuja ocorrência concentra-se mais nas regiões tropicais. O Brasil tem um papel de destaque nesse cenário com a terceira maior reserva do mundo⁽⁴⁾.

Nas últimas décadas o consumo de alumínio tem experimentado um crescimento acentuado, em função da diversificação de sua aplicação, relacionada às suas características físico-químicas, com destaque para o baixo peso específico comparado com o de outros metais de grande consumo, a resistência à corrosão, a alta condutibilidade elétrica e térmica, e o baixo ponto de fusão.

O óxido de alumínio é obtido via processo químico (processo Bayer) no qual o alumínio da bauxita dissolvido em soda cáustica é filtrado para separar-se todo o sólido, concentrando-se o filtrado para cristalização da alumina. Os cristais são secados e calcinados para eliminação da água. A dificuldade em obter o

alumínio metálico está na grande estabilidade do óxido e hoje, o método mais viável para sua obtenção é a eletrólise, processo denominado Hall-Hèroult. Embora o alumínio tenha sido obtido pela primeira vez em 1825 por H. C. Oersted, apenas em 1886 desenvolveu-se um processo industrial economicamente viável de redução do óxido. Naquele ano, dois cientistas desenvolveram o mesmo processo trabalhando independentemente: Charles Martin Hall nos EUA e Paul Hèroult na França.

Para a obtenção do alumínio por eletrólise, a alumina é carregada de forma controlada em um eletrólito fundido, formado principalmente por criolita, fluoreto de alumínio e fluorita numa célula de redução, onde a passagem da corrente elétrica reduz a alumina decantando o alumínio metálico no fundo da cuba. O oxigênio liberado reage com o anodo de carbono, segundo a reação abaixo:

Para obtenção de 1 tonelada de alumínio primário são consumidos em torno de 5 toneladas de bauxita e outros importantes insumos, indicados na Tabela 01:

Tabela 01: Principais insumos para produção de 1t de alumínio primário⁽⁵⁾

Insumo	Quantidade
Alumina	1930 kg
Energia elétrica	14 a 16,5x10 ³ kWh
Criolita + Fluoreto de alumínio	30 a 40 kg
Carbono (coque + piche)	400 a 500 kg

3.1.2. Linhas de redução

Nas indústrias de alumínio as células de produção são dispostas linearmente, uma ao lado da outra em longos galpões conhecidos como “salas forno”. As células são arranjadas em série e o catodo de uma célula é conectado ao anodo da próxima e assim sucessivamente (Figura 01). Enquanto a corrente é constante, a voltagem está entre 4 e 5 volts e a maioria das salas forno atuais possui de 150 a 288 células individuais. Na Tabela 02 são mostrados dados atuais de três projetos de salas forno.

Usualmente não se vincula o tamanho da célula a sua dimensão física e sim à amperagem que passa por ela. As menores células em operação são de 50KA e as maiores de 300KA que equivalem a capacidades produtivas de cerca de 360 e 2300 kgAl/dia respectivamente. A vida típica da cuba eletrolítica de cada célula está entre 1000 e 2000 dias, mas há plantas onde a vida média das cubas pode atingir 2500 dias enquanto a vida de uma cuba individualmente pode atingir mais de 4000 dias⁽³⁾.

Figura 01: Arranjo geral de células eletrolíticas na sala forno

Tabela 02: Dados gerais de três projetos diferentes de Salas forno⁽⁶⁾

Tipo de célula	A	B	C
Modelo	AP18	AP30	AP50
Nº de linhas/cubas	3/720	2/576	1/336
Amperagem (kA)	190	320	500
Capacidade (1000t/ano)	380	500	460
Produtividade (t/a/func.)	350	550	750
Custo do investimento (US\$/t)	4500	4000	3400
Emissões de CO ₂ (t/t _{Al})	1,8	1,8	1,6

3.1.3. Consumo energético para produção do alumínio

“O alumínio é praticamente energia empacotada”⁽⁶⁾, pois a grande estabilidade do óxido de alumínio requer muita energia para isolar o metal. O consumo teórico para produção de 1 quilograma de alumínio a 977°C é de 6,34kWh⁽³⁾, entretanto a eficiência do processo é menor que 50% e o consumo energético atual está entre 14 e 16,5kWh/kg, sendo que as melhores plantas operam com consumo em torno de 13kWh/kg. Em termos relativos isso equivale a um consumo de 3 toneladas de carvão mineral para obtenção de 1 tonelada de alumínio. Ainda assim, desde o início da obtenção de alumínio pelo processo Hall-Hèroult, obteve-se significativa evolução se comparado com as primeiras unidades do fim do século XIX, onde o consumo era de 42kWh/kg⁽²⁾. No caso específico do Brasil, considerado o ano base de 2004, foram consumidos 22,077GWh de energia elétrica na produção de alumínio, que corresponde a 6,4 % do consumo de energia elétrica do país⁽⁷⁾.

3.1.4. O banho eletrolítico

A grande estabilidade do óxido de alumínio inviabiliza a redução convencional: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Al} + 3\text{CO}$ como se faz para obtenção do ferro e além disso, o alumínio forma compostos estáveis com carbono e com carbono e oxigênio. Processos de eletrólise convencional (em água) como o usado na obtenção do cobre e do zinco também são inviáveis porque o alumínio reage com a água. A alumina é insolúvel na maioria dos solventes, incluindo a maioria dos sais fundidos. Quando fundida, a criolita, Na_3AlF_6 , consegue dissolver a alumina e é o principal componente do banho. Ela funde-se congruentemente a 1010°C segundo mostrado na figura 02 e a adição de fluoreto de alumínio (AlF_3) na proporção correta diminui a temperatura de fusão do banho. A fluorita (CaF_2) adicionada em proporção correta também abaixa a temperatura de fusão do banho. A composição típica dos banhos eletrolíticos é a seguinte⁽³⁾:

- Criolita (Na_3AlF_6) = 80 a 85%
- Fluorita (CaF_2) = 4 A 6%
- Fluoreto de Alumínio (AlF_3) = 6 A 13%
- Alumina (Al_2O_3) = 2 a 4%

Em alguns casos, estão presentes no banho em menores proporções os fluoretos de magnésio (MgF_2) e lítio (LiF), oriundos da adição de Li_2CO_3 e MgO ou MgCO_3 , cujo objetivo é diminuir a temperatura de fusão do eletrólito.

A temperatura típica do banho durante a operação da célula varia entre 940 e 970°C, e por meio da eletrólise é promovida a reação de redução: $2\text{Al}_2\text{O}_{3(l)} + 3\text{C}_{(s)} = 4\text{Al}_{(l)} + 3\text{CO}_2$. As reações eletrolíticas que ocorrem durante o processo são complexas, sendo o íon Na^+ responsável por 95% do transporte da corrente elétrica.

Durante o processo o alumínio metálico vai sendo depositado no fundo da cuba (catodo), sendo que a densidade do banho deve ser 0,20 g/cm^3 menor que a densidade do alumínio fundido que é de 2,30 g/cm^3 (a 960°C), para evitar a mistura e conseguir boa separação entre o metal e o eletrólito⁽³⁾.

Figura 02: Diagrama de Fases do sistema $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ ⁽³⁾

3.1.5. Células eletrolíticas

São duas as tecnologias mais usadas nas células eletrolíticas: as cubas Soderberg (figura 03) e as cubas com anodos pré-cozidos (figura 04), que se diferem basicamente pela concepção do anodo. As primeiras usam anodo único, fabricado a partir de pasta de piche e coque de petróleo e o “cozimento” do material é feito na própria célula. As células “pré-baked” utilizam vários anodos pré-formados, fabricados previamente em uma unidade fabril específica. A tendência mundial é de usar esta última devido ao fato de ser mais eficiente, mais fácil de operar e, principalmente, menos poluente.

O consumo do anodo é contínuo pela formação de dióxido de carbono e segundo Grjotheim et al⁽³⁾ a taxa de desgaste típica é de 1,5 cm/dia. O anodo Soderberg é recomposto “in loco” com a adição periódica de piche (25% em peso) e coque de petróleo e nas células com anodos pré-cozidos, eles são trocados periodicamente em intervalos entre 22 e 26 dias.

Outra vantagem das células com anodos pré-cozidos é o consumo de carbono que chega a 400 kg/t_{Al} contra 500 a 550 kg/t_{Al} nos anodos Soderberg. Esses valores são muito superiores ao consumo teórico previsto na reação de redução que é de 333 kg/t_{Al}⁽⁸⁾.

3.1.6. O catodo

A própria parte inferior do corpo da célula eletrolítica funciona como o catodo do processo, além de ser o local onde ficam confinados o alumínio líquido produzido e o banho eletrolítico, normalmente chamado de cuba. Ela é composta de muitos materiais que no final da sua vida útil geram o que se conhece como “Spent Pot Lining” (SPL) ou “Resíduo Gasto de Cuba” (RGC), que é um grande problema ambiental e objeto principal de estudo neste trabalho.

É o revestimento dessa cuba que determina a vida útil da célula eletrolítica que atinge em média mais de 2000 dias de operação, embora casos individuais atinjam 4000 dias de operação^(8,9).

Figura 03: Célula eletrolítica tipo Soderberg

Figura 04: Célula eletrolítica com anodo pré-cozido

Em mais de 100 anos de utilização das células de redução eletrolítica idealizada por Charles M. Hall e Paul H. T. Hèroult, pouca coisa mudou conceitualmente. Nos primeiros projetos de Hèroult, em 1892/1893, o revestimento era um monólito carbonoso, obtido pelo apisoamento da massa na própria cuba. Composta por uma mistura de coque metalúrgico, coque de petróleo ou antracito ligados por alcatrão, o cozimento da massa era feito com aquecedores ou diretamente pela passagem da corrente elétrica na célula. A partir de 1920, foram introduzidos na França, revestimentos do fundo da cuba com blocos pré-cozidos, mas a corrente ainda era conduzida pelo fundo da cuba, conceito alterado anos depois quando foram introduzidas as barras coletoras, ligadas a cada bloco individualmente. Com esse desenvolvimento a vida das cubas ultrapassou dois anos⁽⁸⁾.

Hoje a cuba é revestida por pasta carbônica e materiais refratários e isolantes, além dos blocos de carbono. Os materiais carbonosos, além de condutores da corrente elétrica, funcionam como revestimento de trabalho, que tem a função de conter o alumínio líquido e o banho na cuba. Já os refratários e isolantes têm resumidamente as seguintes funções⁽⁷⁾:

- Alicerce: funcionam como suporte e niveladores dos blocos catódicos;
- Barreira primária: prevenção contra infiltração e penetração;
- Isolamento: para minimizar as perdas térmicas da cuba e melhorar o balanço energético.

3.1.7. Revestimento das cubas – materiais carbonosos

As características requeridas ao revestimento da cuba resumidas por Grjotheim et al⁽²⁾, devem apresentar:

- Alta condutividade elétrica;
- Elevada resistência ao choque térmico;
- Baixa condutividade térmica;
- Bom contato elétrico com o metal e as barras coletoras;
- Elevada resistência à erosão pela movimentação do banho e/ou eletrólito;
- Área superficial mínima possível.

São utilizados dois tipos de materiais carbonosos nas cubas: os blocos catódicos e as massas de socar (ou pastas) que preenchem o espaço deixado entre os blocos e entre os blocos e a carcaça da cuba.

As principais fontes de carbono usados na obtenção dos materiais carbonosos são o antracito, o grafite e os ligantes, descritos a seguir:

Antracito

Material natural de origem fóssil, que difere das outras ocorrências naturais de materiais carbonosos, como o carvão mineral e o lignito pelo seu baixo teor de enxofre e voláteis.

Grafite

Embora haja ocorrências naturais, o grafite sintético é o utilizado na fabricação de blocos catódicos que são obtidos a partir do tratamento térmico de coque de petróleo em temperaturas que podem variar de 500 a 3000°C. Quanto maior a temperatura, maior o grau de grafitação obtido, conforme apresentado na figura 05.

Ligantes

Para a produção de blocos catódicos o principal ligante usado é o piche obtido a partir da destilação do carvão mineral e também usado nas massas de socar. Nestas últimas também são usados ligantes sintéticos, normalmente baseados em resinas fenólicas ou furânicas.

Blocos catódicos

Dependendo do processo de fabricação e principalmente do grau de grafitação dos blocos, eles são didaticamente classificados em⁽⁸⁻¹⁰⁾:

- ✓ Grafitizados: os ligantes e os agregados são grafitizáveis e o tratamento térmico deve ser a 3000°C o que leva o material a um grau de grafitação elevado.
- ✓ Semi-grafitizado: matérias primas grafitizáveis e tratamento a 2300°C.
- ✓ Semi-grafítico: obtido a partir de um agregado pré-grafitizado e de tratamento a temperatura inferior a 1200°C.
- ✓ Amorfo: cozido a 1200°C. Apenas parte do material é grafitizado e o restante do agregado é antracito. O tratamento térmico pode ser elétrico (ECA) ou a

gás (GCA). Nos blocos com base amorfa pode ser adicionado grafite como agregado, de 20 a 70% em peso.

Figura 05: Organização dos átomos de carbono em função da temperatura - a grafitação requer temperaturas muito elevadas⁽⁸⁾

Na tabela 03 são comparados os diferentes tipos de blocos catódicos usados na indústria do alumínio.

Tabela 03: Propriedades gerais dos blocos catódicos ^(8,9)

Propriedade	Tipo de Bloco			
	Amorfo	Semi Grafítico	Semi Grafitizado	Grafitizado
Densidade Real (g/cm ³)	1,85-1,95	2,05-2,15	2,05-2,18	2,2
Densidade Aparente (g/cm ³)	1,50-1,55	1,60-1,70	1,55-1,65	1,6-1,8
Porosidade Total (%)	18-25	20-25	15-30	25
Porosidade Aberta (%)	15-18	15-20	-	-
Resistividade Elétrica (μΩm)	30-50	15-30	12-18	8-14
Condutividade Térmica (W/Km)	8-15	30-45	32	80-120
Resistência a Compressão (MPa)	25-30	25-30	-	15
Quantidade de Cinzas (%)	3-10	0,5-1,0	<1,5	<0,5

3.2. O “Spent Pot Lining” - SPL

3.2.1. Problemas ambientais relacionados com a indústria de alumínio

Anualmente são processadas pela indústria do alumínio 125 milhões de toneladas de bauxita, que requerem a devastação de grandes áreas, com grande parte dos jazimentos localizada em florestas tropicais (14,5%). A reabilitação das áreas de mineração deve seguir as diretrizes do UNEP (United Nations Environment Program) da ONU – “Instruções para o Gerenciamento Ambiental da Produção de Alumina”⁽⁵⁾.

Em números aproximados pode-se dizer que são necessários 5 quilogramas de bauxita para produção de 1 quilograma de alumínio primário, o que mostra que grande parte da massa inicial será perdida no processo industrial na forma de resíduos sólidos ou líquidos ou emissões. Na etapa da refinaria, na qual a bauxita é purificada, há geração de 1,5 a 3 toneladas de resíduo para cada tonelada de alumínio produzido. Esse resíduo que se apresenta como uma polpa alcalina de pH entre 12 e 13 contendo 10 a 30% de sólidos exige cuidado na sua disposição

para evitar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas e assegurar a proteção do solo e dos mananciais⁽¹¹⁾. Conhecido como “lama vermelha”, é depositado em grandes lagos, devidamente isolado onde o sólido é decantado e o líquido alcalino reaproveitado no processo industrial.

O consumo energético para a produção de alumínio é extremamente elevado e a geração dessa energia tem um impacto ambiental significativo. A produção de 1 tonelada de alumínio requer mais 14000 kWh, que equivale ao consumo de 3 toneladas de carvão mineral ou 1,5 toneladas de óleo combustível. Cerca de 40% da energia gerada para produção de alumínio no mundo vem de combustíveis fósseis⁽¹²⁾, que além de contribuir para a exaustão de fontes energéticas não-renováveis, provocam a emissão de uma quantidade muito grande de poluentes na atmosfera. No Brasil toda a energia gerada para a produção do alumínio é proveniente de hidroelétricas, fonte que, embora mais limpa e renovável exerce impacto sobre o meio ambiente.

Além dessas emissões na geração de energia, o processo industrial da obtenção de alumina também é responsável pela geração diária de gases nocivos na atmosfera. Na refinaria, a calcinação da alumina é responsável pela emissão de NO_x e SO_x e particulados que são minimizados pela captação em filtros e precipitadores eletrostáticos.

Estima-se que anualmente são emitidas 110 milhões de toneladas de CO₂ equivalente para a produção de alumínio primário, oriundas principalmente da produção de energia e dos gases gerados na redução: oxidação dos materiais carbonosos, redução da alumina e geração de perfluorcarbonos (PFC's), CF₄ e C₂F₆. Isso representa cerca de 1% dos gases gerados pelo o homem que contribuem para o efeito estufa (GEE)⁽⁵⁾. Estima-se que durante uma operação normal de uma célula eletrolítica os principais gases emitidos são o CO₂ (80 a 90%) e CO (10 a 20%) que equivalem a 1400 a 1800 kg_{CO2}/t_{alumínio} e 125 a 340 kg_{CO}/t_{alumínio}⁽¹³⁾. Porém é comum ocorrer na operação o fenômeno denominado de efeito anódico, em que acontece uma sobre voltagem na superfície do anodo propiciando condições para formação dos perfluorcarbonos segundo as reações descritas a seguir⁽¹⁴⁾:

A evolução do processo industrial tem diminuído muito a incidência do efeito anódico na operação e, conseqüentemente a emissão de fluoretos conforme levantamento do International Aluminum Institute (IAI) apresentado na tabela 04⁽¹⁵⁾. As emissões de globais de CF₄ estão hoje em torno de 0,2 a 0,5 kg/t_{alumínio} e no Brasil em 0,23 kg/t⁽⁴⁾. Embora essas quantidades pareçam pequenas em relação ao CO e CO₂ emitidos, segundo o IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) o potencial de aquecimento global (GWP) do CF₄ e do C₂F₆ são respectivamente de 5.700xCO₂ e 11.900xCO₂.

Ainda no processo de redução, há a geração de resíduos sólidos da captação das cubas, da varrição das salas forno e de todo o revestimento gasto das cubas demolido após sua vida útil. Dentre os resíduos sólidos, o material gerado na demolição do revestimento catódico das cubas de redução eletrolítica, "Spent Pot Lining" (SPL), é objeto de muita preocupação por tratar-se de um resíduo perigoso, pela presença de fluoretos e cianetos em sua composição. A quantidade desse resíduo gerada nas plantas industriais modernas, segundo Miksa et al⁽¹⁶⁾, está entre 20 e 30 quilogramas de SPL por tonelada de alumínio produzido, dependendo das características de cada unidade produtora. Estima-se uma geração anual de SPL de 800.000 a 1.000.000 de toneladas⁽¹⁷⁾. As características particulares e perigosas desse resíduo têm consumido muito investimento e pesquisa na busca de soluções que sejam econômica e ambientalmente corretas, mas até hoje, não se encontrou nenhuma solução que possa ser considerada satisfatória. Grande parte do resíduo gerado pelos mais de cem anos de vida do processo atual de produção de alumínio encontra-se enterrado em aterros industriais e, das muitas alternativas desenvolvidas nenhuma conseguiu uma solução definitiva e convincente, tanto que cada unidade geradora do SPL tem uma política própria e particular de gerenciamento de resíduo. A maioria dos métodos de inertização acaba gerando mais resíduo que a situação de referência, e alguns processos desenvolvidos que consomem totalmente o SPL ainda apresentam problemas técnicos e econômicos para sua consolidação.

Tabela 04: Evolução da emissão de fluoretos (gás e particulado) nas plantas de redução de alumínio⁽¹⁵⁾

Período	Emissão (kg _{fluoreto} /t _{alumínio produzido})
1940 – 1955	12 – 15
1955 – 1975	2 – 6
1975 -	0,5 – 1

3.2.2. O SPL como resíduo perigoso

Classificado como resíduo perigoso classe I pela norma ABNT NBR 10004/04⁽¹⁸⁾, o SPL é um problema ambiental sério que requer cuidados especiais para sua disposição e gerenciamento compatível com as normas ambientais existentes⁽¹⁹⁾.

Segundo a ABNT⁽¹⁸⁾, os resíduos sólidos são “*resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nessa definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis face a melhor tecnologia disponível*”. Ainda segundo a mesma norma, a periculosidade de um resíduo é a característica que ele pode apresentar, em função das propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas:

- ✓ Risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices,
- ✓ Riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

Com a aplicação das normas para Lixiviação, Solubilização e Amostragem dos Resíduos Sólidos⁽²⁰⁻²²⁾ e os parâmetros estabelecidos pela NBR 10004, os resíduos podem ser classificados em:

- ✓ Classe I – perigosos
- ✓ Classe II – não perigosos

- Resíduos classe II A – não inertes
- Resíduos classe II B - inertes

O SPL é listado como resíduo perigoso classe I, tóxico pela norma ABNT NBR 10004/04, codificado como K088 (anexo B: resíduos perigosos de fontes específicas, p. 32), cujos constituintes perigosos são os cianetos. Além disso, o extrato do lixiviado do SPL obtido segundo o procedimento da norma ABNT NBR 10005/04⁽²⁰⁾ apresenta fluoretos em teores superiores aos permitidos pela norma: 150 mg/L (Anexo F: concentração – limite máximo do extrato obtido pelo ensaio de lixiviação, p.67). Os valores de cianetos e fluoretos encontrados no extrato do solubilizado⁽²¹⁾ do SPL também extrapolam os limites máximos no extrato de 0,07 e 1,5 mg/L respectivamente (Anexo G: padrões para ensaio de solubilização, p. 69).

Apesar de altamente tóxicos, alguns cianetos como o cianeto de sódio (NaCN) são utilizados em vários segmentos industriais como extração e refino de metais preciosos, deposição eletrolítica de revestimentos metálicos, tratamento térmico em aços, síntese de produtos orgânicos e inorgânicos⁽²³⁾. Segundo Robbins et al⁽²⁴⁾ ele age no organismo como asfixiante celular, combinando-se com o ferro da citocromo-oxidase e rompendo a respiração oxidativa. Seu efeito tóxico não é pré-cumulativo e é detoxicado no organismo para o tiocianato, sendo que os níveis tóxicos dependem, portanto, dos índices de absorção e detoxicação. A asfixia celular, devido à contaminação por cianeto pode causar distúrbios neurológicos, respiratórios e cardiovasculares podendo até ser letal.

Como comentado no item anterior a emissão de fluoretos é danosa ao meio ambiente e além do seu uso na indústria de alumínio, as emissões são significativas na metalurgia, em que compostos com flúor são usados como fluxante de escórias, na indústria vidreira para a produção de alguns vidros específicos e nos processos de geração de energia por carvão, nos quais as emissões dos perfluorcarbonos são significativas⁽²⁵⁾.

3.2.3. Mecanismos de formação do SPL

O carbono não é molhado pelo alumínio líquido e fracamente molhado pelo banho fundido. Portanto, era de se esperar que não houvesse penetração significativa dos fundidos no revestimento carbonoso da cuba, porém a análise do revestimento no final de sua campanha mostrou uma penetração intensa de

contaminantes, inclusive nos materiais refratários e isolantes usados no fundo e nas laterais da cuba.

A força motriz para a penetração do líquido é a impregnação inicial do carbono a partir do sódio, segundo a reação:

Dell^(26,27) sugeriu que a infiltração do sódio ocorre por mecanismo de transporte de vapor através dos poros do material. Segundo Grjotheim et al⁽²⁾ e Sorlie & Oye⁽⁸⁾ o mecanismo mais aceito hoje foi proposto por Dewing⁽²⁸⁾, onde o sódio em seu estado fundamental migra no carbono através da sua rede. O Sódio reage com o grafite formando compostos intermediários nos sítios interlamelares, NaC_{64} , NaC_8 , aumentando a molhabilidade do carbono pelo eletrólito possibilitando a Infiltração^(2,8,9). A penetração do eletrólito e as subseqüentes reações são complexas, dependem das condições termodinâmicas que variam ao longo dos blocos catódicos, como pressão parcial dos gases disponíveis, tipo e qualidade do bloco de carbono, distribuição das isothermas no revestimento, Raio da Criolita ($\text{CR} = \text{NaF}_{\text{mol}}/\text{AlF}_{3\text{mol}}$)⁽⁸⁾. Estes mecanismos têm sido bastante explorados visando entender melhor os mecanismos que determinam a vida da cuba, na busca de obter equipamentos com melhores desempenhos. São também estes mecanismos que irão definir as características finais do SPL. Na tabela 05 estão apresentadas as reações químicas propostas por Lossius & Oye^(29,30) para o processo descrito no modelo de penetração do banho no catodo.

Brilloit et al⁽³¹⁾ simularam a penetração em blocos catódicos em laboratório e avaliaram a penetração e as reações com a variação da composição do banho e a densidade de corrente. Cubas de várias idades foram analisadas por Lossius & Oye⁽²⁹⁾ e Shamsili & Oye⁽³²⁾ que mostraram as variações de composição do “resíduo” dependendo da idade com que a cuba é afastada. El Raghy et al⁽³³⁾ estudaram a variação da quantidade de sódio nos blocos catódicos com a vida da cuba e observaram que há um aumento significativo no primeiro ano de operação, com a taxa de infiltração tendendo a zero com o passar dos anos.

Tabela 05: Reações químicas possíveis na cuba ⁽²⁹⁾

Reações Químicas	
1	$6\text{NaF(l)} + \text{Al(l)} = \text{Na}_3\text{AlF}_6\text{(l)} + 3\text{Na (no C)}$
2	$\frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} + \text{C(s)} = \text{CO(g)}$
3	$\frac{3}{2} \text{N}_2\text{(g)} + \text{Na (no C)} + 3\text{C} = 3\text{NaCN}$
4	$\frac{9}{2} \text{CO(g)} + 3\text{Na (no C)} = \frac{3}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\text{(l)} + 3\text{C(s)}$
5	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{Na}_3\text{AlF}_6\text{(l)} + 3\text{Na (no C)} = \text{AlN(s)} + 6\text{NaF(l)}$
6	$\frac{3}{2} \text{Na}_3\text{AlF}_6\text{(l)} + \frac{3}{2} \text{NaCN} + 3\text{Na (no C)} = \frac{3}{2} \text{AlN(s)} + 9\text{NaF(l)} + \frac{3}{2} \text{C(s)}$
7	$\frac{3}{2} \text{CO(g)} + \frac{3}{4} \text{Na}_3\text{AlF}_6\text{(l)} + 3\text{Na (no C)} = \frac{3}{4} \text{NaAlO}_2\text{(s)} + \frac{9}{2} \text{NaF(l)} + \frac{3}{2} \text{C(s)}$
8	$\frac{9}{2} \text{AlN(s)} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3\text{(l)} + 3\text{Na (no C)} + \frac{3}{2} \text{C(s)} = \frac{9}{2} \text{NaAlO}_2 + \frac{9}{2} \text{NaCN(l)}$
9	$\frac{9}{4} \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} + \frac{3}{4} \text{Na}_2\text{CO}_3\text{(l)} + 3\text{Na (no C)} = \frac{9}{2} \text{NaAlO}_2\text{(s)} + \frac{3}{2} \text{AlN} + \frac{3}{2} \text{C(s)}$
10	$\frac{3}{2} \text{NaCN} + 3\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{Na (no C)} = \frac{9}{2} \text{NaAlO}_2\text{(s)} + \frac{3}{2} \text{AlN} + \frac{3}{2} \text{C(s)}$
11	$\frac{9}{2} \text{NaCN} + 3\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} = \frac{9}{2} \text{NaAlO}_2\text{(s)} + \frac{3}{2} \text{AlN} + \frac{9}{2} \text{C(s)} + \frac{3}{2} \text{N}_2\text{(g)}$
12	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{(l)} + 3\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} = 2 \text{NaAlO}_2\text{(s)} + 2 \text{CO}_2\text{(g)}$
13	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{(l)} + 3\text{Na (no C)} + \frac{3}{4} \text{C(s)} = \frac{1}{4} \text{Al}_4\text{C}_3\text{(s)} + \text{NaF(l)}$
14	$2\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{Na (no C)} + \frac{3}{4} \text{C(s)} = 3 \text{NaAlO}_2\text{(s)} + \frac{1}{4} \text{Al}_4\text{C}_3$

O eletrólito que difunde no revestimento de carbono (blocos e pasta) atravessa-o atacando também o isolamento e revestimento de segurança que são refratários sílico-aluminosos, aluminosos, de carbetos de silício e/ou nitreto de silício. Em todos os casos os materiais de revestimento são severamente atacados segundo descrevem Sorlie & Oye⁽⁸⁾. Esses refratários atacados também fazem parte do SPL.

Com a impregnação do material carbonoso e dos refratários pelos eletrólitos do banho, o revestimento da cuba passa a possuir fluoretos em toda a sua extensão, o que é uma das restrições ambientais ao resíduo gerado pela demolição da cuba (SPL). Peterson et al⁽³⁴⁾ fez mapeamento da distribuição de fluoreto ao longo do revestimento de uma cuba de 225KWA com 2400 dias de operação, conforme mostra a figura 06. Ao longo dos blocos e pasta carbônica a distribuição

de fluoretos é relativamente homogênea e diminui sensivelmente nas regiões com isotermas mais baixas.

Figura 06: Distribuição de fluoretos (% em peso) em cuba de 225KWA com 2400 dias de operação⁽³⁴⁾: (a) corte longitudinal; (b) corte transversal

O mecanismo de formação e distribuição dos cianetos no revestimento da cuba é muito diferente daquela proposta para os fluoretos. A formação do cianeto ocorre a partir da reação nitrogênio do ar com o material carbonoso impregnado pelo sódio:

Portanto, a formação do cianeto é maior nos locais onde a pressão parcial do N_2 é maior, nas laterais da cuba e na região próxima as barras coletoras. Cochran & Keller⁽³⁵⁾ compararam alguns trabalhos anteriores, mostrando divergências na temperatura onde a formação do cianeto é acelerada. Keller & Larimer⁽³⁶⁾ em experimento de laboratório mostraram que a faixa de temperatura onde a formação é acelerada está entre 600 e 800°C. Yap⁽³⁷⁾ relata que embora trabalhos anteriores tenham previsto a formação de dois tipos de cianetos, NaCN e cianetos complexos de ferro (ferri e ferro cianetos), estes últimos não são encontrados por serem instáveis acima de 400°C, temperatura superior as isotermas encontradas na cuba em operação.

Alguns autores têm estudado métodos de minimizar a formação do cianeto inibindo a oferta de ar nas cubas com a selagem das barras coletoras⁽³⁸⁾ ou a introdução de aditivos nos materiais carbonosos que inibam a formação do NaCN⁽³⁹⁾.

O mapeamento e a distribuição de cianetos no revestimento das cubas foram estudados por Peterson et al⁽³⁴⁾ e Yap⁽³⁷⁾. A figura 07 mostra um mapeamento típico proposto por Peterson da distribuição de cianetos em uma cuba.

Shamsili & Oye⁽³²⁾ e Silveira et al⁽⁴⁰⁾ estudaram a evolução das concentrações de fluoretos e cianetos médios em função da vida da Cuba.

Figura 07: Distribuição relativa de cianetos em cuba de 225KVA com 2.400 dias de operação⁽³⁴⁾: (a) corte longitudinal; (b) corte transversal
Concentrações relativas: H-elevada; L-baixa; VL-muito baixa

3.2.4. Características Físico-químicas do SPL

O SPL obtido no desmonte das cubas apresenta composição variável que depende da “história operacional” do equipamento e de sua longevidade^(26,28,37). O SPL possui em média 40% de sais de flúor e 0,2% de sais de cianeto (figura 08) com as fases cristalinas apresentadas na tabela 06.

Tabela 06: Fases encontradas no SPL ⁽⁸⁾

Fase	Quantidade (% em peso)
Grafite	30
Al ₂ O ₃	26
Criolita	13
NaF	8
Fluorita	3
Quartzo	3
Na ₂ CO ₃	6
Outros	11

Figura 08: Quantidades típicas dos componentes existentes no SPL ⁽⁸⁾

Para aproveitamento mais racional do resíduo gerado, é uma prática comum classificá-lo por peneiramento primário. A fração mais grosseira concentra a parte do SPL mais rica em carbono, composta basicamente pelos blocos catódicos, e a outra fração concentra os refratários e demais materiais. Essas duas frações são conhecidas respectivamente como “primeiro e segundo cortes”^(8,41). Pawlek⁽⁴¹⁾ apresentou as diferenças de composição entre os dois cortes (tabela 07).

Devido ao carbono contido no SPL, este possui elevado poder calorífico. Segundo Cardoso et al⁽¹⁷⁾, a fração mais carbonosa possui poder calorífico de 16MJ/kg.

Tabela 07: Comparação entre as composições do primeiro e segundo cortes excluindo-se o carbono⁽⁴¹⁾

Composição	Un.	Primeiro Corte	Segundo Corte
SiO ₂	%	0 – 6	10 - 50
Al ₂ O ₃	%	0 – 10	10 - 50
Al (metal)	%	0 - 5	0
Fe ₂ O ₃	%		0 - 3
CaO	%	1 - 6	1 - 8
K ₂ O	%	<0,5	<0,5
MnO	%	0 – 0,02	0 – 0,02
TiO ₂	%		0 – 0,1
P ₂ O ₅	g/t	0 - 650	0 - 300
Na	%	8 -12	6 - 10
F	%	6 - 10	4 - 10
Cl	%	<0,06	<0,06
CN total	g/t	0 - 5000	0 -1000

3.2.5. Alternativas de disposição para o SPL

Apesar da existência de vários processos para o tratamento do SPL, não há nenhuma solução que ofereça um bom equilíbrio entre os aspectos ambientais e econômicos, e grande parte do resíduo ainda é disposta em aterros industriais. A maioria dos tratamentos intermediários de inertização gera um volume de resíduos maior que o original, e em outros casos não se consegue escala de produção suficiente para consumir o resíduo gerado. Além disso, o fator econômico é preponderante e a maioria dos processos apresenta um custo de execução muito elevado, com resultados ambientais nem sempre satisfatórios. Em seguida serão

apresentadas as alternativas desenvolvidas e em desenvolvimento para disposição do resíduo:

- a. Aterros industriais;
- b. Inertização do resíduo;
- c. Recuperação de constituintes;
- d. Reciclagem;
- e. Reutilização em outros processos.

a. Disposição em aterros industriais:

Ainda hoje grande parte do SPL gerado pelas indústrias de alumínio está armazenada em aterros industriais que, por receberem um resíduo perigoso, devem seguir todos os critérios de projeto, construção e operação exigidos pela legislação e/ou norma vigente em cada país ou região. Essas exigências elevam o custo de construção e manutenção dos aterros e ainda deixam com o gerador do resíduo o ônus do passivo ambiental. Nos Estados Unidos a disposição do SPL bruto em aterros industriais está proibida há mais de dez anos: “Hazardous Waste K088 in the Phase III Land Disposal Restrictions Rule (61 Federal Register 15566, April 8, 1996), que exige a inertização parcial do resíduo antes da sua disposição no aterro⁽⁴²⁾. No Brasil, a disposição do SPL bruto é permitida em aterros de resíduos perigosos cuja construção e operação é regulamentada pela norma ABNT NBR 10157/87 .

No aterro o SPL reage com o ar e com a água gerando compostos tóxicos⁽⁸⁾. O SPL reage exotermicamente com a água, e essa taxa de reação aumenta com a temperatura. Augood⁽⁴³⁾ estudou essas reações em laboratório, identificando-as como:

A presença de amônia na última reação explica o porquê do forte odor exalado quando se manipula o material estocado. A geração prevista de CH_4 e H_2 ,

gases potencialmente explosivos, requer cuidados especiais principalmente quando a estocagem do SPL é feita em áreas cobertas.

b. Inertização:

Combustão em leito fluidizado

O SPL é tratado termicamente em fornalha de leito fluidizado a 760°C, onde o cianeto é praticamente destruído (>99,99% em peso) e a cinza do processo possui menos de 100ppm de fluoretos solúveis^(8,44,45), podendo ser armazenada em aterro sanitário com um nível de inertização muito maior que o da situação de origem.

“Alcan Gypsum Sheathing Process”

O resíduo é moído e tratado em vapor aquecido que decompõe os cianetos, e depois é neutralizado com CaCO_3 e Ca(OH)_2 e tratado com H_2SO_4 , gerando resíduo inerte para disposição em aterro sanitário^(8,46).

Tratamento do lixiviado

Os solúveis, inclusive fluoretos e cianetos, são extraídos do SPL por lixiviação, e tratados com cal para neutralizar os fluoretos precipitados como CaF_2 e com hipoclorito, para oxidar os cianetos. Cada 1 tonelada de SPL gera 1,8 toneladas de resíduos sólidos que podem ser dispostos em aterro sanitário ou retornar como fluorita para fabricação de criolita ou AlF_3 ^(8,47).

Detoxificação térmica - “Processo Comtor”

O SPL moído (<1 mm) é tratado termicamente (550°C) na presença de oxigênio e vapor para destruição do cianeto, que se decompõe em N_2 e CO_2 . O material restante é submetido a lixiviação cáustica, para precipitação do CaF_2 e a solução cáustica pode retornar ao processo Bayer⁽⁸⁾.

Detoxificação térmica - “Processo Reynolds”

O resíduo moído é misturado com calcário e areia residual e queimado em forno rotativo (figura 09), eliminando o cianeto e fixando os fluoretos, permitindo

que o resíduo inerte gerado possa ser disposto em aterros industriais^(8,42) ou utilizado como elemento de carga na indústria de construção e pavimentação⁽⁴¹⁾.

Figura 09: Fluxograma do processo Reynolds⁽⁸⁾

c. Recuperação de constituintes:

Recuperação de fluoretos por lixiviação

O SPL finamente dividido é lixiviado por solução de soda cáustica a 80°C produzindo um líquido com fluoreto de sódio que é misturado com AlF_3 , precipitando criolita, que tem várias aplicações industriais^(8,41). Os cianetos livres no lixiviado são destruídos com luz ultravioleta e oxigênio.

Recuperação de grafite e obtenção de AlF_3

Foi desenvolvido pela Alcoa Co, o processo de produção do AlF_3 a partir do SPL^(8,46). Os cianetos são destruídos durante o processo, sendo 90% do flúor convertido em AlF_3 , obtendo-se ainda como subproduto NaOH (50%) e grafite. O resíduo sólido final do processo é menor que 10% do SPL original.

Pirohidrólise

Na pirohidrólise⁽⁸⁾ o resíduo moído é hidrolisado num reator a alta temperatura gerando uma solução de HF a 25%. O sistema é termodinamicamente desfavorável a temperatura ambiente e a corrosão é crítica.

Pirosulfólise

Similar ao processo anterior e termodinamicamente mais favorável, envolve a injeção de gases de enxofre no reator, para transformação dos fluoretos do SPL em HF, conforme descrito abaixo:

Processo Alcan LCLL

O processo Alcan LCLL⁽⁴¹⁾ também promove a lixiviação do resíduo com solução cáustica quente. Os cianetos são destruídos a alta pressão (11Mpa) e temperatura (180°C). O NaF pode ser precipitado e o líquido residual contendo soda e aluminato de sódio retorna à refinaria para o processo Bayer.

Processo Ausmelt

Uma mistura de SPL mais fluxos é fundida no Forno Ausmelt a partir de uma lança submersa, que injeta gás, oxigênio e ar no sistema. A temperatura varia de 1100 a 1200°C, destruindo os cianetos e gerando uma escória vítrea e inerte. Os gases são recuperados na forma de HF e podem ser utilizados na produção de AlF_3 ^(8,41).

Vitrificação em forno elétrico

O SPL moído (<15 mm) utiliza o carbono para redução do minério de ferro produzindo ferro gusa, e a escória esfriada por vapor evapora HF, que é usado na produção de fluoreto de alumínio. A escória gerada é inerte e pode ser usada na fabricação de vidros⁽⁴¹⁾.

Há referência na literatura de planta piloto que também consome o SPL, mas a escória é tratada com calcário e sílica para ajuste de composição e o vidro formado é adequado para produção de fibra de vidro.

Vitrificação pelo processo Vortec

O SPL é moído e misturado com areia e calcário em proporção adequada e fundido em reator CMS (Combustion Melting System) que opera entre 1100 e 1500°C, produzindo uma frita inerte que pode ser disposta em aterro de inertes⁽⁴²⁾, usada na fabricação de fibras de vidro⁽⁸⁾ ou empregadas para produção de vitrocerâmicas⁽⁴⁹⁾.

d. Reciclagem:

Uso do SPL na fabricação do anodo

O material do primeiro corte, devido a seu maior teor de carbono, pode ser reaproveitado na fabricação de anodos pré-cozidos em até 10%, segundo Pawlek⁽⁴¹⁾, porém o aumento do reaproveitamento do SPL no anodo age em detrimento das

características mecânicas e elétricas do anodo. Morten & Oye⁽⁸⁾ descrevem algumas experiências na reutilização do SPL na composição de anodos pré-cozidos e Soderberg.

Reaproveitamento na fabricação massas de carbono

O reaproveitamento do SPL nos blocos catódicos tem restrições, mas seu emprego na fabricação das pastas de carbono usadas nas cubas pode ser uma alternativa para sua disposição^(8,41). As massas de socar de carbono são usadas na própria cuba eletrolítica para preenchimento do espaço entre os blocos catódicos e entre os blocos e o revestimento refratário (figuras 3 e 4). Segundo o trabalho de Silva & Assunção⁽⁵⁰⁾, o SPL de primeiro corte moído pode substituir parcial ou integralmente o agregado de antracito utilizado na composição de pastas de carbono para aplicação a quente ou a frio. O aumento do resíduo na composição da massa age em detrimento de características e propriedades importantes da mesma, como a porosidade e principalmente a resistividade elétrica.

e. Reutilização em outros processos:

Utilização do SPL na siderurgia

Há vários relatos e experiências usando o SPL como aditivo de escórias de aciaria e fundição. A literatura^(8,41) faz referência ao seu uso como aditivo de escórias metalúrgicas, como fonte de carbono e fluoretos. Usada comumente nesse ramo industrial, a fluorita age como fluxante, abaixando a viscosidade da escória para facilitar as reações metalúrgicas. Os cianetos do SPL são destruídos termicamente e parte dos fluoretos fica incorporada à escória do processo. Cardoso et al⁽⁵¹⁾ analisa o potencial do uso do SPL como aditivo na metalurgia do aço (tabela 08). Benett et al⁽⁵²⁾ sugerem ainda reaproveitamento da escória formada com a adição de SPL na obtenção de fibra de vidro oriunda do resfriamento rápido da escória formada no processo. Turner et al prevêem recuperação dos gases gerados no processo, obtendo-se NaF⁽⁵³⁾.

Aplicação do SPL em cerâmica vermelha

O uso do SPL na indústria de cerâmica vermelha foi um desenvolvimento brasileiro (Alcan Brasil), cujos resultados apontam um novo caminho para disposição do resíduo^(8,54,55). O SPL moído é misturado à argila e na queima dos tijolos fornece

energia ao sistema, promovendo grande economia de combustível (lenha) chegando entre 70 e 80% segundo Martins et al⁽⁵⁵⁾. Na queima dos tijolos a 800°C os cianetos são destruídos e os níveis de emissão dos fluoretos monitorados estão dentro dos limites determinados pela legislação vigente.

Tabela 08: Vantagens e desvantagens do uso do SPL do 1º corte em siderurgia⁽⁵¹⁾

Composto	Vantagens	Desvantagens
Carbono (C)	Redutor, gerador de ambiente redutor e carburante. No processo de dessulfuração – formação de sulfetos em combinação com carbono oxigênio. Retarda a fusão da escória – isolamento térmica. Lubrificante, facilita escoamento	Não desejável em aços de baixo
Fluoretos (CaF₂, NaF, Na₃AlF₆)	Aumentam a fluidez da escória e baixa seu ponto de fusão. Na dessulfuração, aumentam a eficiência da cal, pelo rompimento da camada de CaS que se forma em torno das partículas. Na formação da escória líquida facilita a proteção contra oxidação e melhora a adsorção de inclusões.	Agredem o revestimento e as tubulações. São voláteis, saindo nos gases e nocivo ao meio ambiente
Alumina (Al₂O₃)	Componentes de diversos fluxos formam aluminatos de cálcio de baixo ponto de fusão e baixa atividade de oxigênio. Utilizado também em fluxos de cobertura do distribuidor e de lingoteiras	Altas concentrações não são recomendáveis em agentes de tratamento de gusa
Óxido de Sódio (Na₂O)	Agente dessulfurante, defosforante, fundente e fluidificante. Base forte, contribuindo para a formação de escórias básicas e líquidas	Prejudicial ao revestimento

Co-processamento em forno de cimento

A incineração de resíduo em fornos de cimento (co-processamento) é hoje uma alternativa muito usada para a destruição de vários tipos de rejeitos indesejáveis. Devido à alta temperatura (1450°C), à turbulência e o tempo de residência no forno, os compostos orgânicos são destruídos quase totalmente e as cinzas que não são destruídas reagem com a matéria-prima participando da composição do clínquer⁽⁵⁶⁾. As primeiras experiências de co-processamento em forno de cimento foram realizadas com sucesso na década de 1970 na Saint Lawrence Cement Co – França⁽⁵⁷⁾, e a partir daí esse processo passou a ser usado amplamente para a destruição de resíduos. O SPL possui algum poder calorífico e pode substituir parcialmente o combustível para fornecimento de energia ao sistema, além de atuar como mineralizador do clínquer⁽⁵⁸⁾, reduzindo a temperatura de queima do forno e, assim, proporcionando ainda mais economia de combustível sem alterar as propriedades físico-químicas do produto final.

Quando o resíduo é submetido à temperatura elevada do processo os cianetos são completamente destruídos e o flúor é incorporado pelo clínquer fazendo parte da composição do cimento⁽⁵⁸⁻⁶⁰⁾. A Figura 10 mostra o balanço de massa onde é evidenciada a absorção do flúor pelo clínquer.

No Brasil essa alternativa tem sido o principal veículo para disposição do SPL, havendo algumas cimenteiras que já possuem licenciamento ambiental para a queima do resíduo, atividade específica já regulamentada nacionalmente pela Resolução do CONAMA 264⁽⁶¹⁾ e regionalmente pela Norma técnica P4.263 da Cetesb⁽⁶²⁾.

Figura 10: Resumo do balanço de massa no co-processamento do SPL⁽⁵⁸⁾

3.3. VIDROS COMO ALTERNATIVA PARA IMOBILIZAÇÃO DE RESÍDUOS

3.3.1. Revisão da literatura - Vidros utilizando resíduo

A imobilização de resíduos a partir de sua vitrificação obtida por meio da mistura e a fusão com outros componentes é uma alternativa ambientalmente correta, pois, tornando-se parte da composição do vidro, a emissão e a lixiviação do resíduo tendem a ser desprezíveis.

Como os vidros suportam grandes quantidades de elementos diferentes em solução, são ideais para assimilar resíduos, que normalmente possuem composição muito complexa. Porém, o grande desafio não é simplesmente inertizar o resíduo, mas obter um material que possua aplicações tecnológicas, que além de resolver o problema ambiental consiga agregar valor ao rejeito.

A maioria das pesquisas que seguem essa linha focaliza a obtenção de vitrocerâmicas porque a cristalização controlada do vidro compensaria em parte os elevados níveis de impurezas e heterogeneidade, comuns nos resíduos gerados em larga escala. As vitrocerâmicas são materiais policristalinos produzidos a partir da cristalização controlada de vidros. Os materiais obtidos podem ser muito atrativos técnica e economicamente, pois com a cristalização controlada pode-se projetar uma microestrutura obtendo-se um produto com propriedades mais homogêneas e controladas^(63,64).

Há muitos anos vem se estudando a possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas a partir de escórias metalúrgicas, que são geradas em imensas quantidades^(65,66). Dentre as escórias disponíveis, a de alto forno tem sido a mais estudada, em função de sua grande disponibilidade e boa homogeneidade se comparada com outras escórias metalúrgicas, além de possuir maior teor de sílica, componente fundamental na vitrificação. Várias composições usando escória de alto forno, sua fusão, mecanismos de cristalização e propriedades têm sido objeto de diversas publicações recentes⁽⁶⁷⁻⁷⁰⁾. Há inclusive referências a um produto comercial, o revestimento cerâmico “Slagital”^(63,71), baseado em escória de alto forno aplicável em uso doméstico e industrial. Sua fabricação iniciou-se na ex-União Soviética na década de 1960 a partir de uma mistura de escória de alto forno (50-60%), areia, argila e outros materiais para obtenção de vitrocerâmicas com 60 a 70% de cristalinidade⁽⁷¹⁾. Publicações que apontam o uso de outros tipos de escória

metalúrgica, como escória de aciaria, para obtenção de vidros e vitrocerâmicas são bem mais raras devido à composição química mais heterogênea e à baixa concentração de sílica⁽⁷²⁾.

A obtenção de vidros e vitrocerâmicas a partir do resíduo gerado pela incineração de lixo urbano tem sido objeto de estudos na Europa⁽⁷³⁻⁷⁵⁾. A incineração de lixo domiciliar não-reciclável produz entre 10 e 25% de cinzas que são hoje dispostas em aterros sanitários, procedimento econômica e ambientalmente insatisfatório⁽⁷⁵⁾.

Também foi estudada a obtenção de vidros e vitrocerâmicas a partir de resíduos de mineração, como o xisto⁽⁷⁶⁻⁷⁸⁾, resíduo de refino e tratamento de vários minerais⁽⁷⁸⁾ e do tratamento hidrometalúrgico do zinco⁽⁸⁰⁾. Os resíduos gerados na fabricação de fertilizantes minerais também foram utilizados para obtenção de vitrocerâmicas⁽⁸¹⁾. A cinza obtida da queima do carvão nas termoeletricas também foi estudada para esse fim^(82,83).

3.3.2. Vidros contendo fluoretos

Tradicionalmente associa-se a adição de fluoretos aos vidros com a função de opacificante, porém eles também provocam uma acentuada queda na viscosidade nos vidros de silicato. Devido à similaridade dos raios atômicos, o íon flúor ($r_{F^-}=1,33\text{\AA}$) pode substituir o íon oxigênio ($r_{O^{2-}}=1,32\text{\AA}$) no retículo vítreo, provocando quebra de ligações devido à sua monovalência^(83,84), diminuindo o tamanho médio dos “cristais” de silicato :

Sua ação como fluidificante do vidro não deve exceder a 4% em peso, pois a partir dessa quantidade, normalmente passa a agir como opacificante⁽⁸⁴⁾.

O flúor também pode fazer parte de vitrocerâmicas. A comercial Macor[®] é baseada na fase Fluorophlogopita ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$), possui alta resistência mecânica, nenhuma porosidade e impermeabilidade aos gases, que a habilita ao emprego em ferramentas de corte, equipamentos de vácuo, juntas herméticas e tubos de microondas^(63,85,86); o Dicor[®], desenvolvido para uso em restaurações dentárias, é baseado na fase Fluormica tetrasilílica ($\text{KMg}_{2.5}\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)⁽⁸⁶⁾ e o produto Corelle[®] é uma vitrocerâmica de alta resistência empregada na fabricação

de utensílios de cozinha⁽⁸⁵⁾. Outras vitrocerâmicas contendo flúor usadas comercialmente são baseadas nas fases Fluorrichterita ($\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$), usada em fornos de microondas e Fluorcanasita ($\text{K}_{2-3}\text{Na}_{3-4}\text{Ca}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_4$) usadas como memória magnética em substratos eletrônicos e em louça fina⁽⁸⁶⁾. Ainda na aplicação em vitrocerâmicas, o flúor pode entrar na composição como um agente nucleante, normalmente como CaF_2 ^(63,87).

As fontes mais comuns de flúor usada na indústria do vidro são a criolita (Na_3AlF_6) e a fluorita (CaF_2), que são matérias-primas naturais ou as obtidas sinteticamente, Na_2SiF_6 , NaF e AlF_3 .

Na obtenção de vidros pode-se esperar perda de flúor, que se volatilizam na forma de NaF e SiF_4 , devido aos seus baixos pontos de ebulição. Nos vidros de borossilicato ocorre também a volatilização do BF_3 ⁽⁸⁴⁾. Kashiwaya & Cramb⁽⁸⁸⁾, no estudo de escórias com elevado teor de sódio que utilizam fluorita como fluxante sugeriram as seguintes reações de volatilização de fluoretos em temperaturas elevadas:

A volatilização dos fluoretos é fortemente influenciada pela composição química do vidro. A perda é minimizada quando quantidades adequadas de alumina são adicionadas; segundo Hill et al⁽⁸⁹⁾, a perda pode ser ignorada quando a razão Al/F for maior que 1.

O processo de fabricação também é fator preponderante na perda dos fluoretos na fusão: quanto mais elevada a temperatura maior a volatilização do NaF , devido ao aumento da sua pressão parcial. Segundo Hlavac⁽⁷¹⁾, a perda depende muito das condições de processo, principalmente da temperatura, do tempo gasto na fusão e do equipamento usado: as perdas em fornos tipo tanque são menores que as perdas em fusões em cadinho. Chen & Shen⁽⁹⁰⁾ relataram que a chama dos fornos de combustão induz maior volatilização, enquanto nos fornos elétricos as perdas são bem menores.

3.3.3. Vidros opacos

3.3.3.1. Definições

A opacificação de um vidro é obtida quando se tem a formação de uma fase microheterogênea uniformemente distribuída na matriz vítrea com diferente índice de refração.

Os vidros opacos (opal glass) tendem a refletir a cor branca, podendo variar de translúcidos a muito opacos. No passado os vidros com maior opacidade eram chamados de “Alabaster Glass”⁽⁹¹⁾, termo que não é mais usual⁽⁹²⁾. Os vidros opacos são utilizados na indústria de iluminação, decoração, vidro para joalheria, embalagem de cosméticos e “louça de mesa” ou ainda na produção de vidrados para o recobrimento de revestimentos cerâmicos⁽⁹³⁾.

Desde a antiguidade os egípcios já produziam vidros opacos para uso em decoração e joalheria. Durante a Idade Média os vidros opacos continuaram a ser usados em decoração, especialmente para fabricação de camafeus. A partir da metade do século XIX os vidros opacos começaram a ser utilizados em larga escala em abajures e luminárias, além de serem empregados na fabricação de “louça de mesa”⁽⁹²⁾.

Hoje a principal aplicação ainda é na fabricação de “louça branca de mesa” e na confecção de lustres e luminárias.

3.3.3.2. Causas da opacidade

A opacidade em um corpo vítreo ocorre devido à mistura intensa de duas ou mais fases em que a fase matriz é necessariamente um vidro. Cada uma das fases presentes pode ser transparente, porém a diferença entre o índice de refração de cada uma provoca desvios na direção do raio de luz incidente com múltiplas refrações e reflexões no contorno das fases. As heterogeneidades existentes no vidro atuam como centro de dispersão de raios luminosos, desviando o feixe de luz incidente por reflexão, refração e difração. A opacidade é, portanto resultante da refração da luz e de seu espalhamento devido às diferentes fases existentes no vidro conforme mostra a figura 11.

De acordo com a natureza da fase dispersa os vidros opacos podem ser classificados em três grupos principais⁽⁸⁴⁾:

1. Vidros opacificados por uma dispersão de partículas cristalinas de diferente gênese;
2. Vidros opacificados pela dispersão de uma segunda fase vítrea segregada devido à sua imiscibilidade com a fase principal;
3. Vidros opacificados devido à presença de bolhas microscópicas formadas pela oclusão de gases desprendidos no vidro fundido.

O grau de opacificação depende da diferença entre os índices de refração das fases presentes e da quantidade e tamanho das partículas da fase dispersa. Quando o diâmetro médio das “partículas” é maior que o comprimento de onda da luz incidente, os raios sofrem reflexões parciais e refrações sucessivas, dispersando-se em múltiplas direções, dando ao vidro um aspecto “leitoso”^(84,92). Segundo Hlavac⁽⁷¹⁾, essa característica é mais intensa, quando o diâmetro das partículas está entre 1 e 3 μm e em quantidade da ordem de $10^5/\text{mm}^3$.

Os vidros opacos cristalinos contêm 3 a 10% em peso de fases cristalinas, diferenciando-se das vitrocerâmicas que por definição possuem mais de 50% de fases cristalinas e usualmente mais que 90%^(86,92).

Figura 11: Espalhamento característico causador da opacidade que é função do tipo, tamanho e distribuição da fase secundária⁽⁹²⁾

A opacidade pode ser controlada por três fatores^(92,94):

1. Diferença entre os índices de refração das fases – quanto maior a diferença, maior a opacidade;

2. Número de partículas da segunda fase – quanto maior, maior a opacidade;

3. Tamanho e distribuição da fase secundária.

Os vidros opacos podem ser obtidos espontaneamente, quando a segunda fase precipita-se já na solidificação do vidro, após a fusão, ou necessitam de tratamento térmico posterior para precipitação da segunda fase. Nesse último caso o vidro é transparente ou translúcido após a fusão. Os vidros opacos espontâneos são obtidos com menor custo devido ao menor gasto energético, porém normalmente há dificuldade de se obter alta opacidade nesses casos.

A figura 12 ilustra as curvas de nucleação e crescimento de cristal para as duas situações em um vidro opaco cristalino. No vidro espontâneo as curvas de nucleação e crescimento de cristal se sobrepõem.

Figura 12: Nucleação e crescimento de cristal característico de vidros opacos:
A. Nucleação e crescimento ocorrem em diferentes faixas de temperatura
B. Nucleação e crescimento simultâneos – vidro opaco “espontâneo”

Obtenção de vidros opacos cristalinos

Dentre os vidros opacos cristalinos comerciais os mais comuns apresentam uma segunda fase à base de flúor, que precipita na matriz vítrea cristais de CaF_2 e/ou NaF . Na prática para o desenvolvimento da segunda fase são adicionadas à mistura fontes mais comuns de flúor como criolita (Na_3AlF_6), fluorita

(CaF₂) ou Na₂SiF₆⁽⁷¹⁾. Na tabela 09, são apresentados alguns tipos de vidros opacos comerciais com fluoretos extraídos da literatura.

Segundo Hlavac⁽⁷¹⁾, a quantidade média de flúor nos vidros opacos varia entre 5 e 6%, enquanto Flannery & Wexell⁽⁹²⁾ indicam que a quantidade ótima se situa entre 3 e 5%, abaixo da qual a opacidade é fraca, e acima da qual provoca corrosão acentuada do molde e poluição causada pela evaporação excessiva do flúor.

Durante a fusão ocorre a evaporação de parte do flúor contido na mistura. Commons⁽⁹¹⁾ sugere que a perda se dá pela evaporação do SiF₄, F₂, H₂F₂ e BF₃ e, Juma'a & Parker⁽⁹⁵⁾, pela volatilização do SiF₄ e NaF. Na fusão a perda do flúor por volatilização é elevada (20–50%) e depende da temperatura do processo, do tempo de exposição a essa temperatura e da rota de processamento.

Tabela 09: Análise química de vidros opacos comerciais^(71,92)

	A	B	C	D	E
SiO₂	68,0	67,4	71,5	58,9	66,9
Al₂O₃	6,3	7,3	5,6	10,54	6,9
Na₂O	13,9	11,8	13,0	8,4	13,3
CaO	5,8	6,2		5,8	4,8
B₂O₃		0,6		1,35	
F	5,2	5,2	3,7	4,2	?
BaO			6,3		1,6
ZnO				8,65	
Fase Cristalina	NaF	NaF	NaF	CaF ₂	

A-General machine Co (92)
 B- Dripcut: Jeanette Glass Co (92)
 C- Durand Table: Durand Equipment Co (92)
 D- Code 6720: Corning Glass Co (92)
 E- Ref (71)

Os vidros opacos com NaF tendem a ser corroídos pela ação do tempo⁽⁹²⁾. Outro problema, conhecido como “flashmark”, deve-se a reflexões diferenciadas, causando opacidades variadas devido à cristalização irregular da fase secundária que piora a estética do produto. Esse defeito é mais comum em vidros

opacos espontâneos do que nos vidros que cristalizam a segunda fase após um segundo tratamento térmico⁽⁹²⁾.

Na obtenção de vidros opacos usados na cobertura de revestimentos cerâmicos a segunda fase, responsável pela opacidade, é cristalina. Isso pode ocorrer devido à devitrificação parcial da frita, ou pela dispersão de cristais não-fundidos na obtenção da frita, tais como alumina, zirconita, quartzo ou rutilo; ou ainda devido à reação entre os óxidos presentes com formação de cristais como o diopsídio, MgSiO_4Ca ⁽⁹³⁾.

Desenvolvimento das fases cristalinas

As fases cristalinas mais comuns em vidros opacos a base de fluoretos são a fluorita e o NaF, Seus pontos de fusão são respectivamente 1410°C e 990°C⁽¹⁾. Segundo Rothwell⁽⁹⁶⁾, dependendo da composição do vidro muitos outros fluoretos podem se precipitar como BaF_2 , MgF_2 e SrF_2 .

Geralmente a precipitação do CaF_2 é espontânea, enquanto a do NaF ocorre por reaquecimento. O processo de opacificação pode ser considerado irreversível e a fase secundária normalmente não é reabsorvida pela matriz com um tratamento térmico⁽⁹²⁾. Juma'a & Parker⁽⁹⁵⁾ estudaram o crescimento dos cristais da fase secundária em vidros opacos de fluoretos e mostraram ser possível modificar a estrutura com um tratamento térmico adequado.

3.3.4. Fritas e vidrados

Definições

Os vidrados são finas camadas de vidro, de 200 a 300µm de espessura sobre uma superfície cerâmica, que devem ser impermeáveis, quimicamente inertes e resistentes ao desgaste, além de permitir o aumento da resistência mecânica do conjunto. Para que haja um perfeito acoplamento entre o corpo cerâmico e o vidrado, as propriedades de ambos devem ser compatíveis, a fim de que os resultados desejados e estéticos do produto final sejam obtidos⁽⁹⁷⁾.

O vidrado pode ser obtido pela aplicação direta e queima das matérias-primas moídas sobre o corpo cerâmico (vidrado cru), porém essa alternativa provoca

problemas técnicos e ambientais. As fritas são fabricadas principalmente para minimizar esses problemas convertendo os componentes solúveis em água, em um vidro insolúvel mediante sua fusão com outros componentes. São obtidas a partir da fusão de matérias-primas cristalinas em temperaturas elevadas ($\sim 1500^{\circ}\text{C}$), obtendo-se uma massa fundida que é resfriada rapidamente.

As principais vantagens da obtenção de um vidrado a partir de fritas são as seguintes^(98,99):

1. As matérias-primas solúveis em água como carbonatos, nitratos e boratos alcalinos tornam-se insolúveis com a fusão com outros componentes, incorporando-se à frita.

2. Permite maior uniformidade no vidrado, diminuindo o problema de segregação, comum nos esmaltes crus devido às diferenças entre os pesos específicos das matérias-primas e no tamanho das partículas dos componentes.

3. Os vidrados à base de fritas requerem temperatura e tempo de fusão menor, possibilitando aumento dos teores de Al_2O_3 e SiO_2 na composição, que permitem a obtenção de vidrados com propriedades mecânicas e químicas superiores.

4. Redução da toxicidade de alguns componentes, principalmente quando é usado óxido de chumbo.

5. Redução da ocorrência de defeitos superficiais, melhorando as características técnicas e estéticas do produto final.

Obtenção das fritas e vidrados

Para a fusão da mistura são usados atualmente fornos contínuos tipo tanque, nos quais as matérias-primas na forma de pó são dosadas, misturadas e introduzidas no forno conforme diagrama da figura 13⁽¹⁰⁰⁾. Na entrada do forno forma-se uma pilha de material e as reações começam a ocorrer, inicialmente com a decomposição das matérias-primas e a liberação de gases. Os componentes menos refratários fundem-se e posteriormente dissolvem os componentes de maior ponto de fusão. Essa sequência de transformações faz que o material deslize, de modo que a fusão completa e a homogeneização do fundido vai ocorrendo ao longo do percurso até a região de descarga. O vidro fundido é resfriado rapidamente por vertimento em água ou através de rolos refrigerados por ar.

Figura 13: Fluxograma típico de produção de fritas

A aplicação do esmalte no corpo cerâmico pode ocorrer a seco, com técnicas apropriadas para deposição do pó sobre o substrato ou com técnicas via úmida, onde é preparada uma barbotina com as fritas e aditivos com viscosidade adequada ao processo de aplicação utilizado. Durante a aplicação ocorre a passagem de água da barbotina para o suporte, como consequência do efeito de sucção capilar exercido pelos poros da peça. Esta capacidade de sucção da peça permite a aplicação do esmalte e é responsável pela aderência a verde do esmalte ao suporte.

Matérias-primas e formulação

Na fabricação de fritas além do grande número de matérias-primas usadas na composição para se atingir as propriedades desejadas, a composição do produto respeita as características básicas que cada matéria-prima confere, mas também as condições da instalação fabril, moagem, forno, etc., bem como a disponibilidade de matérias-primas. Segundo Amorós⁽⁹⁹⁾, os principais critérios empregados na escolha das matérias-primas que participam da composição de uma frita são os seguintes:

- Custo global da formulação;
- Impurezas que depreciam a qualidade da frita;
- Características físico-químicas e mineralógicas que determinam o comportamento da mistura durante a fusão;
- Homogeneidade e continuidade da qualidade e do fornecimento.

As matérias-primas usadas fornecem à frita óxidos que lhe conferem características específicas. Os óxidos mais comuns e suas funções principais na composição são os seguintes^(98,100,101):

- Óxido de silício: aumenta a temperatura de fusão, a viscosidade do fundido e a resistência mecânica e química, além de diminuir o coeficiente de dilatação do vidro;
- Óxido de alumínio: aumenta a resistência mecânica e química e a viscosidade do vidro;

- Óxido de boro: como o silício é formador de vidro e atua como fundente sem aumentar o coeficiente de dilatação;
- Óxidos alcalinos: têm um destacado efeito fundente e aumentam o coeficiente de dilatação do vidro;
- Óxidos alcalino-terrosos: o CaO e o MgO aumentam a viscosidade do vidro fundido. O BaO é fundente e aumenta a densidade da frita;
- Óxido de zircônio: é um opacificante muito efetivo, que se dissolve pouco na matriz e se devitrifica com facilidade no resfriamento;
- Óxido de zinco: tem função fundente acima de 1050°C e aumenta o brilho do vidrado;
- Óxido de lítio: é um óxido fundente e podem provocar a devitrificação de fases cristalinas de baixa expansão térmica;
- Óxido de chumbo: é um fundente enérgico e confere ao vidrado brilho e diminuição da expansão térmica e amplo intervalo de maturação, porém sua utilização tem restrições ambientais, seja pela toxicidade de algumas matérias-primas, seja pela elevada volatilidade em temperaturas acima de 1150°C.

Na tabela 10 são apresentadas algumas das matérias-primas mais comuns usadas na formulação de vidrados⁽¹⁰¹⁾.

Tabela 10: Principais matérias-primas usadas na fabricação de fritas

<i>Principais óxidos ou componentes</i>	<i>Matéria-prima usual</i>	<i>Fórmula básica</i>
SiO₂	Quartzo	SiO ₂
	Caulim	2SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .2H ₂ O
	Feldspatos Alcalinos	(6SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .2M ₂ O) M=Na,K
B₂O₃	Ácido Bórico	B ₂ O ₃ .3H ₂ O
	Boráx	Na ₂ B ₄ O ₇ .nH ₂ O
	Ulexita	Na ₂ B ₄ O ₇ . Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .16H ₂ O
Li₂O	Esodumênio	Li ₂ O.Al ₂ O ₃ . 4SiO ₂
Na₂O	Feldspato Sódico	6SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .2Na ₂ O
	Carbonato Sódico	Na ₂ CO ₃
	Nitrato de sódio	NaNO ₃
K₂O	Feldspato Potássico	6SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .2K ₂ O
	Nitrato de sódio	KNO ₃
MgO	Talco	3MgO.4SiO ₂ .H ₂ O
	Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂
	Magnesita	MgCO ₃
CaO	Carbonato de Cálcio	CaCO ₃
	Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂
	Nitrato de Cálcio	Ca(NO ₃) ₂
BaO	Carbonato de Bário	BaCO ₃
ZnO	Óxido de Zinco	ZnO
PbO	Óxido de Chumbo	Pb ₃ O ₄
Al₂O₃	Caulim	2SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .2H ₂ O
	Feldspato Alcalino	(6SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .2M ₂ O) M=Na,K
	Alumina Calcinada	Al ₂ O ₃
	Alumina Hidratada	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O

Algumas matérias-primas são adicionadas à fritas na moagem para elaboração da suspensão do esmalte, que deve ter características reológicas adequadas e constantes com o tempo, evitando defeitos na etapa de aplicação. O

caulim é utilizado para evitar a sedimentação das partículas suspensas em água. Alternativamente, ou em paralelo, podem ser usadas também bentonitas e argilas brancas, porém o emprego da primeira pode ser restringido devido a sua forte influência nas características reológicas da suspensão, enquanto o da segunda pode-se ressentir das impurezas que a acompanham, principalmente óxidos de ferro que interferem na cor do vidro. As argilas brancas normalmente são utilizadas na composição de engobes, em que o efeito do óxido de ferro é menos deletério. Em todos os casos acima, o tamanho das partículas é determinante na estabilidade da suspensão, sendo que quanto menor o tamanho maior será a estabilidade da barbotina.

Além desses aditivos, outros de natureza inorgânica e orgânica são adicionados com os mesmos objetivos, como CMC (carboximetilcelulose) e defloculantes.

A engenharia de uma formulação é bastante complexa, uma vez que se trabalha com grande número de matérias-primas de diferentes procedências, e muitos dos componentes que melhoram algumas características do produto (brilho, textura, etc) podem ser prejudiciais a outras características (dureza, ataque de ácidos, etc.). Além disso, a formulação tem que estar adequada ao processo, sendo que um vidro obtido num processo de fabricação de dupla queima, por exemplo, tem algumas características diferentes daquele produzido pelo processo de monoqueima. Nos processos de monoqueima o suporte sofre transformações químicas concomitantemente com o vidro, sendo necessário que impermeabilize a superfície só após a saída completa dos gases gerados na reação do substrato cerâmico.

3.3.4.4. Propriedades desejadas do vidro

A seguir serão tratadas algumas das principais propriedades desejadas em uma formulação de vidro.

a. Intervalo de maturação adequado

Durante a queima ocorrem as transformações físicas e reações químicas que determinarão as características finais do vidro. Para que sejam obtidos os resultados desejados, viscosidade, tensão superficial e quantidade de fase líquida devem ser adequadas.

b. Expansão térmica adequada

As curvas dilatométricas do suporte cerâmico e do vidrado devem ser compatíveis para evitar empeno da peça e gretamento ou lascamento do vidrado. Esses defeitos são decorrentes das tensões a que o vidrado é submetido durante o resfriamento - abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) o vidro começa a oferecer resistência às mudanças dimensionais do substrato, surgindo tensões entre ambos. Como os vidrados são mais resistentes aos esforços compressivos que aos de tração é desejável que o vidrado tenha um coeficiente de expansão ligeiramente inferior ao do suporte⁽¹⁰²⁾.

A curva dilatométrica característica de um vidrado é apresentada na figura 14, onde⁽¹⁰³⁾:

- O primeiro trecho retilíneo (até T_1) corresponde à região onde o vidrado conserva sua rigidez mecânica e seu coeficiente de dilatação mantém-se constante;
- O segundo trecho retilíneo (entre T_s e T_{ss}) corresponde à dilatação do vidro associada à diminuição de sua viscosidade;
- O trecho entre T_1 e T_s delimita o intervalo de relaxação do vidrado, e o ponto característico dessa transformação, conhecido como temperatura de transição vítrea (T_g), é convencionalmente determinado na curva de expansão térmica como a intersecção entre as tangentes dos dois trechos retilíneos da curva;
- A temperatura T_R representa a temperatura de amolecimento “dilatométrico” do vidro, a partir do qual se inicia a contração progressiva do vidro.

Durante o resfriamento no forno, em determinada temperatura o vidrado deixa de comportar-se como um material viscoso para converter-se em um sólido e a partir daí as diferenças entre as contrações do vidrado e do suporte originarão tensões entre os dois materiais. Essa temperatura, denominada de temperatura de acoplamento efetivo (T_a) é de difícil determinação⁽¹⁰³⁾, mas convencionalmente é expressa por:

$$T_a = (T_g + T_R)/2 \quad (15)$$

Se as curvas dilatométricas do vidrado e do suporte forem sobrepostas fazendo-as coincidir em T_a a diferença de contração entre ambos à temperatura ambiente (ΔC) indicará se o vidrado estará sob tração ou compressão e qual a magnitude relativa dos esforços (figura 15). Quanto maior ΔC , maior o esforço a que

o vidro está submetido. Se a expansão do vidro é maior que a do suporte, o primeiro estará sob compressão à temperatura ambiente e sobre tração quando a expansão do suporte for maior. O dano que pode ocorrer no vidro não depende somente da relação do comportamento dilatométrico entre as partes, mas também do módulo elástico do vidro e do suporte⁽¹⁰⁴⁾.

Figura 14: Curva de expansão característica de um vidro⁽¹⁰³⁾

Figura 15: Determinação experimental da diferença de contração (ΔC) entre o vidro e o suporte⁽¹⁰³⁾

A dilatação térmica dos vidros para um intervalo de temperatura restrito, tem relação direta com a sua composição química e é uma propriedade aditiva podendo ser representada pela seguinte equação^(84,103) :

$$\alpha = (\sum a_i \alpha_i) / 100 \quad (16)$$

onde: a_i é a participação percentual de cada óxido na composição e α_i é fator dilatométrico aditivo

A partir dessa propriedade o coeficiente de expansão de um vidro de composição complexa pode ser estimado. A tabela 11 apresenta os fatores dilatométricos para vidros de silicato propostos por Appen^(84,103) a partir dos quais se pode estimar a dilatação de uma determinada formulação.

Tabela 11: Fatores dilatométricos molares segundo Appen para vidros de silicato

Componente	$\alpha_{i(20^{\circ}-400^{\circ}\text{C})} \cdot 10^7$	Componente	$\alpha_{i(20^{\circ}-400^{\circ}\text{C})} \cdot 10^7$
P₂O₅	140	ZnO	50
SiO₂	5 a 38	CdO	115
TiO₂	30 a -15	PbO	130 a 190
ZrO₂	-60	CuO	30
SnO₂	-45	FeO (1/2Fe₂O₃)	55
B₂O₃	0 a -50	CoO	50
Al₂O₃	-30	NiO	50
Sb₂O₃	75	MnO (1/2Mn₂O₃)	105
BeO	45	Li₂O	470
MgO	60	Na₂O	395
CaO	130	K₂O	465
SrO	150	CaF₂	180
BaO	200		

Observações:

SiO₂: se $100 \geq (\text{SiO}_2) \geq 67 \Rightarrow \alpha = 105 - (\text{SiO}_2)$; se $(\text{SiO}_2) \leq 67 \Rightarrow \alpha = 38$

TiO₂: se $80 \geq (\text{SiO}_2) \geq 50 \Rightarrow \alpha = 105 - 1,5x(\text{SiO}_2)$

B₂O₃: $\alpha_{\text{B}_2\text{O}_3} = 12,5x(4 - \Psi) - 50$, onde: $\Psi = (\sum a_{\text{R}_2\text{O}} + \sum a_{\text{RO}} - a_{\text{Al}_2\text{O}_3}) / a_{\text{B}_2\text{O}_3}$

c. Reatividade apropriada com o suporte

Na queima, o vidro reage com o suporte (ou engobe), gerando uma camada intermediária que integra as duas partes. Essa reação, se adequada, ajuda na prevenção dos defeitos de gretamento ou lascamento, porém, se for excessiva pode deteriorar a qualidade do recobrimento.

d. Idoneidade para o processamento a cru

As características reológicas da suspensão são determinantes no processo de esmaltação. Os componentes, fritas e outros como argilas e caulins devem ser insolúveis em água para que as características da barbotina não se alterem com o tempo.

e. Características técnicas e estéticas

A composição do vidro aliada às variáveis de processo descritas anteriormente determinará as características técnicas do produto final e seu aspecto: brilhante, mate, opaco ou transparente.

f. Disponibilidade de matérias-primas

A competitividade do produto tem forte relação com o custo das matérias-primas usadas e, que devem ser homogêneas e de qualidade constante.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Coleta da amostra e preparação do resíduo

O SPL usado neste trabalho foi gerado pela unidade de fabricação de alumínio primário de Poços de Caldas – MG da Alcoa Alumínio S.A.. A coleta de material deu-se no próprio aterro industrial dessa unidade. No aterro industrial foram coletadas aleatoriamente “pedras” com diâmetro médio entre 300 e 600 mm, obtidas por peneiramento primário que separa as frações conhecidas como 1º e 2º cortes. Nesse caso foram coletados aproximadamente 300 quilogramas de material do 1º corte. Essa amostra inicial foi fracionada utilizando prensa hidráulica e posteriormente em moinho de mandíbula de laboratório com abertura final de 20 mm. O resíduo moído, com grãos preferencialmente entre 5 e 20 mm foi homogeneizado e preservado, tornando-se a amostra-base para a realização deste trabalho. A figura 16 ilustra as etapas de moagem da amostra de SPL. Para as etapas posteriores da pesquisa, o material granulado passou por moagem em moinho de bolas por 12 horas até se obter partículas menores que 1mm, de acordo com a necessidade da utilização do resíduo.

Figura 16: Seqüência de moagem da amostra de SPL:
A. Resíduo bruto: 300 a 600 mm
B. Resíduo fracionado: <80 mm
C. Resíduo Britado: 5 a 20 mm

4.2. Caracterização do resíduo bruto

A análise química do resíduo foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X em equipamento Rigaku mod. RIX3000 - WDXRF. O teor de cianetos e fluoretos foi determinado pelo método do íon seletivo e o teor de carbono pelo equipamento LECO mod. CS-400.

O comportamento do resíduo no aquecimento foi avaliado por análise térmica gravimétrica (ATG) na faixa de temperatura de 25 a 1400°C em atmosfera de ar sintético com vazão de 2,5 L/h e taxa de aquecimento de 10°C/min em equipamento Setaran mod. Setsys 16/18. A avaliação do resíduo em relação aos parâmetros ambientais foi feita por comparação com os limites de contaminantes previstos na norma ABNT NBR10004/04⁽¹⁸⁾, nos extratos do lixiviado e solubilizado, obtidos pelos procedimentos previstos nas normas ABNT NBR10005/04⁽²⁰⁾ e ABNT NBR10006/04⁽²¹⁾, respectivamente.

As fases presentes no SPL foram determinadas por difração de raios X, em equipamento Bruker AXS mod. D8 Advanced.

4.3. Tratamento do resíduo

O material moído em moinho de bolas foi calcinado em mufla EDG mod. FI-1s com taxa de aquecimento de 50°C/h e quatro horas de patamar nas temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100°C. Foi avaliada a efetividade da adição de calcário ao resíduo para fixação do flúor durante a calcinação. Adicionou-se ao resíduo moído de 0 a 40% de calcário em peso e as amostras foram calcinadas na mesma mufla a 870°Cx4h. Adotou-se a temperatura de 870°C para tratamento do resíduo após análise dos resultados dos tratamentos em várias temperaturas e análise termogravimétrica do resíduo, conforme será discutido oportunamente (item 5.1.).

A identificação das fases obtidas com as várias alternativas de tratamento térmico e adições foi determinada por difração de raios X. Em algumas amostras determinou-se a composição química por espectrometria de fluorescência de raios X e o teor de cianetos e flúor pelo método do íon seletivo.

Realizou-se também análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV – Philips –XL 30) das amostras de resíduo bruto e calcinado com calcário.

4.4. Obtenção de vidros

Durante todo o período deste trabalho diversas formulações de vidros e fusões foram realizadas. Inicialmente eram considerados apenas aspectos práticos e observativos:

- Características visuais do vidro obtido,
- Viscosidade do líquido à temperatura de fusão,
- Facilidade de vertimento,
- Ataque ao cadinho.

As fusões foram feitas em cadinhos de alta alumina em mufla elétrica de laboratório da marca Linderberg Blue-M ou em forno a gás/oxigênio da empresa Endeka Ceramics (figura 17) para obtenção de maiores quantidades de vidro. No forno elétrico cada fusão era efetuada com 50 gramas de mistura enquanto no forno a gás foi possível trabalhar com até 2 quilogramas de material.

As formulações foram codificadas como “VO” para vidros opacos e “FR” para fritas, sendo FR-E para as fritas obtidas por fusão em forno elétrico e FR-G para as fritas obtidas em forno a gás.

Figura 17: (A) Forno a Gás/oxigênio usado na fusão dos vidros; (B) Retirada do cadinho com o vidro fundido

4.4.1. Matérias-primas usadas nas composições dos vidros

Foram usadas várias matérias-primas para composição dos vidros, todas usuais na indústria de vidro com composição apresentada na tabela 12.

Tabela 12: Análise química das matérias primas usadas no projeto (% em peso)

Matéria Prima	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Cl	PF	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
Feldspato		67,4	17,7	3,76	10,5	0,070	0,25		0,020		0,30			
Quartzito		99,7	0,050			0,030	0,010		0,030		0,20			
Calcário		0,51	0,090			0,040	55,4	0,22			43,7			
Ulexita Anidra	51,3	12,8	2,21	12,7	0,55	0,71	16,0	0,75		1,93	1,10			
Nitrato de Potássio					46,5						53,5			
Nitrato de Sódio		0,52	0,240	30,6	2,22			0,23		0,61	65,4			0,16
Acido Bórico	56,0										44,0			
Zirconita		31,8	2,94			0,11			0,20		0,20	64,7	0,070	

4.4.2. Procedimento de fusão, tratamento e caracterização dos vidros opacos

As formulações para obtenção dos vidros opacos (VO's) foram feitas objetivando obter composições similares às apresentadas na literatura dentro das limitações impostas pela composição química do resíduo. As misturas (tabela 13) foram fundidas em forno elétrico em temperaturas entre 1450 e 1520°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e uma hora de patamar. O vidro foi vertido em molde metálico para obtenção de corpos de prova, que foram submetidos a tratamento térmico posterior para alívio de tensões à temperatura de 580°Cx2h com posterior resfriamento por perda de calor do forno.

Para as composições VO-3 e VO-4 mais adequadas ao vertimento e com aspecto visual similar aos vidros opacos comerciais realizou-se a difração de raios X para identificação das fases presentes.

Para a composição VO-4 foi determinada a composição química por fluorescência de raios X em equipamento Shimadzu mod. EDX-720 inclusive com a determinação de flúor pelo método do íon seletivo. Sua resistência ao ataque químico também foi determinada pelo método MCC-1P "Static Leach Test Method"⁽¹⁰⁵⁾.

As fases presentes foram determinadas por DRX e sua distribuição na matriz vítrea observadas em MEV (Philips XL 30) nas amostras polidas com e sem ataque. O ataque com H₂SO₄ concentrado por 20min, segundo indicação de Vander Voort⁽¹⁰⁶⁾, teve como objetivo atacar os cristais precipitados no vidro, para melhorar a observação da microestrutura.

Tabela 13: Composições dos vidros opacos fundidos (% em peso)

Composição	Quartzito	SPLb	SPLc	SPLcc
VO-1	30	70		
VO-2	45		55	
VO-3	50		50	
VO-4	50			50

Obs.: SPLb = SPL bruto , SPLc = SPL calcinado a 840°Cx4h, SPLcc = SPL calcinado com adição de 20% de calcáreo em peso

4.4.3. Procedimento de Fusão, tratamento e caracterização das fritas (FR)

A fusão das fritas a partir das misturas apresentadas na Tabela 14 foi obtida em forno elétrico de laboratório ou a gás/oxigênio em temperaturas entre 1400 e 1500°C. No forno elétrico a taxa de aquecimento foi de 10°C/min e uma hora de patamar na temperatura máxima. No forno a gás a mistura era colocada no cadinho com o forno já aquecido e a temperatura objetivada era atingida em cerca de 40 min com mais 10 min de homogeneização. Neste caso o controle da temperatura era feito por pirometria ótica de radiação considerando a temperatura da superfície do vidro fundido. Completado o ciclo de fusão, em ambos os casos, o vidro fundido foi vertido em recipiente contendo água à temperatura ambiente e o vidro fritado foi colhido e seco após o escoamento do excesso de água (figura 18).

Figura 18: Seqüência de operação para obtenção de fritas no forno a gás: vertimento do vidro em água e escoamento do líquido

Depois das primeiras fusões que tinham caráter mais exploratório, a partir da composição de número 8, todas as formulações buscaram obter três tipos clássicos de fritas muito usuais no mercado cerâmico: transparente, mate e branca. As três últimas composições foram submetidas à caracterização mais detalhada, com determinação de sua composição química (Shimadzu mod. EDX-720) inclusive com determinação de flúor, fases presentes por DRX e MEV.

Tabela 14: Formulações das principais fritas obtidas

ID	SPLb	SPLc	SPLcc	Feldspato	Ulexita	Ac. Bórico	Quartzo	Calcário	Zirconita	Nitrato Na	Nitrato K	Barrilha
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
FRG-1	49			50						1		
FRG-2	49			44	6					1		
FRG-3	46,7			50						3,3		
FRG-4	23,4			70						3,3		3,3
FRG-5		24,5		39,2			13,1		10,4	2		
FRG-6	40			29	8			8	10	5		
FRG-8		20		61	8			8		3		
FRG-9		18		53	8			8	10	3		
FRG-11		40				20	35			5		
FRE-7		22		67	8					3		
FRE-8		20		61	8			8		3		
FRE-9		18		53	8			8	10	3		
FRE-10		40				20	35				5	
FRE-11		40				20	35			5		
FRE-12			20	61	8			8		3		
FRE-13			18	53	8			8	10	3		
FRE-14			40			20	35			5		
FRG-12			20	61	8			8		3		
FRG-13			18	53	8			8	10	3		
FRG-14			40			20	35			5		

Avaliou-se também a potencialidade dessas fritas para aplicação em vidrados nos revestimentos cerâmicos. As fritas (90g) foram adicionadas a 10g de caolim e 50ml de água e moídas em moinho de bolas excêntrico de alta alumina com carga de bolas igual a 60% do volume interno em massa por 25 minutos e a solução foi aplicada por pistola de pulverização sobre corpo cerâmico previamente queimado de 15x15cm (“biscoito”). Após secagem, o “biscoito” vidrado foi queimado em forno túnel contínuo a rolo a gás e ar aquecido CIFEL a 1090°Cx30min (Figura 19). A mesma solução também foi usada para preparação de corpo de prova para ensaio dilatométrico que foi vertida em gabarito de peça refratária. O corpo de prova foi submetido à mesma queima do biscoito vidrado e retificado em esmeril até atingir dimensões aproximadas de 50x6x6mm para ensaio no dilatômetro. As análises dilatométricas foram realizadas em equipamento de BP Engenharia Mod. 3000-20.

Realizou-se teste comparativo de escoamento das fritas FR-G-12, FR-G-13 e FR-G-14 com as comerciais da Endeka Ceramics tipo transparente (EDK-FF-5014 e EDK-FF-2006), branca (EDK-FB-1154 E EDK-FB-1278) e mate (EDK-FM-3255 EDK-FM-3257). Para o teste separaram-se 2 gramas de frita com granulometria entre 0,5 e 1 mm, que foram prensadas na forma de um “botão” cilíndrico de diâmetro de 10mm e o material prensado colocado sobre uma placa cerâmica com inclinação de 15°, e observando-se o escoamento das fritas em relação às comerciais após aquecimento a 700°C.

As peças vidradas obtidas com as composições acima foram cortadas e observadas transversalmente em MEV.

Figura 19: Forno contínuo de rolos à gás da CIFEL

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização e tratamento do resíduo

A análise química do SPL do primeiro corte bruto da amostra usada neste trabalho está apresentada na tabela 15 e as fases presentes no resíduo, na figura 20.

Esses resultados mostraram que a amostra colhida no aterro industrial apresentou fases e composição química compatíveis com as encontradas nas referências bibliográficas que apresentaram esses dados^(8,26,27,41). A perda ao fogo determinada é referente à oxidação do carbono somada a perda de outros elementos, possivelmente fluoretos. Os resultados determinados de cianetos e fluoretos, também estão compatíveis com estudos anteriores^(34,37).

Tabela 15: Composição química do SPL de primeiro corte sem tratamento

Composição	% em peso
Na ₂ O	20,2
Al ₂ O ₃	10,5
CaO	7,6
SiO ₂	2,5
SO ₃	0,82
Fe ₂ O ₃	0,71
K ₂ O	0,45
TiO ₂	0,11
MgO	0,10
SrO	0,03
Cl	0,03
P ₂ O ₅	0,02
ZrO ₂	0,01
C (LECO)	46,5
F ⁻ (eletrodo seletivo)	10,3
CN ⁻ (eletrodo seletivo)	0,12

A difração de raios X mostra as principais fases existentes na amostra estudada do SPL: predominantemente o grafite, que é o componente principal dos blocos catódicos^(8,9), os compostos adicionados como eletrólitos no banho, como a alumina, a fluorita e a criolita^(2,3) e os compostos formados no processo durante o processo de redução da alumina, NaF, Al₃C₄⁽²⁹⁻³¹⁾. Não foi verificada a presença de compostos NaCO₃, AlN, NaCN e NaAlO₂, previstos em trabalhos anteriores^(29,30), ou a quantidade dos mesmos no resíduo era menor do que a sensibilidade do equipamento usado permite detectar. A presença da chiolita (Na₅Al₃F₁₄) no resíduo também foi detectada na difração de raios x do resíduo como encontrado por Lossius & Oye⁽³⁰⁾.

Figura 20: DRX do SPL de primeiro corte sem tratamento

A análise termogravimétrica (ATG) até 1500°C do SPL mostrou duas regiões onde a perda de massa foi significativa, entre 400 e 850°C e entre 1050 e 1350°C (figura 21). A primeira região pode ser atribuída à oxidação do carbono do SPL e a segunda pode estar associada à perda de fluoretos devido a sua volatilização, que será discutida a posteriori.

Figura 21: Análise Termo-gravimétrica do SPL bruto

Os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização segundo a norma NBR10004/04 estão apresentados nas tabelas 16 e 17 que mostram que a quantidade dos cianetos e fluoretos no resíduo está muito acima dos limites preconizados pela referida norma. No extrato do lixiviado a quantidade de fluoretos está acima do limite previsto pela referida norma (tabela 16). Na solução solubilizada o teor de cianetos é 47 vezes superior ao limite da norma e o teor de fluoretos 1611 vezes acima do limite (tabela 17).

Tabela 16: Teor de metais lixiviados no SPL bruto comparados com os limites preconizados pela norma NBR 10004/04

Composição			Teor	Limite de detecção (mg/L)	NBR 10004/04 (mg/L)
Cádmio	Cd	mg/L	0,0002225	0,00002	0,5
Mercúrio	Hg	mg/L	n.d.	0,0001	0,1
Arsênio	As	mg/L	0,009787	0,0001	1,0
Selênio	Se	mg/L	n.d.	0,0001	1,0
Prata	Ag	mg/L	n.d.	0,00005	5,0
Bário	Ba	mg/L	n.d.	0,05	70,0
Cromo	Cr	mg/L	0,2005	0,02	5,0
Chumbo	Pb	mg/L	0,002404	0,0002	1,0
Fluoretos	F ⁻	mg/L	187,852	0,05	150,0
pH			7,70	-	-

Tabela 17: Teor de constituintes solubilizados no SPL bruto comparados com os limites preconizados pela norma NBR 10004/04

Composição			Teor	Limite de detecção (mg/L)	NBR 10004/04 (mg/L)
Cádmio	Cd	mg/L	0,001644	0,00002	0,005
Mercúrio	Hg	mg/L	n.d.	0,0001	0,001
Arsênio	As	mg/L	0,07792.	0,0001	0,01
Selênio	Se	mg/L	n.d.	0,0001	0,01
Prata	Ag	mg/L	n.d.	0,00005	0,05
Bário	Ba	mg/L	n.d.	0,05	0,7
Cromo	Cr	mg/L	0,324	0,02	0,05
Cobre	Cu	mg/L	0,005616	0,001	2,0
Chumbo	Pb	mg/L	0,02538	0,0002	0,01
Zinco	Zn	mg/L	0,015	0,01	5,0
Manganês	Mn	mg/L	n.d.	0,03	0,1
Alumínio	Al	mg/L	249,45	0,2	0,2
Ferro	Fe	mg/L	7,816	0,04	0,3
Sódio	Na	mg/L	5.379,03	0,3	200,0
Sulfatos	SO ₄ ⁻²	mg/L	676,67	0,5	250,0
Nitratos	N	mg/L	51,24	0,5	10,0
Cloretos	Cl ⁻	mg/L	40,48	0,05	250,0
Cianetos	CN ⁻	mg/L	3,343	0,02	0,07
Fluoretos	F ⁻	mg/L	2417,02	0,05	1,5
Fenóis		mg/L	n.d.	0,01	0,01
pH			12,23	-	-

Na figura 22 é apresentada uma fotomicrografia do resíduo do SPL moído, onde são observadas as partículas de carbono (grafite) sempre impregnadas com os contaminantes do processo e os sais do eletrólito misturados com carbono.

Figura 22: Micrografia (MEV) do SPL moído <1,00mm com identificação das partículas pelo EDS

A evolução das fases presentes e sua relação com a temperatura de calcinação estão demonstradas nas curvas de difração de raios X da figura 23, onde se observa que na temperatura de 900°C todo o carbono (grafite) é eliminado, confirmando o que havia sido observado no ATG da figura 21. No difratograma da amostra calcinada a 1100°C não se observa mais os picos característicos do NaF. Determinou-se a quantidade de fluoretos para a amostra calcinada nessa temperatura e obteve-se apenas 0,45% em peso, que indica que parte significativa dos fluoretos foi volatilizada.

O estudo da influência da adição do calcário para a fixação do fluoreto (figura 24), foi realizado a 870°C porque nessa temperatura todo o carbono foi

oxidado conforme mostrado pela ATG da figura 21 e as curvas de raios X da figura 23. Na temperatura de 870°C o calcário deve estar quase totalmente descarboxetado⁽¹⁰⁷⁾ e está abaixo da temperatura de fusão do NaF⁽²⁾ e dos possíveis eutéticos formados pelo sistema $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ ⁽¹⁰⁸⁾. Além disso, a quantidade de flúor determinada após calcinação do resíduo a 870°C foi de 21,44% em peso, que denota que nessa temperatura ainda não ocorre perda de fluoretos. Estudos preliminares e exploratórios deste trabalho mostraram que quando se tentou obter vidros com a adição de resíduos calcinados em temperaturas abaixo de 800°C, estes ficavam escurecidos, provavelmente por conterem algum carbono residual.

Observou-se que, com até 20% de calcário praticamente todo o carbonato reage com as fases de flúor, aumentando a quantidade de fluorita no resíduo calcinado em detrimento do NaF. Para teores de calcário acima de 20%, verifica-se novas fases de cálcio, denotando excesso dessa matéria-prima. Baseado nesse resultado ficou estabelecido para a continuidade deste trabalho o tratamento térmico do resíduo a 870°Cx4h e adição de 20% de calcário sobre a massa do SPL.

Figura 23: Curvas de difração de raios X mostrando a evolução das fases do SPL em função da temperatura de calcinação (G: grafite, F: Fluorita- CaF_2 , N: NaF, N_c: Na_2CO_3)

Figura 24: Curvas de difração de raios X mostrando a evolução das fases resultantes do SPL em função da adição de calcário (F: Fluorita-CaF₂, N: NaF, C_O: CaO, C_A: CaCO₃, H: Ca(OH)₂)

Quando comparadas as curvas de difração de raios X dos resíduos calcinados sem nenhuma adição e com 20% de calcário à temperatura de calcinação definida para este projeto (870°CX4h), observa-se que na curva com adição as principais fases encontradas após o tratamento térmico são o NaF e o CaF₂ (figura 25). Outro fato que se observa nessas curvas é o aumento relativo de CaF₂ em relação ao NaF quando se faz a calcinação com adição de calcário. Na micrografia da figura 26 do resíduo calcinado com adição de calcário observam-se as partículas de fluorita bem definidas no resíduo.

Figura 25: Curvas de difração de raios X do resíduo calcinado a 870°C 4h sem adição (A) e com adição de 20% de calcário (B)

Figura 26: Fotomicrografia do resíduo calcinado com adição de 20% de calcário

Quando comparadas às curvas de ATG do resíduo bruto e com adição de 20% de calcário, observa-se que a adição desloca o início do segundo trecho, A perda de massa referente a volatilização dos fluoretos é retardada em mais de 200°C, minimizando volatilização dos fluoretos (Figura 27). Quando se adiciona o calcário ao resíduo, na calcinação ocorre um aumento relativo de fluorita em detrimento do NaF, o que é interessante para as etapas subseqüentes deste trabalho por ser a fluorita menos volátil. A temperatura de fusão do NaF, apresentada na literatura está entre 990 e 998°C e é bem inferior à temperatura de fusão de CaF_2 , situada entre 1361 e 1410°C⁽²⁾, e além disso a volatilização do NaF em temperaturas mais elevadas foi prevista por Kashiwaya & Cramb⁽⁸⁸⁾.

Figura 27: ATG's comparativas do resíduo bruto e com adição de calcário

5.2. Utilização do SPL em vidro opaco

A proposta de utilização do SPL na obtenção de vidros opacos surgiu na fase inicial e exploratória deste trabalho quando se tentava fundir o resíduo em várias proporções com matérias primas de alta sílica (quartzo e escória de alto forno) com objetivo de inertizá-lo. Nas primeiras fusões detectou-se por DRX a presença de cristais de CaF_2 e NaF no vidro obtido. A pesquisa bibliográfica mostrava que a dispersão destes tipos de cristais na matriz vítrea era responsável pela opacificação de vidros de silicato. Baseado no que foi estudado e observado pesquisou-se a obtenção de vidros opacos com a utilização de SPL como fonte de fluoretos.

As primeiras fusões feitas em forno elétrico com resíduo bruto mostraram algumas limitações de processo, pois apesar de se conseguir a fusão acima de 1450°C , não foi possível eliminar todo o carbono durante o tratamento térmico, gerando um vidro negro, provavelmente devido à grafite residual existente no vidro. Além disso, quase sempre ocorria o transbordo do cadinho, causando perda de material, risco de contaminação do forno e heterogeneidade na composição do vidro. Esses problemas motivaram o estudo da calcinação do resíduo conforme descrito no item anterior.

A tabela 18 apresenta o que foi observado na fusão e vertimento de vidros opacos obtidos. Na figura 28 são mostradas as peças de vidros moldadas com as composições VO-1, VO-2, VO-3 e VO-4. Destes, obteve-se o resultado estético esperado, similar ao dos vidros opacos comerciais nos vidros VO-3 e VO-4, mais fortemente neste último.

Tabela 18: Características dos vidros obtidos na fusão e vertimento

Composição	Observações na fusão
VO-1	Não oxidou o carbono. "Vidro preto" nas fusões a 1450 e 1500°C
VO-2	Vidro adequado ao vertimento a 1450 e 1500°C . Vidro opaco branco levemente esverdeado
VO-3	Vidro adequado ao vertimento a 1500°C . Vidro opaco branco.
VO-4	Vidro adequado ao vertimento a 1520°C . Vidro opaco branco com aspecto "leitoso".

Figura 28: Corpos de prova de vidro moldados das composições VO1, VO2, VO3 e VO4

As curvas de difração de raios X das figuras 29 e 30 dos vidros obtidos com SPL calcinado com e sem adição mostram a presença de cristais de NaF e CaF_2 no vidro VO-3 e apenas CaF_2 no vidro VO-4. Em ambos os casos obteve-se um vidro opaco “espontâneo” no qual os cristais são precipitados na fusão, não necessitando de tratamento posterior para nucleação e crescimento dos cristais, fenômeno descrito na literatura por Navarro⁽⁸⁴⁾ e Flannery & Wexell⁽⁹²⁾.

Figura 29: Curva de difração de raios X do vidro VO-3

Figura 30: Curva de difração de raios X do vidro VO-4

A composição química do vidro VO-4 está apresentada na tabela 19. Se não houvesse nenhuma perda durante o processo de obtenção do vidro, a quantidade de fluoreto prevista para essa composição por balanço de massa seria de 9,87%, ou seja, no processo de fusão para obtenção do vidro houve 28,9% de perda dos fluoretos. Essa perda está dentro da faixa prevista na fabricação de vidros opacos entre 20 e 50% segundo Hlavac⁽⁷¹⁾.

Tabela 19: Composição química do vidro VO-4 obtido

Composição	% em peso
SiO ₂	43,5
Al ₂ O ₃	25,9
CaO	14,1
Na ₂ O	8,8
F ⁻	7,0
Fe ₂ O ₃	0,42
K ₂ O	0,12
SrO	0,07
SO ₃	0,06
TiO ₂	0,05

Nas micrografias obtidas em MEV (figuras 31 e 32) os cristais de fluorita apresentaram morfologias complexas com dimensões de 1 a 3µm homogeneamente dispersos na matriz vítrea. Estimou-se em torno de 9% a quantidade de cristais precipitados em volume no vidro pelo método metalográfico da contagem de pontos⁽¹⁰⁶⁾ que equivaleria a 11,5% em peso se consideradas as densidades de 3,30 g/cm³ para a fluorita e 2,47 g/cm³ para um vidro de soda cal⁽⁸⁴⁾. Se todo o fluoreto da composição VO-4 fosse consumido para a formação da fluorita, o teor de CaF₂ chegaria ao máximo a 14,41% em peso.

O ataque seletivo da amostra com H₂SO₄ concentrado conforme descrito em 4.2.2. foi necessário para realçar a microestrutura, atacando somente os cristais de CaF₂ do plano de polimento. O reagente proposto na literatura⁽¹⁰⁶⁾ mostrou-se eficaz para o ataque da fluorita. A figura 31 mostra um grande número de cristais de fluorita na amostra sem ataque, porém após ataque (figura 32) apenas parte deles estão no plano de observação. Portanto, para realização de uma análise microscópica quantitativa nesse vidro deve-se necessariamente fazer o ataque da amostra.

Figura 31: Fotomicrografias em MEV da amostra VO-4 sem ataque

Figura 32: Fotomicrografias em MEV da amostra VO-4 atacadas por H_2SO_4 concentrado por 20 minutos.

Quanto à avaliação do vidro com relação ao ataque químico, o ensaio conforme a norma MCC 1P⁽¹⁰⁵⁾ demonstrou uma razão de dissolução (RD) em água nas condições previstas do teste da ordem de grandeza de 10^{-5} , similar à dos vidros de janela, conforme apresentado na figura 33.

Figura 33: Razão de dissolução (RD) do vidro VO-4

5.3. Utilização de SPL em fritas

A opção pela pesquisa da introdução do SPL na composição de fritas foi motivada inicialmente pela grande possibilidade de consumo. O mercado de revestimentos cerâmicos no Brasil tem experimentado forte crescimento nos últimos anos em função da demanda interna e das exportações⁽¹⁰⁹⁾. Segundo os dados da Associação Brasileira de Coloríficos – ABRACOLOR, em 2005 seus associados que representam 80% do mercado nacional produziram 268000 t de fritas e esmaltes e 31000 t de granilhas⁽¹⁰⁹⁾.

Para compor as formulações das fritas usando SPL, se partiu de uma composição básica usando apenas feldspato e resíduo bruto. Como as primeiras composições foram fundidas no forno a gás, julgava-se possível a queima do carbono do resíduo, uma vez que este tipo de fusão é bem mais oxidante que a

fusão em forno elétrico. Ainda assim, foi usado nitrato de sódio (e potássio) na mistura como oxidante.

Objetivou-se nas composições formuladas inicialmente obter fritas transparentes mais comuns⁽¹⁰⁰⁾, dentro das limitações que a composição do resíduo permitiria. Devido aos elevados teores de alumina e sódio do resíduo, necessariamente a quantidade destes óxidos na composição final da frita seria mais alta que a usual. Para compor adequadamente as formulações também foram usadas matérias-primas como quartzo, calcário, barrilha, ulexita e ácido bórico, cujas funções estão descritas no item 2.3.4. da revisão bibliográfica.

Foram preparados vidrados a partir da maioria das fritas obtidas. Estes foram aplicados em corpos cerâmicos e algumas das peças obtidas são mostradas na figura 34. Na tabela 20 há comentários práticos sobre o que foi observado nas fusões.

Figura 34: Seqüência da aplicação de algumas fritas obtidas

Tabela 20: Características das fritas fundidas

Composições	Comentários sobre o que se observou na nas fusões
FRG-1	Elevada temperatura de fusão (>1500°C)
FRG-2	Frita com fusão adequada a 1450oC – Frita escura
FRG-3 FRG-4	Fritas de fusão difícil – Fritas escuras
FRG-5	Fusão a 1450°C – Frita com alta viscosidade nessa temperatura
FRG-6	Fusão adequada a 1450°C – Frita escura
FRG-8 FRG-9 FRG-11	Todas adequadas a fusão a 1450oC – Fritas claras sendo a composição 11 menos viscosa e a composição 9 mais viscosa
FRE-7 FRE-8 FRE-9 FRE-10 FRE-11	Todas adequadas a fusão a 1450°C e comportamento análogo descritos para as fritas FRG com composições de 8 a 11
FRE-12 FRE-13 FRE-14	Todas apresentaram comportamento adequado para fusão e vertimento a 1450°C
FRG-12 FRG-13 FRG-14	Todas apresentaram comportamento adequado para fusão e vertimento a 1450°C

Em todas as composições usando resíduo bruto obtiveram-se fritas escuras, embora isso não correspondesse necessariamente a um vidrado escuro, como se pode observar nas composições 5 e 6 na figura 34. Provavelmente na queima do corpo cerâmico com o vidrado ocorra a oxidação do carbono residual da frita. A eliminação do carbono, embora desejada, acabava provocando defeitos no vidrado devido à saída dos gases, reforçando a necessidade de calcinação. Na figura 35 podem ser observadas as diferenças entre as composições 6 e 9, ambas foram projetadas para ter a mesma composição química final, mas na primeira utilizou-se o resíduo bruto na formulação. Nas fritas de fusão mais difícil, FRG-3 e FRG-4, não se observou a formação de bolhas no vidrado, provavelmente porque o carbono deve ter se oxidado antes da fusão do vidro, permitindo a saída de gases sem provocar o defeito (figura 34).

Figura 35: Comparação de duas fritas de mesma composição partindo do resíduo bruto (FRG-6) e do resíduo calcinado (FRG-9)

Definido o uso apenas do resíduo calcinado na composição das fritas pelos problemas apontados anteriormente, a partir da composição 6 as composições de fritas foram fundidas inicialmente em forno de laboratório antes de se manipular as maiores quantidades de material exigidas na fusão em forno à gás. As composições 12, 13 e 14, estudadas mais detalhadamente porque apresentaram características similares às das fritas básicas existentes no mercado. Estas fritas foram aplicadas em corpos cerâmicos com dimensões de 15x15cm segundo descrito no procedimento experimental e os corpos vidrados obtidos estão apresentados na figura 36.

A frita FRG-12 mostrou-se como uma frita transparente e brilhante clássica. Na composição FRG-13 foi adicionada zirconita à composição com objetivo de opacificá-la e se conseguiu o efeito desejado, como mostrado na figura 36.

Na composição FRG-14 o objetivo foi de utilizar o máximo de resíduo na composição (40% em peso), respeitando preceitos básicos da formulação de fritas. Para não extrapolar o teor de álcalis na composição que elevaria muito o

coeficiente de dilatação do vidro, substituiu-se o feldspato como fonte de sílica por quartzo. O resultado obtido foi de uma frita transparente tipo mate.

Figura 36: Fritas FR-G -12/13/14 obtidas e revestimentos 15X15 cm com aplicação de vidrados obtidos das respectivas fritas

A tabela 21 apresenta as análises químicas dessas três fritas e da frita FRE-14. Se considerada a quantidade de fluoreto determinada no resíduo pode-se determinar por balanço de massa quanto se fixou de fluoretos na obtenção de cada frita. Os resultados obtidos para as fritas FRG-12/13/14, foram 80,3%, 72,8% e 53,7%, respectivamente. A menor volatilização dos fluoretos nas composições FRG-12 e FRG-13 pode estar relacionada a composição destas fritas, que contém calcário (tabela 14). Como foi discutido anteriormente no item 5.1., o calcário tem ação efetiva na fixação dos fluoretos.

Se comparados os valores da composição 14, obtida por fusão em forno elétrico (FRE) e fusão em forno a gás (FRG), observa-se que na frita FRG o teor de fluoreto fixado foi maior. Segundo Chen & Shen⁽⁹⁰⁾ a fusão em forno elétrico minimiza a volatilização dos fluoretos, por outro lado, o tempo gasto para a fusão a gás foi bem menor que na fusão em forno elétrico conforme descrito no procedimento experimental. O elevado teor de alumina determinado para a composição FRE-14 está bem acima do que se poderia prever por balanço de massa; considerando as matérias-primas usadas isso se deve provavelmente ao desgaste do cadinho de alumina. Na mesma composição fundida em forno a gás não se observou tal fato.

Tabela 21: Análise química de algumas fritas obtidas

FRITA	FRG-12	FRG-13	FRG-14	FRE-14
SiO₂	45,5	39,8	41,3	35,4
Al₂O₃	18,4	15,0	12,2	25,3
CaO	15,3	13,3	16,7	13,5
Na₂O	4,1	6,5	12,5	9,7
K₂O	7,6	6,1	0,20	0,17
ZrO₂	0,13	7,6	0,18	0,05
B₂O₃	4,1	4,1	11,2	11,2
F⁻	3,3	2,7	4,8	4,1
Fe₂O₃	0,43	0,37	0,57	0,43
SO₃	0,12	n.d.	0,18	0,06
P₂O₅	n.d.	2,9	n.d.	n.d.
SrO	0,09	0,09	0,09	0,07
TiO₂	n.d.	n.d.	0,06	n.d.
Nb₂O₅	n.d.	n.d.	0,02	n.d.
CuO	0,007	n.d.	0,009	n.d.
BaO	0,25	1,1	n.d.	n.d.
HfO₂	n.d.	0,13	n.d.	n.d.
V₂O₅	n.d.	0,13	n.d.	n.d.

A DRX mostrou que na obtenção da frita somente a composição FRG-14 apontou a presença da fase CaF_2 , embora em todos os casos a quantidade de fluoretos fixada nos vidros tenha sido significativa. Nas demais, FRG-12 e FRG-13 a fluorita não é identificada na DRX da frita, porém seus picos característicos vão aparecer no vidrado correspondente (figuras 37 a 39). Nas fritas com menor teor de fluoreto, este deve ficar totalmente dissolvido na matriz vítrea devido ao resfriamento muito rápido ($1450^\circ\text{C} \rightarrow \text{Ta}$). Quando a frita é aplicada ao corpo cerâmico na forma de vidrado, o tratamento térmico mais lento ofereça condições cinéticas mais adequadas para a cristalização da fluorita conforme mostram as figuras 37 e 38. Nestas, seus picos característicos são identificados apenas na DRX do vidrado. Na composição FRG-13 observa-se o mesmo fenômeno com os compostos de zircônia contidos na composição, onde os picos referentes às fases contendo zircônio são observados apenas no DRX do vidrado.

Figura 37: DRX da frita FRG-12 e do vidrado equivalente obtido com a frita

Figura 38: DRX da frita FRG-13 e do vidro equivalente obtido com a frita

Figura 39: DRX da frita FRG-14 e do vidro equivalente obtido com a frita

Os cristais de fluorita detectados na DRX podem ser observados nas fotomicrografias obtidas no MEV do vidro com e sem ataque (figuras 40 a 42). A morfologia dos cristais de fluorita mostrou-se característica de cada frita, desde cristais muito pequenos, de décimos de micrometro para o vidro da frita FR-G-12 até cristais da ordem de 2 a 5 μm para a composição FR-G-14. Nesta última, os cristais já estão presentes na frita (figura 39) e devem crescer durante a queima para formação do vidro. Estes cristais maiores devem ser responsáveis pela matificação do vidro.

(A)

(B)

Figura 40: Fotomicrografias em MEV da Amostra do vidro VD-12: (A) sem ataque; (B) com ataque de H_2SO_4 concentrado por 20min

(A)

(B)

Figura 41: Fotomicrografias em MEV da Amostra do vidro VD-13: (A) sem ataque; (B) com ataque de H_2SO_4 concentrado por 20min

(A)

(B)

Figura 42: Fotomicrografias em MEV da amostra do vidro VD-14: (A) sem ataque; (B) com ataque de H_2SO_4 concentrado por 20min

A espessura da camada do vidrado aplicado ao corpo cerâmico ficou dentro do usual⁽⁹⁷⁾, entre 200 e 300µm conforme o que se mostra na figura 43.

Figura 43: Fotomicrografias A, B e C da camada de vidrado correspondentes as fritas FRG-12/13/14 respectivamente

Os dados da análise dilatométrica dos vidrados são apresentados nas figuras 44, 45 e 46. Nestes gráficos são apresentadas às curvas e os valores determinados para temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de amolecimento (T_a) e coeficiente de dilatação linear (α). Os valores de T_g e T_a são compatíveis com fritas comerciais. O coeficiente de expansão térmica da temperatura ambiente a 400°C ficou entre 80 e $90 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$, um pouco elevado quando comparado com a maioria das fritas, mas compatível com o coeficiente de fritas com alto sódio. Para diminuir o coeficiente de dilatação das fritas obtidas com o SPL deve-se limitar a adição de resíduo ou compor fórmulas usando matérias-primas com menor teor de álcalis. A substituição parcial (ou total) de feldspato por quartzo aumentaria as possibilidades do uso de resíduo.

Baseado na análise química das fritas e usando as equações e coeficientes dilatométricos de Appen (tabela 11 na pág. 49), os coeficientes obtidos analiticamente ficaram relativamente próximos aos valores obtidos experimentalmente, conforme será mostrado na tabela 22.

Figura 44: Curva dilatométrica do vidro correspondente à frita FRG-12

Figura 45: Curva dilatométrica do vidro correspondente à frita FRG-13

Figura 46: Curva dilatométrica do vidro correspondente à frita FRG-14

Tabela 22: Comparação entre os valores de α calculados segundo Appen e obtidos experimentalmente

Composição	$\alpha_{20-400^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1})$ calculado	$\alpha_{20-400^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1})$ determinado
FRG-12	91,2	86,8
FRG-13	91,7	86,1
FRG-14	92,1	93,4

O resultado do teste prático de escorrimento, usado na indústria para a comparação e liberação de fritas, mostrou que os materiais obtidos estão muito próximos do padrão de fritas comerciais conforme apresentado na figura 47. Isso é reforçado pela tabela 23, onde são apresentados alguns dados físico-químicos das fritas obtidas, em comparação com as fritas comerciais.

Com a utilização do resíduo na composição conseguiu-se obter fritas com viscosidade adequada á temperatura de trabalho apesar do alto teor de alumina se comparadas as fritas comerciais, o que pode conferir ao vidrado maior resistência química e mecânica.

As fritas obtidas apresentaram um intervalo de maturação adequado, mesmo utilizando quantidades inferiores de fundentes normalmente utilizados, como os óxidos de boro e bário que reduziria sensivelmente o custo de fabricação.

Os resultados obtidos mostraram que com o uso do resíduo estudado pode-se obter fritas com características técnicas e estéticas adequadas com menor custo devido à substituição de parcial de matérias primas importantes para fabricação de fritas.

Figura 47: resultado do teste de escorrimento comparando as fritas obtidas neste trabalho com fritas comerciais

Tabela 23: Algumas propriedades físico-químicas das fritas obtidas comparadas a fritas comerciais análogas (*)

Propriedades		Frita Transparente			Frita Branca			Frita Mate		
		FRG12	EFT2006	EFF5014	FRG13	EFB1154	EFB1278	FRG14	EFM3255	EFM3257
Composição	SiO ₂	46,2	57,2	48,0	41,9	52,9	46,1	41,7	37,0	33,6
Química	Al ₂ O ₃	18,7	2,0	3,0	15,7	8,0	10,0	12,3	9,0	5,0
	B ₂ O ₃	4,2	18,0	28,0	4,3	9,0	3,0	11,3	15,0	10,0
	Na ₂ O+K ₂ O	11,9	12,2	8,5	13,2	8,5	16,3	12,8	3,9	6,9
	CaO+MgO	15,5	9,6	10,9	13,9	15,1	14,4	16,9	34,7	8,2
	BaO+SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	8,0
	ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ZrO ₂	-	-	-	8,0	6,0	10,0	-	-	-
	F-	3,3	-	-	2,7	-	-	4,8	-	-
Propriedades	Tg (°C)	552	570	585	563	620	575	536	620	575
Físicas	Ta (°C)	608	610	610	654	670	635	657	710	615
	$\alpha_{25-325}(x10^{-7}^{\circ}C^{-1})$	80,7	79,0	72,0	82,3	74,0	98,0	88,9	72,0	73,0

(*) dados fornecidos pelo fabricante

5.4. Comportamento do cianeto e fluoreto durante as etapas do processamento

Em toda a rota de imobilização do SPL proposta neste trabalho, o cianeto se oxida, transformando-se CO e NO₂/N₂, segundo as equações abaixo⁽¹¹⁰⁾:

Este trabalho mostrou que os cianetos desapareceram após calcinação do resíduo a 870°C e, portanto quando o resíduo foi aplicado aos vidros já estava isento dos mesmos.

O fluoreto foi monitorado em alguns dos vidros obtidos e os resultados estão na tabela 24. A adição de calcário na calcinação deve minimizar a volatilização de fluoretos na fusão dos vidros, pois os fixa preferencialmente na fase CaF₂, conforme demonstrado no item 5.1.. Sem a adição de calcário, grande parte do flúor está na forma de NaF, fase de baixo ponto de fusão, 990°C⁽¹⁾ e volátil em temperaturas mais elevadas⁽⁸⁸⁾, que provoca elevada volatilização na fusão da frita. Isso fica evidenciado nas composições onde se usou o resíduo calcinado sem qualquer adição, fritas FR-G-8/9/11. Fritas com composições análogas, usando resíduo calcinado com adição de calcário, houve fixação de grande parte do flúor na sua composição. Vale ressaltar também que a história térmica do processo é determinante na volatilização: a composição 14, tratada no forno a gás apresentou teor de flúor maior na frita se comparada com a fusão no forno elétrico, em que o ciclo do processo é maior.

Mais importante ainda é a fixação de fluoretos em fases estáveis após sua incorporação à frita. As tabelas 25 e 26 apresentam o resultado dos testes ambientais de solubilização e lixiviação segundo a norma ABNT 10004/04, para a frita FRG-14, cuja composição continha 40% de resíduo em peso mostrando que depois que o resíduo é incorporado à frita, a lixiviação do produto final é desprezível. Os valores obtidos no extrato solubilizado e lixiviados são muito pequenos se comparados com a situação de referência demonstradas nas tabelas 16 e 17 apresentadas nas páginas 63 e 64.

Tabela 24: Quantidade de fluoretos em alguns dos vidros obtidos

Identificação	(F⁻) % em peso
Vidro opaco VO-4	7,02
Frita FR-G-8	0,08
Frita FR-G-9	0,06
Frita FR-G-11	0,09
Frita FR-G-12	3,35
Frita FR-G-13	2,73
Frita FR-G-14	4,79
Frita FR-E-14	4,08

Na tabela 26 pode ser observado que o teor de fluoretos nos constituintes solubilizados ainda ficou um pouco acima do permitido pela norma NBR10004, o que pode ser corrigido com uma adição um pouco menor de resíduo ao vidro. É importante ressaltar que o vidro que foi analisado sob os parâmetros ambientais (FRG-14), continha 40% de resíduo na sua composição.

Outro fato relevante que pode ser observado na mesma tabela é que alguns dos outros constituintes solubilizados no SPL bruto que estavam fora dos limites da norma como cromo, chumbo, sódio e sulfatos (tabela 17 – página 64), quando incorporados ao vidro passam a atender os limites preconizados pela referida norma.

Tabela 25: Teor de metais lixiviados na frita FRG-14 segundo a norma NBR 10004/04

Composição			Teor	Limite de detecção (mg/L)	NBR 10004/04 (mg/L)
Cádmio	Cd	mg/L	0,00015	0,00002	0,5
Mercúrio	Hg	mg/L	n.d.	0,0001	0,1
Arsênio	As	mg/L	0,006	0,0001	1,0
Selênio	Se	mg/L	n.d.	0,0001	1,0
Prata	Ag	mg/L	0,00012.	0,00005	5,0
Bário	Ba	mg/L	n.d.	0,05	70,0
Cromo	Cr	mg/L	n.d.	0,02	5,0
Chumbo	Pb	mg/L	0,002	0,0002	1,0
Fluoretos	F ⁻	mg/L	2,5	0,05	150,0
pH			5,02	-	-

Tabela 26: Teor de constituintes solubilizados na frita FRG-14 segundo a norma NBR 10004/04

Composição			Teor	Limite de detecção (mg/L)	NBR 10004/04 (mg/L)
Cádmio	Cd	mg/L	n.d.	0,00002	0,005
Mercúrio	Hg	mg/L	n.d.	0,0001	0,001
Arsênio	As	mg/L	0,003	0,0001	0,01
Selênio	Se	mg/L	n.d.	0,0001	0,01
Prata	Ag	mg/L	0,0002	0,00005	0,05
Bário	Ba	mg/L	n.d.	0,05	0,7
Cromo	Cr	mg/L	n.d.	0,02	0,05
Cobre	Cu	mg/L	n.d.	0,001	2,0
Chumbo	Pb	mg/L	0,0048	0,0002	0,01
Zinco	Zn	mg/L	0,014	0,01	5,0
Manganês	Mn	mg/L	n.d.	0,03	0,1
Alumínio	Al	mg/L	0,58	0,2	0,2
Ferro	Fe	mg/L	0,053	0,04	0,3
Sódio	Na	mg/L	2,04	0,3	200,0
Sulfatos	SO ₄ ⁻²	mg/L	2,06	0,5	250,0
Nitratos	N	mg/L	n.d.	0,5	10,0
Cloretos	Cl ⁻	mg/L	0,38	0,05	250,0
Cianetos	CN ⁻	mg/L	n.d.	0,02	0,07
Fluoretos	F ⁻	mg/L	1,79	0,05	1,5
Fenóis		mg/L	n.d.	0,01	0,01
pH			7,82	-	-

5.5. As possibilidades de utilização do SPL bruto

É importante ressaltar que todas as rotas propostas neste trabalho para a reutilização do SPL do 1º corte sempre foram iniciadas com a tentativa de utilizá-lo no seu estado bruto, porém não se conseguiu a oxidação total do carbono em nenhum momento e partículas de grafite ficaram dispersas na matriz vítrea. Nas fusões em forno elétrico a oxidação foi muito pequena devido à menor disponibilidade de oxigênio. No forno a gás obtiveram-se fritas com alguma facilidade usando o resíduo sem tratamento, embora escuras. Nesse caso o carbono residual na frita mostrou-se um problema quando da sua aplicação como vidrado, em que, na queima do corpo cerâmico provocou defeitos no vidrado devido à saída de gases, principalmente nas fritas com menor ponto de fusão.

A insistência no uso do SPL no estado bruto se justificaria não só pela eliminação da etapa do processo de tratamento do resíduo, mas principalmente devido ao elevado poder calorífico do SPL de primeiro corte. Cardoso et al⁽¹⁷⁾ e Blanco et al⁽⁶⁰⁾, determinaram esse dado acima de 16 MJ/kg ou ~3700 Kcal/kg, o que agregaria ao processo uma razoável quantidade de energia, reduzindo muito o consumo energético para obtenção do vidro. Se considerado o gasto energético típico para a fusão de fritas de 2500 Kcal/kg, uma composição com 20% de resíduo forneceria ao sistema 740 Kcal/kg ou quase 30% da energia necessária à fusão. Infelizmente neste trabalho não se conseguiu mensurar esse ganho, porque nos sistemas usados para fusão a atmosfera nunca foi suficientemente oxidante para provocar a oxidação total do carbono contido no resíduo.

6. CONCLUSÕES

O resíduo SPL do “primeiro corte” após tratamento adequado pode ser usado como matéria-prima para obtenção de vidros opacos e fritas para revestimento cerâmico.

Com a alternativa desenvolvida neste trabalho os principais contaminantes do resíduo são eliminados ou inertizados. Os cianetos são termicamente destruídos e os fluoretos parcialmente fixados. O produto final é inerte não causando dano ao meio ambiente.

A utilização do resíduo em fritas é uma alternativa muito interessante para sua disposição, devido aos grandes volumes envolvidos.

A temperatura adequada para eliminação do carbono do resíduo sem volatilizar os fluoretos está entre 800 e 900°C.

Quando se adiciona o calcário ao resíduo na calcinação, grande parte dos fluoretos fica no resíduo na forma de fluorita (CaF_2), que possui maior ponto de fusão e é menos volátil que o NaF. Dentre as condições estudadas, a adição de 20% de calcário em peso ao resíduo na calcinação otimiza a fixação do flúor.

No vidro opaco, o SPL tratado seria substituto adequado para as matérias-primas usadas comercialmente como fluorita (CaF_2) e criolita (Na_3AlF_6). Em proporções adequadas provoca a precipitação de cristais de CaF_2 distribuídos na matriz vítrea os quais serão responsáveis pela dispersão da luz, opacificando o vidro.

O SPL de primeiro corte tratado, entra na composição da frita como uma nova e importante matéria-prima, substituindo parcialmente o feldspato como fonte de sódio e compostos de boro e cálcio como fluxantes. Dependendo do teor de SPL usado o CaF_2 que ficaria precipitado na matriz poderia ter a função de opacificante, substituindo parcialmente a zirconita.

As fritas obtidas com até 40% em peso do resíduo tratado, mostraram características de fusibilidade, escoamento na fusão e acoplamento ao corpo cerâmico adequadas.

A aplicação do resíduo nas fritas mostrou excelente potencialidade e a partir das mesmas obteve-se vidrados similares aos comerciais, tipo transparente, mate e branca com resultado estético e físico bastante adequado.

Além de ser uma nova alternativa para a disposição do SPL, sua aplicação na composição de fritas poderia reduzir o custo final de fabricação do produto.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a utilização do SPL do primeiro corte sem calcinação na obtenção de vidros, usando fusões mais oxidantes.
- Estudar a possibilidade de utilizar o SPL total (primeiro e segundo cortes) na obtenção de vidros.
- Analisar a possibilidade de obtenção de fritas com menor coeficiente de expansão térmica com a substituição parcial e/ou total de feldspato por quartzo na composição contendo SPL.
- Estudar a obtenção de vitrocerâmicas com a utilização do SPL
- Avaliar a influência da adição de calcário na composição dos vidros contendo SPL quanto seu potencial de fixar mais os fluoretos durante a fusão.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, F. ***O mundo dos negócios e o meio ambiente no século 21.*** In: Meio ambiente no século 21, Rio de Janeiro: Ed. Sextante, 2003, p. 120-141.
2. GRJOTHEIM, K.; KROHNGRJOTHEIM, K.; KROHN, C.; MAKINOVSKY, M.; MAHASOVSKY, K.; THONSTAD, J. ***Aluminium electrolysis – “Fundamentals of the Hall-Hèroult Process”.*** Düsseldorf: Aluminium Verlag, 1982.
3. GRJOTHEIM, K.; KVANDE, H. ***Introduction to aluminium electrolysis.*** 3.ed. Düsseldorf: Aluminium Verlag, 1993.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – ABAL. ***Fundamentos do alumínio e suas aplicações.*** São Paulo: 2004.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – ABAL. ***Alumínio para as futuras gerações.*** São Paulo: 2004.
6. MARINHO, L. K. T., BESSA, O. ***Refratários na indústria do alumínio.*** In: ENCONTRO DE REFRATARISTAS E USUÁRIOS DE REFRATÁRIOS, Associação Brasileira de Cerâmica. Campos de Jordão, 21-39, 2000.
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – ABAL. ***Relatório de sustentabilidade da indústria do alumínio.*** São Paulo: 2005.
8. SORLIE, M., OYE, H. A. ***Cathodes in aluminium electrolysis.*** 2.ed. Düsseldorf: Aluminium Verlag, 1994
9. IMRIS, M., SOUCY, G., FAFARD, M. Carbon cathod resistance against sodium penetration during aluminium eletrolysis – An overview. ***Acta Metallurgica Slovaca***, v.11, n. 2, p.231-243, 2005.
10. OYE, H.A. Long life for high amperage cells. ***Scandinavian Journal of Metallurgy***,“ v. 30, p. 415-419,2001.
11. PRADO, U.S., MARTINELLI, J.R., SENE, F.F., BRESSIANI, J.C. Obtenção de vidros e vitro-cerâmicas utilizando lama vermelha gerada na produção de alumínio. 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau. In: *Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica.*
12. CHOATE, W.T., GREEN, J.A.S. ***U.S. energy requeriments for aluminum production: historical perspective, theoretical limits and new***

opportunities. Washington, WA: US Department of Energy – Energy Efficiency and Renewable Energy Industrial Technologies Program, 2003.

13. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. ***Energy and environmental profile of the U.S. aluminum industry***, Columbia, MD, 1997
14. UNEP/IPCC. ***IPCC Guidelines for national greenhouse gas inventories, Reference Manual – industrial process***, v.3, 1996. cap.2, Industrial process
15. INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE – IAI. ***Industry as a partner for sustainable development***. UK: 2002.
16. MIKSA, D., HOMSAK, M., SAMEC, N. Spent Polining utilisation possibilities. ***Waste Manage. Res.***, v.21, p. 467-473, 2003.
17. CARDOSO, A.B., LAZARINOS, J.G.C, MOURA, F.J., Gerenciamento de revestimentos gastos de cuba. III Congresso Internacional do Alumínio, São Paulo, 2007. In: Anais do III Congresso Internacional do Alumínio, São Paulo, 2007. p. 224-237
18. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ***Resíduos Sólidos – Classificação***. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10004).
19. BORGES FILHO, J. J. Gerenciamento de resíduos sólidos na Albras. In: ***Anais do VII Seminário Internacional de Tecnologia da Indústria de Alumínio***, 2002, São Paulo, 263-277.
20. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ***Lixiviação de Resíduos – Procedimentos***. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10005).
21. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ***Solubilização de Resíduos - Procedimentos***. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10006).
22. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ***Amostragem de Resíduos - Procedimentos***. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10007).
23. MANIER, R. J., “As contaminações provocadas por cianeto no meio ambiente”, Congresso Nacional de Excelência em Gestão, Niterói, 2002. In: Anais Congresso Nacional de Excelência em Gestão
24. ROBBINS, S. L., COTRAN, R. S., KUMAR, V. ***Patologia estrutural e funcional***, 3. ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1986.
25. WIENSTEIN, L. H., DAVISON, A. ***Fluorides in the Environment: Effects on Plants and Animals***. Cambridge, MA: CABI Publishing, 2003.

26. DELL, M. B. Percolation of Hall Bath Through Carbon Pot Lining and Insulation. **J. Metals**, v. 23, n.6, p.18-20, 1971.
27. DELL, M. B. Reactions in Hall Smelting Cell Pot Lining. **Metall. Transactions**, v. 15B, n.6, p. 277-280, 1984.
28. DEWING, E. W. **Trans. Mat. Soc. AIME**, n.227, p.1328-1333, 1963.
29. LOSSIUS, L. P., OYE, H. A. Penetration and Chemical Reactions in Carbon Cathodes During Aluminium Electrolysis: Part II, Industrial Cathodes. **Light Metals**, p. 331-340, 1993.
30. LOSSIUS, L.P., OYE, H. A. Melt Penetration and Chemical Reactions in 16 Industrial Aluminum Carbon Cathodes. **Metall. Transactions B**, v. 31B, p. 1213-1224, 2000
31. BRILLOIT, P., LOSSIUS, L. P., OYE, H. A., Penetration and Chemical Reactions in Carbon Cathodes During Aluminium Electrolysis: Part I, Laboratory Experiments. **Metall. Transactions B**, v.24B, p. 75-89, 1993.
32. SHAMSILI, R., OYE, H. A., Penetration and Chemical Reactions in Carbon Cathodes During Aluminium Electrolysis: Part III. **Light Metals**, p. 731-738, 1994
33. EL RAGHY, S. M., IBRAHIEM, M. O., AHMED, F. M., AHMED, H. A., Operational Changes in Carbon Cathode of Aluminium Cells. **Light Metals**, p. 627-631, 2003.
34. PETERSON. R. W., BLAYDEN, L. C., MARTIN, E. S., Formation and Distribution of Cyanide in the Lining Reduction Cells. **Light Metals**, p. 1411-1425, 1985.
35. COCHRAN, C. N., SÉLLER, R. Thermodynamic Calculations on the Reactions of Air in Hall –Heroult Pot Lining. **Light Metals**, p. 549-556, 1992.
36. KELLER R., LARIMER, K. T. Experimental Study on the Reaction Forming Cyanide in Pot Lining. **Light Metals**, p. 465-467, 1992.
37. YAP, B. K. A Study of Cyanide Distribution and Formation in Aluminium Reduction Cell Linings, **Light Metals**, 1427-1441, 1985.
38. KELLER, R., LARIMER, K. T., STOFESKY, D. B., COPENHAVER, J. V., ARNOLD, F. D., COLE, D. L., WOOD, S.T. Experimental Study on Sealing of Collector Bar Openings of Hall – Heroult Cells. **Light Metals**, 493-495, 1995.

39. KELLER, R., STOFESK, D. B., COCHRAN, C. N. The potential of potliner additives to suppress cyanide formation in the Hall –Heroult cells. ***Light Metals***, 345-347, 1995.
40. SILVEIRA, B. I., DANTAS, J.E., BLASQUEZ, J.E., SANTOS, R. K. P.. Characterization of inorganic fraction of Spent Potliners: evaluation of the cyanides e fluorides content, ***J. of Hazardous Materials***, n.B87,p.177-183, 2002.
41. PAWLEK, R. P. Spent Pot Lining: an update. 8th International Conference of Icsoba, Milão, 1997. In: Anais of 8th International Conference of Icsoba, Milão, 1997, p. 382-391.
42. CHANAMIA, F., EBY, E., ***Best demonstrated available technology (BDAT) background document for Spent Aluminum Potliners – K088***. U.S. Environmental Protection Agency – Office of Solid Waste: Washington, 2000.
43. AUGOOD, D. R., Some handling considerations for Spent Pot Lining, ***Light Metals***, p. 979-992, 1986.
44. RICKMAN, W. S., YOUNG, J, E. Recent developments concerning circulating bed combustion of Spent Pot Linings, ***Light Metals***, p. 659-661, 1987.
45. RICKMAN, W. S. Circulation bed combustion of Spent Potliners. ***Light Metals***, p.735-743, 1986.
46. DEUTSCHMAN, J. E., LOBOS, J.S., JOHNSON, D. O., REID, A.S. A process to produce from Pot Lining an inert residue suitable for landfill sites. ***Light Metals***, p. 669-675, 1987.
47. BLAYDEN, L. C., HOHMAN, S.C., ROBUCK, S.J.. Spent Potliner leaching and leachate treatment. ***Light Metals***, p. 663-667, 1987.
48. BUSH, J. F. Process to produce AlF_3 . Caustic and graphite from Spent Pot Linings in an environmental acceptable manner. ***Light Metals***, p. 1081-1099, 1986.
49. VORTEC CORPORATION. Hnat, J.G., Mathur, A. ***Manufacture of ceramic tiles from Spent Aluminum Potlining***. US Patent 5.558.690, Sept. 24, 1996.
50. SILVA, L. G., ASSUNÇÃO, M. R. Revestimento de carbono com resíduo tipo CRB para aplicação a frio e/ou a quente para cubas eletrolíticas. I Seminário de Redução de Alumínio, São Paulo, 2003. In: Anais do I Seminário de Redução de Alumínio, São Paulo, p. 147-153, 2003.

51. CARDOSO, A. B., LAZARINOS, J.G.C., MOURA, F.J., SILVA, C.A.K. Reciclagem de revestimentos gastos de cuba na indústria siderúrgica. III Congresso Internacional do Alumínio, São Paulo, 2007. In: *Anais do III Congresso Internacional do Alumínio*, São Paulo, p. 253-266.
52. BENETT, G.F., PHILIPP, C.T., GREISHABER, K.W. Process for recycling Spent Potliner and electric arc furnace dust into commercial products using Oxygen Enrichment. ***Waste Management***, v.14, n.3-4, p. 267-276, 1994.
53. THE UNITED STATES OF AMERICA. Turner, P.C., O'Connor, W.K., Addison, G.W.. ***Method for processing aluminum Spent Potliner in a graphite electrode ARC furnace***, US Patent 6.498.282, Dec. 24, 2002.
54. BRANT FILHO, A. C., SILVA, A. R., MARTINS, L. C. B., PAULA, M. R.. Use of Spent Pot Lining in the red brick ceramic industry. ***Light Metals***, p. 731-734, 1988.
55. MARTINS, M. M., BELINELO, V. J., BRANDÃO, F. O., CALDEIRA FILHO, A.. Reciclagem de fundo de forno – A experiência da Alcan-Brasil. IV Seminário da Tecnologia da Indústria, São Paulo, 1993 In: *Anais do IV Seminário de Tecnologia da Indústria do Alumínio*, p. 311-322.
56. CARVALHO, V., SILVA, R.J., MENON, G.J. Possibilidades de co-processamento em fornos rotativos de fábricas de cimento. IV Congresso Brasileiro de Cimento, São Paulo, 1996 In: *Anais do IV Congresso Brasileiro de Cimento*, v. 2, p. 393-412.
57. MARCIANO JR, E., KIHARA, Y., ESPER, M.W.. A questão ambiental no setor cimenteiro. In: ***Anais do IV Congresso Brasileiro de Cimento***, São Paulo, 1996, v. 2, p. 467-486.
58. MACEDO, J. M., JESUS, C.A. B., CAMPOS, D., MENEZES, J.B.F., NASCIMENTO, A. S., PORTO S.R.M., PAULA NETO, J.O., SOUZA, A.H.. Co-processamento de revestimento gasto de cuba (SPL) em fábrica de cimento portland. In: ***Anais do VII Seminário de Tecnologia da Indústria do Alumínio***. São Paulo, 2002, p. 309-315.
59. PERSONNET, P. B.. Treatment and reuse of Spent Pot Lining – an industrial application in cement kiln. ***Light Metals***, p. 269-276, 1999.
60. BLANCO, F., VERDEJA, L.F., ZAPICO R., SANCHO, J.P.. Integral recycling in reuse of cathode cell residue. ***Light Metals***, 527-542, 1991.
61. DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. ***Resolução CONAMA Nº264, de 26/08/1999***, Brasília: 20 mar. 2000.
62. DIÁRIO OFICIAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. ***Procedimento para utilização de resíduos em fornos de produção de clínquer***. CETESB, Norma Técnica P4.263. São Paulo: 13 DEZ. 2003.

63. STRNAD, Z. **Glass Ceramic Materials**. in Glass Science and Technology 8, Prague: SNTL/Elsevier, 1986.
64. PANNHORST, W. Glass ceramic: state-of-the –art. **J. Non-Cryst. Solids**. n.219, p.198-204, 1997.
65. WILLIAMSON, J., TIPPLE, A.J., ROGERS, P.S. Influence of Iron oxides on kinetics of crystal growth in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses. **J. Iron and Steel Inst.**, v.7, 898-903, 1968.
66. DAVIES, M. V., KERRISON, B., GROSS, W, E., ROBSON, M. J., WICHALL, D. F.. Slagceram: a glass ceramic from Blast Furnace slag, **J. Iron and Steel Inst.** n. 4, p. 348-369, 1970.
67. ÖVEÇOĞLU, M. L.. Microestructural characterization and physical properties of a slag based glass ceramic crystallized at 950 and 1100°C. **J. Europ. Ceram. Soc.** v.18, p.161-168, 1998.
68. FREDERICCI, C., ZANOTTO, E.D., ZIEMATH, E.C., Crystallization mechanism and properties of Blast Furnace slag glass. **J. Non-Cryst. Solids**. n.273, p.64-75, 2000.
69. FRANCIS, A. A., YOUSSEF, N. F.. Glass ceramic from industrial waste materials. **Scand. J. of Metall.** v.33, p. 236-241, 2004.
70. RAWLINGS, R. D., BOCCACCCINI, A. R.. Crystallization and sintering of frits obtained from silicate wastes. **Glass Technol.**, v. 45, p. 108-111, 2004.
71. HLAVAC, J. **The Technology of glass and ceramics –An introduction**, in Glass Science and Technology 4. Prague: SNTL/Elsevier, 1983.
72. FERREIRA, E. B., ZANOTTO, E.D., SCUDELLER, L.A.M.. Nano vitrocerâmica de escória de aciaria. **Química Nova**, v.25, n.5, p.731-735, 2002.
73. ROMERO, M., RAWLINGS, R.D., RINCÓN, J.M.. Development of a glass ceramic by means of controlled vitrification and cristallisation of inorganic wastes from urban incineration. **J. Europ. Ceram. Soc.** v.19, p. 2049-2058, 1999.
74. ROMERO, M., RAWLINGS, R.D., RINCÓN, J.M.. Crystal nucleation and growth in glasses from inorganic wastes fro urban incineration. **J. Non-Cryst. Solids**. n. 271, p.106-118, 2000.
75. BARBIERI, L., BONAMARTINI, A.C., LANCELOTTI, I.. Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes. **J. Europ. Ceram. Soc.** v. 20, p. 2477-2483, 2000.

76. SHELESTAK, L. J., CHAVEZ, R.A., MACKENZIE, J.D.. Glass and glass ceramics from naturally occurring Cao-MgO-Al₂O₃-SiO₂ materials – glass formation and properties. **J. Non-Cryst. Solids**. v.27, p.75-81, 1978.
77. FONSECA, M. V. A. **Reciclagem de rejeitos sólidos: desenvolvimento em laboratório de materiais vítreos a partir de xisto retornado**. 1990. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo.
78. GOROKHOVSKII, A. V., GOROKHOVSKII, V. A., MESCHERYAKOV, D.V., KOPCHEKCHI, A.A. Glass ceramics based on oil shale ash. **Glass and Ceramics**, v.59, n.5/6, p. 191-193, 2002.
79. GOROKHOVSKY, A., GARCIA, J.I.E., GOROKHOVSKY, V., MESCHERYAKOV, D. Inorganic wastes in the manufacture of glass and glass-ceramic: quartz- feldspar waste of ore refining, metallurgical slag, limestone dust and phosphorus slurry. **J. Am. Ceram. Soc.** v.85, n. 1, p. 285-287, 2002.
80. ROMERO, M., RINCON, J. M. Preparation and properties of high iron oxide content glasses obtained from industrial wastes. **J. Europ. Ceram. Soc.** v.18, p.153-160, 1998.
81. GOROKHOVSKII, A. V., GOROKHOVSKII, V. A., MESCHERYAKOV, D.V., KOPCHEKCHI, A.A. Production of glass ceramics as a method for comprehensive utilization of chemical industry waste. **Glass and Ceramics**, v.59, p.353-355, 2002.
82. KARAMANOV, A., GUTZOW, I., CHOMANOV, I., CHRISTOV, J., KOSTOV, L. Synthesis of wall-covering glass-ceramic from waste raw materials. **Glastech. Ber. Glass Sci, Technol.** v. 67, p. 227-230, 1994.
83. SHAKOK, V. N. Self propagating crystallization in the synthesis of glass ceramics based on ash slag waste. **Glass and Ceramics**. v. 60, p. 200-201, 2003.
84. NAVARRO, J.M.F. **El Vidrio**. Colección Textos Universitarios, no 6, Madrid: 2. ed., CSIC, 1991..
85. KIPRIANOV, A.A., KARPUKHINA, N.G. Oxyhalide silicate glasses. **Glass Phys. Chem.** v. 32, p. 1-27, 2006.
86. PINCKNEY, L. R. **Phase Separated Glasses and Glasses Ceramics**. In: Ceramic and Glasses in Engineered Materials Handbook, v.4, ASM International, p. 433-438, 1986.
87. PACURARIU, C., TITA, D., LAZAU, R.I., KOVACS, G., LAZAU, I. Kinetics of crystallization process in some glass ceramic products – Influence of nucleation agents. **Thermal An. Calor. J.**, v.72, p. 823-830, 2003.

88. KASHIWAYA, Y., CRAMB, A. W. Interdiffusivities and mass transfer coefficients of NaF gas, ***Metall. Mat. Transactions B***, v. 29B, p. 763-771, 1998.
89. HILL, R., WOOD, D., THOMAS. Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structural role of fluorine, ***J. Mater. Sci***, v.34, p.1767-1774, 1999.
90. CHEN, J. F., SHEN, X. Q., Design and operation for electric melting furnace with a production capacity of 5 t/d cream fluoride glass. ***Glass Technol.***, V. 45, n. 6, p. 238-240, 2004
91. COMMONS, C. H. Past and present practice and theory of opaque glass. ***The Am. Ceram. Soc. Bull.*** v.27, p.337-344, 1948.
92. FLANNERY, J. E., WEXELL, D. R. ***Opal glasses – commercial glasses***. In: *Advances in Ceramics*, v. 18, Columbus, OH: The American Ceramic Soc., 1986, p.141-150.
93. BENLLOCH, A. E. Vidrados cerâmicos de natureza vitrocrystalina: Parte I. ***Cerâmica Industrial***, v.6, n.2, p.17-27, 2001.
94. FLANNERY, J. E., DUMBAUGH, W. H., CARRIER, G. B. Improving the opacity of phase separated opal glasses by alterations of the interfacial tension. ***Ceram. Bull.*** v.54, n.12, p.1066-1069, 1975.
95. JUMA'A, Q. A., PARKER, J. M. Crystal growth in the fluoride opal glasses. In: *Advances in ceramics*, v.4, Columbus, OH: The American Ceram. Soc, 1982, p.218-236.
96. ROTHWELL, G. The crystalline phase in fluoride opal glass. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.39, n.12, p.407-414, 1956.
97. Singer, F., Singer, S.S., *Cerâmica Industrial – Vol 1 – Principios generales de la fabricacion de ceramica*, Ed. Urmo, Bilbao, 1971, 762pg.
98. López, P.E., Castelló, J.B.C., Cordoncillo, E.C. Esmaltes y pigmentos cerâmicos, *Enciclopedia Cerâmica- Tomo I*, Lit. Faenza, 2001, 300 pg.
99. AMORÓS, J.L. Vidrados para pavimentos e revestimentos cerâmicos: Evolução e perspectivas – Parte II. ***Cerâmica Industrial***, v.6, n.6, p.18-27, 2001.
100. AMORÓS, J.L. Vidrados para pavimentos e revestimentos cerâmicos: Evolução e perspectivas – Parte I. ***Cerâmica Industrial***, v.6, n.4, p.41-50, 2001.
101. SANCHES, E. Matérias Primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. ***Cerâmica Industrial***, v.2, n.3, p.32-40, 1997.

102. MARINO, L.F.B., BOSCHI, A.O. A Expansão térmica de materiais cerâmicos – Parte I: Introdução, aplicações e composição da massa. ***Cerâmica Industrial***, v.3, n.1/2, p.17-21, 1998.
103. AMORÓS, J.L., BLASCO, A., CARCELLER, J.V., SANZ,V. Acordo esmalte-suporte(II) Expansão térmica de suporte e esmaltes cerâmicos. ***Cerâmica Industrial***, v.2, n.1/2, p.8-16, 1997.
104. AMORÓS, J. L., ORTZ, M. J., GOZALBO, A., MONTIEL, E. Acordo esmalte-suporte (III): Elasticidade dos suportes e vidrados cerâmicos. ***Cerâmica Industrial***, v.2, n.3/4, p.19-27, 1997.
105. MCC-1P Static Leach test Method. Materials Characterization Center, In: Nuclear Waste Materials Handbook – Waste Form Test Methods, 1981.
106. VANDER VOORT, G. F. Metallography – principles and practice. MacGraw Hill Book Co, 1984.
107. GORZKOWSKA,I., MACIEJEWSKI, M., RUDNICKI, R. Thermal decomposition of CaCO_3 in the presence of calcium fluoride. ***J. Thermal Anal.***, v.33, p. 983-990, 1988.
108. GORZKOWSKA,I., MACIEJEWSKI, M., RUDNICKI, Application of DTA and TG to studies of the $\text{CaCO}_3\text{-CaF}_2$ phase diagram. ***J. Thermal Anal.***, v.33, p. 991-995, 1988.
109. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. ***Anuário Brasileiro de Cerâmica 2006***, São Paulo, mai 2007.
110. CARDOSO, A. B., LAZARINOS, J.G.C., MOURA, F.J., CARDOSO, A. B., BERTOLINO, L. C. Gaseificação de revestimentos gastos de cuba ***In: Anais do III Congresso Internacional do Alumínio***, São Paulo, p. 253-266, 2007.