

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E MATERIAIS – PPGE3M**

**REMOÇÃO DE CHUMBO DE MONITORES DE TUBO DE RAIOS
CATÓDICOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ERICH LOPES BRAITBACK DE OLIVEIRA
QUÍMICO INDUSTRIAL E QUÍMICO LICENCIATURA

ORIENTADOR: PROF. DR. HUGO MARCELO VEIT

Porto Alegre

Maio, 2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS – PPGE3M**

**REMOÇÃO DE CHUMBO DE MONITORES DE TUBO DE RAIOS
CATÓDICOS**

ERICH LOPES BRAITBACK DE OLIVEIRA

Químico Industrial e Químico Licenciatura

ORIENTADOR: PROF. DR. HUGO MARCELO VEIT

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Franco Dani Rico Amado - UESC

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues - FEEVALE

Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves - UFRGS

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

**Porto Alegre
Maio, 2013**

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a todos aqueles que me auxiliaram, deram apoio e tornaram possível essa dissertação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Nichele que sempre me apoiou.

Ao Prof. Hugo que aceitou e orientou todo o trabalho.

Aos colegas do PPGE3M, em especial aos colegas do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem.

Aos alunos e professores do Laboratório de Cerâmicos, que realizaram várias análises.

À Silcon S.A. pela bolsa de estudos.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	III
AGRADECIMENTOS.....	IV
SUMÁRIO	V
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	X
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	8
2.1. Objetivo Geral.....	8
2.2. Objetivos Específicos	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1. Os Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos	9
3.1.1. O problema ambiental dos REEE.....	13
3.1.2. A geração de REEE	15
3.2. Monitores CRT.....	20
3.2.1. Funcionamento do monitor CRT	20
3.2.2. Impactos ambientais dos tubos CRT.....	25
3.2.3. Geração de monitores e televisores CRT.....	27
3.3. Reciclagem de Monitores	30
3.3.1. Alternativas de reciclagem	32
3.3.2. Descontaminação de tubos CRT.....	35
3.3.2.1. Processos Hidrometalúrgicos	36
3.3.2.2. Processos Pirometalúrgicos	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1. Coleta, Desmontagem e Pesagem	45
4.2. Caracterização Química.....	48
4.3. Caracterização da Periculosidade	49
4.4. Processo Térmico de Remoção de Chumbo	51

4.4.1. Processo com Atmosfera Inerte	53
4.4.2. Processo com Atmosfera Redutora.....	54
4.4.3. Processo com Atmosfera Ambiente	55
4.4.4. Processo a Vácuo	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1. Coleta, Desmontagem e pesagem	58
5.2. Caracterização Química.....	63
5.3. Caracterização da Periculosidade	64
5.4. Processo Térmico de Remoção de Chumbo	66
5.4.1. Processo com Atmosfera Inerte	67
5.4.2. Processo com Atmosfera Redutora.....	68
5.4.3. Processo com Atmosfera Ambiente	69
5.4.4. Processo à Vácuo	71
5.5. Caracterização da Periculosidade Pós-tratamento	73
6. CONCLUSÃO.....	75
7. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS.....	77
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas conhecidas de REEE no mundo.	12
Figura 2 – Tubo de raios catódicos em funcionamento.	20
Figura 3 – Tubo de raios catódicos.	22
Figura 4 – Canhão de elétrons de um tubo de raio catódicos.	23
Figura 5 – Sistema de focalização eletrostática de um tubo CRT.	23
Figura 6 – Sistema de deflexão eletromagnética de um monitor CRT.	24
Figura 7 – Descarte de monitores CRT na Alemanha.	30
Figura 8 – Esquema de montagem do forno de fundição e tubo refratário.	38
Figura 9 – Esquema de montagem nos experimentos de fundição eletrolítica.	40
Figura 10 – Partículas de chumbo na estrutura de vidro.	41
Figura 11 – Identificação do tubo CRT.	45
Figura 12 – Monitor CRT.	46
Figura 13 – Tubo CRT desmontado.	46
Figura 14 – Solda encontrada nos tubos CRT.	47
Figura 15 – Moinhos de martelos (a) e moinho de bolas (b).	48
Figura 16 – Agitador MARCONI MA160.	50
Figura 17 – Vidro do funil cominuído.	52
Figura 18 – Forno tubular (a), tubo de alumina (b) e tubo de quartzo (c).	53
Figura 19 – Cadinho de alumina tipo barca.	53
Figura 20 – Fluxograma de desmontagem do monitor CRT.	59

Figura 21 – Parte do funil e frontal do tubo CRT após corte.	60
Figura 22 – Componentes do monitor CRT.....	61
Figura 23 – Materiais do monitor CRT.	62
Figura 24 – Taxa de remoção do chumbo das reações A – atmosfera inerte.	67
Figura 25 – Taxa de remoção do chumbo das reações B – atmosfera redutora.....	68
Figura 26 – Taxa de remoção do chumbo das reações C – sem adição de agente redutor.....	70
Figura 27 – Taxa de remoção do chumbo das reações D – com adição de agente redutor.....	70
Figura 28 – Taxa de remoção do chumbo das reações E – sem agente redutor.....	72
Figura 29 – Taxa de remoção do chumbo das reações F – com agente redutor.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Geração de REEE em diversos países.	2
Tabela 2 – Tempo de vida e massa de vários REEE	16
Tabela 3 – Estimativa de geração anual de REEE na Alemanha.....	18
Tabela 4 – Resultados dos ensaios de lixiviação	27
Tabela 5 – Geração de monitores e televisores CRT em certos países/regiões.....	28
Tabela 6 – Parâmetros utilizados no processo com atmosfera inerte.	54
Tabela 7 – Parâmetros utilizados no processo com atmosfera redutora.....	55
Tabela 8 – Parâmetros utilizados no processo com atmosfera ambiente.	56
Tabela 9 – Parâmetros utilizados no processo empregando vácuo.	57
Tabela 10 – Componentes dos monitores CRT.	60
Tabela 11 – Materiais dos monitores CRT.	62
Tabela 12 – Composição química dos três tipos de vidro.	64
Tabela 13 – Concentração de chumbo em mg/L nos extratos lixiviados dos vidros.	65
Tabela 14 – Concentração de chumbo nos extratos lixiviados da caracterização da periculosidade.	74

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

T _f	Temperatura de fusão	°C
R	Radiação	mR
t	Tempo	h ou ano
f	Frequência	Hz
m	Massa	ton ou kg ou g
C	Concentração	mg/L ou N
l	Comprimento	cm
pH	Potencial de hidrogênio	-
V	Tensão elétrica	V
L	Volume	L ou dl ou mL
Pot	Potência	W
c	Intensidade de corrente	A
P	Pressão	Pa

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CRT	<i>Cathode Ray Tube</i> -Tubo de raios catódicos
DE	Diretiva Europeia
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
EU	União europeia
FDA	<i>Food and Drug Administration</i> – Agência Controladora de Alimentos e Medicamentos nos Estados Unidos da América
FRX	Fluorescência de Raios X
ICER	<i>Industry Council For Electronic Equipment Recycling</i> – Conselho das Indústrias para a Reciclagem de Eletroeletrônicos
LCD	<i>Liquid Cristal Display</i> – Display de cristal líquido
LED	<i>Light Emiting Diode</i> – Diodo emissor de luz
NBR	Norma brasileira
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos

REEE	Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos
RoHS	<i>Restriction of Certain Hazardous Substances</i> – Restrição de certas substâncias perigosas
SPLP	<i>Synthetic Precipitation Leaching Procedure</i> – Procedimento de lixiviação por precipitação sintética
TCLP	<i>Toxic Characteristic Leaching Procedure</i> – Procedimento de Lixiviação para Caracterização Tóxica
UNEP	Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas
WET	<i>California's Waste Extraction Test</i> – Teste de Extração de Resíduos da Califórnia
SiC	Carbeto de silício
TiN	Nitreto de titânio
PBDE	Éter de difenilo polibromado
NaOH	Hidróxido de sódio
HCl	Ácido clorídrico
PCB	Bifenilos policlorados
Cs	Césio
Sr	Estrôncio
PbO	Óxido de chumbo
Pb	Chumbo
Na ₂ EDTA	Ácido etileno diamino tetracético disódico
CO ₂	Dióxido de carbono
N ₂	Nitrogênio gasoso
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro III
ABS-FR+PC	Blenda polimérica de Acrilonitrila butadieno estireno com retardante de chamas e policarbonato

RESUMO

O descarte de monitores do tipo CRT aumenta a cada ano, gerando milhões de toneladas de resíduos contendo diversos tipos de materiais. O vidro presente nos tubos dos monitores CRT apresenta em torno de 20-25% de óxido de chumbo. Esse vidro pode ser lixiviado se disposto de forma incorreta ou diretamente na natureza podendo causar contaminação ambiental, especialmente com chumbo. Devido a esta possibilidade de lixiviação, este resíduo deve ser classificado como resíduo sólido Classe I, segundo as normas da ABNT. O objetivo desse trabalho é remover o chumbo da matriz vítrea, possibilitando a reciclagem do vidro. O tratamento térmico do vidro destes tubos CRT é visto como uma alternativa para a remoção do chumbo da matriz vítrea. Diversos parâmetros de reação como tempo, porcentagem de agente redutor, temperatura e atmosfera da reação foram estudados neste trabalho. Concluiu-se que é possível remover o chumbo da matriz vítrea através de processos térmicos. A remoção de 92% do chumbo do vidro de funil foi obtida com vácuo, com 5% de carbono como agente redutor e 18 horas de processamento térmico. O vidro, após o tratamento térmico, foi novamente caracterizado quanto a sua periculosidade, sendo classificado como resíduo não perigoso – classe II.

Palavras-Chave: Resíduos Eletroeletrônicos, Monitores CRT, Remoção de chumbo.

ABSTRACT

The disposal of CRT monitors increases each year, generating millions of tons of waste containing various types of materials. The glass present in CRT tubes contains about 20-25% of lead oxide. This glass can be leached if disposed improperly or directly in nature causing environmental contamination, especially with lead. Due to this possibility of leaching, this waste should be classified as Class I hazardous solid waste, according to the ABNT (Brazilian Standards). The aim of this work is to remove the lead from the glass matrix, enabling the glass recycling. The heat treatment of glass CRT tubes is seen as an alternative to removing lead from the glass matrix. Various reactions parameters such as reaction time, percentage of reducing agent, temperature and atmosphere of the reaction were studied in this work. It was concluded that it is possible to remove the lead from the glass matrix by thermal processes. The removal of 92% of lead from the funnel glass was obtained with vacuum, 5% of carbon as a reducing agent and 18 hours of thermal processing. The glass, after heat treatment, was again characterized in relation to dangerousness, being classified as non-hazardous waste.

Keywords: Waste of electro and electronic equipment, CRT monitor, Lead removal.

1. INTRODUÇÃO

Uma das grandes dificuldades do século XXI é a maneira como tratamos o nosso resíduo. O fluxo dos materiais e energia em nossa sociedade acaba gerando uma enorme quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos.

Em especial é possível citar os resíduos sólidos. Esses resíduos são intrínsecos das sociedades que vivem nos grandes centros urbanos, sendo também encontrado nas pequenas cidades. Há a geração de toneladas de resíduos sólidos urbanos e industriais diariamente nas cidades de todo o mundo ⁽¹⁾. No Brasil, estima-se que cada brasileiro produza cerca de 1,1 kg de resíduo sólido por dia. Em termos de coleta, esse número é de aproximadamente 188,8 mil toneladas de resíduo sólido urbano por dia ⁽²⁾.

Devido a esse grande volume de resíduos, foi instituído em 2010 a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) no país. Essa lei estabelece princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações na gestão dos resíduos sólidos no Brasil ⁽³⁾.

Os resíduos sólidos são classificados de acordo com a referida lei, quanto à sua origem, em: resíduos domiciliares, de limpeza urbana, sólidos urbanos, de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços, dos serviços públicos de saneamento básico, industriais, de serviços de saúde, da construção civil, agrossilvopastoris, de serviços de transportes e de mineração.

Dentre esses resíduos são encontrados os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE). Esses resíduos compreendem equipamentos de informática, eletrodomésticos, eletrônicos em geral e equipamentos de telecomunicação ⁽³⁾.

Os REEE são gerados em grandes quantidades no mundo. Apesar dos dados de geração de REEE, em vários países, serem muitas vezes apenas estimativas, é clara a geração de toneladas desse resíduo anualmente. A Tabela 1 apresenta a geração de REEE em alguns países.

Tabela 1 – Geração de REEE em diversos países ⁽⁴⁾.

País	Geração (ton/ano)	Geração (kg per capita)
Estados Unidos da América	2.250.000	7,5
China	2.212.000	1,7
Alemanha	1.100.000	13,3
Reino Unido	940.000	15,8
Japão	860.000	6,7
Brasil	679.000	3,5
Índia	439.000	0,4
Argentina	100.000	2,5
Canadá	86.000	2,7
Suíça	66.042	9
África do Sul	59.650	1,2
Nigéria	12.500	-
Quênia	7350	0,2

Os REEE compreendem uma gama de equipamentos, dispositivos e aparelhos que são comumente encontrados nas residências. A classificação desse tipo de resíduo não é abrangida pela Política Nacional de Resíduos Sólidos. Contudo, em outros países, os REEE são classificados em diversas classes.

A Agência Irlandesa de Proteção Ambiental divide os REEE em oito grupos de resíduos, baseando principalmente em sua toxicidade ⁽⁵⁾. As categorias de REEE são:

- Transformadores e capacitores contendo bifenilos policlorados (PCB);
- Equipamento descartado contendo ou contaminado com PCB;
- Equipamento descartado contendo clorofluorcarbono, clorodifluorometano e hidrofluorcarbonetos;
- Equipamento descartado contendo amianto;
- Equipamento descartado contendo componentes perigosos exceto os com PCB e amianto;
- Equipamento descartado sem contaminação e risco;

- Componentes perigosos removidos de equipamentos descartados, e
- Componentes removidos de equipamentos descartados sem contaminação e risco.

De acordo com a nova revisão da Diretiva 2012/19/EU da União Europeia ⁽⁶⁾, os REEE são divididos em dez categorias, sendo elas:

- Grandes eletrodomésticos;
- Pequenos eletrodomésticos;
- Equipamentos de informática e telecomunicação;
- Equipamentos de consumo e painéis fotovoltaicos;
- Equipamentos de iluminação;
- Ferramentas eletroeletrônicas (com exceção de ferramentas industriais fixas de grandes dimensões);
- Brinquedos e equipamentos de desporto e lazer;
- Aparelhos médicos (com exceção de todos os produtos implantados e infectados);
- Instrumentos de monitorização e controle, e
- Máquinas de conveniência.

O principal problema ambiental dos REEE é sua capacidade de contaminação devido à grande diversidade de elementos e compostos químicos presentes nos seus componentes. Diversos metais pesados, compostos orgânicos e até mesmo gases prejudiciais à camada de ozônio são encontrados nos REEE.

Em termos de materiais, os REEE apresentam uma gama variada. De acordo com Widmer et al ⁽⁷⁾, são encontrados nos REEE materiais como metais, polímeros, madeira, materiais cerâmicos e até substâncias radioativas, como o Amerício – encontrado em equipamentos médicos e detectores de incêndio.

Entre os itens que apresentam a maior diversidade de elementos químicos e substâncias estão os aparelhos e equipamentos de informática, principalmente os computadores pessoais ⁽⁸⁾.

Existem três tipos principais de computadores: os *desktops* – de uso geral e domiciliar, os notebooks – que são portáteis, e os servidores – encontrado

geralmente nas empresas de grande porte. Os dois primeiros tipos de computadores são facilmente encontrados em casas e escritórios. Sendo que os servidores estão presentes geralmente nas empresas, dado seu custo.

Um computador *desktop* é constituído de um gabinete, de periféricos e de um monitor. De fato, sem qualquer desses três itens, um computador *desktop* não é operacional. Os monitores são dispositivos de visualização gráfica dos processos e operações, sendo então um item essencial nos computadores.

Os monitores dos computadores, desde a invenção deste, utilizam a tecnologia de tubo de raios catódicos. Essa tecnologia também é encontrada nos televisores, aparelhos médicos, radares, painéis de equipamentos, medidores, osciloscópios e outros equipamentos que necessitam gerar uma imagem aos usuários ⁽⁹⁾.

Os tubos de raios catódicos também são chamados de cinescópios. Os cinescópios de deflexão eletromagnética são os CRTs encontrados nos televisores e monitores, capazes de gerar imagens coloridas ou pretas e brancas. Os cinescópios de deflexão eletrostática são os osciloscópios, que geram traços de uma cor somente, geralmente verde ⁽¹⁰⁾.

Os monitores do tipo CRT de deflexão eletromagnética são utilizados nos computadores *desktop*. No início do desenvolvimento dos computadores, os monitores CRT eram monocromáticos. Contudo, com os surgimentos de novas tecnologias, principalmente na área da microeletrônica, os monitores CRT tornaram-se coloridos.

A evolução dos monitores CRT acompanhou o desenvolvimento dos computadores pessoais e a sua popularização. A venda de computadores *desktop* pessoais nos anos 80 até o ano de 2007 era quase sempre combinada com a venda de um monitor CRT.

A partir do quarto trimestre de 2007, a venda dos monitores CRT entrou em declínio ⁽¹¹⁾. A tecnologia do *display* de cristal líquido, abreviada do inglês – LCD, possibilitou o surgimento de novos monitores. Os monitores LCD são menores, consomem menos energia, possuem uma tela plana – que elimina as distorções da imagem, e emitem pouca radiação em relação ao CRT ⁽¹²⁾.

Esses fatores levaram os monitores LCD ao topo das vendas mundiais. Hoje em dia, novas tecnologias como os monitores e televisores LED e plasma competem com os monitores LCD.

Como todo o resíduo, os monitores CRTs apresentam um potencial de toxicidade ao meio ambiente e também à saúde humana.

Ao final de vida útil do monitor CRT, muitos monitores e televisores CRT são descartados irregularmente e sem nenhuma preocupação ambiental em locais indevidos, como aterro ou lixões. Quando exposto sob certas condições, similares as encontradas nesses ambiente, o chumbo e outros metais presente no vidro do tubo CRT sofrem lixiviação. Sendo assim, a área envolta ao descarte tornar-se contaminada com chumbo.

A princípio, era de se esperar que o chumbo permanecesse retido na matriz vítrea do tubo CRT, devido a suas ligações covalentes com o silício e o oxigênio. A técnica de imobilização de um resíduo perigoso em um material inerte, como neste caso a sílica, é uma técnica amplamente utilizada no tratamento e disposição de resíduos perigosos ⁽¹³⁾. Contudo, segundo Musson ⁽¹⁴⁾, os tubos CRTs podem ser lixiviados e atingir concentrações de chumbo superiores aos padrões permitidos em vários órgãos ambientais. Através da norma *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* - TCLP, os valores dos lixiviados de chumbo compreendem as faixas de 6,0 até 347 mg/L.

Outros estudos também apontam a possibilidade de lixiviação do chumbo do tubo CRT seguindo outras normas de lixiviação ^(15, 16).

Tendo em vista esse risco ambiental, as destinações que os monitores sofrem ao final de sua vida útil podem ser a aterragem em aterro perigoso ou a reciclagem. No entanto, a destinação em lixões ou aterros são as que mais ocorrem no país. O descarte dos monitores CRT obsoletos em lixões no Brasil é uma dura realidade.

As alternativas de reciclagem envolvem o gerenciamento de resíduos em sistemas *closed-loop* e *open-loop*. O primeiro se refere a um sistema de reciclagem no qual os monitores CRT são reciclados na própria cadeia de fabricação. Sendo assim, os tubos CRTs descartados são reutilizados na fabricação de novos tubos. Já

o sistema *open-loop* envolve a reciclagem dos tubos na fabricação de novos produtos.

Para o sistema *closed-loop*, a reciclagem de tubos CRT apresenta grandes dificuldades logísticas. A presença de fabricantes no país é um importante fator que torna esse tipo de reciclagem viável em termos logísticos e econômicos. Contudo, em muitos países, incluindo o Brasil, não há fabricantes de tubos CRT.

Mesmo que os fabricantes de tubos CRT estivessem presentes em vários países, as demandas de reciclagem seriam maiores que as demandas por novos tubos CRT, devido principalmente ao declínio das vendas de novos monitores CRT.

Sendo assim, a viabilidade de um sistema *open-loop*, tanto em termos logísticos, econômicos e ambientais, se torna mais promissora. As alternativas de reciclagem em um sistema *open-loop* compreendem duas vias. A primeira é a fabricação de novos produtos feitos, principalmente, de vidro, como fibra de vidro e espuma de vidro. A segunda é a fabricação de produtos que utilizam o vidro como um constituinte, como peças cerâmicas e tijolos.

Ambos os sistemas de reciclagem, apresentam vantagens e desvantagens em termos econômicos, ambientais e logísticos. O principal problema associado às alternativas de reciclagem é o entendimento de que o novo produto contendo chumbo não poderá sofrer lixiviação.

Outra possibilidade de reciclagem desse tipo de resíduo é a descontaminação do vidro. O vidro utilizado nos tubos CRT é um vidro a base de hidróxidos de sódio, potássio e cálcio. Sendo essa composição similar à composição dos vidros utilizados em diversos produtos usuais como janelas, portas etc. Se o chumbo é removido da composição do vidro, esse mesmo vidro pode ser reciclado em novos produtos.

A remoção do chumbo da matriz vítrea pode ser desenvolvida a partir de técnicas de tratamento térmico ou hidrometalúrgicas. Diversos estudos abordam ambas as técnicas na remoção do chumbo. A crescente preocupação ambiental que a disposição dos monitores CRT ocasionou nas últimas décadas vez com que o número de publicações sobre o assunto aumentasse significativamente.

Nos estudos das técnicas hidrometalúrgicas de remoção do chumbo são geralmente empregadas soluções ácidas ou básicas, com o auxílio de aparelhos ultrassom ou técnicas de *wetscrubbing* – uma técnica de cominuição a úmido. O uso de agentes quelantes como EDTA na remoção por via úmida também já foi estudado. Agentes quelantes são compostos químicos que realizam ligações covalentes com íons metálicos, principalmente com metais de transição. Contudo, nessas técnicas ocorre um grande consumo de reagentes e grandes volumes de resíduos líquidos gerados.

As técnicas pirometalúrgicas envolvem a remoção do chumbo por meio da reação com agentes redutores. Usualmente são empregados carbeto de silício, nitreto de titânio e carbono como agentes redutores. A utilização de vácuo também foi empregada em alguns estudos. Nessa técnica o chumbo é removido da matriz vítrea através de reações químicas com o agente redutor ou é imobilizado na matriz em uma forma mais estável e, conseqüentemente, menos lixiviável.

Em ambas as técnicas são possíveis de se obter resultados satisfatórios na remoção do chumbo. Neste trabalho será utilizado as técnicas pirometalúrgicas de remoção do chumbo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Esse trabalho visa, primariamente, à remoção do chumbo da matriz vítrea do tubo de raios catódicos. Devido ao fato de que o chumbo é um agente tóxico no meio ambiente, sua remoção do vidro tornaria o mesmo um resíduo inerte.

É possível conceber que a remoção do chumbo a níveis que não sejam passíveis de lixiviação no meio ambiente ou em níveis abaixo dos padrões de classificação de resíduos sólidos perigosos também tornaria o vidro um resíduo inerte.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são a caracterização dos componentes químicos presentes nos tubos CRT, a caracterização da periculosidade do tubo CRT através da norma ABNT NBR 10004:2004, o tratamento térmico das amostras de vidro chumbado provenientes dos monitores CRT, a análise pós-tratamentos das amostras de vidro e a execução, novamente, da caracterização de periculosidade das amostras tratadas de vidro.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Essa revisão bibliográfica aborda os REEE, seu problema ambiental, a sua geração em termos globais e nacionais, o funcionamento dos monitores CRT, o volume de monitores e televisores CRTs descartados e os impactos ambientais associados ao descarte dos monitores CRT.

3.1. Os Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

Os REEE são o novo tipo de resíduo do século XXI. Suas características e composição o tornam um tipo de resíduo perigoso. O avanço tecnológico ocorrido desde a revolução industrial possibilitou o desenvolvimento de diversos aparelhos, equipamentos e dispositivos cujo objetivo era tornar a vida mais fácil.

Dentre os progressos tecnológicos, estão o desenvolvimento de novos polímeros e substâncias orgânicas e a tecnologia dos microprocessadores. Esses avanços possibilitaram a popularização dos aparelhos eletroeletrônicos. Hoje em dia, os aparelhos eletroeletrônicos são encontrados em grande parte das casas brasileiras⁽¹⁷⁾.

Os REEE se tornaram uma realidade, principalmente, com o desenvolvimento do conceito de obsolescência programada. Os produtos que eram desenvolvidos para durarem décadas, foram remodelados para durarem alguns anos. Ou seja, a vida útil dos eletroeletrônicos foi encurtada⁽¹⁸⁾.

O maior exemplo da execução da obsolescência programada ocorreu no desenvolvimento de uma sociedade de fabricantes que modificaram as lâmpadas para durarem 1000 horas, ao invés de 2500 horas⁽¹⁹⁾.

A maneira com que os países lidam com os REEE é a solução para o manejo desses resíduos. Países como os Estados Unidos, Japão, Austrália e a União Europeia criaram leis específicas para o descarte destes resíduos. A criação da Diretiva 2002/96/CE⁽⁶⁾ que trata da destinação final dos REEE na União

Europeia, foi um marco no gerenciamento dos resíduos eletroeletrônicos em todo o mundo.

No Brasil, a criação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) em 2010 foi o primeiro passo para o desenvolvimento de uma gestão de resíduos sólidos, bem como os REEE ⁽²⁰⁾.

No cenário brasileiro, os resíduos sólidos englobam uma série de produtos, sendo assim, os REEE não são dispostos em uma classificação, como ocorre em outras regulações (DE 2002/96/CE). Contudo, diversos equipamentos como produtos eletroeletrônicos e seus componentes, pilhas e baterias, pneus, lâmpadas fluorescentes e outros são citados de maneira direta ⁽³⁾.

O grande objetivo da PNRS é estabelecer a responsabilidade compartilhada pelos resíduos que a sociedade gera, visando a logística reversa dos produtos após seu ciclo de vida, principalmente dos produtos que apresentam toxicidade.

Muitos países não possuem uma regulação específica sobre os REEE. Mesmo assim, há convenções internacionais que proíbem a movimentação transfronteiriça de resíduos perigosos e seu depósito, como a Convenção da Basileia ⁽²¹⁾. Nela a movimentação transfronteiriça de REEE ou seus componentes; como acumuladores e baterias, interruptores de mercúrio, vidro de monitores CRT ou qualquer resíduo que esteja contaminado com substâncias como cádmio, mercúrio, chumbo e bifenilpoliclorados, são proibidos pelos Estados Membros que ratificaram a Convenção.

A exportação dos REEE é vista como uma forma ilegal de lidar com o problema dos REEE. Apesar de existirem regulações específicas em alguns países proibindo a exportação, há um comércio ilegal de REEE para diversos países da Ásia e África. Alguns países também proíbem a importação desses resíduos. Contudo, o comércio de REEE é uma realidade.

Países desenvolvidos, como os Estados Unidos, Canadá e Austrália possuem rotas de comércio de REEE para alguns países em desenvolvimento como a Índia, Gana, Tailândia, Singapura e outros. Na Figura 1 são apresentadas as rotas

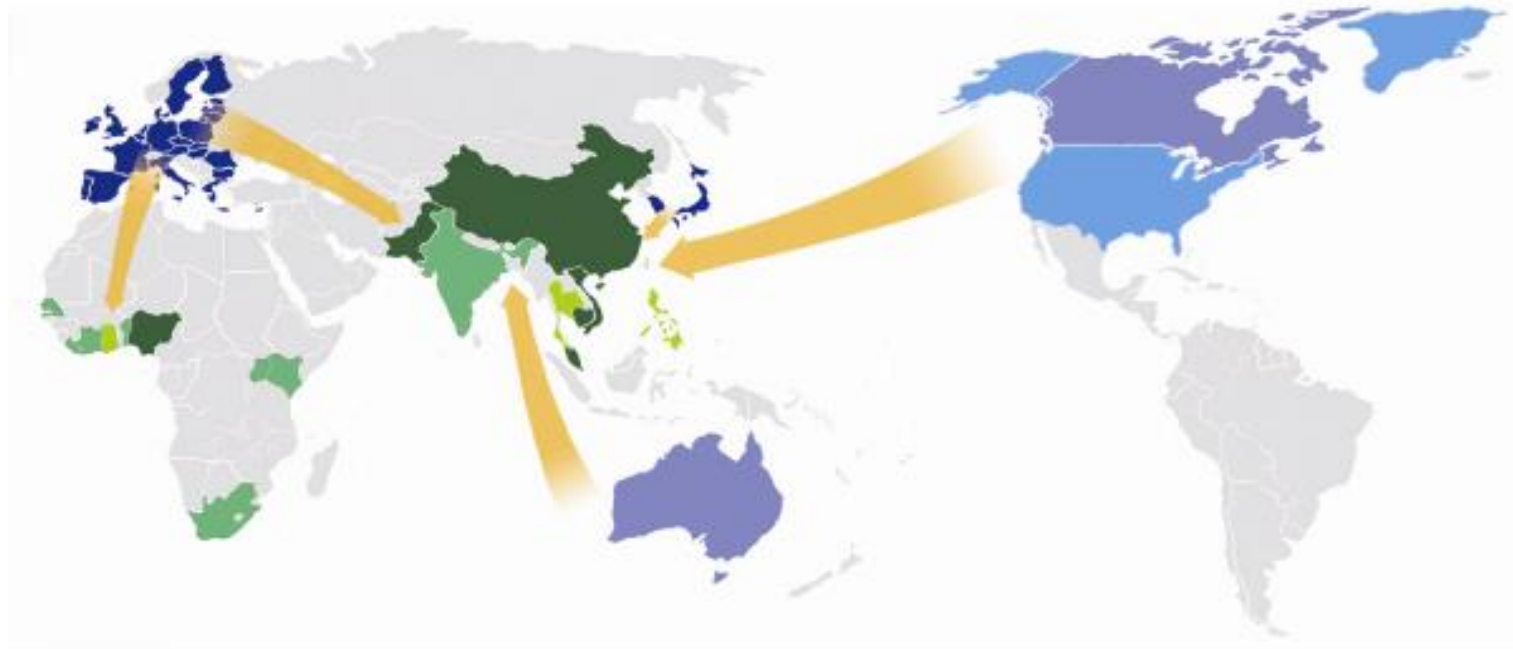
conhecidas de REEE, bem como os países que possuem uma regulação a respeito da importação e exportação desse resíduo ⁽²²⁾.

É possível perceber que países que proíbem a exportação de REEE, como os Estados Unidos da América realizam essa atividade, enviando seus resíduos para países da Ásia, como China, Singapura e Índia.

Países da União Europeia realizam também a exportação de REEE. A Diretiva 2002/96/CE permite a exportação se, e somente se, o local de destino possui a capacidade técnica e operacional de recuperar, reutilizar ou reciclar os REEE em condições similares as estabelecidas na diretiva. Contudo, os países que recebem tais resíduos realizam a recuperação de alguns materiais sobre condições não ecologicamente corretas ⁽²³⁾.

Outros países, como a China e Vietnam recebem REEE, mas possuem leis específicas proibindo tais importações.

Indiferente a isso, a importação/exportação de WEEE é proibida pela Convenção da Basileia e deveria ser seguida pelos países que ratificaram a convenção.



- Fonte - bane a exportação de REEE
- Fonte - permite a exportação de REEE
- Fonte - não há regulamentação sobre REEE
- Destinação - bane a importação de REEE
- Destinação - permite a importação de REEE
- Destinação - não há regulamentação sobre REEE
- Rotas conhecidas de REEE da fonte até a destinação

Figura 1 – Rotas conhecidas de REEE no mundo. Adaptado de Li ⁽²²⁾.

3.1.1. O problema ambiental dos REEE

Muitos REEE são considerados como resíduos perigosos segundo várias entidades governamentais de proteção ao meio ambiente de diversos países. Os REEE apresentam compostos químicos tóxicos e nocivos à saúde humana e ao meio ambiente.

A composição química dos REEE varia de acordo com cada produto. Por exemplo, televisores LED apresentam uma maior quantidade de polímeros, em contrapartida os fogões e micro-ondas têm uma grande quantidade de metais. A caracterização da composição dos REEE vai depender do tipo de REEE, do ano de fabricação do mesmo e da massa de cada REEE. Usualmente, nos estudos de caracterização de REEE ocorre a classificação por tipo de REEE, utilizando as regulações dos órgãos ambientais, como a Diretiva 2002/96/CE da União Europeia ⁽⁸⁾.

De maneira geral, é possível encontrar nos REEE uma mistura de metais, como cobre, ferro, alumínio, latão e até metais preciosos como ouro, prata e paládio; bem como, uma mistura de polímeros, como polietileno, polipropileno, poliuretano e outros. Alguns REEE apresentam ainda materiais cerâmicos como vidros, materiais inorgânicos, materiais orgânicos e até mesmo materiais radioativos ⁽²⁴⁾.

Devido ao fato de possuírem muitas vezes compostos inorgânicos como mercúrio, chumbo, cádmio, níquel, antimônio, arsênico, cromo, bem como, compostos orgânicos como polifenilas bicloradas, clorofluorcarbonos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e polihalogenados e outros, esse resíduo é considerado tóxico à saúde humana e ao meio ambiente ⁽²⁴⁾.

A concentração dessas substâncias e compostos nos REEE varia de acordo com o produto e o ano de fabricação. Por exemplo, os refrigeradores antigos continham clorofluorcarbonos como gás refrigerante, mas com o desenvolvimento do Protocolo de Montreal, em 1989, e sua ratificação pelos países membros, os fabricantes desses equipamentos substituíram o gás tóxico por outro inerte nos novos modelos de refrigeradores ⁽²⁵⁾.

Outra iniciativa de conter a utilização de produtos tóxicos nos equipamentos eletroeletrônicos foi a Diretiva 2002/95/CE da União Europeia, também conhecida como RoHS - *Restriction of Certain Hazardous Substances*,⁽²⁶⁾. Essa diretiva proibiu a fabricação e a comercialização de eletroeletrônicos na União Europeia que contenham chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente, polibromobifenilo e/ou éter de difenilo polibromado. Sendo assim, diversos países que vendiam equipamentos para países da União Europeia se viram obrigados a fabricar produtos sem essas substâncias.

Contudo, diversos produtos ainda são fabricados e comercializados com substâncias tóxicas. A substituição dessas substâncias às vezes não é possível ou muito onerosa para o fabricante. Por exemplo, a substituição do cádmio nas baterias e pilhas por um hidreto de metal, como as baterias de níquel metal hidreto, é economicamente mais cara em relação às baterias de cádmio.

Visto que em muitos países não há um sistema estruturado de logística reversa, a maioria dos REEE é disposta em aterros sanitários ou, em muitos lugares do Brasil, em lixões^(27, 42).

A contaminação por metais pesados provenientes de REEE no solo e subsolo em um lisímetro foi analisada por Spalvins⁽²⁸⁾. Um lisímetro constitui de tanque preenchido de solo onde é possível retirar líquidos na sua parte inferior. No estudo um lisímetro foi construído e preenchido com resíduos sólido municipal e REEE na parte superior seguido por uma camada de solo. As concentrações de chumbo no percolado dos aterros que receberam esse tipo de resíduo eram maiores do que aqueles não receberam REEE. Contudo, as concentrações não atingiram níveis que causem preocupação em termos de regulação.

Segundo a EPA⁽²⁹⁾, a contaminação por REEE em aterros sanitários é de difícil quantificação. Muitos fatores externos afetam a decomposição das substâncias químicas, incluindo a temperatura, pressão, pH, oxigenação do meio e outros. Em outro estudo da Agência⁽³⁰⁾, é apontado que 2 a 5 % do fluxo de resíduos sólidos dos aterros sanitários nos Estados Unidos da América são resíduos eletroeletrônicos.

A relação de descarte de REEE em aterros sanitários nos Estados Unidos foi analisada pela EPA ⁽³¹⁾. No ano de 2001, foram gerados cerca de dois milhões de toneladas de REEE, sendo que aproximadamente 90% foram dispostos em aterros sanitários. Contudo, vale notar que a reciclagem de REEE nos Estados Unidos atualmente é maior. De acordo com o estudo da EPA ⁽³²⁾ a geração de 2009 foi de 2,37 milhões de toneladas, com um percentual de reciclagem de 25%.

A incineração dos REEE também causa problemas ambientais. Muitos componentes dos REEE apresentam compostos orgânicos que quando incinerados liberam dioxinas e furanos ⁽³³⁾. A presença de halogênios nos REEE é explicada por causa da adição de retardantes de chamas a base de bromo. Cerca de 12,5% de todos os tipos de REEE contém compostos halogenados ⁽³⁴⁾.

Se a queima desses REEE é realizada sem as devidas precauções ambientais, ocorrerá a liberação dos compostos polifenil polibromados e outros. O principal meio de impedir liberação de dioxinas e furanos em equipamentos de incineração é através de um sistema de tratamento de gases. Contudo esses equipamentos são bem onerosos para as empresas que realizam tal serviço, resultando que muitas não apresentam tais sistemas.

3.1.2. A geração de REEE

A geração de REEE está associada ao consumo desses bens. Um equipamento eletroeletrônico quando estraga ou se torna obsoleto usualmente é disposto seja em aterros, ou em empresas que fazem a reciclagem ambientalmente correta.

O ciclo de vida de cada equipamento eletroeletrônico é diferente. Celulares, computadores, notebooks e equipamentos de informática em geral possuem um pequeno ciclo de vida. Equipamentos de linha branca como geladeiras, fogões, micro-ondas apresentam ciclos maiores. A Tabela 2 apresenta as expectativas de ciclo de vida e a massa para alguns REEE.

Tabela 2 – Tempo de vida e massa de vários REEE ^(13, 36, 41).

Estudo	REEE	Tempo de vida (anos)	Massa (kg)
UNEP	Computador	5	25
	Monitor	5	5
	Notebook	5	5
	Celular	4	0,1
	Televisor	8	30
	Refrigerador	10	45
Araújo	Computador	-	30
	Celular	-	0,1
	Televisor	12	30
	Refrigerador	12	65
	Freezer	15	50
	Lavadora de roupas	10	40
	Aparelho de som	10	10
Rocha	Televisor	13	32
	Refrigerador	15	72
	Computador	7	29
	Celular	2	0,1

A estimativa de ciclo de vida dos equipamentos eletroeletrônicos é um dado importante para estimar a geração desse tipo de resíduo ao final de sua vida útil. Utilizando-se de dados de produção de equipamentos, que muitas vezes são disponíveis em agências governamentais ou em associações de produtores, e com os dados de duração de vida, é possível estimar através de cálculos a geração dos REEE.

Essa metodologia e outras similares são comumente encontradas em artigos de estimação de REEE, principalmente em países que não há um sistema estruturado de logística ⁽⁷⁾. Em países com um sistema de logística estruturado, os dados de geração de REEE são divulgados pelas empresas e/ou organizações que realização a tarefa de descarte dos REEE ⁽³⁵⁾.

Outro dado importante é a massa unitária dos REEE. Como existe uma gama enorme de produtos e cada um apresenta uma massa diferente, é realizada uma média das massas de cada tipo de REEE. Esse dado é de suma importância quando os dados de geração de REEE são expressos em toneladas por ano.

As tentativas de quantificar a geração de REEE em termos globais são de difícil união e consenso. Os métodos de cálculo utilizados em cada país são diferentes, sendo então impossível uma integração dos valores.

As principais metodologias de estimação de geração são: o método de Consumo e Uso, o Método do Abastecimento do Mercado, o Método *Time Step*, ou o Método Carnegie Mellon ⁽³⁶⁾.

O método desenvolvido por Rochat, Schluep & EMPA ⁽³⁷⁾, denominado *e-Waste Assessment Methodology* também é utilizado em estudos de geração. Essa metodologia utiliza a Equação 1 para estipular os valores de geração de REEE:

$$\text{Geração REEE/ano} = m_n \times hh \times r_n / l_n \quad (1)$$

Sendo: m_n : peso médio de cada aparelho eletroeletrônico considerado; hh : número de residências; r_n : taxa de saturação para cada aparelho eletroeletrônico considerado, por residência; l_n : vida útil média de cada aparelho eletroeletrônico considerado

A geração de REEE em uma escala global foi analisada pelo Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas – UNEP ⁽³⁸⁾, que estimou uma geração de 20 a 50 milhões de toneladas de REEE todo ano. Estudos analisando a geração de REEE em um país são facilmente encontrados, contudo há discrepâncias nos dados, devido à metodologia utilizada e também devido à categoria de REEE analisada.

Para demonstrar um exemplo na Tabela 3 são apresentadas as estimativas de geração anual de REEE na Alemanha, segundo diversos autores e em vários anos.

Tabela 3 – Estimativa de geração anual de REEE na Alemanha ⁽³⁹⁾.

Estudo	Ano	Geração de REEE		Categoria de REEE considerado ^a
		kton/ano	kg/capita	
Hafkesbrink et al. 1998	1992	611	7.6	2, 3, 4
Wissing 1995	1994	483	5.9	2, 3, 4, 6
BVSE 1998	1997	890	10.9	2, 3, 4
Hafkesbrink et al. 1998	1998	923	11.2	2, 3, 4
Hanke et al. 2001	1998	650	7.9	2, 3, 4
IZT 2004	2000	971	11.8	2, 3, 4
BVSE 2003	2000	1007	12.3	2, 3, 4
IFEU 2005	2003	429	5.2	2, 3, 4, 6, 7
ZVEI 2005	2005	286	3.5	2, 3, 4
Huisman et al. 2007	2007	715	8.7	2, 3, 4, 6, 7

^a de acordo com a Diretiva 2002/96/CE.

É possível perceber que não há uma proximidade de valores encontrados nos trabalhos. Trabalhos que foram elaborados no mesmo ano – como nos estudos do IZT e BVSE, ou anos próximos apresentam valores de geração diferentes, mesmo considerando a mesma categoria de REEE.

No Brasil, há somente estudos de estimativas de geração de REEE. O primeiro trabalho desse tipo foi elaborado pelo UNEP ⁽⁷⁰⁾ em 2009. Nesse estudo foram analisados os descartes de REEE em diversos países do mundo. Segundo o mesmo, no Brasil, há a uma estimativa de geração anual de 368.300 toneladas de REEE para o ano de 2005. Esses valores englobam somente, computadores, impressoras, telefones celulares, televisores e refrigeradores, outros REEE não foram abordados.

No trabalho de Rocha ⁽³⁶⁾, há a estimativa de geração de REEE para o ano de 2009 de 679.000 ton. Esse trabalho foi elaborado utilizando a metodologia de Rochat, Schluiep & EMPA ⁽⁴⁰⁾ e aborda a geração de REEE no Brasil e no estado de Minas Gerais. Nesse estudo, os REEE analisados foram computadores, celulares, máquinas de lavar roupa, televisores e freezers.

Com base no estudo da UNEP, Araújo ⁽⁴¹⁾ realizou um trabalho de estimação da geração de REEE. Nele foi desenvolvida uma nova metodologia de cálculo de geração de REEE baseado em dois mercados de eletroeletrônicos diferentes: um mercado maduro e o mercado não-maduro.

O mercado maduro compreendia produtos como refrigeradores, máquinas de lavar, televisores, freezers e aparelhos de som. A venda desses produtos é basicamente dada pela substituição por produtos no final do ciclo de vida, raramente esses produtos se tornam obsoletos. Computadores e aparelhos celulares são produtos do mercado não-maduro que têm suas vendas aumentadas ou diminuídas por avanços tecnológicos que por sua vez causam o encurtamento do ciclo de vida desses equipamentos.

Para o cálculo de mercados maduros foi utilizado a Equação 2 e para mercados não-maduros a Equação 3:

$$(\text{Geração de REEE})_i = \text{estoques}_i / \text{média do tempo de vida} \quad (2)$$

$$(\text{Geração de REEE})_i = \text{vendas no ano}_i - (\text{estoques no ano}_i / \text{estoques no ano}_{i-1}) \quad (3)$$

O valor total de geração de REEE encontrado foi de 709.012 toneladas/ano. Uma análise de sensibilidade foi realizada alterando os valores do ciclo de vida dos equipamentos. Valores máximos e mínimos de tempo de vida para cada eletroeletrônico analisado foram estabelecidos. Sendo assim, os valores de geração de REEE são 797.906 ton/ano e 477.680 ton/ano.

Nos estudos de estimativa de geração é de extrema importância elaborar uma análise de sensibilidade para verificar e delimitar os valores de geração.

A dificuldade de se obter dados reais sobre a geração, estocagem e reciclagem no Brasil é encontrada em alguns fatores, como o destino que os REEE

sofrem ao final de sua vida útil. Muitos equipamentos eletroeletrônicos são doados ou reaproveitados ou então, revendidos antes de se tornarem impróprios para o uso (42).

Estudos governamentais na área não são realizados e, como a PNRS ainda não está estruturada, os dados de logística reversa não existem. Recentemente, o Ministério do Meio Ambiente exigiu dos fabricantes, distribuidores e importadores de equipamentos eletroeletrônicos o acordo setorial da logística reversa no país (43).

3.2. Monitores CRT

3.2.1. Funcionamento do monitor CRT

Um monitor CRT é um osciloscópio de difração eletromagnética. Sua origem e invenção é atribuída à vários inventores e cientistas. O desenvolvimento da tecnologia se iniciou em 1855, mas somente em 1932 ocorreu comercialização de televisores de tubos de raios catódicos (44). A Figura 2 apresenta um tubo CRT.

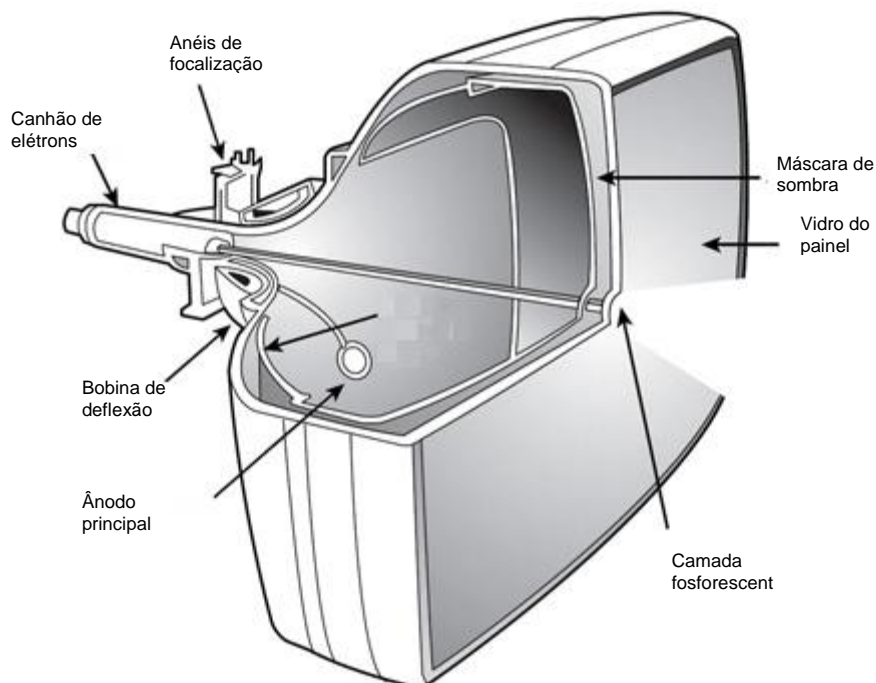


Figura 2 – Tubo de raios catódicos em funcionamento. Adaptado de Muller (45).

Os monitores CRT funcionam através da incidência de elétrons em um painel fluorescente, onde as imagens são formadas. Resumidamente, um monitor funciona através da formação e aceleração dos elétrons, logo em seguida, esses elétrons são defletidos através de um campo magnético para que possam acertar o ponto exato na tela frontal, formando assim as imagens. Esse ciclo ocorre com uma frequência de 60 Hz.

Infelizmente, durante a formação e aceleração dos elétrons, ocorre a emissão de radiação em todo o tubo, principalmente na tela frontal. Para impedir que os elétrons acelerados atinjam os usuários, é adicionado chumbo na composição dos vidros dos tubos CRTs. A radiação emitida pelos monitores CRT cai dentro da faixa de radiação de raios X e é causada quando o feixe de elétrons atinge a máscara de sombra e a camada fosforescente ⁽⁴⁶⁾.

A adição de chumbo ocorre nos vidros do funil e do pescoço. No vidro da tela frontal, há a adição de bário, visto que a formação da imagem é comprometida se o vidro contém chumbo. Bário, como o chumbo, é um elemento capaz de absorver certa quantidade de radiação devido a sua densidade.

A adição de chumbo ao vidro do tubo é proposital e necessária para que os níveis de radiação não atinjam valores de 10 mR/h em uma distância de 30 cm da superfície externa do tubo. Esses valores limites são impostos pela *Food and Drug Administration* - FDA nos Estados Unidos da América ⁽⁴⁷⁾ e usualmente seguidos pelos fabricantes de monitores CRT.

Os monitores CRT são osciloscópios de difração eletromagnética. Há também monitores de deflexão eletrostática. Contudo, estes são raramente usados nos computadores, pois eles geram somente um ponto brilhante em sua tela.

O tubo de raios catódicos é um dispositivo que usa elétrons para criar imagens. A função do monitor CRT é receber a entrada de sinais elétricos, convertê-los e exibi-los na forma de imagens, fazendo com que vários dispositivos, tais como computadores se tornem úteis.

Apesar de existirem diversos modelos de monitores CRT, o processo de formação da imagem é comum a todos eles. Esse processo pode ser dividido em

quatro etapas: a formação do feixe de elétrons, a focalização do feixe de elétrons, a deflexão do feixe de elétrons e a conversão de energia em luz. Cada processo ocorre em um local diferente do tubo, seguindo uma ordem da parte traseira do tubo (pescoço) até a parte frontal (tela). A Figura 3 apresenta um tubo de raios catódicos.

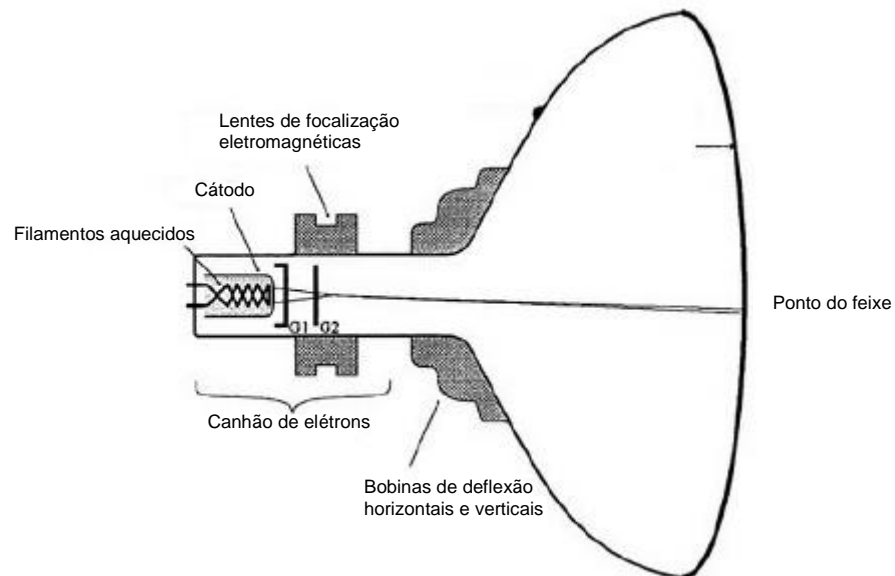


Figura 3 – Tubo de raios catódicos. Adaptado de Sherman ⁽⁴⁸⁾

O processo de formação do elétron ocorre no canhão de elétrons. Ele é constituído de um cátodo e de um focalizador. O processo de formação do elétron começa no cátodo. Uma enorme diferença de potencial entre as duas grades, comumente chamadas G1 e G2, posicionadas na frente do cátodo, e o cátodo faz com os elétrons presente no cátodo sejam arrancados do mesmo. A diferença de voltagem típica das duas grades é de 100 – 1000 volts ⁽⁴⁸⁾.

Para facilitar o processo de liberação dos elétrons do cátodo, este é aquecido a 700 – 1200 °C. O cátodo geralmente é feito de níquel com uma fina camada de óxido de bário e estrôncio na superfície. Devido à remoção constante de elétrons do cátodo, este ficaria deficiente de elétrons se não houvesse a reposição constante através de um sistema elétrico. A Figura 4 mostra um canhão de elétrons de um tubo CRT.



Figura 4 – Canhão de elétrons de um tubo de raio catódicos.

O processo seguinte na formação da imagem dentro do tubo é o processo de focalização do feixe de elétrons ainda no canhão de elétrons. A focalização e a corrente final do feixe de elétrons são importantes para determinar a área da tela de fósforos e, conseqüentemente, a resolução do CRT. A focalização do feixe de elétrons é obtida usando grades eletrostáticas ou bobinas eletromagnéticas. Devido a facilidades econômicas, as grades eletrostáticas são as mais usadas nos monitores CRT ⁽⁴⁹⁾.

A Figura 5 apresenta um sistema de focalização eletrostática, o feixe de elétrons, após sair do cátodo, é focalizado por uma série de três ânodos – o ânodo de pré-aceleração, o ânodo de focalização e o ânodo de aceleração.

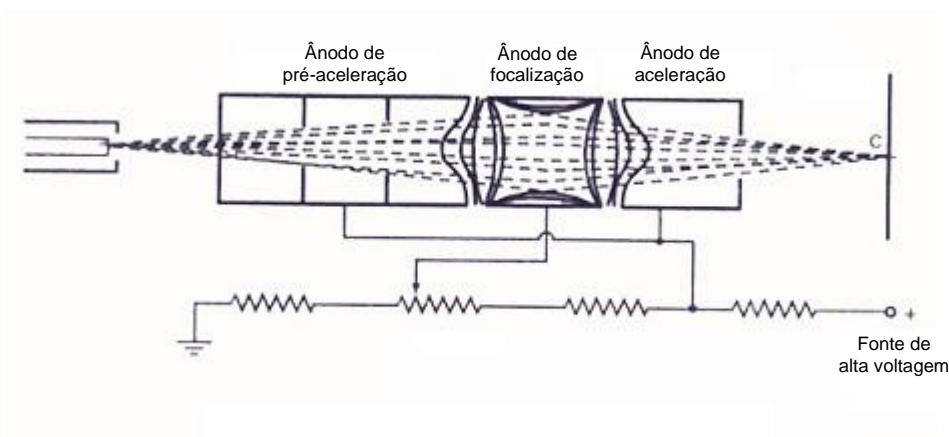


Figura 5 – Sistema de focalização eletrostática de um tubo CRT. Adaptado de CT⁽⁵⁰⁾

Após o feixe de elétrons ser focalizado para um feixe central, ocorre o processo de deflexão do feixe de elétrons. Esse processo é responsável por orientar

o feixe de elétrons para um ponto na tela fluorescente. Bem como a focalização, o sistema de deflexão pode ser tanto eletrostático como eletromagnético. Neste caso, a tecnologia mais empregada nos monitores CRT de computadores e televisores é a deflexão eletromagnética ⁽⁵¹⁾.

O sistema de deflexão eletromagnética é realizado por uma bobina disposta na parte externa do tubo. A bobina cria um campo magnético que atrai ou repele o feixe de elétrons, posicionando-os na direção certa para passar pela máscara de sombra e acertar a tela fluorescente com uma determinada área. A Figura 6 apresenta um sistema de deflexão eletromagnética por bobina.

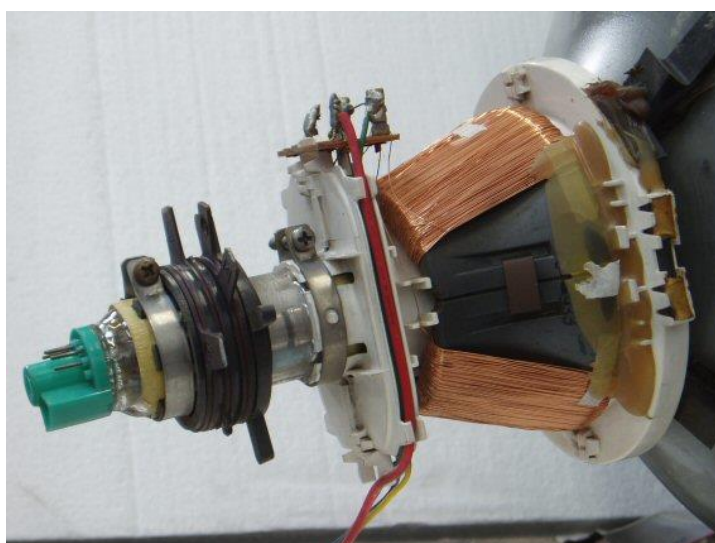


Figura 6 – Sistema de deflexão eletromagnética de um monitor CRT.

Por último, ocorre o processo de conversão de energia. Ele consiste na conversão da energia do feixe de elétrons em luz visível ao olho nu. Os materiais fosforescentes presentes sobre o vidro frontal emitem luz através de processos: fosforescência e fluorescência. A fluorescência é o fenômeno de emissão de luz enquanto o material está sendo bombardeado por elétrons, e a fosforescência é a emissão de luz após o bombardeamento de elétrons ⁽⁵²⁾.

Os monitores CRT aproveitam esses dois fenômenos na formação da imagem. Contudo, devido a altas taxas de atualização, ou seja, a velocidade na qual o feixe de elétrons percorre toda a tela frontal, a fluorescência é mais utilizada nos monitores CRT.

Os compostos fosforescentes usados na tela frontal são os responsáveis pela emissão de luz nos comprimentos de onda exatos das cores verde, vermelho e azul. A mistura dessas cores possibilita a formação de diversas outras cores percebíveis ao olho humano ⁽⁵³⁾. O processo de conversão de energia completa o processo de formação da imagem.

3.2.2. Impactos ambientais dos tubos CRT

O principal problema ambiental associado aos tubos CRT é o potencial de lixiviação do chumbo quando disposto de forma incorreta em contato com o solo e água. O chumbo presente nos tubos é passível de lixiviação em várias condições.

O estudo da lixiviação do chumbo depende das condições dos ensaios. Usualmente, os ensaios são normatizados por organizações e têm como objetivo simular uma condição real de disposição inadequada, apresentando assim os valores máximos de concentração dos elementos e substâncias. No Brasil, a norma que regula a classificação do resíduo como resíduo perigoso é a norma NBR 10004 e as normas NBR 10005 e 10006 ^(54, 55, 56) estabelecem os procedimentos dos ensaios para tal classificação.

Nos Estados Unidos da América, a norma *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) ⁽⁵⁷⁾ é comumente empregada pela *Environmental Protection Agency* (EPA). Em outros países a classificação segue as normas estabelecidas no próprio país, como a AFNOR X 31-210, empregada na França ⁽⁵⁸⁾ e a norma JLT-13, utilizada no Japão.

Cada norma é específica na elaboração dos valores limites de lixiviação. Apesar de não existir um consenso mundial sobre os níveis de toxicidade, a concentração máxima de chumbo que um ser humano pode tolerar é de 5 µg/dl no sangue. A partir desta concentração, a bioacumulação do chumbo ocorre e os

efeitos sobre a saúde das pessoas começam a aparecer ⁽⁵⁹⁾. A encefalopatia surge nos seres humanos com uma concentração de 140 µg/dl de chumbo no sangue.

De acordo com Yamashita ⁽⁶⁰⁾, os monitores CRT, principalmente, os coloridos apresentam altos valores de lixiviação de chumbo. No estudo foi analisado a capacidade de lixiviação do funil dos tubos CRT em soluções de água destilada, HCl 0,001 N e NaOH 0,001 N. A norma utilizada foi a MCC-1 *Static Leach Test Method*, que prevê a lixiviação por até 181 dias em um recipiente mantido de maneira estática. Os resultados indicam que o meio ácido apresenta a maior lixiviação de chumbo, 4,4 g/m². No meio básico, a concentração de chumbo foi de 3 g/m² e meio neutro de 1,5 g/m².

Musson et al ⁽¹⁴⁾ estudou a lixiviação de chumbo de tubos CRT utilizando a norma TCLP ⁽⁵⁷⁾. Foram analisados monitores e televisores de vários anos de fabricação, diferentes marcas e coloridos e monocromáticos. Os resultados mostram que os monitores CRT monocromáticos não apresentam valores de chumbo detectáveis. Monitores CRT coloridos que foram fabricados de 1989 - 1993 apresentaram as maiores concentrações de chumbo, 40,6 mg/L. Foi concluído que os monitores CRT coloridos apresentam em média 18,5 mg/L de chumbo em seus lixiviados, podendo alcançar valores de 403 mg/L. Esse valor está acima do limite de 5 mg/L previsto na norma, sendo assim, os monitores CRT deveriam ser considerados resíduos perigosos.

Considerando a capacidade de lixiviação dos monitores CRT, Jang ⁽⁶¹⁾ analisou a lixiviação dos monitores CRT utilizando como solução lixiviante a solução percolada proveniente de aterros sanitários. Nesse estudo, o vidro do tubo CRT foi lixiviado com a solução proveniente de cinco aterros sanitários da Flórida - EUA. O intuito do experimento é simular a lixiviação do chumbo em um ambiente de aterro sanitário.

Foram adotadas três metodologias adaptadas de normas de lixiviação para a comparação dos valores de chumbo lixiviado, as normas TCLP, *California's Waste Extraction Test* (WET) e *Synthetic Precipitation Leaching Procedure* (SPLP). Concluiu-se que as amostras apresentaram valores altos de chumbo dissolvido. A Tabela 4 apresenta os resultados dos ensaios de lixiviação.

Tabela 4 – Resultados dos ensaios de lixiviação ⁽⁶¹⁾.

Norma	TCLP	WET	SPLP	Solução percolada do aterro sanitário
Concentração média de chumbo (mg/L)	413	350	2,27	4,06

De Oliveira ⁽¹⁶⁾ analisou a lixiviação dos tubos CRTs utilizando a norma NBR 10004. Essa é a norma brasileira para a classificação de resíduos sólidos quanto à sua periculosidade. As amostras de vidro foram lixiviadas com uma solução de ácido acético glacial e hidróxido de sódio. Foram analisados separadamente os três tipos de vidro presentes em um CRT e uma amostra com a distribuição mássica de todos os vidros. Conclui-se que o vidro do funil apresenta 108,6 mg/L de chumbo, o vidro do pescoço tem 22,3 mg/L e o vidro do painel, 18,9 mg/L. A amostra que apresentava a distribuição mássica dos tipos de vidro apresentou o valor de 58,5 mg/L. Todas as amostras mostraram valores acima do permitido pela norma (1mg/L).

Então, a importância ambiental com esse resíduo deve ser maior. De acordo com a EPA ⁽⁶²⁾, a disposição final dos monitores CRT e LCD é um dos principais desafios ambientais no tratamento dos REEE.

3.2.3. Geração de monitores e televisores CRT

Os dados de geração, estocagem e reciclagem dos monitores e televisores CRT apresentam as mesmas dificuldades que os dados dos REEE em geral. A falta de uma logística reversa estruturada é o principal problema na obtenção dos valores de geração desse resíduo. Sendo assim, a falta de dados reais ocasiona o desconhecimento e descaso com esse resíduo.

Em países com um sistema de logística reversa estruturado, a obtenção dos valores de geração de monitores CRT é possível. Em alguns países, como o Brasil,

há somente estudos de geração desse resíduo. Contudo, mesmo em países que realizam o descarte ambientalmente correto e gerenciado por empresas privadas, há uma incerteza sobre a capacidade de geração dos monitores CRT. Estimasse que haja um monitor CRT para cada monitor recolhido, ou seja, a capacidade de geração é duas vezes maior que a capacidade de recolhimento e reciclagem ⁽⁶³⁾.

A Tabela 5 apresenta os dados de geração de monitores CRT em certos países/regiões. É possível ver que a geração em países desenvolvidos é maior do que países em desenvolvimento.

Tabela 5 – Geração de monitores e televisores CRT em certos países/regiões.

País	Geração (ton)	Ano	Autor
Alemanha	200.000	2007	(39)
EUA	1.125.000	2007	(39)
EUA	3.200.000	2005	(64)
Índia	13.610	2003	(65)
Brasil	136.883	2008	(41)
Brasil	137.000	2005	(70)
Brasil	134.990	2008	(36)
Europa Ocidental	300.000	2011	(66)
Japão	8.896.000	2001	(67)
Taiwan	1.030.000	2002	(68)
China	5.000.000	2011	(69)
Reino Unido	102.000	2002	(77)

A realidade brasileira não é diferente da encontrada em diversos países. A geração dos resíduos de monitores CRT se tornou um fator real nos últimos anos. Impulsionados pela substituição de monitores CRT pelos monitores LCD e LED, a geração de centenas de toneladas desse resíduo está ocorrendo de maneira

alarmante. No Brasil, há estudos de geração baseados em estimativas de geração ou de consumo. A quantidade de CRTs gerados chegaria a 137.000 ton/ano ⁽⁷⁰⁾.

Os monitores CRT, bem como os REEE em geral, são bens de consumo que podem ser descartados pelo usuário por duas razões principais: ou o monitor se tornou obsoleto em termos de tecnologia, ou ele está danificado. Levando-se em conta o primeiro motivo para o descarte, o pico de geração de monitores CRT para o descarte depende do ano de fabricação.

Walk ⁽⁷¹⁾ analisou o descarte de monitores e televisores CRT na Alemanha. Em seu estudo, foram recolhidos 600 monitores e televisores CRT num período de três meses. Os aparelhos foram então classificados por ano de fabricação. Esse dado permitiu estabelecer a relação entre o ano de fabricação e o ano de descarte dos aparelhos CRT. Através dos dados de vendas de monitores CRT, foi possível prever o descarte de monitores que ainda estão em uso e serão descartados nos próximos anos. A Figura 7 apresenta o resultado do descarte de monitores CRT no período de 2000 até 2014 obtido pelo autor.

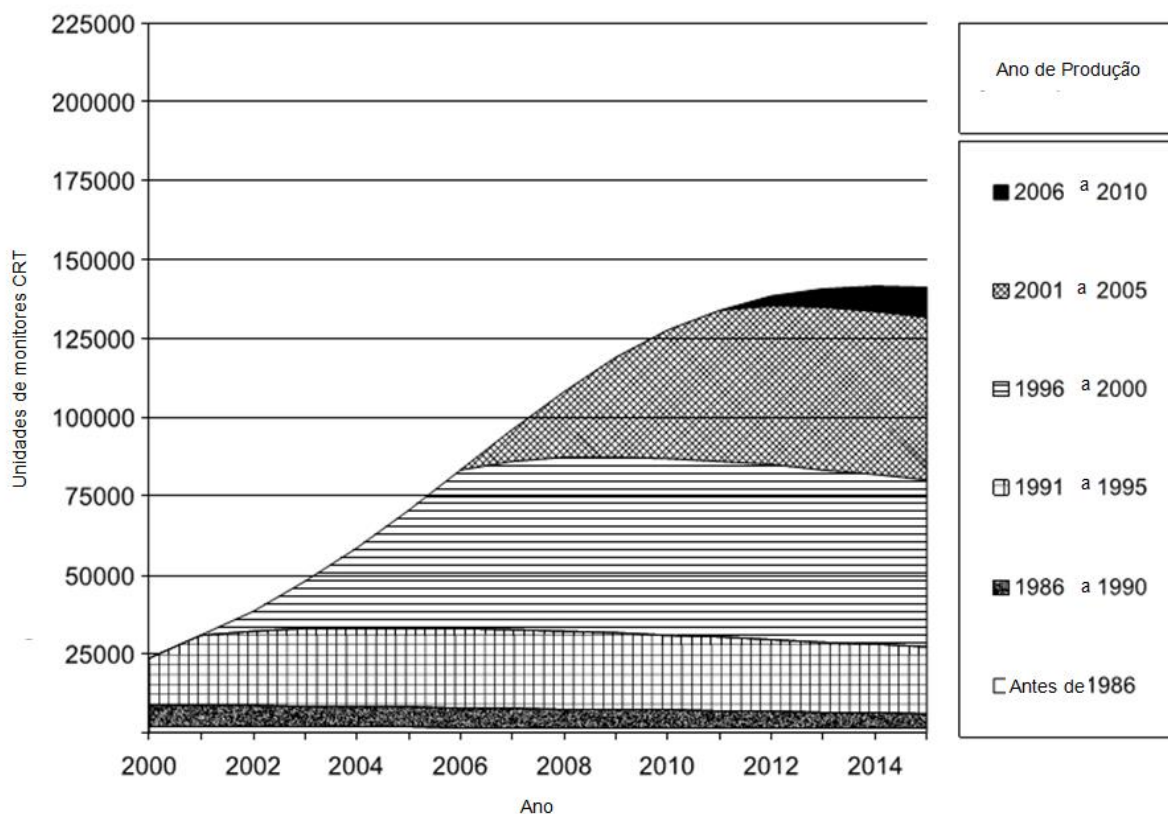


Figura 7 – Descarte de monitores CRT na Alemanha. Adaptado de Walk (71).

Visto que as vendas dos monitores CRT, em muitos países, foram superiores às dos monitores LCD até o ano de 2007 pode-se prever que o pico de geração desses monitores será no ano de 2013-2014, devido a um ciclo de vida estimado de 6 a 7 anos. Segundo o relatório do Conselho das Indústrias para a Reciclagem de Eletroeletrônicos – ICER ⁽⁷⁷⁾, é provável que a geração de televisores e monitores CRT ocorra até 2025.

Em termos globais, é estimado que somente 26,25% dos monitores CRT descartados sejam reciclados, 59% são aterrados e 14,75% incinerados ⁽²⁷⁾.

3.3. Reciclagem de Monitores

Desde a comercialização massiva dos monitores CRT, ocorreu o surgimento da ideia de reciclagem desse material. A reciclagem dos tubos CRT pode ocorrer

através de dois sistemas: uma reciclagem no sistema *closed-loop* e no sistema *open-loop*.

A reciclagem no sistema *closed-loop* é baseada na reciclagem e reutilização dos tubos CRT descartados na manufatura de novos tubos. Nesse sistema, o monitor ou televisor que fosse descartado seria devolvido aos fabricantes. Esses segregariam o material, classificariam e reciclariam o tubo CRT e os materiais dos monitores e televisores. Componentes que fossem passíveis de reciclagem como o cobre, presente na bobina de deflexão, e a camada de óxidos fosforescentes seriam reciclados. Outros componentes como a placa controladora seriam descartados de maneira ambientalmente adequada.

As vantagens desse sistema são a redução de matéria-prima, redução da energia necessária para a fabricação de um monitor, a redução das emissões atmosféricas e de resíduos e a redução de custos.

Contudo, o sistema *closed-loop* apresenta duas grandes dificuldades. A primeira foi a rápida substituição da tecnologia usada nos monitores.

Desde o ano de 2007, a venda dos monitores CRT caiu rapidamente em decorrência da comercialização dos monitores e televisores LCD ⁽⁷²⁾, ou seja, a demanda de novos monitores CRT caiu rapidamente. Sendo assim, não havia a necessidade de reciclagem para a manufatura de novos monitores CRT. O estoque mundial de monitores CRT para a reciclagem excedeu a demanda no final de 2009 ⁽⁷³⁾.

Outra dificuldade apresentada no sistema *closed-loop* foi a logística. Muitos países não têm fabricantes de tubos CRT em seu território. Sendo assim, o custo de envio de um equipamento para ser reciclado em outro país se tornou elevado. Atualmente, os fabricantes de tubos CRT estão localizados somente na Ásia ⁽⁷³⁾.

O sistema *open-loop* consiste em reutilizar os materiais presentes nos monitores CRT na fabricação de novos produtos. Esse sistema compreende duas vias de reciclagem: a fabricação de produtos cuja matéria-prima seja essencialmente o vidro, como espumas de vidro, fibra de vidro, tijolos de vidro, ou a fabricação de produtos que contenham vidro como materiais cerâmicos, tijolos, concreto.

As vantagens desse tipo de reciclagem são a redução de matéria-prima, a redução da energia nos processos de fabricação, a redução das emissões atmosféricas e de resíduos e possibilidade de reciclagem em diversos locais e fabricas de variados ramos de produtos. Entretanto, a principal vantagem é a destinação de um resíduo perigoso.

3.3.1. Alternativas de reciclagem

A utilização do vidro chumbado dos tubos CRT na fabricação de materiais cerâmicos é apresentada em vários estudos ^(74, 75, 76, 77). A base deste tipo de reciclagem é a mistura do vidro chumbado aos materiais cerâmicos ordinários, formando, assim, novos produtos. A preocupação dos estudos é manter as características e propriedades físicas, mecânicas, químicas, óticas etc do produto original.

Bernardo ⁽⁷⁴⁾ estudou a aplicação do vidro chumbado na fabricação de azulejos. Os resultados mostraram que a adição do vidro chumbado diminui a temperatura de sinterização da cerâmica e mantém as propriedades mecânicas similares àquelas da porcelana original. Apesar disso, nenhuma investigação sobre o potencial de lixiviação do chumbo foi realizado.

Outra alternativa para a reciclagem do vidro chumbado é a fabricação de espumas de vidro. Diversos estudos foram realizados com este enfoque ^(75, 78, 79).

Méar ⁽⁷⁵⁾ realizou vários estudos sobre a utilização do vidro chumbado na manufatura de espumas de vidro. Em seu trabalho foram analisados alguns parâmetros de processo como o tempo de reação, temperatura e porcentual de agente redutor na fabricação de espumas de vidro.

Para a fabricação de espuma de vidro, é necessária a adição de um agente redutor para que ocorra a liberação de gases e áreas porosas no corpo do vidro se formem. No estudo de Méar, foi empregado SiC ou TiN como agente redutor do chumbo.

Foram estabelecidas as relações entre o aumento da temperatura, da porcentagem de agente redutor e o tempo de reação com o diâmetro do poro, a homegeidade dos poros e a microestrutura do poros.

Em outro estudo, Méar ⁽⁷⁹⁾ analisou o potencial de lixiviação das espumas de vidro preparadas com vidro chumbado. Foi empregado a norma AFNOR X 31-210 da Associação de Normatização da França. Conclui-se que o lixiviado de chumbo excedia o limite da norma nas espumas feitas com agente redutor TiN, mas nas espumas com SiC, o lixiviado não excedeu o limite.

Guo ⁽⁷⁶⁾ realizou um estudo da fabricação de espuma de vidro e suas propriedades físico-químicas, mecânicas e de microestrutura. Foi utilizado SiC como agente redutor em percentuais de 3-7% e a temperatura de 750-850°C na fabricação da espuma. Conclui-se que as propriedades mecânicas são relacionadas com a porcentagem de agente redutor e da temperatura de reação, visto que ocorre a precipitação de óxido de chumbo e de alumínio. Contudo, foi comprovado que essa precipitação reforça a microestrutura da espuma, contribuindo assim para as propriedades mecânicas. Nesse estudo também não foi realizado um teste de lixiviação para caracterizar a toxicidade do produto final.

A utilização de técnicas de prensagem hidrotermais na elaboração de espuma de vidro usando um painel de tubo CRT foi analisada por Veloza ⁽⁷⁸⁾. Nesse estudo foi empregada a técnica de prensagem hidrotermal. Ela consiste em preparar o precursor com a ação de solventes em fase aquosa. Sendo assim, a espuma de vidro resultante apresenta melhores características físico-químicas. Contudo, o estudo de Veloza não utilizou o vidro proveniente do funil ou do pescoço – que apresentam chumbo – em seus experimentos.

Kim ⁽⁸⁰⁾ estudou a utilização de vidro chumbado proveniente de monitores CRT na fabricação de concreto com biopolímeros. Biopolímeros foram empregados para imobilizar o chumbo na matriz vítrea e, assim, diminuir o potencial de lixiviação do chumbo ao serem misturados junto ao concreto. Foram utilizadas goma guar e goma xantana com biopolímeros e ácido bórico como agente ligante. Realizou-se um teste de compressão e de lixiviação pela norma TCLP ⁽⁵⁷⁾. Conclui-se que o teste de compressão das amostras que sofreram a adição da mistura de biopolímero e vidro

apresentaram melhores resultados do que o padrão. Os testes de lixiviação apontaram que o chumbo se manteve imobilizado na mistura de biopolímeros.

Outra alternativa de reciclagem foi elaborada por Chen ⁽⁸¹⁾. Em seu estudo, foi utilizado vidro do painel do tubo CRT como fonte de sílica para a síntese de silicotitanato cristalino. Esse composto é usado para a remoção de ¹³⁷Cs e ⁹⁰Sr de resíduos radioativos. Parâmetros de síntese foram analisados e concluiu-se que o produto final possuía a capacidade de absorver céσιο e estrôncio.

O Conselho das Indústrias para a Reciclagem de Eletroeletrônicos (ICER) ⁽⁷⁷⁾ realizou um estudo sobre as possíveis utilizações do vidro dos tubos CRT. O estudo classificou as alternativas em dois grupos: as alternativas *open loop* e as *closed loop*. As alternativas de sistema *open-loop* como a manufatura de tijolos, azulejos, espuma de vidro, agente fundente em refinarias e esmalte para cerâmicas foram analisadas em universidades e empresas especializadas.

A fabricação de tijolos foi realizada satisfatoriamente. Contudo, os tijolos produzidos não atenderam os requerimentos dos padrões ingleses de testes mecânicos, sendo assim, não são recomendados para usos intensos. No teste de lixiviação foi utilizada a norma CONEG 3050b ⁽⁸²⁾. As concentrações de chumbo nas amostras não ultrapassaram o limite da referida norma.

Nesse estudo, as alternativas de reciclagem foram analisadas também em empresas, com o intuito de verificar o seu potencial de aplicação comercial. Nos testes de manufatura de tijolos, as empresas encontraram problemas de contaminação ou o custo do processo se tornaria caro demais. Na fabricação de revestimento de azulejos, os resultados foram promissores, pois houve a diminuição da temperatura de sinterização. Contudo, nenhuma análise econômica foi realizada.

A utilização de vidro não chumbado como esmalte para materiais cerâmicos foi analisada. Foi concluído que a presença de bário e estrôncio no vidro são contaminantes no processo de produção do esmalte.

No estudo de fabricação de espuma de vidro foi empregado o vidro do painel do tubo CRT. Os resultados dos testes mecânicos foram similares entre a amostra

preparada com vidro do painel e a amostra comercial. Entretanto, atualmente já existem empresas que utilizam esse resíduo na manufatura de espuma de vidro ⁽⁸³⁾.

A última alternativa de reciclagem apresentada no relatório da ICER compreendia o uso de vidro chumbado na fundição primária e secundária de metais para a remoção de impurezas, em substituição da sílica. Os metais analisados foram ferro, cobre, zinco, chumbo e metais preciosos. As alternativas de fundição com os mesmos apresentaram dificuldades com a adição do vidro chumbado. Sendo assim, somente a fundição de cobre conseguiu utilizar o vidro chumbado para remover as impurezas.

As alternativas de reciclagem dos vidros chumbados usualmente não dão a devida importância para o meio ambiente, visto que os produtos finais ainda apresentam metais pesados, como chumbo, estrôncio e bário, que deveriam ser removidos ⁽⁸¹⁾.

3.3.2. Descontaminação de tubos CRT

A reciclagem de tubos CRT diretamente nas indústrias ordinárias de vidro enfrenta a dificuldade de que o vidro possui substâncias consideradas contaminantes no processo de fabricação. A presença de chumbo, de óxido de ferro e grafite impõe dificuldades na fusão e tratamento do vidro, resultando em vidros de baixa qualidade. Além disso, a composição química dos tubos CRT varia de fabricante para fabricante. Não há uma homogeneidade de composições químicas nos vidros CRT, ao contrário dos vidros soda- cal comerciais ⁽⁸⁴⁾.

Sendo assim, a reciclagem dos tubos CRT diretamente nas indústrias de vidros é difícil. Somente a remoção prévia dos contaminantes solucionaria o problema da reciclagem nessas indústrias.

A recuperação de metais pesados ainda não é realizada em grande escala, visto que os metais pesados tem pouco valor econômico, exceto os metais raros como ouro ⁽⁸⁵⁾. Sendo assim, a recuperação do chumbo do vidro chumbado poderá

ser realizada para reutilizar o vidro como objetivo principal e a recuperação do chumbo, como objetivo secundário.

A recuperação do chumbo também pode ser impulsionada pelas questões ambientais. Devido ao fato de que o chumbo nos tubos CRT é capaz de ser lixiviado quando disposto em diversos meios, a remoção do chumbo ganha um caráter obrigatório na disposição desses resíduos.

Diversos estudos sobre a descontaminação do chumbo dos monitores CRT foram realizados nos últimos anos ⁽⁸⁶⁾⁽⁸⁷⁾⁽⁸⁸⁾. O principal objetivo desses trabalhos é a remoção do chumbo da matriz vítrea, tornando o vidro reciclável em indústrias do ramo. Os principais meios de recuperação do chumbo são através de rotas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas.

3.3.2.1. *Processos Hidrometalúrgicos*

Saterlay et al. ⁽⁸⁶⁾ propuseram o uso de um potente ultrassom para acelerar a remoção do chumbo em um sistema aquoso de lixiviação ácida. O objetivo do trabalho era remoção para descontaminação ou reuso do vidro não chumbado. Foi empregado uma solução de lixiviação de ácido nítrico e um aparelho ultrassom numa intensidade de 14 W/cm².

Os resultados mostram que até 90% do “*chumbo lixiviável*” pode ser removida em uma hora de processo. Entretanto, o trabalho não relaciona a quantidade inicial e final de chumbo nas amostras, sendo assim, não é possível afirmar se o vidro que sofreu o tratamento ainda não apresenta chumbo em sua matriz.

Outro trabalho que utiliza a técnica de ultrassom na remoção do chumbo foi proposto por Sansai ⁽⁸⁷⁾. O trabalho visava a utilização de um reagente quelante, Na₂EDTA, para remover o chumbo e bário da matriz vítrea. O processo compreendia a cominuição do vidro, a extração em um moinho de bolas com a solução do agente quelante e a recuperação do chumbo e dos reagentes. Analisou-se a relação de agente quelante, do tempo de reação, a granulometria do vidro e a quantidade de

sulfato de ferro II, utilizado na recuperação do chumbo. Conclui-se que 99,9% do chumbo pode ser removido utilizando-se 3,5 g de Na₂EDTA, por 20 horas de reação e razão de 1:1 de sulfato de ferro.

Utilizando soluções ácidas, o estudo de Pruksathorn e Damronglerd ⁽⁸⁸⁾ analisou a remoção do chumbo de fritas dos tubos CRT. A frita é uma solda utilizada para selar os diferentes tipos de vidro do tubo e ela apresenta concentrações altas de chumbo (70%). O estudo consistiu em remover o chumbo da frita em uma solução de solventes e depois recuperar o chumbo através de um processo eletroquímico. Foi constatado que o ácido acético e o ácido nítrico foram os solventes que mais lixiviaram chumbo. A recuperação do chumbo da solução de ácidos foi realizada com eficiência maior de 99%.

Os processos hidrometalúrgicos geralmente empregam alguma solução de lixiviação na remoção dos metais pesados. Entretanto, é importante relacionar que essas rotas acabam gerando novos resíduos contaminados e tóxicos ⁽⁸⁶⁾. Sendo assim, outras alternativas que empregassem técnicas mais limpas de descontaminação do chumbo são necessárias.

3.3.2.2. *Processos Pirometalúrgicos*

Os primeiros trabalhos que visavam à descontaminação do chumbo da matriz vítrea foram elaborados nos últimos anos.

ICER ⁽⁷⁷⁾ propôs a remoção do chumbo da matriz vítrea por decantação em um forno de fundição. A técnica se baseia na redução de metais da forma de óxidos para forma elementar utilizando um agente redutor. Carbono e alumínio foram empregados nas experiências como agentes redutores, além do carvão antracito que foi empregado em um teste.

A remoção do chumbo ocorreria através da decantação do chumbo e de outros metais num vasilhame cerâmico. Foi utilizada uma mistura de vidro proveniente dos três tipos de vidro dos CRT's, o que ocasionou a composição de 5%

de PbO na mistura. A Figura 8 mostra um esquema de montagem do forno e o tubo refratário usado nos experimentos.

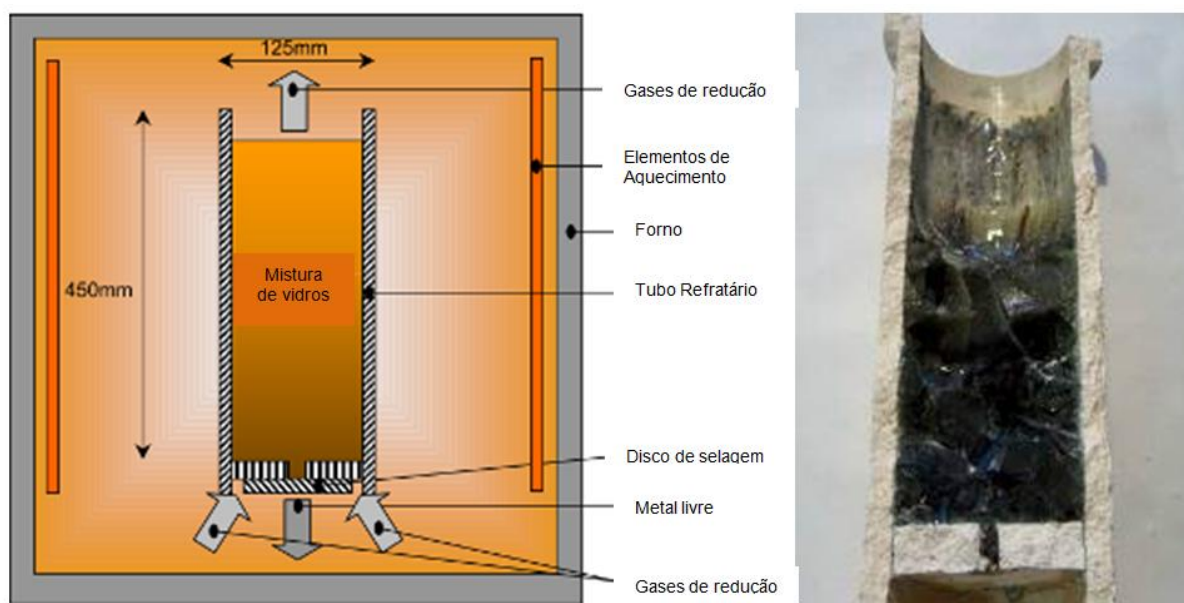


Figura 8 – Esquema de montagem do forno de fundição e tubo refratário. Adaptado de ICER⁽⁷⁷⁾

Dois parâmetros foram analisados nos testes. Na série que sofreu a adição de carbono, variou-se entre 0,25 a 5% o percentual de carbono adicionado e temperaturas de 1200 a 1400°C. Na série que foi adicionado alumínio, os mesmos percentuais e temperaturas foram analisados.

Os resultados dos testes com a adição de carbono mostraram a formação de pequenas esferas metálicas em todas as amostras analisadas e algumas amostras apresentaram esferas de carbono não reagido. Contudo, devido à viscosidade do vidro, as esferas metálicas não decantaram no fundo do tubo refratário em nenhum dos testes. Sendo assim, não foi possível determinar a quantidade de chumbo removido.

Na série de testes com a adição de alumínio, os resultados mostraram que ocorreu a formação de pequenas esferas metálicas em todas as amostras. Também foi possível encontrar pequenas esferas de alumínio que não reagiu. Novamente, não houve a decantação do material metálico. Portanto, não foi possível examinar a quantidade de chumbo removido do vidro.

Foi realizada uma análise química nas esferas que foram obtidas nos testes com adição de alumínio. A composição química indica que se trata de uma liga de chumbo, bário e estrôncio. O vidro resultante do tratamento também foi analisado. O conteúdo de óxido de chumbo foi reduzido em 50%, indicando assim, a eficiência do processo.

Conclui-se que foi possível remover os metais da matriz vítrea em temperaturas de 1400°C com a adição de agentes redutores. O alumínio se mostrou um melhor agente redutor em comparação ao carbono. A decantação da liga metálica no fundo do tubo refratário não foi possível devido à alta viscosidade do vidro.

No mesmo trabalho, foi realizado um teste de remoção de metais utilizando um processo eletrolítico. O objetivo era remover cada tipo de metal pesado presente no vidro usando eletrólise. O experimento consistia em aquecer o vidro a uma temperatura na qual ele perdesse a capacidade de resistividade elétrica, em torno de 1200°C. O esquema de montagem dos experimentos é apresentado na Figura 9. O cátodo correspondia ao próprio vasilhame refratário e o anodo de carbono.

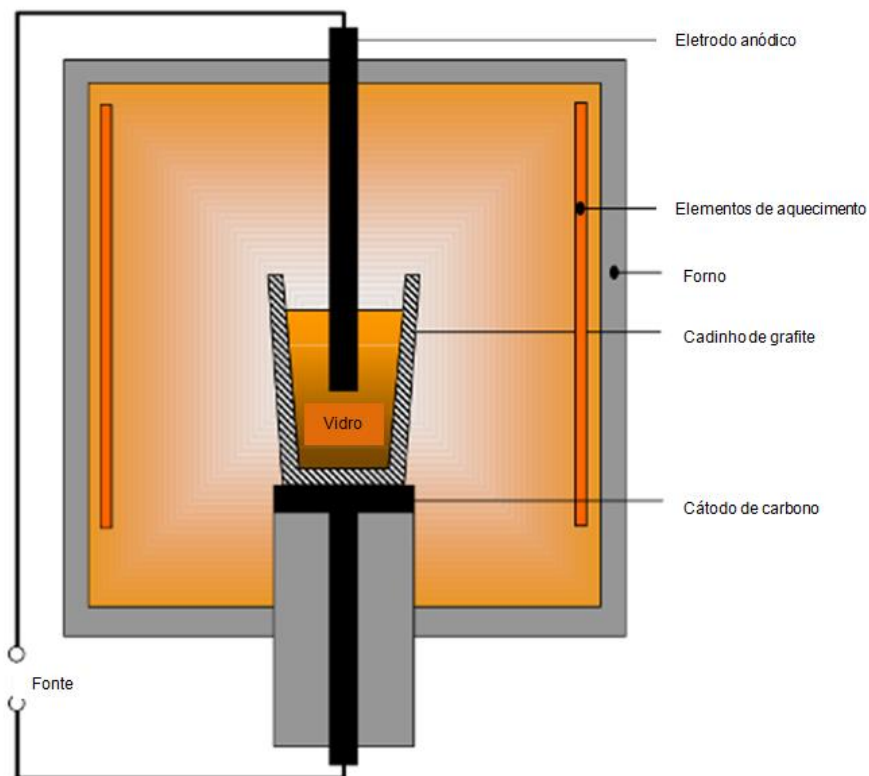


Figura 9 – Esquema de montagem nos experimentos de fundição eletrolítica. Adaptado de ICER ⁽⁷⁷⁾

Os parâmetros como temperatura, material do eletrodo refratário, corrente e voltagem aplicada foram analisados. Variou-se a temperatura de 1200 a 1400°C, a corrente de 1,5 a 4,6 A, a tensão de 120 a 180 volts e o material do refratário entre carbono, molibdênio e titânio.

Os resultados indicam que em nenhuma amostra houve a remoção de metais do vidro para o cátodo. Sendo assim, essa alternativa se tornou pouco interessante em termos econômicos e práticos.

Yot ⁽⁸⁹⁾ propôs um método de remoção do chumbo da matriz vítrea utilizando carbetos de silício e nitreto de titânio, gerando CO₂ ou N₂. Parâmetros de reação com percentual de agente redutor (1 – 17%), tempo de reação (10-180 min) e temperatura de reação (700-1000°C) foram analisados. Foi empregado somente o vidro proveniente do funil do tubo CRT, por conter a maior concentração de chumbo.

Os resultados mostram que foi possível remover o chumbo da fase vítrea através da redução do óxido de chumbo a chumbo metálico até percentuais de 40% do chumbo presente inicialmente. Contudo, o chumbo metálico ainda permanece na

estrutura do vidro. A Figura 10 apresenta uma fotografia das partículas de chumbo dentro da estrutura do vidro. Também é possível notar que o material final está na forma de uma espuma de vidro.

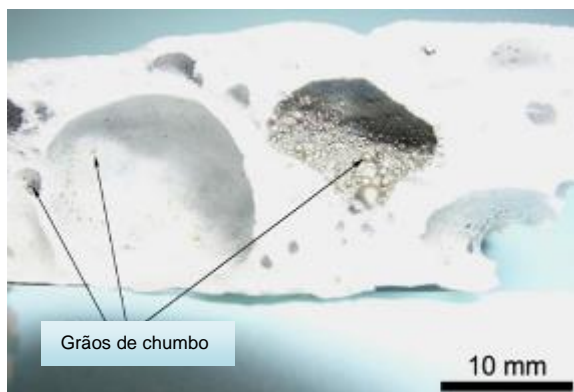


Figura 10 – Partículas de chumbo na estrutura de vidro. Adaptado de Yot (89)

Chen ⁽⁹⁰⁾ estudou o processo de descontaminação do vidro chumbado utilizando uma técnica pirometalúrgica. Em seu estudo, foi proposto a remoção do chumbo da matriz vítrea através da redução do óxido de chumbo à chumbo metálico, seguido pela volatilização do metal. Para facilitar o processo de evaporação do metal, foi empregado vácuo e carbono como agente redutor. Parâmetros de análise de processo como a temperatura, percentual de agente redutor, pressão e tempo de reação foram estudados.

Os resultados mostraram que foi possível remover o chumbo em temperaturas acima de 1000°C, 1000 Pa, 5% de carbono e 4 horas de reação. Com essa configuração foi possível remover 97,72% do chumbo. Para a análise da diferença entre as concentrações iniciais e finais de chumbo foi realizado a lixiviação das amostras de vidro pela norma TCLP antes e após o tratamento térmico. Sendo assim, o chumbo removido pelo processo de tratamento térmico é equivalente no máximo ao chumbo que foi lixiviado. A escolha dessa técnica de análise dificulta a avaliação da eficiência do processo.

O teste TCLP possui como concentração limite de chumbo o valor de 5 mg/L. Esse valor é diferente da norma NBR 10004 que é de 1 mg/l. Para as 16 amostras realizadas nesse estudo, somente seis possuíam valores inferiores ao limite da norma TCLP e duas amostras tinham valores inferiores a 1 mg/L.

Esse estudo de Chen mostrou que é possível utilizar técnicas pirometalúrgicas para a descontaminação do vidro chumbado. Em outro estudo, Chen ⁽⁹¹⁾ propôs a “destoxificação” de vidros chumbados por meio de uma reação autopropagada. A técnica utiliza uma reação de síntese em altas temperaturas entre o óxido de ferro III (Fe_2O_3) e magnésio em pó. Esta reação é extremamente exotérmica e atinge temperaturas acima de 2000°C .

A metodologia consistia em preparar um disco com uma mistura de vidro de tubos CRT e os reagentes da reação autopropagada. Três tipos de vidro CRT foram analisados – funil e painel de monitores coloridos e um vidro de monitor preto e branco. A proporção de vidro na mistura foi variada de 10 a 70%. Uma análise de lixiviação foi realizada nas amostras tratadas empregando a norma TCLP.

Os resultados mostraram que todas as amostras apresentaram teores de chumbo abaixo de $1,90 \text{ mg/L}$ no lixivado. A amostra que apresentou a menor concentração de chumbo ($0,09 \text{ mg/L}$) entre as amostras de vidro do funil foi a 50F, que era uma mistura de 50% de vidro colorido do funil, 34% de Fe_2O_3 e 15,7% de magnésio. Foi proposto uma explicação para o mecanismo de “destoxificação” no qual o chumbo ficou retido na matriz vítrea na forma do composto $\text{PbO} \cdot (1 - x)\text{SiO}_2$, que participaria como ligante na matriz vítrea e não como contaminante.

Contudo, apesar de conseguir vitrificar as amostras, o produto final ainda contém chumbo. Nenhuma análise foi realizada para identificar se esse vidro poderia ser fundido novamente para ser trabalhado, injetado ou extrusado e ainda reteria o chumbo. Também não foi exposto a forma final do produto (esponja, sólido, etc). Sendo assim, essas duas limitações levam a concluir que este tratamento seria empregado somente na disposição final do resíduo antes da aterragem.

Outro trabalho que contempla a remoção do chumbo foi desenvolvido por Xing ⁽⁹²⁾, foi proposto uma técnica de obtenção de nano partículas de chumbo proveniente de tubos CRT. O método de consolidação por gás inerte foi empregado para sintetizar as nano partículas de chumbo. Esse método consistia em fundir o vidro chumbado na presença de um gás inerte (argônio) em baixas pressões atmosféricas e adicionando um agente redutor.

Foram examinados os parâmetros de temperatura (600, 700, 800, 900, 1000 e 1100°C), tempo de reação (1, 2, 3 e 4 horas), pressão (500, 1000, 2000 e 4000 Pa) e fluxo de gás (0, 50, 100 e 200 mL/min). As amostras tratadas foram lixiviadas pela norma TCLP.

Os resultados mostraram que a temperatura é um fator chave na taxa de evaporação, a qual manteve-se estável em 93,8% acima dos 900°C. O tempo de reação ideal foi de 2 horas e o fluxo de gás argônio ótimo de 200 mL/min. A pressão ideal foi de 500 Pa. A evaporação do chumbo é diretamente proporcional a temperatura, ao tempo de reação e ao fluxo de gás, contudo, ela é inversamente proporcional a pressão.

As nano partículas obtidas consistiam de 95 % de chumbo e 5 % de metais de sódio, potássio, titânio, magnésio e alumínio com um diâmetro de 4 a 34 nm. As amostras lixiviadas apresentaram altas concentrações de chumbo (2102 a 2458 mg/L) em temperaturas de 600 a 800°C. Contudo, em condições acima de 1000°C, como 500 a 2000 Pa de pressão, 2 a 4 horas de reação e 50 a 200 mL/min de fluxo de gás o lixiviado teve concentrações de 0,31 a 3,45 mg/L de chumbo.

Os estudos de reciclagem dos monitores CRT mostram que é possível dar um destino ambientalmente correto à esse resíduo. Há duas alternativas de reciclagem dos monitores; o sistema *open-loop* e o sistema *closed-loop*.

O sistema *closed-loop* envolve a reutilização dos monitores na manufatura de novos monitores CRT, no entanto, o consumo desses equipamentos está em declínio, devido a substituição por novas tecnologias. Sendo assim, essa alternativa não é apropriada para a reciclagem.

O sistema *open-loop* baseia-se na reciclagem do vidro chumbado na fabricação de novos produtos cerâmicos. Essa alternativa apresenta diversas vantagens, como a redução da matéria-prima, da energia e de custos, e ainda proporciona a destinação correta de um resíduo perigoso.

Contudo, a principal desvantagem desse sistema é a possibilidade de que o novo produto seja capaz de liberar o chumbo para o ambiente. Sendo assim, esse novo produto também seria um resíduo perigoso.

Nesta linha de visão, é possível perceber que um processo de remoção do chumbo se faz necessário *a priori* do sistema de reciclagem *open-loop*.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia deste trabalho foi dividida em duas partes principais. A primeira refere-se às etapas de coleta, segregação, pesagem e caracterização físico-química dos materiais e de periculosidade dos tipos de vidro. A segunda parte refere-se às etapas de processamento térmico dos vidros chumbado, incluindo quatro tipos de condições principais.

4.1. Coleta, Desmontagem e Pesagem

As amostras de monitores CRT coloridos foram recolhidas em assistências técnicas de Porto Alegre durante o ano de 2011. A gama de monitores recolhidos compreendia vários anos de fabricação, marcas e modelos.

Os anos de fabricação do monitor CRT variavam entre 1988 e 2005. Todos estes eram monitores coloridos e de vários fabricantes nacionais. A identificação dos fabricantes dos tubos CRT não foi possível em vários monitores coletados, visto que não há nenhuma marcação no tubo CRT especificando o local de origem. A Figura 11 mostra uma etiqueta de identificação do tubo CRT.



Figura 11 – Identificação do tubo CRT.

Os tubos CRT de todos esses monitores se apresentavam intactos. A Figura 12 apresenta a imagem de um monitor utilizado neste trabalho.



Figura 12 – Monitor CRT.

A segregação dos monitores CRT recolhidos ocorreu de forma manual. Os componentes dos monitores CRT foram identificados, separados e pesados. O objetivo de realizar uma pesagem dos componentes é verificar quanto equivale o tubo CRT em relação ao monitor completo. A Figura 13 apresenta um tubo CRT já desmontado, sem componentes.



Figura 13 – Tubo CRT desmontado.

Uma classificação quanto ao tipo de material também foi realizada. Foi utilizada uma análise visual para identificar os diferentes tipos de materiais encontrados nos componentes. Essa classificação se deu para avaliar os diferentes materiais encontrados nos monitores CRT.

O tubo CRT foi aberto utilizando um disco de corte diamantado para separar as diferentes partes do vidro. O corte foi realizado dentro de um aparato, desenvolvido no próprio laboratório, para minimizar a propagação de pó de vidro e pó fosforescente. Usualmente, na desmontagem de monitores CRT, em larga escala, são empregados equipamentos de corte térmico e corte por serra. Devido ao grande custo desses equipamentos, foi desenvolvido um sistema que permitisse o corte manual dos tubos CRT com a necessária segurança.

O sistema consistia em uma caixa de madeira com uma abertura lateral e um sistema de correção no qual era acoplada a serra diamantada. A serra realizava o corte dos tubos sem que nenhum pedaço de vidro fosse arremessado em direção ao usuário.

Os diferentes tipos de vidro foram reconhecidos visualmente no tubo devido à junção de solda. O corte foi realizado em cima da solda. A solda aplicada para unir os diferentes tipos de vidro é denominada de frita e constitui-se basicamente de chumbo (70-85%) e sílica. Para garantir a não contaminação dos vidros com a solda, cerca de 1 cm de vidro adjacente a solda foi removido com a serra. Devido aos grandes percentuais de chumbo na solda, se esta estivesse presente no vidro durante as análises de caracterização, a quantidade de chumbo lixiviada seria muito maior. A Figura 14 apresenta um exemplo da solda encontrada nos tubos.



Figura 14 – Solda encontrada nos tubos CRT.

4.2. Caracterização Química

A técnica comumente empregada na análise da composição elementar de vidros é a fluorescência de raios X (XRF). Muitos trabalhos utilizam essa técnica, pois permite a fácil leitura dos elementos que estão presente na amostra sem danificá-la ^(92, 91, 89). Sendo assim, foi realizada a análise semi-quantitativa de fluorescência de raios X com o equipamento Shimadzu, modelo XRF-1800 para caracterizar a composição química dos três diferentes tipos de vidro.

A preparação das amostras incluiu a trituração em um moinho de martelo marca Tigre modelo A4R, logo após em um moinho de bolas modelo Groschoop com bolas de alumina. Em seguida, as amostras foram peneiradas até a granulometria 325 mesh, secas em uma estufa a 120°C e armazenadas. A Figura 15 apresenta os dois moinhos utilizados.



Foto do moinho martelos
(a)



Foto do moinho bolas
(b)

Figura 15 – Moinhos de martelos (a) e moinho de bolas (b).

A análise das amostras após o tratamento térmico também foi realizada no equipamento de XRF. Após o tratamento térmico, as amostras eram trituradas em um almofariz, peneiradas em 325 mesh, secas a 120°C e armazenadas.

O cálculo da taxa de recuperação do chumbo foi realizado subtraindo-se a concentração de chumbo inicial da final e dividindo-se pela concentração inicial. Essa taxa, então, representa quanto chumbo foi removido da matriz vítrea.

4.3. Caracterização da Periculosidade

Para a análise de periculosidade foi empregada a norma NBR 10004:2004. Essa norma classifica os resíduos sólidos quanto aos seus potenciais riscos ao meio ambiente e à saúde humana, para que possam ser gerenciados adequadamente.

A norma 10004:2004 referencia a norma 10005:2004 para os procedimentos utilizados para obtenção do extrato lixiviado de resíduos sólidos. Sendo assim, também foi empregada essa outra norma. A norma 10006:2004 e 10007:2004 que são as normas de procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos e amostragem de resíduos sólidos, respectivamente, não foram utilizadas nesse trabalho, visto que há uma alta concentração de chumbo no lixiviado, não sendo necessária a análise por solubilidade, e também visto que o vidro é homogêneo, não necessitando de uma amostragem.

A norma NBR 10005:2004 é a norma que apresenta os procedimentos de lixiviação e análise dos resíduos sólidos. Ela emprega duas soluções de lixiviação que são utilizadas de acordo com as características preliminares de pH. Após a escolha da solução de extração, o resíduo sólido é disposto em um agitador rotatório de frascos com a solução de extração por 18h. O extrato obtido deve ser analisado por espectroscopia de absorção atômica de chama.

Para a lixiviação foram empregados frascos de polietileno de alta densidade e o agitador rotatório da marca Marconi MA160. Nas análises de espectroscopia de absorção atômica foi utilizado o espectroscópio Varian, modelo FS240. A Figura 16 apresenta o agitador utilizado.



Figura 16 – Agitador MARCONI MA160.

Para melhor caracterizar a periculosidade dos vidros chumbados, foi realizada uma análise mássica levando em consideração a massa de cada tipo de vidro. A equação 4 mostra a fórmula utilizada para calcular a média ponderal das concentrações de chumbo lixiviadas e as massas dos tipos de vidro.

$$M = x_1 \cdot m_1 + x_2 \cdot m_2 + x_3 \cdot m_3 \quad (4)$$

Onde, M é a concentração da média ponderal, x é a concentração de chumbo no lixiviado, e m a massa dos vidros. 1 2 e 3 representam os tipos de vidros: vidro do funil, canhão de elétrons e painel, respectivamente.

Foram analisados seis monitores coloridos de marcas, modelos e anos de fabricação diferentes.

Após o tratamento térmico, as amostras que tiveram os melhores resultados de remoção do chumbo foram submetidas à caracterização de periculosidade novamente utilizando a norma NBR 10004:2004. Foi realizada uma adaptação da norma devido ao fato de que a quantidade de massa resultante dos processos térmicos é inferior as 100 gramas que a norma enfatiza. Sendo assim, todos os reagentes foram proporcionalmente calculados tendo como referência a massa de amostra disponível.

4.4. Processo Térmico de Remoção de Chumbo

Para o processo de tratamento térmico foi empregado o vidro proveniente do funil dos tubos CRTs. De acordo com a literatura e com os dados obtidos na caracterização química, esse vidro apresenta a maior concentração de óxido de chumbo em sua composição. Sendo assim, foi estipulado que se for possível a remoção do chumbo no vidro que apresenta a maior concentração, então seria cabível realizar a remoção em outro tipo de vidro que apresenta chumbo.

Em todos os processos de tratamento propostos, o vidro do funil foi cominuído no moinho de martelo, peneirado até a granulometria de 60 mesh e seco em uma estufa a 120°C. A Figura 17 mostra o vidro do funil após a secagem. As manchas pretas que aparecem na foto são os revestimentos interno e externo que são encontrados nos tubos CRTs.

Nos processos de tratamento térmico foi utilizado somente o vidro de um tubo CRT para que pudesse ser realizada uma análise comparativa entre os diferentes processos. A concentração de chumbo na composição química dos vidros de funil pode variar de acordo com fabricante e ano de fabricação. Sendo assim, adotando essa medida é possível comparar quantitativamente os resultados obtidos.

Como já citado no capítulo 4.3, a amostra de vidro de funil utilizada nos processos térmicos também foi caracterizada para a determinação da periculosidade. Essa escolha foi feita para poder comparar o potencial de toxicidade antes e depois do tratamento térmico, possibilitando assim, o objetivo secundário desse estudo.



Figura 17 – Vidro do funil cominuído.

Nos processos térmicos foi utilizado um forno SANCHIS especialmente desenvolvido para esta atividade. O forno apresenta um orifício de entra e saída no qual é inserido um tubo de 5 cm de diâmetro. Para os experimentos com passagem de gás (atmosfera controlada), o tubo é feito de alumina e para as experiências com vácuo foi utilizado um tubo de quartzo que apresenta uma extremidade fechada. O forno opera a temperatura máxima de 1250°C, sendo assim as temperaturas de trabalho dos experimentos foi limitada a 1200°C. Devido a peculiaridades do tubo de quartzo que poderia se quebrar a temperaturas acima de 1000°C, a temperatura máxima de trabalho nos ensaios empregando vácuo foi de 800°C.

Vale ressaltar que todas as medições de temperatura foram realizadas diretamente no forno, e são demonstrativos da temperatura do tubo. Contudo, nos processos à vácuo, a temperatura de 800°C lida no forno é diferente da temperatura real dentro do tubo.

Em todos os processos foi utilizado o sistema de coleta de gases exauridos através de um *trap*. Sendo assim, os gases contendo compostos de chumbo eram precipitados e não iam para atmosfera.

A Figura 18 mostra o forno que foi utilizado nos experimentos, o tubo de alumina e o tubo de quartzo, e a Figura 19 mostra o cadinho tipo barca utilizado nos experimentos.

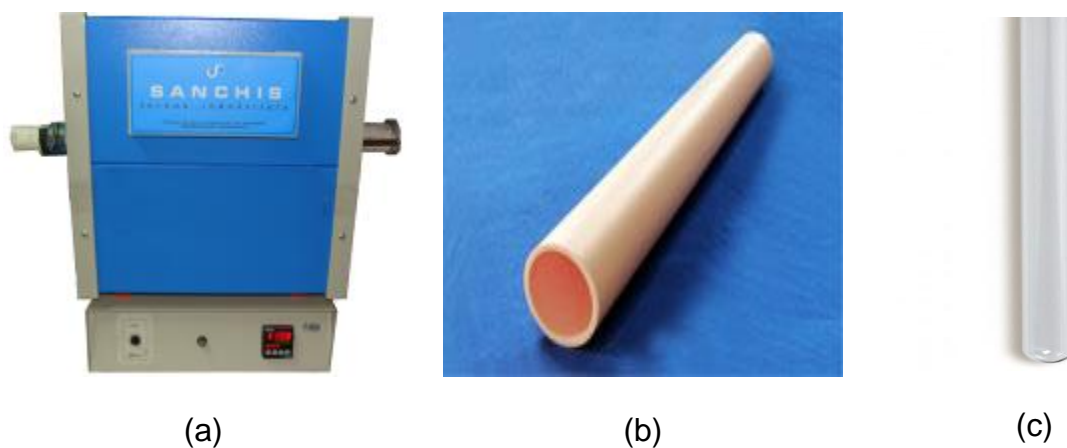


Figura 18 – Forno tubular (a), tubo de alumina (b) e tubo de quartzo (c).



Figura 19 – Cadinho de alumina tipo barca.

4.4.1. Processo com Atmosfera Inerte

O tratamento térmico utilizando um gás inerte foi realizado variando a porcentagem de agente redutor adicionado e o tempo de reação. Argônio gasoso com pureza de 99,99% foi empregado como gás inerte nesses processos.

A temperatura de reação foi mantida a 1200°C em todas as amostras e a passagem de argônio foi realizada a uma taxa de 10 litros por minuto durante toda a

reação em todas as amostras. Como agente redutor foi utilizado carbono grafite de pureza 99%. Uma massa de 15 gramas de vidro chumbado foi utilizada em cada análise. Logo após acabar o tempo de reação, as amostras de vidro eram vertidas em um almofariz ainda na temperatura de reação para serem cominuídas e analisadas.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros utilizados nesse tipo de processo térmico. Da amostra A1 a A4 variou-se o tempo de reação e da amostra A5 a A7, variou-se a quantidade de agente redutor, fixando-se o tempo de reação em 6 horas.

Tabela 6 – Parâmetros utilizados no processo com atmosfera inerte.

Amostras	Temperatura (°C)	Atmosfera	Agente Redutor (%)	Tempo de reação (h)
A1	1200	Gás Argônio	9	1
A2	1200	Gás Argônio	9	2
A3	1200	Gás Argônio	9	4
A4	1200	Gás Argônio	9	6
A5	1200	Gás Argônio	0	6
A6	1200	Gás Argônio	2	6
A7	1200	Gás Argônio	5	6

4.4.2. Processo com Atmosfera Redutora

O processo com atmosfera redutora utilizou gás carbônico 99,99% de pureza como gás de passagem. O fluxo de gás foi de 10 litros por minuto e a temperatura foi mantida a 1200°C em todas as amostras. A massa de vidro em cada amostra foi de 15 gramas. O agente redutor empregado foi o carbono grafite com 99% de pureza. A Tabela 7 apresenta os parâmetros utilizados. Da amostra B1 a B4 variou-se o tempo de reação e da amostra B5 a B7, variou-se a quantidade de agente redutor. Foi estabelecido o tempo fixo de 6 horas.

Tabela 7 – Parâmetros utilizados no processo com atmosfera redutora.

Amostras	Temperatura (°C)	Atmosfera	Agente Redutor (%)	Tempo de reação (h)
B1	1200	Gás Dióxido de Carbono	9	1
B2	1200	Gás Dióxido de Carbono	9	2
B3	1200	Gás Dióxido de Carbono	9	4
B4	1200	Gás Dióxido de Carbono	9	6
B5	1200	Gás Dióxido de Carbono	0	6
B6	1200	Gás Dióxido de Carbono	2	6
B7	1200	Gás Dióxido de Carbono	5	6

4.4.3. Processo com Atmosfera Ambiente

O processo de tratamento térmico com atmosfera ambiente foi realizado nas amostras de vidro chumbado. Esse processo térmico utilizou duas condições principais: sem e com a adição de agente redutor. Nas amostras da série C não foi adicionado o agente redutor e nas amostras D fixou-se a porcentagem de agente redutor em 5 % m/m. Essa quantidade foi estipulada considerando os estudos de Chen ⁽⁸¹⁾.

Maiores tempos de reação foram empregados nesses experimentos, foram analisados os tempos de 2, 6 10, 14, 20 e 24 horas. A temperatura de reação em todas as amostras foi de 1200°C. Nenhuma análise de fluxo de gases para dentro e fora do forno foi realizada. Cada amostra foi preparada com 15 gramas de vidro. O agente redutor utilizado foi o carbono grafite com 99% de pureza.

A Tabela 8 mostra os parâmetros utilizados nos processos de tratamento térmico com atmosfera ambiente.

Tabela 8 – Parâmetros utilizados no processo com atmosfera ambiente.

Amostras	Temperatura (°C)	Atmosfera	Agente Redutor (%)	Tempo de reação (h)
C1	1200	Atmosfera ambiente	0	2
C2	1200	Atmosfera ambiente	0	6
C3	1200	Atmosfera ambiente	0	10
C4	1200	Atmosfera ambiente	0	14
C5	1200	Atmosfera ambiente	0	20
D1	1200	Atmosfera ambiente	5	2
D2	1200	Atmosfera ambiente	5	6
D3	1200	Atmosfera ambiente	5	10
D4	1200	Atmosfera ambiente	5	18
D5	1200	Atmosfera ambiente	5	24

4.4.4. Processo a Vácuo

O processo de tratamento térmico empregando-se vácuo foi realizado. Analisou-se também a adição ou não do agente redutor. As amostras E não tiveram a adição de carbono. As amostras F foram preparadas com adição de 5% de carbono de 99% pureza.

A temperatura das reações foi mantida fixa em 800°C, pois o tubo de quartzo poderia quebrar se a temperatura fosse superior. A pressão mantida dentro do tubo em todas as amostras foi de 1333 Pa utilizando uma bomba a vácuo. Os tempos de reação variaram entre 2 e 24 horas. Cada amostra foi preparada com 1 grama de vidro proveniente do funil.

Os gases de exaustão da bomba-vácuo eram submetidos a um lavador de gases antes da liberação para o ambiente.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros utilizados nos processos empregando vácuo.

Tabela 9 – Parâmetros utilizados no processo empregando vácuo.

Amostras	Temperatura (°C)	Atmosfera	Agente Redutor (%)	Tempo de reação (h)
E1	800	Vácuo	0	2
E2	800	Vácuo	0	4
E3	800	Vácuo	0	10
E4	800	Vácuo	0	18
E5	800	Vácuo	0	24
F1	800	Vácuo	5	2
F2	800	Vácuo	5	6
F3	800	Vácuo	5	10
F4	800	Vácuo	5	18
F5	800	Vácuo	5	24

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Coleta, Desmontagem e pesagem

Após a coleta de monitores foi realizada a desmontagem conforme fluxograma apresentado na Figura 20. A desmontagem foi realizada para permitir a análise mássica dos componentes e materiais. Na parte 1 da imagem é apresentado o monitor CRT inteiro. Na parte 2 e 3 foi removida a carcaça polimérica externa. Na parte 4, é apresentada a placa de circuito impresso. Na parte 5, 6 e 7 é apresentado o tubo CRT e os componentes da bobina de deflexão. Na parte 8 é apresentado o tubo após o corte, mostrando o vidro do painel e do funil.

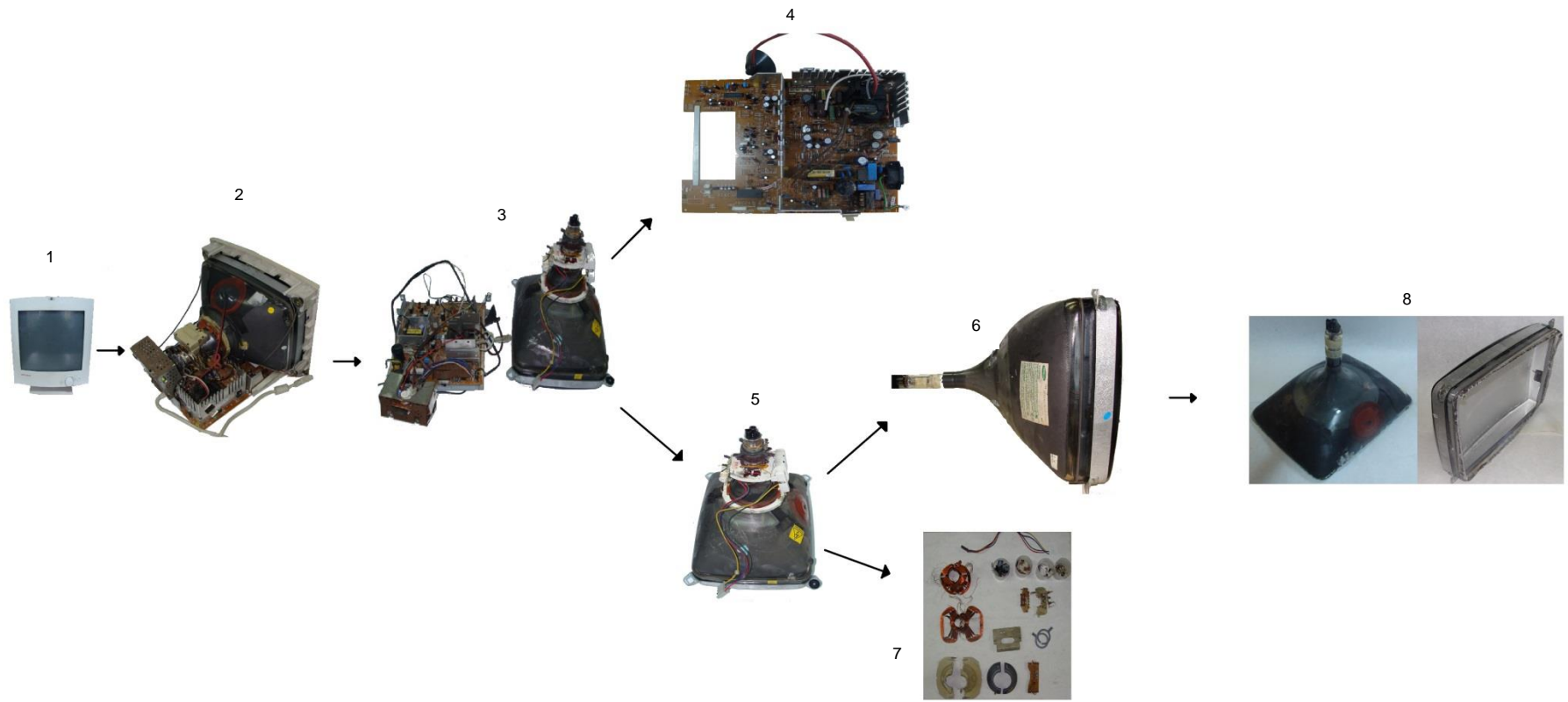


Figura 20 – Fluxograma de desmontagem do monitor CRT.

A Figura 21 mostra de forma mais detalhada as partes do tubo CRT após o corte. Na esquerda é possível identificar a parte do funil e do canhão de elétrons e na direita a parte frontal, também chamada de painel. Sobre a vidro do painel é possível ver uma superfície brilhante, essa superfície é a camada fosforescente que irradia energia na faixa de cor visível ao olho humano.



Figura 21 – Parte do funil e frontal do tubo CRT após corte.

A análise mássica dos monitores CRT foi realizada com o objetivo de analisar quais são os principais componentes e materiais encontrados nos monitores CRT. A Tabela 10 e Figura 22 apresentam os principais componentes e o valor de média mássica obtida com três monitores CRT de mesma polegada.

Tabela 10 – Componentes dos monitores CRT.

Componente	Massa (g)	Porcentual mássico (%)
Placa de circuito impresso - placa-mãe	890,09 ± 10	7,5
Placa de circuito impresso - placa do canhão de elétrons	134,96 ± 7	1,1
Carcaça polimérica	2325,73 ± 100	19,5
Dissipador de calor	187,37 ± 8	1,6
Cabos	490,65 ± 50	4,1
Parafusos	51,30 ± 20	0,4
Base polimérica	101,72 ± 100	0,9
Bobina de deflecção	606,62 ± 40	5,1
Tubo CRT	7125,00 ± 2000	59,8
TOTAL	11913,44 ± 2335	100

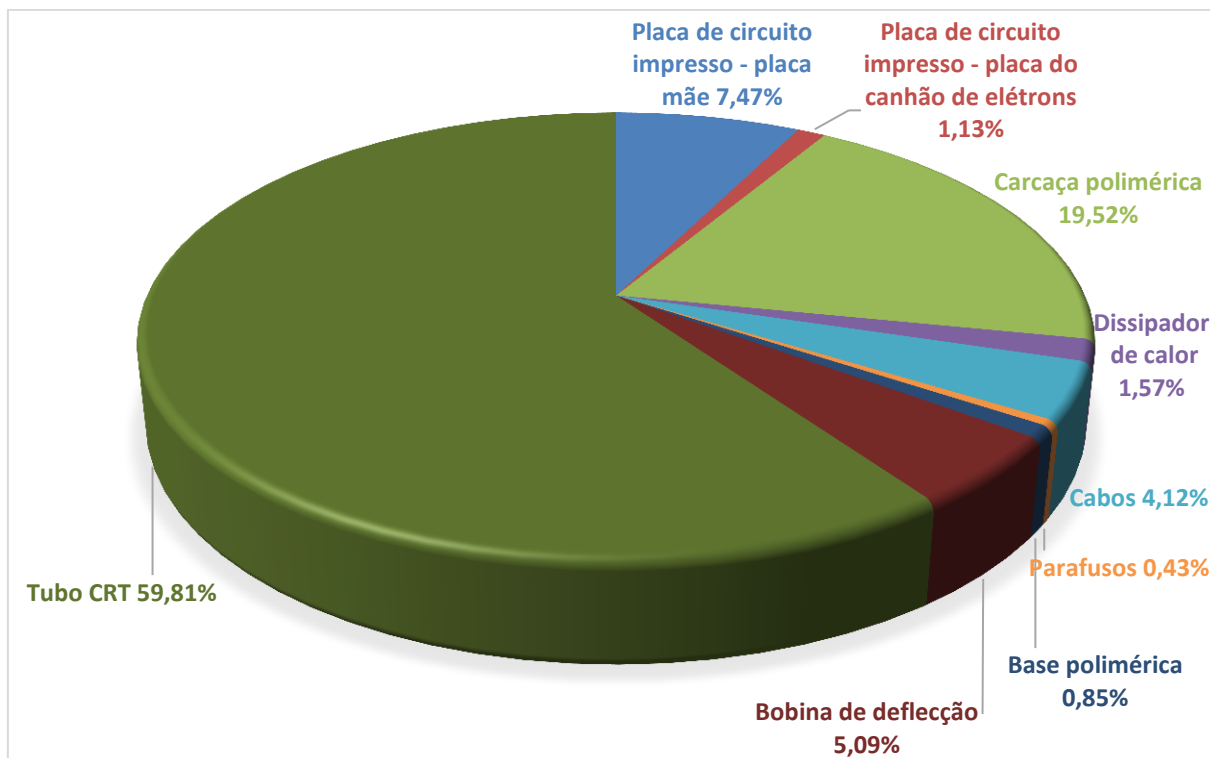


Figura 22 – Componentes do monitor CRT.

O principal componente em termos mássico é o tubo CRT. Em monitores de maior tamanho de tela (19 e 21”) a massa do tubo atinge valores de 10 kg. Em termos de percentual mássico, o tubo CRT corresponde a quase 60% da massa dos monitores. Esse elevado valor aumenta a preocupação com o caráter ambiental da disposição desse resíduo.

A Tabela 11 e a Figura 23 apresentam os materiais encontrados nos monitores CRTs. Foi separado o vidro do monitor CRT dos outros materiais cerâmicos para melhor visualização.

Tabela 11 – Materiais dos monitores CRT.

Material	Massa (g)	Porcentual mássico (%)
ABS-FR+PC	2257,63 ± 170	20
Cobre	765,88 ± 80	6
Aço	124,91 ± 10	1
PCIs	1025,05 ± 100	8
Alumínio	187,37 ± 9	2
Outras blendas poliméricas	44,91 ± 12	0,4
Latão	51,30 ± 5	0,4
Vidro	7125,00 ± 2000	59
Cerâmicos	331,39 ± 100	3
TOTAL	11913,44 ± 2410	100

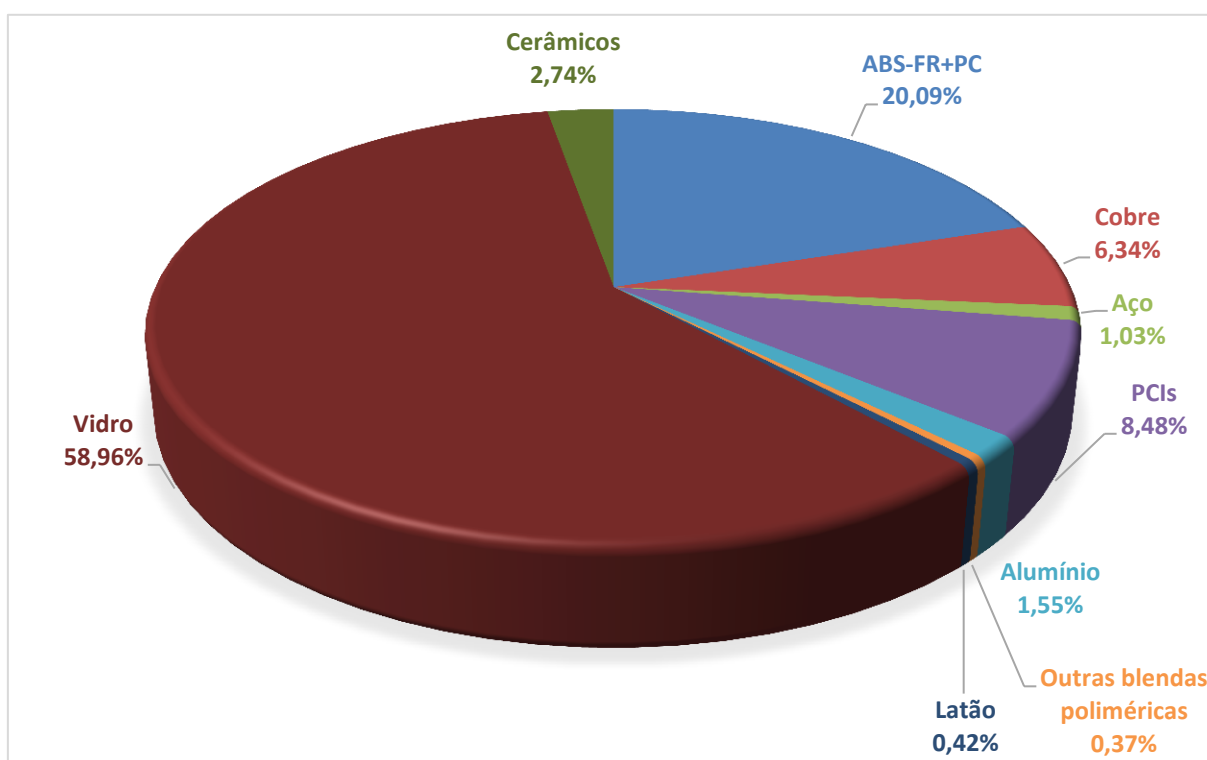


Figura 23 – Materiais do monitor CRT.

Em termos de materiais, os monitores apresentam uma grande variedade. O principal material é o vidro do tubo CRT – que representa quase 60% da massa. A carcaça polimérica e as placas de circuito impresso correspondem também a 28% da massa. De maneira geral, todos os materiais dos monitores CRT podem ser

reciclados. As PCIs são os itens de maior dificuldade de reciclagem em termos tecnológicos. PCI refere-se aos dois tipos de placas de circuito impresso presentes nos monitores. A placa controladora do canhão de elétrons e a placa-mãe do monitor. Materiais cerâmicos referem-se principalmente a ferrita que é encontrada na bobina.

Os materiais encontrados nos monitores são de fácil reciclagem e destinação com exceção das placas de circuito impresso que apresentam compostos tóxicos, e o tubo CRT, que possui chumbo lixiviável ⁽⁹³⁾.

5.2. Caracterização Química

A Tabela 12 apresenta a composição química dos três tipos de vidros dos tubos CRT. É possível identificar que o vidro do funil possui a maior quantidade de óxido de chumbo entre os três tipos. O vidro do painel apresentou uma pequena quantidade de óxido de chumbo provavelmente originária de uma contaminação, visto que esse vidro não sofre a adição de óxidos de chumbo.

Através desta análise também é possível identificar que esses vidros apresentam óxidos de estrôncio e bário, que são utilizados apenas no painel com a função de bloquear a radiação. Também é possível encontrar elementos como potássio, sódio, magnésio e cálcio que são usados como fundentes na fabricação.

O óxido de lantânio (La_2O_3) é empregado para absorver a radiação infravermelho e aumentar a resistência do vidro. O óxido de alumínio (Al_2O_3) é adicionado para aumentar a resistência mecânica nos vidros.

Tabela 12 – Composição química dos três tipos de vidro.

Elemento/Óxido	Canhão de elétrons (%)	Funil (%)	Painel (%)
SiO₂	59,3	56,2	66,5
PbO	19,6	22,1	0,03
K₂O	6,98	6,69	6,65
Na₂O	5,78	5,55	7,38
CaO	3,4	3,28	1,57
MgO	1,95	1,83	0,35
Al₂O₃	1,77	1,79	1,79
Fe₂O₃	0,83	1,39	0,38
P₂O₅	0,03	0,28	0,02
BaO	nd	0,17	6,25
TiO₂	0,03	0,15	0,42
La₂O₃	nd	0,13	nd
Sb₂O₃	0,12	0,13	0,2
SO₃	nd	0,08	0,1
SrO	0,06	0,08	6,79
Cr₂O₃	0,08	0,06	nd
Nb₂O₅	nd	0,05	nd
Rb₂O	0,04	0,03	0,01
MnO	0,01	0,03	nd
Co₃O₄	nd	0,02	0,01
ZrO₂	0,03	0,02	1,49
NiO	0,02	0,02	0,03
ZnO	0,02	0,02	0,01
Cl	nd	nd	0,02
CuO	nd	nd	0,01
HfO₂	nd	nd	0,04

nd – não determinado

Adotou-se como referência para o cálculo da taxa de remoção do chumbo, o valor de 22,1 % de óxido de chumbo, encontrado na amostra de vidro que foi utilizada em todos os ensaios de tratamento térmico.

5.3. Caracterização da Periculosidade

A Tabela 13 apresenta os valores de concentração de chumbo encontrados nas análises de periculosidade. É possível perceber que todas as amostras de vidro

do canhão de elétrons e do funil ultrapassam o limite de 1,0 mg/L de chumbo previsto na norma NBR 10004. Sendo assim, essas amostras são classificadas como resíduo classe I – perigoso. As amostras de vidro do painel não apresentaram nenhuma concentração de chumbo. Esse fato já era esperado visto que não há chumbo na composição química desse vidro.

Tabela 13 – Concentração de chumbo em mg/L nos extratos lixiviados dos vidros.

Amostra	Concentração de chumbo (mg/L)			
	Canhão de Elétrons	Funil	Painel	Média Mássica
1	9,5	347,3	nd	145,1
2	4,2	58,0	nd	24,34
3	25,2	81,2	nd	34,90
4	6,5	6,6	nd	3,03
5	14,9	9,2	nd	4,47
6	12,8	174,5	nd	73,25

nd = não detectado

O vidro do painel, se devidamente separado dos outros vidros do tubo CRT, não apresenta características que possam classificá-lo como um resíduo perigoso de acordo com a norma NBR 10004. Contudo, a presença de outros metais como bário precisa ser levada em consideração na classificação final desse resíduo. É necessária uma análise de lixiviação desse metal para classificar o vidro do painel como um resíduo perigoso ou não.

O vidro do funil mostrou os maiores valores de chumbo lixiviado, duas amostras excederam o valor de 100 mg/L. Sendo assim, o vidro do funil é o alvo dos processos de descontaminação do chumbo. Os baixos valores nas amostras 4 e 5 é justificável devido ao fato que esses monitores eram de datas de fabricação anteriores a 1990. Nesse período os monitores CRT não usavam alta voltagem na geração de elétrons, visto que a resolução era menor ⁽⁹⁴⁾.

5.4. Processo Térmico de Remoção de Chumbo

O principal objetivo do tratamento térmico do vidro é promover a reação de redução do óxido de chumbo para chumbo metálico utilizando carbono com agente redutor. Essa reação depende, principalmente, da temperatura, pressão, tempo de reação, tipo e quantidade de agente redutor e da atmosfera do forno.

A reação do óxido de chumbo com carbono gera o gás monóxido de carbono e chumbo. Outros compostos como carbonato de chumbo e dióxido de carbono também podem se formar. Três possíveis reações que são esperadas para que ocorra a remoção do chumbo são dispostas abaixo:



Vários fatores influenciam a remoção do chumbo da matriz vítrea, entre eles podemos citar:

- a difusão mássica:
 - em termos da difusão do carbono para dentro da matriz vítrea, sendo este então capaz de realizar as reações com o chumbo.
 - a difusão do chumbo na forma de compostos voláteis ao ser removido do interior da matriz vítrea.
- a temperatura: principalmente em termos da energia das reações
- a pressão: visto que esta variável auxilia a remoção do chumbo e realiza o “abaixamento” da temperatura de fusão.
- a estequiometria: em termos da quantidade de carbono para possibilitar a completa remoção do chumbo, e
- a cinética da reação: referente à velocidade das reações.

5.4.1. Processo com Atmosfera Inerte

A passagem de gás argônio foi realizada, pois essa atmosfera é inerte a reação de oxirredução do chumbo, sendo assim, o efeito da adição do agente redutor e do tempo de reação poderiam ser analisados.

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos com FRX na remoção do chumbo utilizando-se uma atmosfera inerte de gás argônio.

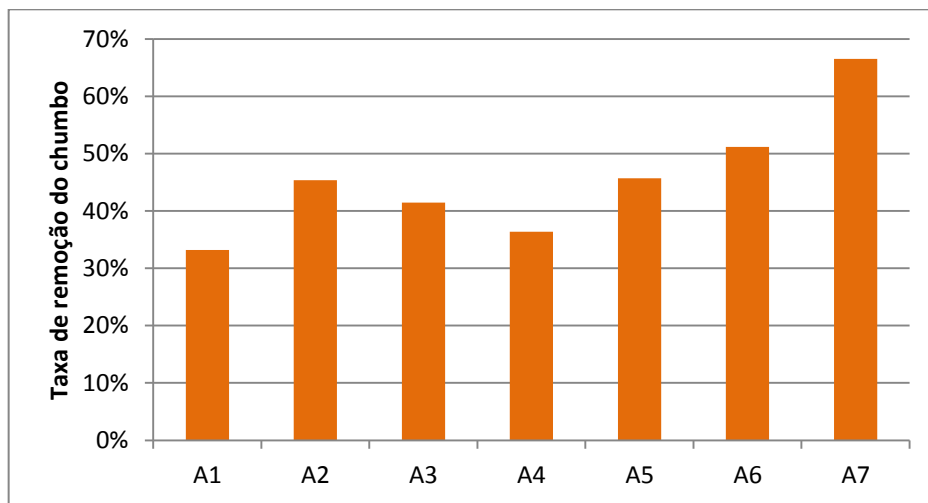


Figura 24 – Taxa de remoção do chumbo das reações A – atmosfera inerte.

Os resultados indicam que a melhor taxa de remoção nessa série de amostras foi de 66% na reação A7. Essa amostra empregou uma temperatura de 1200°C, 5% de carbono e 6 horas de reação. A pior taxa foi obtida na amostra A1, que utilizou 9% de carbono, com temperatura de 1200°C e 1 hora de reação. Esse resultado baixo pode ser explicado pela falta de tempo para que a reação de remoção ocorra.

Em relação ao tempo de reação, é possível afirmar que a taxa de remoção aumentou com o aumento do tempo de reação nas reações A1 e A2. Contudo, após 4 horas de reação a taxa de remoção do chumbo diminuiu significativamente, nas reações A3 e A4. Sendo assim, o melhor tempo de reação é de 2 horas. Talvez o efeito da precipitação do Pb como óxido (Reação 1) em tempos maiores que 2 horas explique o comportamento senoidal da curva.

É possível inferir que o aumento da quantidade de agente redutor causa o aumento da taxa de remoção do chumbo. Contudo, uma porcentagem maior que 5%, presente na amostra A7, ocasionou uma diminuição da remoção do chumbo, como no caso da amostra A4, que utiliza 9%. Resultado semelhante, em relação a quantidade máxima de agente redutor, foi observado por Chen ⁽⁹⁰⁾.

Considera-se, teoricamente, o tempo de 2 horas e a quantidade de carbono de 5% como os parâmetros ótimos no processo de remoção do chumbo com atmosfera inerte. A futura avaliação real dessas condições se faz necessária.

5.4.2. Processo com Atmosfera Redutora

O processo térmico com atmosfera redutora foi utilizado para promover a redução do óxido de chumbo à chumbo metálico concomitantemente com a variação da adição de agente redutor.

Na Figura 25 são apresentados os resultados da taxa de remoção do chumbo das reações do tipo B.

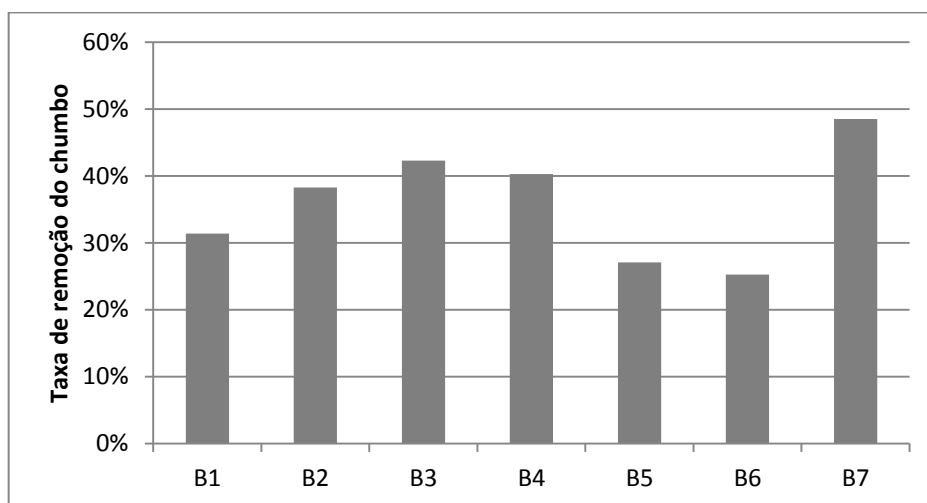


Figura 25 – Taxa de remoção do chumbo das reações B – atmosfera redutora.

Essa série de reação apresentou os piores resultados em relação à remoção do chumbo. A amostra B7 mostrou a melhor remoção de chumbo da matriz vítrea

utilizando uma atmosfera de dióxido de carbono. Seus parâmetros de temperatura, percentual de agente redutor e tempo são 1200°C, 5% e 6 horas, respectivamente.

O aumento do tempo de reação foi proporcional à taxa de remoção do chumbo somente até a amostra B3 (4h). Na amostra B4 foi observada uma pequena variação inferior a amostra B3, criando assim, novamente um comportamento senoidal da curva de remoção do chumbo. Comparando-se com o processo de atmosfera inerte, o processo de atmosfera redutora necessitou de mais tempo para remover o chumbo, e ainda assim, em percentuais inferiores ao processo de atmosfera inerte.

A relação entre a quantidade de carbono adicionado e a taxa de remoção não se apresentou uniforme. Nas reações B5, B6, B7 e B4, que apresentam porcentagens de carbono de 0, 2, 5 e 9%, respectivamente, o aumento da quantidade de carbono não foi proporcional à taxa de remoção do chumbo. Foi possível observar novamente que uma quantidade acima de 5% de carbono causa a redução da taxa de remoção.

De uma forma geral, era estimado que uma atmosfera redutora promovesse uma maior redução do óxido de chumbo, devido à expectativa de que o dióxido de carbono penetrasse na matriz vítrea pela superfície auxiliando a redução⁽⁹⁵⁾.

Entretanto, a presença de CO₂ não aumentou as taxas de remoção quando comparado com a atmosfera inerte, ao invés disso, as taxas de remoção foram inferiores ao processo de atmosfera inerte. Esse fenômeno pode ser explicado através da estequiometria da reação. A reação do óxido de chumbo com o carbono (Reação 1) forma o gás monóxido de carbono, mas também pode formar o dióxido de carbono (Reação 2), principalmente em um ambiente rico em óxido – matriz vítrea. Sendo assim, a excessiva presença deste gás provavelmente desfavorece o sentido de reação de eliminação do chumbo.

5.4.3. Processo com Atmosfera Ambiente

As reações C e D foram realizadas em atmosfera ambiente em duas condições distintas: sem a adição de um agente redutor – reações C, e as reações D

tiveram a adição de carbono. A Figura 26 e a Figura 27 apresentam as taxas de remoção do chumbo para as reações C e D.

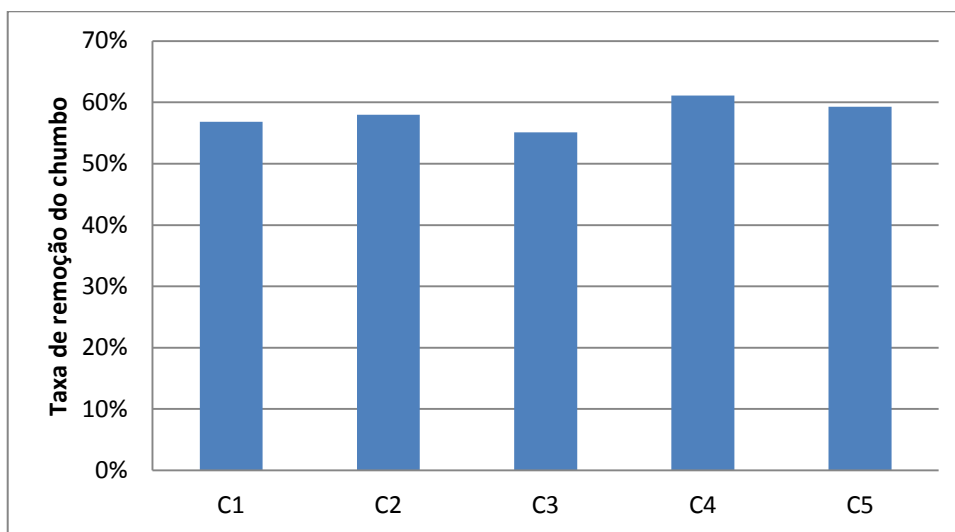


Figura 26 – Taxa de remoção do chumbo das reações C – sem adição de agente redutor.

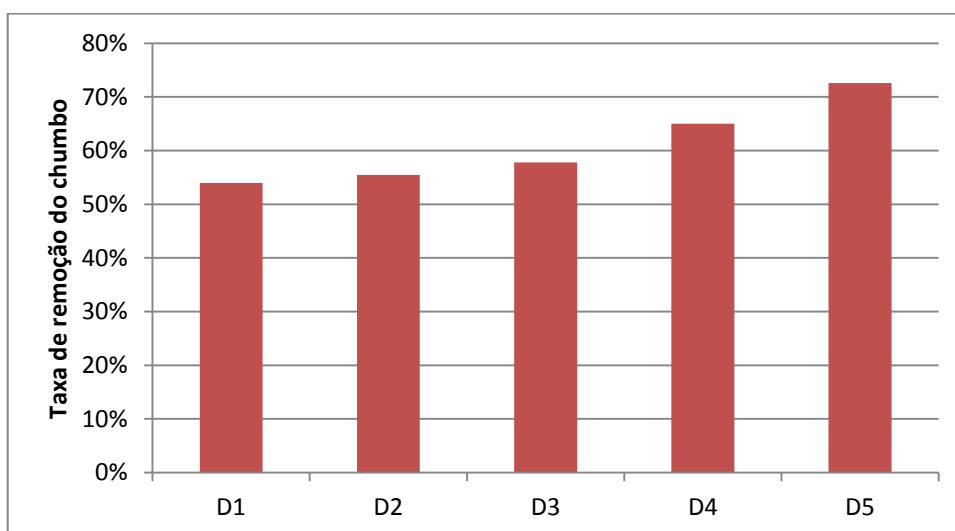


Figura 27 – Taxa de remoção do chumbo das reações D – com adição de agente redutor.

A série C mostrou um comportamento aproximadamente constante de remoção do chumbo. A melhor reação foi a C4, com 61%, que empregou 1200°C e 14 horas de reação. Nesta série, determinou-se que é possível remover o chumbo da matriz vítrea somente com o aquecimento do vidro.

Vale enfatizar que o tubo CRT já apresenta certa quantidade de carbono grafite em seu revestimento superficial exterior e esta não foi calculada antes da realização das experiências. Contudo, o objetivo do trabalho é remover o chumbo

sem modificar as características iniciais do vidro antes do tratamento. Alguns trabalhos^(90, 92, 91) realizam a remoção dessa camada presente no revestimento por uma técnica de “*wet scrubbing*” em um moinho de bolas. Entretanto, em uma escala industrial, esse pré-tratamento não seria realizado, em razão da necessidade de adição de um agente redutor para a remoção do chumbo.

As reações da série D tiveram a adição de 5% de carbono. O melhor valor de remoção (73%) foi encontrado na reação D5 que teve o tempo de reação mais longo (24hs). O tempo de reação nessa série de reações foi proporcional à taxa de remoção do chumbo. Talvez o aumento da quantidade de carbono pudesse aumentar a taxa de remoção de chumbo, porém não houve tempo para a realização destes testes adicionais.

Nessas séries objetivou-se analisar a capacidade de remoção do chumbo através do simples aquecimento das amostras. As duas séries de reações apresentaram taxas de remoção do chumbo superiores a 50%. A presença de oxigênio na atmosfera do forno pode ter influenciado a remoção do chumbo em percentuais superiores aos processos de atmosfera inerte e redutora. A avaliação de uma nova série com uma atmosfera oxidativa talvez possa explicar de forma mais clara o desempenho dessa série.

5.4.4. Processo à Vácuo

O vácuo foi empregado porque a reação de oxirredução é favorecida com baixas pressões. Vários trabalhos utilizam pressões na ordem de 10000 Pa a 10 Pa^(92 90). Nesse estudo foi empregado uma pressão de 1333 Pa. Nas reações do tipo E não foi adicionado agente redutor e nas reações do tipo F foi adicionado 5% de agente redutor.

Nas Figura 28 e Figura 29 são apresentadas as taxas de remoção do chumbo do processo térmico a vácuo.

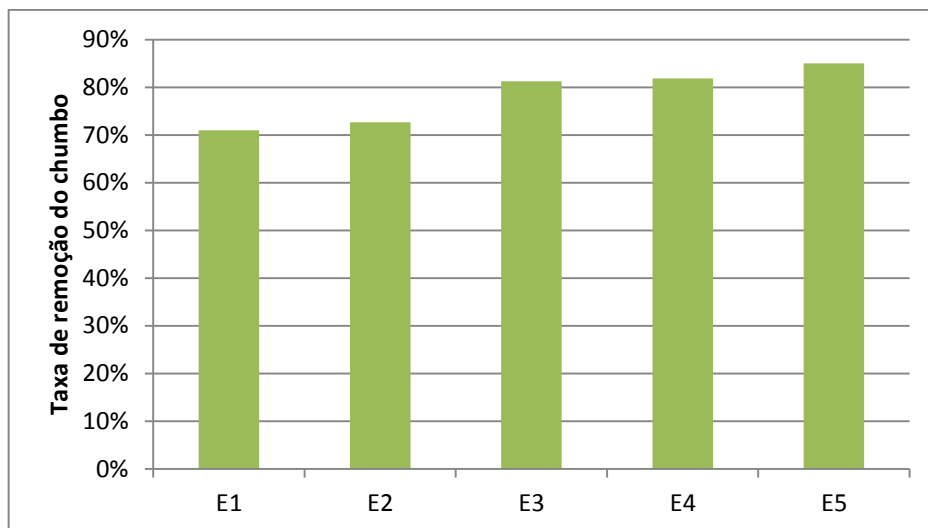


Figura 28 – Taxa de remoção do chumbo das reações E – sem agente redutor.

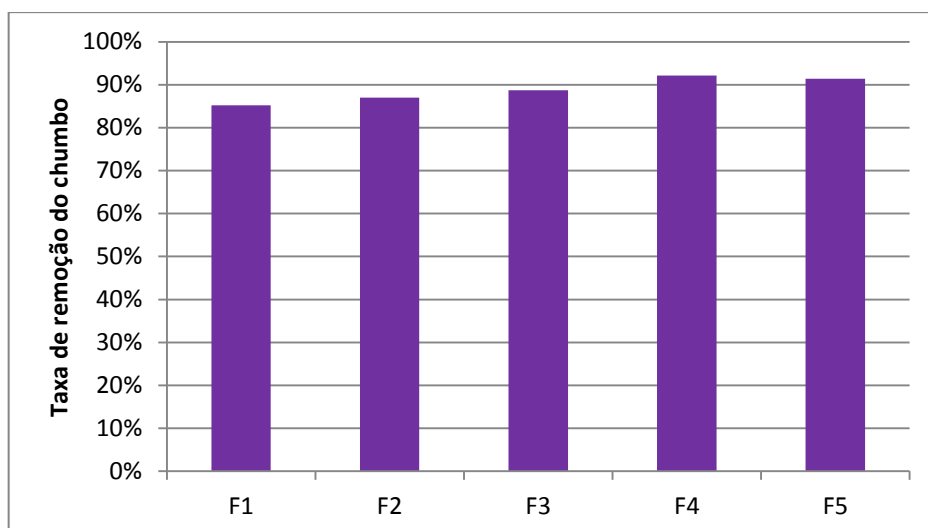


Figura 29 – Taxa de remoção do chumbo das reações F – com agente redutor.

As reações da série E mostraram taxas de remoção do chumbo superiores a 70%. A melhor taxa foi encontrada na reação E5, que empregou o maior tempo de reação (24h), alcançando 85% de remoção.

Essa série de reações foi desenvolvida para avaliar como o tempo de reação influencia na remoção do chumbo sob baixas pressões sem a adição de agente redutor. Foi possível perceber que a diminuição da pressão aumenta a remoção do chumbo da matriz vítrea. Ao compararmos essa série com a série C – que também não usa agentes redutores e é sob atmosfera ambiente, é possível perceber um aumento de 24% da remoção entre os dois melhores resultados de cada série.

Sendo assim, a reação de remoção do chumbo é mais eficiente em baixas pressões do que sob uma atmosfera ambiente. O vácuo realiza o “abaixamento” da temperatura de fusão das substâncias, implicando assim em taxas de remoção superiores àquelas realizadas sob pressão atmosférica.

Nas reações da série F foram adicionados 5% de carbono. Os resultados indicam que houve uma melhora de 7% em comparação com a série E – que não usa agente redutor. A melhor taxa dessa série foi obtida na amostra F4, que teve um tempo de reação de 18 horas e alcançou 92% de remoção. A partir desse tempo de reação, a taxa de remoção permaneceu praticamente constante, sendo que a amostra F5 apresentou uma diferença de 1% em relação à amostra F4.

Em todos os processos analisados foi possível realizar a remoção do chumbo da matriz vítrea. Contudo em nenhum processo foi possível realizar a completa remoção do chumbo do vidro. Da mesma forma, em todos os trabalhos que versam sobre a descontaminação do chumbo de vidros que foram analisados na revisão bibliográfica, nenhum obteve como resultado a remoção completa.

5.5. Caracterização da Periculosidade Pós-tratamento

O objetivo secundário deste trabalho era realizar a caracterização de periculosidade das amostras, após tratadas no processo térmico, que apresentassem o melhor resultado de remoção do chumbo. As amostras que apresentaram os melhores resultados foram a A7, B7, C4, D5, E5 e F4.

A amostra utilizada nos tratamentos térmicos foi a Amostra 6 da caracterização de periculosidade (Tabela 13). Essa amostra apresentou 174,5 mg/L de chumbo nos testes de lixiviação. Sendo considerada um resíduo perigoso classe I de acordo com a NBR 10004.

A Tabela 14 apresenta os resultados dos extratos lixiviados obtidos da análise de periculosidade nos vidros pós-tratamento térmico.

Tabela 14 – Concentração de chumbo nos extratos lixiviados da caracterização da periculosidade.

Amostra	Concentração de chumbo (mg/L)
A7	5,84
B7	2,51
C4	1,13
D5	0,68
E5	0,32
F4	0,13

Foi possível verificar que as amostras D5, E5 e F4 apresentaram valores de lixiviação abaixo do limite da norma NBR 10004. Sendo assim, estas amostras podem ser classificadas como resíduo não perigoso. A análise de solubilização prevista na norma para classificar o resíduo como não inerte – classe IIA ou inerte - classe IIB não foi realizada.

As amostras A7, B7 e C4 apresentaram concentrações de lixiviado superiores ao limite, então ainda são classificadas como resíduo perigoso - classe I. Contudo, a redução da concentração de chumbo lixiviado é significativa em comparação ao teor inicial.

6. CONCLUSÕES

O objetivo do trabalho era realizar a remoção do chumbo da matriz vítrea de forma completa ou a níveis que o classificariam como resíduo não perigoso utilizando a norma brasileira de classificação. Desta forma, a realização deste trabalho permitiu obter as seguintes conclusões:

- 1) A maioria dos materiais presentes nos monitores CRT é de fácil reciclagem, exceto as placas de circuito impresso e os tubos CRTs;
- 2) O vidro do tubo CRT compreende aproximadamente 60% do peso de um monitor;
- 3) O vidro presente no tubo CRT apresenta óxido de chumbo em quantidades altas e perigosas ao meio ambiente, especialmente o funil (22%) e o canhão de elétrons (19,6%);
- 4) O tubo CRT pode ser classificado como um resíduo perigoso segundo a norma NBR 10004:2004, pois no ensaio de lixiviação o teor de chumbo atingiu patamares acima da norma;
- 5) O vidro do painel não apresenta chumbo, contudo, seu lixiviado pode apresentar outros metais que o caracterizaria como resíduo perigoso, como o bário e estrôncio;
- 6) A remoção do chumbo é possível através de processos térmicos;
- 7) O método que apresentou a maior taxa de remoção do chumbo foi o processo a vácuo, com a amostra F4, que removeu 92 %;
- 8) Somente com o aquecimento do vidro chumbado do funil a temperaturas de 1200°C foi possível remover até 61% de chumbo da matriz vítrea;
- 9) Com o uso de atmosfera inerte foi possível remover 66% de chumbo na condição de 1200°C, 5% de agente redutor e 6 horas;

10) Com o uso de atmosfera redutora foi possível remover 48% na condição de 1200°C, 5% de carbono e 6 horas.

7. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS

- Estudo de outros parâmetros de processo: como diferentes temperaturas, variação do fluxo de gás (inerte ou redutor), outros valores de agente redutor e outras pressões para vácuo;
- Promover a recuperação do vapor de chumbo que é expelido das amostras de vidro e acaba precipitando nas superfícies mais frias do forno;
- Análise das características físico-químicas, mecânicas e ópticas do vidro pós-tratamento com intuito de completar o ciclo de reciclagem do vidro chumbado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - HOORNWEG, D., BHADA-TATA, P. What a waste. A global review of solid waste management. The World Bank Publications, 2012. Disponível em: http://www-wds.worldbank.org/external/default/WDSContentServer/WDSP/IB/2012/07/25/000333037_20120725004131/Rendered/PDF/681350WP0REVIS0at0a0Waste20120Final.pdf. Acessado em: 24/02/2013.
- 2 - BRASIL. Portal Brasil. Meio Ambiente. Gestão do lixo. Resíduos Sólidos. Brasília, 2012. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/sobre/meio-ambiente/gestao-do-lixo>. Acessado em: 24/02/2013.
- 3 - BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Grupo de Trabalho Temático - GTT Eletroeletrônicos. Apresentação, 2011. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=3307>. Acessado em: 24/02/2013.
- 4 - ONGONDO, F.O., WILLIAMS, I.D., CHERRETT, T.J. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. **Waste Management**, v. 31, p. 714–730, 2011.
- 5 - EPA IRELAND. European Waste Catalogue and Hazardous Waste List, 2012. ISBN: 1-84095-083-8 Disponível em: <http://www.environ.ie/en/Publications/Environment/Waste/WEEE/FileDownload,1343,en.pdf>. Acessado em: 24/02/2013.
- 6 - DIRECTIVA 2002/96/CE do parlamento europeu e do conselho relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE). Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0024:0038:pt:PDF>. Acessado em: 24/02/2013.
- 7 - WIDMER, R., OSWALD-KRAPF, H., SINHA-KHETRIWAL, D., SCHNELLMANN, M., BÖNI, H. Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review** 25, v.5, p. 436–458, 2005.
- 8 - DEFRA. Trial to establish waste electrical and electronic equipment (WEEE) protocols. Londres, 2007. Disponível em: <http://archive.defra.gov.uk/environment/waste/producer/electrical/documents/weee-protocol-report-070412.pdf>. Acessado em: 26/02/2013.
- 9 - KENNETH, C. **Image Performance in Crt Displays**. 1ªed. Washington: SPIE, 2003. 121p.
- 10 - BAER, L. **Produção Gráfica**. 6ª ed. São Paulo: SENAC SP, 2005. 253p.

-
- 11 - GRUENER, W. LCD TVs outship CRT TVs for the first time. Disponível em: <http://www.tgdaily.com/business-and-law-features/36119-lcd-tvs-outship-crt-tvs-for-the-first-time>. Acessado em: 26/02/2013.
- 12 - DISPLAY MATE. LCD Advantages and Disadvantages. Disponível em: <http://www.displaymate.com/lcds.html>. Acessado em: 26/02/2013.
- 13 - BRASIL, A., SANTOS, F. **Equilíbrio Ambiental e resíduos na sociedade moderna**. 3ª ed. São Paulo: FAARTE, 2004. 256p.
- 14 - MUSSON, S. et al. Characterization of Lead Leachability from Cathode Ray Tubes Using the Toxicity Characteristic Leaching Procedure. **Environmental Science and Technology**, v.34, p.4376-4381, 2000.
- 15 - de OLIVEIRA, E. et al. Caracterização e Tratamento Térmico de Tubos de Raios Catódicos de Monitores CRT. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat**. Anais. Joinville: Mettalum, 2012.
- 16 - de OLIVEIRA, E. et al. Leaching of Cathode Ray Tubes as a justification for recycling. In: **3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente**. Anais. Bento Gonçalves: FIEMA, 2012.
- 17 - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios 2008**. Brasília, 2009. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1455&id_pagina. Acessado em: 27/02/2013.
- 18 - INSTITUTO BRASILEIRO DE DEFESA DO CONSUMIDOR. **Consumo Sustentável: Entenda o que é obsolescência programada**. São Paulo, 2000. Disponível em: <http://www.idec.org.br/consultas/dicas-e-direitos/entenda-o-que-e-obsoloscencia-programada>. Acessado em: 27/02/2013.
- ¹⁹ - THE LIGHT BULB CONSPIRACY. Direção: Cosima Dannoritzer. Produção: Joan Úbeda, 2010. DVD.
- 20 - BRASIL. Casa Civil. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acessado em: 24/02/2013.

21 - NAÇÕES UNIDAS. Convenção de Basileia. Disponível em: <http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/text/BaselConventionText-e.pdf>. Acessado em: 30/01/2013.

22 - LI, J., Brenda N. Lopez N., Lili Liu, Nana Zhao, Keli Yu, Lixia Zheng. Regional or global WEEE recycling. Where to go? **Waste Management**, v.33, p. 923–934, 2013.

²³ SANDER, K., SCHILLING, S., GmbH, Ö. Transboundary Shipment of Waste Electrical and Electronic Equipment/Electronic Scrap – Optimization of Material Flows and Control. **Environmental Research of the Federal Ministry of the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety**. Project No. (FKZ) 3708 93 300. Report No. (UBA-FB)001331/E. Disponível em: <http://wscep.org/Posts/530/Documents/Transboundary%20shipment%20of%20WEEE%20-%20optimization%20of%20material%20flows%20and%20control.pdf>. Acessado em: 23/06/2013.

24 - ROBINSON, B. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 183–191, 2009.

25 - NAÇÕES UNIDAS. Protocolo de Montreal sobre substâncias que depredam a camada de ozônio. Disponível em: http://ozone.unep.org/new_site/en/montreal_protocol.php. Acessado em: 29/01/2013.

26 - PARLAMENTO EUROPEU. Diretiva 2002/95/CE do parlamento europeu e do conselho relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:PT:PDF>. Acessado em: 29/01/2013.

27 - ELSHKAKI, A. et al. Dynamic stock modeling: a method for the identification and estimation of future waste streams and emissions based on past production and product stock characteristics. **Energy**, v. 30, p. 1353–1363, 2005.

28 - SPALVINS, E. et al. Impact of Electronic Waste Disposal on Lead Concentrations in Landfill Leachate. **Environmental Science. Technology**, v. 42, p.7452–7458, 2008.

29 - EPA IRELAND. Waste from Electrical & Electronic Equipment. 2001. Disponível em: <http://www.environ.ie/en/Publications/Environment/Waste/WEEE/FileDownload,1341,en.pdf>. Acessado em: 30/01/2013.

30 - GLOBAL FUTURES FOUNDATION (GFF). Computers, E-waste, and Product Stewardship: Is California Ready for the Challenge? Relatório para a Agência Proteção Ambiental dos EUA (U.S. Environmental Protection Agency) Region IX, San Francisco, CA, 2001.

-
- 31 - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Municipal Solid Waste in the United States: 2001 Facts and Figures. Appendix C, Computer Electronics in Municipal Solid Waste, 2001. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/nonhaz/municipal/pubs/msw2001.pdf>. Acessado em: 23/02/2013.
- 32 - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Electronics Waste Management in the United States Through 2009, Office of Resource Conservation and Recovery, 2011. Disponível em: <http://www.epa.gov/waste/conserva/materials/ecycling/docs/fullbaselinereport2011.pdf>. Acessado em: 23/02/2013.
- 33 - HALL, W., WILLIAMS, P. Analysis of products from the pyrolysis of plastics recovered from the commercial scale recycling of waste electrical and electronic equipment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 375–386, 2007.
- 34 - VEHLow, J. et al. Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-the-art combustion facilities. APME. Disponível em: <http://www.bsef.org/china/uploads/library/Tamara.pdf>. Acessado em: 30/01/2013.
- 35 - EI-KRETSEN. Weee Recycling Statis 2012. Disponível em: http://www.elkretsen.se/sitespecific/elkretsen/files/atervinningsystemetdokument/statistik_2012.pdf. Acessado em: 28/02/2013.
- 36 - ROCHA, G. et al. Diagnóstico da Geração de Resíduos Eletroeletrônicos no Estado de Minas Gerais. Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), Governo Minas, Minas Gerais, Brazil. **Relatório**. Disponível em: http://ewasteguide.info/Rocha_2009. Acessado em: 31/01/2013.
- 37 - SCHLUEP, M. et al. e-Waste Assessment Methodology Training & Reference Manual. EMPA. 2012. Disponível em: http://www.ewasteguide.info/files/Empa_2012_Assmt-Methodology.pdf. Acessado em; 31/01/2013.
- 38 - UNEP. E-waste, the hidden side of IT equipment's manufacturing and use. Environment Alert Bulletin. GRID, 2005. Disponível em: http://www.grid.unep.ch/products/3_Reports/ew_ewaste.en.pdf. Acessado em 28/02/2013.
- 39 - CHANCEREL, P. Substance flow analysis of the recycling of small waste electrical and electronic equipment: An assessment of the recovery of gold and palladium. Berlin, 2010.
- 40 - SCHLUEP, M. et al. e-Waste Assessment Methodology Training & Reference Manual. EMPA. 2012. Disponível em: http://www.ewasteguide.info/files/Empa_2012_Assmt-Methodology.pdf. Acessado em; 31/01/2013.
- 41 - ARAUJO, M. et al. A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. **Waste Management**, v. 32, p. 335–342, 2012.

-
- 42 - de OLIVEIRA, C. et al. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**, v. 32, p. 1592–1610, 2012.
- 43 - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Edital 03/2013 - Chamamento para a Elaboração de Acordo Setorial para a Implantação de Sistema de Logística Reversa de Produtos Eletroeletrônicos e seus Componentes. Brasília, 2013. Disponível em: http://www.mma.gov.br/images/editais_e_chamadas/SRHU/fevereiro_2013/edital_ree_sru_18122012.pdf. Acessado em: 24/03/2013.
- 44 - MEDICAL DISCOVERIES. Cathode ray tube (CRT). Disponível em: <http://www.discoveriesinmedicine.com/Bar-Cod/Cathode-Ray-Tube-CRT.html>. Acessado em: 26/02/2013.
- 45 - MUELLER, S. **Upgrading and Repairing PCs**. 21ª ed. EUA: Que, 2013. 1019p.
- 46 - PARR, G., DAVIE, H. **The Cathode Ray Tube and Its Applications**. 3ª ed. Reino Unido: Butler, 1959. 439p.
- 47 - FDA. U.S. Food and Drug Administration. **Code of Federal Regulations Title 21**. Part 1020 -- Performance Standards for Ionizing Radiation Emitting Products, 2012. Disponível em: <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcr/CFRSearch.cfm?fr=1020.20>. Acessado em: 26/02/2013.
- 48 - SHERMAN, C. Cathode Ray Tubes Displays. In: **Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays**. Florida, 2003, p. 31.1-31.13.
- 49 - KELLER, P. **The Cathode-Ray Tube, Technology, History, and Applications**. 1 ed. Nova Iorque: Palisades Press, 1991. 314p.
- 50 - CIRCUITSTODAY. CRT - Cathode Ray Tube, 2009. Disponível em: <http://www.circuitstoday.com/crt-cathode-ray-tube>. Acessado em: 28/02/2013.
- 51 - HOLMS, A. An Introduction to the Cathode-Ray Tube. **CRT Report**. University of California, Santa Barbara: 2005. Disponível em: http://www.writing.ucsb.edu/faculty/holms/2E_CRT_report_2.pdf. Acessado em: 28/02/2013.
- 52 - OZAWA, L. **Cathodoluminescence: theory and applications**. 1ed. California: Kodansha, 1990. 308p.
- 53 - OZAWA, L. Electron flow route at phosphor screens in CRTs. **Materials Chemistry and Physics**. v. 73, p.144–150, 2002.

-
- 54 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10004:2004. Rio de Janeiro, 2004. 71p.
- 55 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10005:2004. Rio de Janeiro, 2004. 16p.
- 56 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10006:2004. Rio de Janeiro, 2004. 3p.
- 57 - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Estados Unidos, 1992. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>. Acessado em: 21/02/2013.
- 58 - ASSOCIAÇÃO FRANCESA DE NORMATIZAÇÃO. AFNOR X 31-210 – Teste de Lixiviação de Resíduos. Paris, França, 2008.
- 59 - PRÜSS-ÜSTÜN, A. et al. Lead exposure. In: **Comparative Quantification of Health Risks**. Volume 2. Editor: Ezzati. World Health Organization, Geneva, p-1945-1542. Disponível em: http://www.who.int/healthinfo/global_burden_disease/cra/en/. Acessado em: 28/02/2013.
- 60 - YAMASHITA, M. et al. Leaching behavior of CRT funnel glass. **Journal of Hazardous Materials**, v.184, p.58–64, 2010.
- 61 - JANG, Y., TOWNSEND, T. Leaching of Lead from Computer Printed Wire Boards and Cathode Ray Tubes by Municipal Solid Waste Landfill Leachates. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 4778-4784, 2003.
- 62 - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Recycling and Waste Electrical and Electronic Equipment Management in Taiwan: A Case Study. **Relatório**. 2012. Disponível em: <http://www.epa.gov/oia/regions/Asia/taiwan/weee-case-study.pdf>. Acessado em: 28/02/2013.
- 63 - SASAKI, K. Examining the Waste from Electrical and Electronic Equipment Management Systems in Japan and Sweden. **Dissertação**. Lund University Master's Programme in Environmental Science, 2004. Disponível em: http://www.lumes.lu.se/database/alumni/03.04/theses/sasaki_kohei.pdf. Acessado em: 01/03/2013.
- 64 - KIM D., PERTRISOR I.G., YEN T.F. Evaluation of biopolymer-modified concrete systems for disposal of cathode ray tube glass. **Journal of Air and Waste Management**, v. 55, p.961–969, 2005.
- 65 - JAIN, A., SAREEN, R. E-waste assessment methodology and validation in India. **Journal Material Cycles Waste Management**, v. 8, p.40–45, 2006.

-
- 66 - ANDREOLA F. et al. Glass–ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses. **Waste Management**, v.25, p.183–189, 2005.
- 67 - TASAKI T. et al. Substance flow analysis of brominated flame retardants and related compounds in waste TV sets in Japan. **Waste Management**, v.24, p. 571–580, 2004.
- 68 - HSU E., KUO C-M. Recycling rates of waste home appliances in Taiwan. **Waste Management**, v. 25, p. 53–65, 2005.
- 69 - ECOFLASH. Current situation of E-waste in China. In: **Menant, M., Ping, Y. Delegation of German industry and commerce Shanghai**, Ecoflash, 2003. p.10–13.
- 70 - UNEP. UNU. Recycling – From E-Waste To Resources. Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies. 2009. Disponível em: http://www.unep.org/PDF/PressReleases/E-Waste_publication_screen_FINALVERSION-sml.pdf. Acessado em: 31/01/2013.
- 71 - WALK, W. Forecasting quantities of disused household CRT appliances – A regional case study approach and its application to Baden-Württemberg. **Waste Management**, v. 29, p. 945–951, 2009.
- 72 - ABINEE. Panorama Econômico e Desempenho Setorial 2012. **Relatório**. São Paulo, 2013. Disponível em: <http://www.abinee.org.br/informac/arquivos/panorama.pdf>. Acessado em: 28/02/2013.
- 73 - MUELLER, J. Direction of CRT waste glass processing: Electronics recycling industry communication. **Waste Management**, v. 32, p. 1560–1565, 2012.
- 74 - BERNARDO, E. et al. ‘Glass based stoneware’ as a promising route for the recycling of waste glasses. **Advances in Applied Ceramics**, v.108, n°1, 2009.
- 75 - MÉAR, F., YOT, P., RIBES, M. Effects of temperature, reaction time and reducing agent content on the synthesis of macroporous foam glasses from waste funnel glasses. **Materials Letters**, v. 60, p. 929–934, 2006.
- 76 - GUO, H.W., GONG, Y.X., GAO, S.Y. Preparation of high strength foam glass–ceramics from waste cathode ray tube. **Materials Letters**, v. 64, p. 997-999, 2010.
- 77 - ICER. Materials recovery from waste cathode ray tubes (CRTs). The Waste & Resources Action Programme. **Relatório**. ISBN: 1-84405-077-7. 2004.
- 78 - Veloza, Z. M. et al. Preparation of foamed glasses from CRT TV glass by means of hydrothermal hot-pressing technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 739–745, 2008.
- 79 - YOT, P. G., MÉAR, F. O. Characterization of lead, barium and strontium leachability from foam glasses elaborated using waste cathode ray-tube glasses. **Journal of Hazardous Materials**. v.185, p. 236–241, 2011.

-
- 80 - KIM, D. et al. Encapsulation of lead from hazardous CRT glass wastes using biopolymer cross-linked concrete systems. **Waste Management**, v. 29, p. 321–328, 2009.
- 81 - CHEN, M. et al. Effective utilization of waste cathode ray tube glass—Crystalline silicotitanate synthesis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 45–49, 2010.
- 82 - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. **Relatório** Estados Unidos da América. 1996. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>. Acessado em: 21/02/2013.
- 83 - ROBERTS, J. **Glass Waste**. 1ª ed. Londres: Thomas Telford, 2004. 363p.
- 84 - LEE, C., HIS, C. Recycling of Scrap Cathode Ray Tubes. **Environmental Science Technology**, v. 36, p.69-75, 2002.
- 85 - XU, Q. et al. Cathode ray tube (CRT) recycling: Current capabilities in China and research progress. **Waste Management**, v. 32, p.1566–1574, 2012.
- 86 - SATERLAY, A. et al. Towards greener disposal of waste cathode ray tubes via ultrasonically enhanced lead leaching. **Green Chemistry**, v.3, p.149-155, 2001.
- 87 - SANSAL, R. et al. Development of an Eco-Friendly Material Recycling Process for Spent Lead Glass Using a Mechanochemical Process and Na₂EDTA Reagent. **Environmental Science and Technology**, v.42, p. 4159–4164, 2008.
- 88 - PRUKSATHORN, K., DAMRONGLERD, S. Lead recovery from waste frit glass residue of electronic plant by chemical-electrochemical methods. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.22, pg. 873–876, 2005.
- 89 - YOT, P., MÉAR, F. Lead extraction from waste funnel cathode-ray tubes glasses by reaction with silicon carbide and titanium nitride. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 117–123, 2009.
- 90 - CHEN, M. et al. Lead recovery and the feasibility of foam glass production from funnel glass of dismantled cathode ray tube through pyrovacuum process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1109–1113, 2009.
- 91 - CHEN, M. et al. Detoxification of cathode ray tube glass by self-propagating process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 980–986, 2009.
- 92 - XING, M., ZHANG, F-S. Nano-lead particle synthesis from waste cathode ray-tube funnel glass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 407–413, 2011.
- 93 - ONGONDO, F. et al. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. **Waste Management**, v. 31, p.714–730, 2011.

94 - WEBSTER, J. **The Measurement, Instrumentation, and Sensors: Handbook**. 1ed. Boca Radon: CRC Press, 1999, 2630p.

95 - BARBOUR, R. **Glassblowing for Laboratory Technicians**. 2^a ed. Nova Zelândia: Pergamon Press, 1977, 151p.