

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Desenvolvimento de Bloqueador Ultravioleta a
Partir de Material Vitrocerâmico Obtido de
Resíduo Hospitalar Tratado por Plasma**

Autor: **Nádia Marcuz**
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Desenvolvimento de Bloqueador Ultravioleta a Partir de Material Vitrocerâmico Obtido de Resíduo Hospitalar Tratado por Plasma

Autor: **Nádia Marcuz**

Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2005
S.P. – Brasil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Desenvolvimento de bloqueador ultravioleta a partir de material vitrocerâmico obtido de resíduo hospitalar tratado por plasma

Autor: **Nádia Marcuz**

Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

**Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente
Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP**

**Prof. Dr. Roberto Nunes Szente
Instituto de Pesquisas Tecnológicas – USP**

**Prof. Dr. Waldir Antônio Bizzo
Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP**

Campinas, 22 de julho de 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M334d Marcuz, Nádia
Desenvolvimento de bloqueador ultravioleta a partir de material vitrocerâmico obtido de resíduo hospitalar tratado por plasma / Nádia Marcuz. --Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Espectroscopia de ultravioleta. 2. Radiação ultravioleta. 3. Revestimentos protetores. 4. Radiação solar. 5. Filtros de luz. 6. Hospitais – Eliminação de resíduos. 7. Cristalização. 8. Raio X – Difração. I. Suzuki, Carlos Kenichi. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Development of an ultraviolet blocker from glass-ceramic material obtained by plasma treatment of hospital waste

Palavras-chave em Inglês: Ultraviolet spectroscopy, Ultraviolet radiation, Sun radiation, Light filters, Hospital waste disposal, Crystallization e X-Rays diffraction

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Roberto Nunes Szente e Waldir Antônio Bizzo

Data da defesa: 22/07/2005

Dedicatória

*Dedico este trabalho à minha família e ao meu namorado
Pelo apoio e incentivo.*

Agradecimentos

Agradeço à Deus, por me iluminar e permitir que eu cumprisse mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais e meu irmão, pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, pela orientação e colaboração neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Nunes Szenté pela colaboração e disponibilidade do material vitrocerâmico para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Raul F. Cuevas e ao Prof. Dr. Waldir A. Bizzo pelas sugestões e discussões durante o desenvolvimento do trabalho.

A Prof^a Cecília A. C. Zavaglia e ao Sr. C. Salles Lambert pela colaboração nos experimentos de tratamento térmico.

A todos meus colegas do Laboratório Ciclo Integrado de Quartzo: Edmilton Gusken, Fábio B. Pinho, Eduardo Ono, Juliana S. dos Santos, Danilo L. Dalmon, Eric Fujiwara, Rodrigo G. Tomazi, Cláudio R. Silveira e Rita B. Jacon pela amizade e grande ajuda nas soluções de problemas, em todos os momentos da minha pesquisa. Em especial, a Edmilton Gusken, Fábio B. Pinho e Rita B. Jacon pelas relevantes discussões e sugestões.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudo durante o período de realização deste trabalho. Agradeço também à FAPESP, e ao CNPq-Universal pelo importante suporte.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Mecânica.

A todos, que direta ou indiretamente contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

“ A coisa principal na vida não é o conhecimento, mas o uso que dele se faz ” (Talmude).

Resumo

MARCUZ, Nádia, *Desenvolvimento de Bloqueador Ultravioleta a Partir de Material Vitrocerâmico Obtido de Resíduo Hospitalar Tratado Por Plasma*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 80p. Dissertação (Mestrado).

O tratamento por plasma térmico de resíduos hospitalares gera como subproduto um material vitrocerâmico com alto poder de bloquear radiação ultravioleta e infravermelho próximo. A composição deste material apresenta como elementos majoritários cálcio, silício, ferro, alumínio e oxigênio. O objetivo deste trabalho é compreender a cinética de devitrificação das múltiplas fases do vitrocerâmico pelo controle do tratamento térmico e o seu efeito na absorção de radiação ultravioleta. Determinou-se por análise térmica diferencial as temperaturas de fusão e recristalização. Amostras vítreas obtidas por fusão a 1300 °C seguido por resfriamento rápido foram tratadas termicamente para induzir a devitrificação. Através da técnica de difração de raios-X identificou-se três estruturas cristalinas, $Mg(Al,Fe)_2O_4$, $Ca(Ti,Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$ e $NaAlSiO_4$, e determinou-se o tamanho médio e quantidade dos cristalitos presentes nessas fases com as diferentes temperaturas de tratamento térmico. As fases cristalinas formadas exercem influência na absorção óptica na faixa de ultravioleta, possibilitando a aplicação deste vitrocerâmico como agente ativo em bloqueadores ultravioleta comerciais. Medidas de transmitância óptica mostraram que o crescimento das fases $Ca(Ti,Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$ e $NaAlSiO_4$ induziram um fator de redução de 55% para 6% nos valores de transmitâncias ópticas no espectro ultravioleta (290 a 400 nm). A relevância deste trabalho revela-se no controle da formação das fases cristalinas do material que contribuem efetivamente na absorção da radiação ultravioleta.

Palavras Chave

- Vitrocerâmica, bloqueador UV, protetor solar, filtro óptico, resíduo hospitalar, devitrificação, difração de raios-X.

Abstract

MARCUZ, Nádia, Development of an *Ultraviolet Blocker from Glass-Ceramic Material obtained by Plasma Treatment of Hospital Waste*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 80p. Dissertação (Mestrado).

A glass-ceramic material generated by plasma treatment of hospital waste has a remarkable property to block ultraviolet and near infrared radiation. The main composition elements of such a glass-ceramic are: calcium, silicon, iron, aluminum and oxygen. The objective of the present research is to understand the kinetics of devitrification of multiple phases by the control of thermal treatment conditions, and their effect on the ultraviolet absorption. The melting and crystallization temperatures of the glass-ceramic material were determined by differential thermal analysis. Vitreous samples were obtained by melting the as-received material at 1300 °C, followed by quenching. Afterwards, samples were thermally treated, inducing controlled crystallization. By X-ray diffraction technique, three crystalline phases were identified: $\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$, $\text{Ca}(\text{Ti},\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ and NaAlSiO_4 . Average size and concentration of the crystallites were also determined. The formed crystalline phases have strong influence in the optical absorbance at ultraviolet band, which allows this glass-ceramic to be used as an active agent in commercial ultraviolet blockers. Optical transmittance measurements showed that the growth of nano-order crystalline phases $\text{Ca}(\text{Ti},\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, and NaAlSiO_4 reduced the optical transmittance from a factor of 55% to 6% at the ultraviolet band (290 to 400 nm). The relevance of this work is shown on the effect of size and concentration of crystalline phases, that contributes to the optical absorption of ultraviolet radiation.

Key Words

- Glass-ceramics, UV blocker, sunscreen, optical filters, hospital waste, devitrification, X-ray diffraction.

Índice

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	VI
NOMENCLATURA.....	VII
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS	4
2.1 ASPECTOS GERAIS DOS RESÍDUOS HOSPITALARES	4
2.1.1 <i>Processo de tratamento de resíduo hospitalar por plasma térmico.....</i>	<i>5</i>
2.2 MATERIAIS VITROCERÂMICOS	7
2.2.1 <i>Princípios de formação dos vitrocerâmicos.....</i>	<i>8</i>
2.2.2 <i>Aplicações dos materiais vitrocerâmicos.....</i>	<i>9</i>
2.2.3 <i>Propriedades do material vitrocerâmico obtido de resíduo hospitalar via plasma.....</i>	<i>10</i>
2.3 PRINCÍPIOS DE ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA.....	14
2.4 BLOQUEADORES SOLARES E FILTROS ÓPTICOS PARA SOLDAGEM	17
2.5 PRINCÍPIOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	19
2.5.1 <i>Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.....</i>	<i>19</i>
2.5.2 <i>Análise Térmica Diferencial</i>	<i>21</i>
2.5.3 <i>Difração de Raios-X.....</i>	<i>22</i>
2.5.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	<i>24</i>
2.5.5 <i>Espectroscopia Óptica</i>	<i>25</i>
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 PREPARAÇÃO DE MATERIAIS.....	28
3.1.1 <i>Análise térmica diferencial</i>	<i>30</i>
3.1.2 <i>Tratamento Térmico de Cristalização.....</i>	<i>31</i>

3.2	TÉCNICAS DE ANÁLISE UTILIZADAS	32
3.2.1	<i>Análise por Difração de Raios-X</i>	32
3.2.2	<i>Análise Óptica de Superfície</i>	35
3.2.3	<i>Análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.....</i>	35
3.2.4	<i>Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	36
3.2.5	<i>Análise por Espectrofotometria Ultravioleta, Visível e Infravermelho.....</i>	37
3.3	TESTES DE INERTIZAÇÃO	40
CAPÍTULO 4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1	ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	42
4.2	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	44
4.3	ANÁLISE QUÍMICA POR FRX DE AMOSTRAS FUNDIDAS EM CADINHOS DIFERENTES	45
4.4	ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	47
4.4.1	<i>Difração de raios-X do resíduo hospitalar bruto e das amostras pós-tratamentos térmicos controlados.....</i>	47
4.4.2	<i>Dimensão média dos cristalitos e intensidade integrada relativa.....</i>	49
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA.....	55
4.6	ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	60
4.6.1	<i>Medidas de espectroscopia óptica visando aplicação como bloqueador solar UV.....</i>	60
4.6.2	<i>Medidas de espectroscopia óptica visando aplicações como filtros ópticos UV</i>	63
4.7	ENSAIOS DE INERTIZAÇÃO	64
CAPÍTULO 5	CONCLUSÕES.....	69
5.1	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
	ANEXO 1	80

Lista de Figuras

FIGURA 2.1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE RESÍDUO HOSPITALAR POR PLASMA TÉRMICO (SZENTE ET AL., 2001).	7
FIGURA 2.2. MATERIAL VITROCERÂMICO OBTIDO A PARTIR DO RESÍDUO HOSPITALAR VIA PLASMA TÉRMICO.	10
FIGURA 2.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO MATERIAL VITROCERÂMICO DO RESÍDUO HOSPITALAR TRATADO POR PLASMA. A SUPERPOSIÇÃO DE FASES CRISTALINAS EM MATRIZ AMORFA DENOTA A ESTRUTURA TÍPICA DE UM MATERIAL VITROCERÂMICO.	11
FIGURA 2.4. IMAGEM POR MEV DO MATERIAL VITROCERÂMICO, OBTIDA PELA TÉCNICA DE ELÉTRONS RETRO-ESPALHADOS. OBSERVA-SE A FASE CRISTALINA (MAIS CLARA) NA MATRIZ AMORFA (DE COR ESCURA).	13
FIGURA 2.5. ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA DO VITROCERÂMICO OBTIDO DE RESÍDUO HOSPITALAR TRATADO POR PLASMA E DO FILTRO COMERCIAL (SUZUKI ET AL., 2000).	14
FIGURA 2.6. ESQUEMA DA INTERAÇÃO QUE OCORRE ENTRE A RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA E UM MEIO SÓLIDO.....	14
FIGURA 2.7. ESQUEMA DE VARIAÇÃO DE ENERGIA ENVOLVIDA NO PROCESSO DE ABSORÇÃO ÓPTICA.	15
FIGURA 2.8. ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO.	17
FIGURA 2.9. TRANSIÇÃO ELETRÔNICA DERIVANTE DOS RAIOS-X CARACTERÍSTICOS	20
FIGURA 2.10. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO COMPARTIMENTO DA AMOSTRA NA ANÁLISE DTA.....	22
FIGURA 2.11. CURVA TÍPICA DE UMA ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.	22
FIGURA 2.12. DIAGRAMA DA INTERAÇÃO DOS RAIOS-X NA AMOSTRA, GERANDO DIFRAÇÃO SOBRE OS PLANOS CRISTALINOS (LEI DE BRAGG).	23
FIGURA 2.13. ESQUEMA DA INTERAÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS COM A AMOSTRA SÓLIDA.	24
FIGURA 2.14. ESQUEMA ÓPTICO DE UM ESPECTRÔMETRO UV-VIS-NIR.	26
FIGURA 3.1. FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO TRABALHO EXPERIMENTAL.	29
FIGURA 3.2. PROCESSO DE FUSÃO E RESFRIAMENTO RÁPIDO. A) FORNO EDG F1700 USADO PARA A FUSÃO DO MATERIAL VITROCERÂMICO. B) AMOSTRA SENDO RETIRADA DO FORNO APÓS 9 HORAS DE FUSÃO A 1300°C. C) PROCESSO DENOMINADO DE “QUENCHING”, EM QUE A AMOSTRA ESTÁ SENDO VERTIDA EM CHAPA METÁLICA E, EM SEGUIDA, SENDO RECOBERTA POR OUTRA CHAPA. D) AMOSTRA APÓS O PROCESSO DE “QUENCHING”.	30
FIGURA 3.3. EQUIPAMENTO PARA O ENSAIO DE DTA - NETZSCH-THERMICHE ANALYSE, MODELO STA 409-EP.....	31
FIGURA 3.4. AMOSTRA (SETA) USADA NA ANÁLISE DE DRX.	33
FIGURA 3.5. DIFRATÔMETRO RIGAKU DMAX 2200.	33

FIGURA 3.6. ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X, RIGAKU, MODELO RIX-3100.	36
FIGURA 3.7. PASTILHA CONFECCIONADA PARA A REALIZAÇÃO DA ANÁLISE POR FRX.	36
FIGURA 3.8. MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA JEOL, MODELO JXA 840-A.	37
FIGURA 3.9. ESPECTROFOTÔMETRO PERKIN-ELMER LAMBDA 9 UV-VIS-NIR.	39
FIGURA 3.10. CUBETA DE QUARTZO COM ESPAÇAMENTO DE 0,2 MM USADO PARA OS ENSAIOS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA.	39
FIGURA 3.11. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO.	41
FIGURA 3.12. SISTEMA PARA FILTRAÇÃO COM MEMBRANA DE 0,45 μm	41
FIGURA 4.1. TERMOGRAMA OBTIDO APÓS ENSAIO DE DTA COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 $^{\circ}\text{C}/\text{MIN}$	45
FIGURA 4.2. AMPLIAÇÃO DO PICO DE CRISTALIZAÇÃO PARA VISUALIZAÇÃO DA ASSIMETRIA.	45
NO INÍCIO DOS EXPERIMENTOS DE FUSÃO SEGUIDO POR CHOQUE TÉRMICO DO MATERIAL BRUTO, FORAM TESTADOS 5 CADINHOS DIFERENTES (FIGURA 4.3), SENDO TRÊS DELES CONFECCIONADOS COM ALUMINA (Al_2O_3), UM COM ZAS (ZIRCÔNIA-ALUMINA-SÍLICA) E OUTRO COM SÍLICA (SiO_2).	45
FIGURA 4.4. CADINHOS TESTADOS NO INÍCIO DOS EXPERIMENTOS: (1) E (2) CADINHOS DE ALUMINA DE EMPRESA A; (3) CADINHO DE ZAS (ZIRCÔNIA-ALUMINA-SÍLICA); (4) CADINHO DE SÍLICA; (5) CADINHO DE ALUMINA DA EMPRESA B.	46
FIGURA 4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO MATERIAL VITROCERÂMICO DE RESÍDUO HOSPITALAR BRUTO, SEM RESFRIAMENTO CONTROLADO.	47
FIGURA 4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO MATERIAL VITROCERÂMICO DE RESÍDUO HOSPITALAR APÓS FUSÃO A 1300 $^{\circ}\text{C}$ DURANTE 9 HORAS SEGUIDO POR RESFRIAMENTO ABRUPTO.	48
FIGURA 4.7. DIFRAÇÕES DE RAIOS-X DA AMOSTRA PÓS-FUSÃO E RESFRIAMENTO ABRUPTO E DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE.	49
FIGURA 4.8. RELAÇÃO ENTRE O TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS DA FASE 1 ($\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$) E A INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO INTEGRADA RELATIVA COM A TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO.	51
FIGURA 4.9. VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE CRISTAIS POR ÁREA COM A TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO (VISUALIZADOS APÓS O PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO CONTROLADO).	52
FIGURA 4.10. RELAÇÃO ENTRE O TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS DA FASE 2 (NaAlSiO_4) A INTENSIDADE DIFRATADA INTEGRADA RELATIVA ($2\theta = 23^{\circ}$) COM A TEMPERATURA.	53
FIGURA 4.11. RELAÇÃO ENTRE O TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS DA FASE 3 ($\text{Ca}(\text{Ti},\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) E A INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO INTEGRADA RELATIVA COM A TEMPERATURA.	54
FIGURA 4.12. IMAGEM POR MEV DO MATERIAL VITROCERÂMICO DE RESÍDUO HOSPITALAR SEM RESFRIAMENTO CONTROLADO. AUMENTO: 1500X.	55
FIGURA 4.13. IMAGENS OBTIDAS POR MEV DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE: A) APÓS A FUSÃO E “QUENCHING” DO MATERIAL BRUTO; APÓS NUCLEAÇÃO DOS CRISTAIS EM 770 $^{\circ}\text{C}$ POR 1 HORA SEGUIDA POR CRESCIMENTO DOS CRISTAIS ÀS TEMPERATURAS: B) 900 $^{\circ}\text{C}$, C) 950 $^{\circ}\text{C}$, D) 1000 $^{\circ}\text{C}$ E E) 1050 $^{\circ}\text{C}$	58
FIGURA 4.14. TRANSMITÂNCIA ÓPTICA DAS AMOSTRAS DO MATERIAL BRUTO E APÓS OS TRATAMENTOS TÉRMICOS. ..	61
FIGURA 4.15. TRANSMITÂNCIA ÓPTICA A 290 NM (UVC), 320 NM (UVB) E 380 NM (UVA).	61

FIGURA 4.16. RELAÇÃO ENTRE A TRANSMITÂNCIA ÓPTICA E A CONCENTRAÇÃO EM PESO DO MATERIAL VITROCERÂMICO TRATADO A 1000 °C NA MISTURA DO VITROCERÂMICO COM O CREME BASE.	62
FIGURA 4.17. TRANSMITÂNCIA ÓPTICA DO PROTETOR SOLAR COMERCIAL FATOR 50, REALIZADO EM CUBETAS DE QUARTZO COM ESPAÇAMENTO DE 0,2 MM.	63
FIGURA 4.18. ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA: (A) AMOSTRA DE VITROCERÂMICA DE RESÍDUO HOSPITALAR TRATADA TERMICAMENTE EM 770 °C POR 1 HORA E, EM SEGUIDA, EM 1050 °C DURANTE 2 HORAS E (B) FILTRO ÓPTICO COMERCIAL Nº 14 – DIN4647, USADO PARA MÁSCARAS DE SOLDA.	64
FIGURA 4.19. MASSA (EM µg) DO CÁLCIO DEPOSITADO NOS PAPÉIS FILTROS EM DIFERENTES ALÍQUOTAS.	65
FIGURA 4.20. MASSA (EM µg) DOS ELEMENTOS QUÍMICOS, PRESENTES NA SOLUÇÃO LIXIVIADA, DEPOSITADOS NOS PAPÉIS FILTROS EM DIFERENTES ALÍQUOTAS.	66

Lista de Tabelas

TABELA 2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL VITROCERÂMICO, OBTIDA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.	12
TABELA 3.1. COMPOSIÇÃO DA LOÇÃO NÃO-IÔNICA POLAWAX.	38
TABELA 4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FRX DE AMOSTRAS DO MATERIAL BRUTO E DO MATERIAL APÓS TRATAMENTO TÉRMICO CONTROLADO.	43
TABELA 4.2. ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS DA MATRIZ CERÂMICA DE RESÍDUOS HOSPITALARES DE TAIWAN.	44
TABELA 4.3. TAMANHO E INTENSIDADE RELATIVA DA MICROESTRUTURA OBTIDA NO MATERIAL BRUTO	50
TABELA 4.4. ANÁLISE POR EDS DAS REGIÕES CLARAS (CRISTAIS) E DAS ESCURAS (MATRIZ) DO MATERIAL VITROCERÂMICO SEM RESFRIAMENTO CONTROLADO.	56
TABELA 4.5. ANÁLISE QUÍMICA POR EDS DA FASE FACETADA E DAS SUAS RESPECTIVAS MATRIZES.	59
TABELA 4.6. MASSA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NA SOLUÇÃO LIXIVIADA.	65
TABELA 4.7. CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SOLUÇÃO LIXIVIADA (EM MG/L)	66
TABELA 4.8. LIMITE MÁXIMO DA CONCENTRAÇÃO PERMITIDO NO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO SEGUNDO A NORMA NBR 10004 – LISTAGEM Nº 7 - ANEXO G.....	68

Nomenclatura

DTA	Análise Térmica Diferencial
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura

Capítulo 1

Introdução

Atualmente, grande parte das cidades brasileiras não possui tratamento de resíduos hospitalares, predominando os aterros a céu aberto e quase que a total ausência de incineradores instalados ou em operação. Muito embora os resíduos hospitalares sejam compostos de materiais de elevado poder patogênico, sendo classificados como resíduos perigosos Classe 1, somente um pequeno número de unidades de tratamento de resíduos no país atua dentro dos padrões considerados satisfatórios (Ferreira et al., 1995; Matto et al., 1998). Os resíduos hospitalares são compostos de materiais oriundos de seringas, vidraria, roupas, materiais orgânicos, materiais plásticos, entre outros (Dempsey et al., 1993; Nema et al., 2002). Em algumas cidades, como por exemplo Campinas, no estado de São Paulo, com cerca de 1 milhão de habitantes, são gerados cerca de 6 toneladas/dia de resíduos hospitalares, sendo gastos aproximadamente R\$ 3 milhões/ano com o seu tratamento e disposição, muito embora tais tratamentos sejam considerados pouco efetivos (Moritomi, 2003). Estima-se no caso em que todos os municípios brasileiros viessem a executar o tratamento de resíduos hospitalares, esse montante poderia ser de R\$ 500 milhões/ano. No caso do tratamento por incineração, o qual possibilita a eliminação da toxicidade dos resíduos, por outro lado gera substâncias de alto poder carcinogênico, como é o caso das dioxinas (Bell, 2002), e também resíduos sólidos na forma de cinzas. Os resíduos sólidos resultantes da incineração usualmente são perigosos devido à presença de metais pesados, que podem ser lixiviados ao meio ambiente, contaminando o lençol freático, o que requer a sua disposição em aterros controlados. Por outro lado, a aplicação da tecnologia de plasma térmico para o tratamento de resíduos hospitalares tem gerado grande interesse, pois a temperaturas

elevadas, é possível eliminar o risco de gerar dioxinas. Além disso, são obtidos dois subprodutos após o resfriamento do resíduo tratado: (i) material vitrocerâmico e (ii) matriz metálica (Szente et al., 2001). Embora o subproduto metálico tenha demanda como insumo para empresas metalúrgicas, a perspectiva de uso para a matriz vitrocerâmica restringe-se a aplicações de baixo valor agregado, como por exemplo, confecção de blocos para construção civil.

Estudos conduzidos no material vitrocerâmico obtido por tratamento a plasma de resíduo hospitalar desenvolvido no IPT, revelaram a elevada capacidade de absorver radiação ultravioleta e infravermelho (Suzuki et al., 2000), apresentando como composição química predominante cálcio, silício, ferro, alumínio e oxigênio. Uma vez que alterando-se a estrutura cristalina de um material, alteram-se as propriedades ópticas do mesmo (Gao et al., 1999), este trabalho visa, através do estudo de devitrificação controlada do material vitrocerâmico obtido via plasma de resíduo hospitalar, correlacionar a propriedade óptica de absorver radiação na região ultravioleta com a microestrutura do material. Tem também por objetivo desenvolver um estudo comparativo deste vitrocerâmico com produtos comerciais, como filtro óptico para radiação ultravioleta e infravermelho, e bloqueadores de ultravioleta (protetor solar), visando aplicações tecnológicas e contribuições sócio-econômicas. Atualmente, bloqueadores ultravioleta comerciais para proteção solar são fabricados à base de óxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) (Norma FDA, 2003). Entretanto, além de apresentarem um elevado custo, estes materiais ao serem irradiados com luz ultravioleta, liberam radicais livres que possuem alta reatividade com o tecido humano, constituindo-se num elevado fator de risco para a saúde por causar câncer (Rittner, 2003). Portanto, a busca por novos materiais alternativos, de comprovada capacidade de absorver radiação e baixo custo, poderá se constituir numa contribuição de grande relevância, como é o caso do próprio material vitrocerâmico.

Neste trabalho, o vitrocerâmico bruto, obtido via plasma, que denominamos “as-received”, foi refundido a 1300 °C e resfriado abruptamente, a fim de se obter um material vítreo, sendo então realizados tratamentos térmicos controlados para devitrificar em fases cristalinas e, conseqüentemente, aprimorar a propriedade óptica. A técnica de análise térmica diferencial (DTA) foi empregada para determinação das temperaturas de fusão e cristalização, a fim de estabelecer as temperaturas adequadas ao processo de devitrificação. Com objetivo de estudar o

efeito da microestrutura do material vitrocerâmico na propriedade óptica de absorção de radiação, foram conduzidas análises químicas, estruturais e de morfologia e quantificação das microfases cristalinas por diversas técnicas: espectrometria de fluorescência de raios-X, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Utilizou-se a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) para análise da composição, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para visualização da microestrutura, e a difração de raios-X (DRX) para identificação das estruturas cristalinas, bem como para a estimativa do tamanho e concentração dos cristalitos. Para relacionar as microestruturas com a propriedade óptica, foram realizadas análises de transmitância óptica em espectrofotômetro óptico.

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo de devitrificação controlada do material vitrocerâmico obtido via plasma de resíduo hospitalar e sua correlação com a propriedade óptica de absorver radiação na região ultravioleta. Tem também por objetivo desenvolver um estudo comparativo deste vitrocerâmico com produtos comerciais, como filtro óptico ultravioleta e infravermelho, e protetor solar ultravioleta, visando aplicações tecnológicas e contribuições sócio-econômicas.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1 Aspectos gerais dos resíduos hospitalares

Os resíduos hospitalares são compostos heterogêneos e caracterizados pela presença de diversos tipos de materiais, tais como seringas, vidraria, roupas, materiais orgânicos, materiais plásticos, entre outros (Dempsey et al., 1993; Nema et al., 2002; Ibanez, 2000). Por serem portadores de elevado poder patogênico e apresentarem alto risco de contaminação, estes se enquadram na categoria de resíduos Classe I, também denominados “red bags”. O resíduo hospitalar não tratado, contendo substâncias bacteriológicas, é considerado de risco potencial para a saúde humana e pode contribuir para aumentar a mortalidade, trazendo ainda outros sérios problemas para a humanidade, como doenças crônicas (Dempsey et al., 1993; Inaba, 1999; Lee et al., 1996; Wong et al., 1994). Por outro lado, existe ainda o risco das substâncias químicas destes resíduos, que se deve pela presença de produtos perigosos, como solventes e medicamentos (quimioterápicos, mercuriais, hormonais, analgésicos e antiinflamatórios), que podem trazer altíssimo potencial de contaminação para o solo, a água e, conseqüentemente, para as pessoas (Idris et al., 2002). Os resíduos hospitalares devem ser tratados de forma que suas características físicas, químicas e microbiológicas sejam alteradas, descaracterizando-os em seu potencial de risco, permitindo assim que sua disposição final seja feita de forma ambientalmente segura.

2.1.1 Processo de tratamento de resíduo hospitalar por plasma térmico

Embora seja uma prática comum, a incineração tradicional dos resíduos hospitalares gera, entre outras substâncias tóxicas, dioxinas, furanos e resíduos sólidos na forma de cinzas, que podem ainda ser perigosos pela presença de metais pesados, os quais podem ser lixiviados ao meio ambiente, o que requer a sua disposição em aterros controlados (Yufeng et al., 2003).

O processo de descontaminação do resíduo hospitalar por microondas, utilizado em diversas localidades, incluindo Campinas, no estado de São Paulo, também traz diversas desvantagens, tais como o alto custo da operação, a não garantia da esterilização completa do resíduo patogênico, a impossibilidade de serem tratados resíduos contendo grandes quantidades de materiais ferrosos, e também por não evitar a saturação dos aterros sanitários, pois não reduz o volume (apenas esteriliza), e o material resultante é disposto normalmente no aterro sanitário (Lee et al., 1996).

Dentre os diversos métodos empregados para o tratamento do resíduo hospitalar, o processo a plasma térmico transforma os resíduos perigosos em materiais que podem ser reaproveitados em outros processos, o que o torna bastante atrativo. A elevada temperatura do processo reduz o volume do resíduo, esterilizando-o e, podendo até aprisionar metais pesados na matriz vítrea formada. O método de vitrificação pode ser considerado um dos processos mais promissores e baratos para a estabilização de lixo sólido perigoso e pode ser aplicado para estabilização de uma variedade de formas de lixo, incluindo resíduos urbanos (Romero et al., 1999), industriais (Pisciella et al., 2001; Scarinci et al., 2000) e radioativos (Sheng et al., 2002; Tzeng et al., 1998; Pellerin et al., 2001). O plasma térmico é um dos meios mais versáteis de se obter altas temperaturas. Os equipamentos que fazem uso de plasma geram temperaturas da ordem de 10000° C, possuindo diversos usos práticos, entre eles, o tratamento de resíduos hospitalares. Atualmente, dentre as várias aplicações do plasma térmico, aquelas com fins ambientais têm cada vez mais relevância (Eddy et al., 1995).

O desenvolvimento da tecnologia do plasma térmico tem gerado grande interesse para o tratamento de resíduos, pois as cinzas que seriam produzidas num processo normal de

incineração são fundidas num reator a plasma, sendo obtidos, após o resfriamento, dois tipos de materiais inertes: uma matriz ferrosa e outra cerâmica.

A Figura 2.1 é uma representação esquemática do processo de tratamento a plasma para tratamento do resíduo hospitalar (Szente et al., 2001). Os resíduos são alimentados diretamente no reator, sem a necessidade de separação, preparo ou moagem. Dentro do reator encontram-se uma ou mais tochas de plasma que fornecerão a energia necessária para o processo. O material fundido no interior do reator a plasma permanece em temperaturas próximas a 1600 °C. Nesse ambiente ocorre a transformação físico-química dos resíduos no interior do reator. Os materiais orgânicos são totalmente decompostos em elementos (carbono, oxigênio, hidrogênio etc.) ou compostos simples (monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor d'água etc.). Os materiais voláteis saem do reator na forma de gás e são recolhidos em um condensador localizado fora do reator. Os gases gerados na decomposição do resíduo, em sua maioria CO e H₂, possuem alto poder calorífico e podem ser utilizados como fontes de combustível em um sistema integrado de co-geração de energia elétrica. Os materiais cerâmicos (sílica, alumina, silicatos e outros), e os materiais metálicos fundem-se e formam fases líquidas com densidades distintas, o que permite a sua separação. Após o vazamento e posterior resfriamento, são obtidos dois tipos de subprodutos: (i) material vitrocerâmico e (ii) matriz metálica. Embora o subproduto metálico tenha demanda como insumo para empresas metalúrgicas, a perspectiva de uso para a matriz vitrocerâmica restringia-se a aplicações de baixo valor agregado, como por exemplo, para confecção de blocos para construção civil. Um trabalho recentemente desenvolvido com o material vitrocerâmico obtido do resíduo hospitalar via plasma, permitiu a descoberta de uma propriedade inédita, a de bloquear radiação eletromagnética num largo espectro, desde ultravioleta até infravermelho (Suzuki et al., 2000).

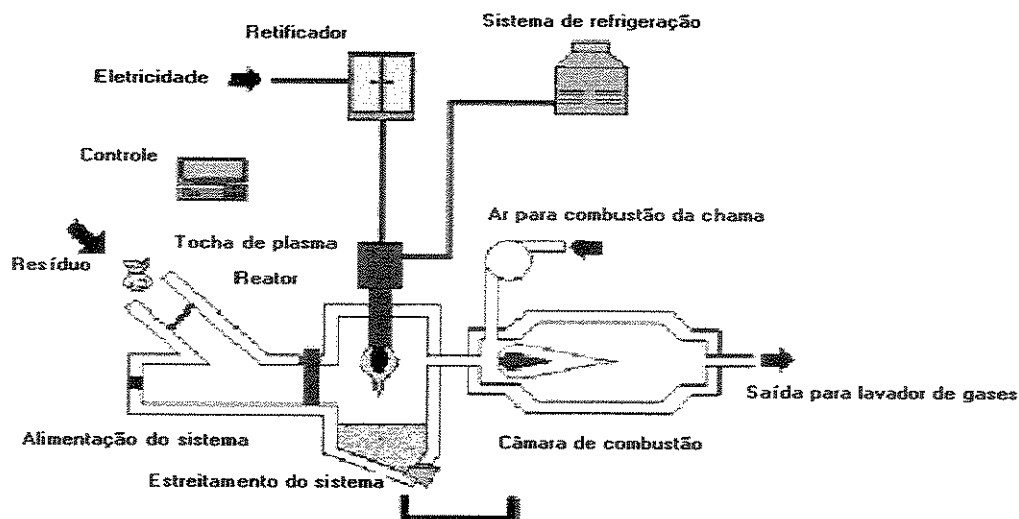


Figura 2.1. Representação esquemática do processo de tratamento de resíduo hospitalar por plasma térmico (Szente et al., 2001).

2.2 Materiais vitrocerâmicos

Os vitrocerâmicos são materiais policristalinos contidos em uma matriz amorfa, produzidos através da devitrificação ou cristalização (Izumitani, 1986) controlada de materiais vítreos (Hlaváč, 1983; Oveçoglu, 1997). Tais materiais são obtidos através de vidros inorgânicos, os quais passam por tratamentos térmicos adequados, a temperaturas elevadas (normalmente entre 500 a 1100 °C), por um período de tempo determinado, de forma a controlar o crescimento dos cristais na matriz vítrea (Strnad, 1986).

As características mais importantes dos materiais vitrocerâmicos estão relacionadas ao baixo coeficiente de expansão térmica, bem como boa resistência mecânica, química e ao desgaste e baixa condutividade térmica (Bocaccini et al., 1995). Além disso, são materiais relativamente fáceis de se produzir, podendo ser utilizadas técnicas convencionais de fabricação de vidros, permitindo obter vitrocerâmicas em larga escala isentas de poros. Dependendo dos

elementos químicos que os compõem, podem ser fabricados vitrocerâmicos transparentes ou opacos (Callister, 2002).

2.2.1 Princípios de formação dos vitrocerâmicos

Uma característica importante da cristalização dos materiais vitrocerâmicos é que tal processo não ocorre de forma simultânea em toda a matriz. Dessa forma, o processo de cristalização pode ser dividido em dois estágios principais: a nucleação e o crescimento dos cristais (McMillan, 1979). Isso acontece devido ao fato de que a maioria das transformações no estado sólido, como é o caso dos materiais vitrocerâmicos, não ocorre instantaneamente, pois obstáculos impedem o curso da reação e a torna dependente do tempo. Por exemplo, uma vez que a maioria das transformações envolve a formação de pelo menos uma nova fase que possui uma composição e/ou uma estrutura cristalina diferente daquela que a originou, são exigidos alguns rearranjos atômicos, via difusão, para que a transformação se processe. Outro impedimento à formação de uma nova fase consiste no aumento de energia que está associado com os contornos entre as fases, que são criados entre a fase original (no caso dos vitrocerâmicos, a matriz amorfa) e a fase que está sendo produzida (fases cristalinas) (Callister, 2002).

A nucleação dos cristais é importante para controlar o processo de cristalização do material e obter-se uma microestrutura fina. No estágio de nucleação, que pode ser do tipo homogênea ou heterogênea, são formados centros discretos de cristalização distribuídos por todo o material, os quais servirão como ponto de partida para o desenvolvimento de uma determinada fase cristalina (Smith, 1996). A nucleação homogênea ocorre de forma totalmente aleatória em todo o material, sendo difícil de ocorrer na prática, visto que o volume da fase inicial (núcleo) deve ser química, estrutural e energeticamente idêntico (Strnad, 1986). Por sua vez, a nucleação heterogênea tem início em imperfeições (riscos, bolhas e até mesmo a superfície externa do material) ou impurezas presentes na matriz, as quais agem como agentes nucleantes de cristais (Nascimento, 2000). Conseqüentemente, uma parte da fase amorfa original desaparece. A transformação atinge o seu término se for permitido que o crescimento das partículas da nova fase prossiga até que a proporção em condições de equilíbrio seja atingida. Portanto, a cinética de transformação de fase, isto é, a dependência em relação ao tempo da taxa de transformação, é uma consideração importante para o tratamento térmico de materiais.

Em geral, a temperatura ideal de nucleação dos cristais situa-se entre 50 a 100 °C acima da temperatura de transição vítrea do material (Cheng et al., 2003), embora tal fenômeno possa, a princípio, ocorrer dentro de uma larga faixa de temperatura (entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização). Entretanto, a nucleação a baixas temperaturas requer um longo período de tempo, sendo pouco significativa na prática. Por outro lado, em temperaturas maiores que a temperatura ideal de nucleação, a taxa de nucleação também diminui, pois a energia responsável pela nucleação dos cristais é reduzida (Park, 2002).

O crescimento da fase cristalina ocorre a partir do momento em que os núcleos de cristalização atingem um determinado tamanho crítico mínimo (Smith, 1996). Dessa forma, átomos da matriz amorfa são adicionados sucessivamente aos núcleos de cristalização, aumentando gradativamente o tamanho da fase cristalina (Nascimento, 2000).

Em resumo, o sucesso da preparação do material vitrocerâmico depende especialmente de assegurar que haja um número suficiente de agentes nucleantes de cristais (óxido de titânio, óxido de fósforo, óxido de zircônio, prata, ouro etc.) uniformemente distribuídos através do vidro, permitindo o crescimento dos cristais em função do tempo, na temperatura apropriada, isto é, temperatura de cristalização (Fredericci et al., 2000). Esses óxidos são importantes para a catalização do processo de nucleação, bem como para diferentes aplicações tecnológicas. Particularmente, o óxido de bário e o óxido de zinco reduzem a temperatura de fusão do vitrocerâmico e aumentam a “trabalhabilidade” do material. Já o Sb_2O_3 , é usado como agente refinante (Rielo et al., 2001).

2.2.2 Aplicações dos materiais vitrocerâmicos

A tentativa de se utilizar resíduos liberados em forma de pó, resultantes de processos de incineração de resíduos, escórias de alto-forno, entre outros, não é muito recente. Nos últimos 40 anos vários estudos têm sido propostos, inclusive matéria-prima para tijolos, manufatura de revestimentos cerâmicos, pavimentações de estradas, preenchimento em plástico e pintura, e recobrimento de metais. E, no caso específico de vitrocerâmicos, estes podem ser utilizados em aplicações mais nobres, como peças para utilização em fornos, isolantes elétricos, placas de circuitos impressos, peças de revestimento para construção civil, entre outras (Callister, 2002).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos e vitrocerâmicos, obtidos por reciclagem do pó de incineradores, tem adquirido uma importância particular (Barbieri et al, 1999). As principais razões encontradas são características interessantes da sua composição combinadas com técnicas de vitrificação e devitrificação (adicionando-se agentes nucleantes). Além do mais, os vidros e as tecnologias dos vitrocerâmicos são capazes de converter, a um baixo custo, composições químicas complexas em materiais úteis com perspectivas substanciais para explorações no mercado, absorvendo ao mesmo tempo elementos perigosos (que poderiam estar livres no ambiente) na forma de uma matriz vítrea inerte quimicamente homogênea (Barbieri et al., 1999; Boccaccini et al., 1995). Devido a essas vantagens, estudos têm sido realizados focando o controle das fases de cristalização do vitrocerâmico feito do pó liberado de incineradores. Dentre as estratégias que estão sendo empregadas, pode-se citar o ajuste da composição química do pó com aditivos e o controle das fases de cristalização por monitoramento das condições de tratamento térmico. Através destas estratégias, foram encontradas condições otimizadas para nucleação e cristalização através do tratamento térmico controlado (Park et al., 2003).

2.2.3 Propriedades do material vitrocerâmico obtido de resíduo hospitalar via plasma

O material vitrocerâmico do resíduo hospitalar obtido via plasma (Figura 2.2) foi preparado pelo Grupo de Plasma do IPT, coordenado pelo Dr. Roberto Szente. O trabalho de caracterização de suas propriedades foi conduzido na UNICAMP, no Laboratório LIQC.



Figura 2.2. Material vitrocerâmico obtido a partir do resíduo hospitalar via plasma térmico.

A análise por difração de raios-X revela a presença de um halo típico da fase amorfa em $2\theta = 30^\circ$, superpondo-se a estes picos de difração (fases cristalinas), que são característicos da estrutura vitrocerâmica (Figura 2.3). Duas fases cristalinas foram identificadas: a Ronita – $\text{Ca}_2(\text{Fe,Mg,Ti})_6(\text{Si,Al})_6\text{O}_{20}$ – e a Nefeline – $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$, envolvidas em uma fase vítrea amorfa. Na análise por espectrometria de fluorescência de raios-X (Tabela 2.1), confirmou-se a presença de elementos da fase Ronita e Nefeline, encontrados na análise por DRX da Figura 2.3. O material vitrocerâmico é constituído de elementos majoritários como O, Si, Ca, Al e Fe, e também outros tipos de metais pesados em menores concentrações, tais como Cr, Zn, Cu, Ni, entre outros elementos.

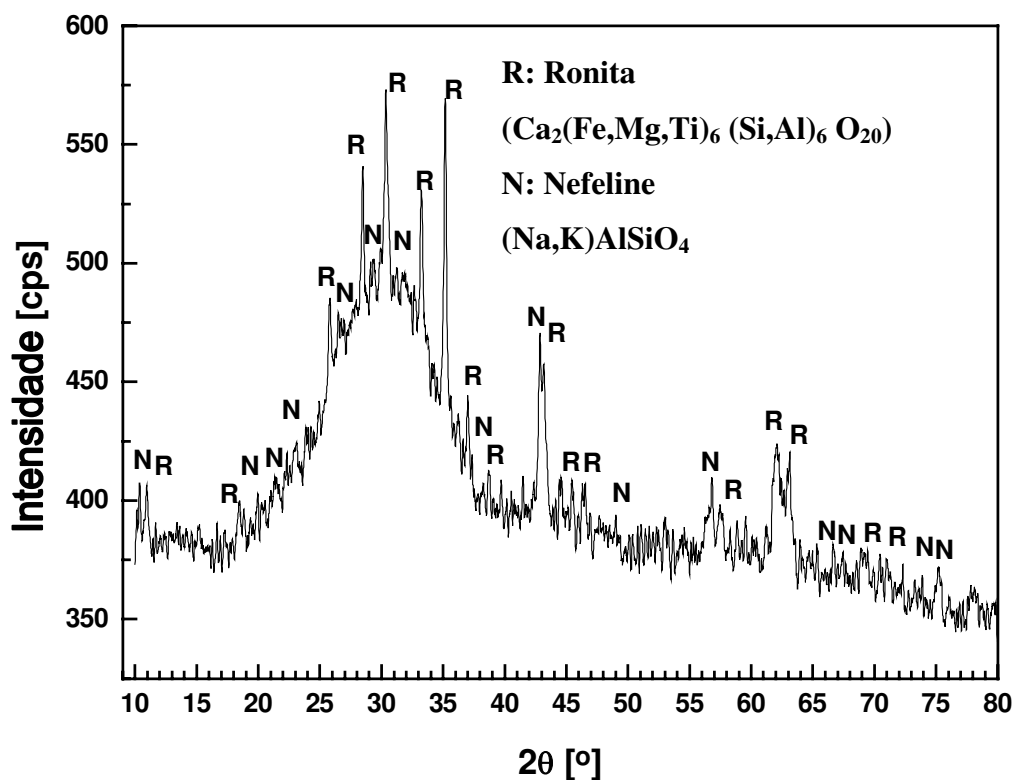


Figura 2.3. Difração de raios-X do material vitrocerâmico do resíduo hospitalar tratado por plasma. A superposição de fases cristalinas em matriz amorfa denota a estrutura típica de um material vitrocerâmico.

Tabela 2.1. Composição química do material vitrocerâmico, obtida por espectrometria de fluorescência de raios-X.

Concentração em % massa									
O		Si		Ca		Al		Fe	
38,0		10,8		11,9		9,9		9,7	
Na	Mg	P	S	K	Ti	Cr	Mn	Zn	Ba
3,7	1,9	0,9	0,1	1,8	2,5	0,2	0,2	0,3	0,3
Concentração em ppm									
Zr		Sr		Cu		Cl			
185		551		169		330			
Nb	Y	Rb		As		Ga		Ni	
37,6	16,6	37,0		10,9		13,9		81,9	

Através da imagem por microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtida pela técnica de elétrons retro-espalhados, apresentada na Figura 2.4, é possível visualizar a microestrutura do material vitrocerâmico. Podem-se observar duas principais componentes: a fase cristalina (de tonalidade clara), e a fase amorfa (de tonalidade mais escura). A análise química por EDS (espectrometria de energia dispersiva), realizada neste mesmo equipamento, indica que as regiões mais claras possuem maior concentração de elementos pesados, como é o caso do ferro, e as regiões mais escuras maior concentração de elementos mais leves, por exemplo, o alumínio e o sódio.

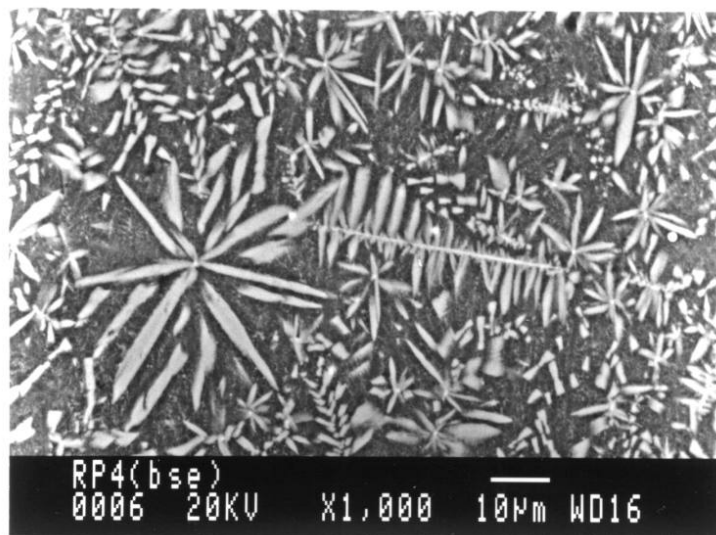


Figura 2.4. Imagem por MEV do material vitrocerâmico, obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Observa-se a fase cristalina (mais clara) na matriz amorfa (de cor escura).

Estudos conduzidos por espectrofotometria de absorção óptica revelaram a capacidade deste material de absorver radiação num largo espectro de ondas eletromagnéticas, desde o ultravioleta até o infravermelho. A Figura 2.5 apresenta os espectros de transmissão do material vitrocerâmico, que foram medidos na faixa de 180 a 3200 nm, em amostras com espessura de 0,8 mm. Para o material vitrocerâmico, observa-se que entre 200 e 850 nm, a radiação incidente é totalmente absorvida pelo material. A transmissão média entre 850 e 3200 nm é de 0,1%, com valores máximos aproximados de 0,3 e 0,7% em 1380 e 1860 nm, respectivamente. Comparando o espectro de transmissão deste material vitrocerâmico com o filtro comercial número 14 da norma DIN 4647, observou-se que os valores de transmitância são praticamente idênticos.

Portanto, foi observado que o material vitrocerâmico, mesmo sem nenhum tratamento térmico para melhor controle das fases geradas por devitrificação, absorve radiação ultravioleta, visível e infravermelho, cujos valores se enquadram na classificação de filtro número 14 da norma DIN 4647.

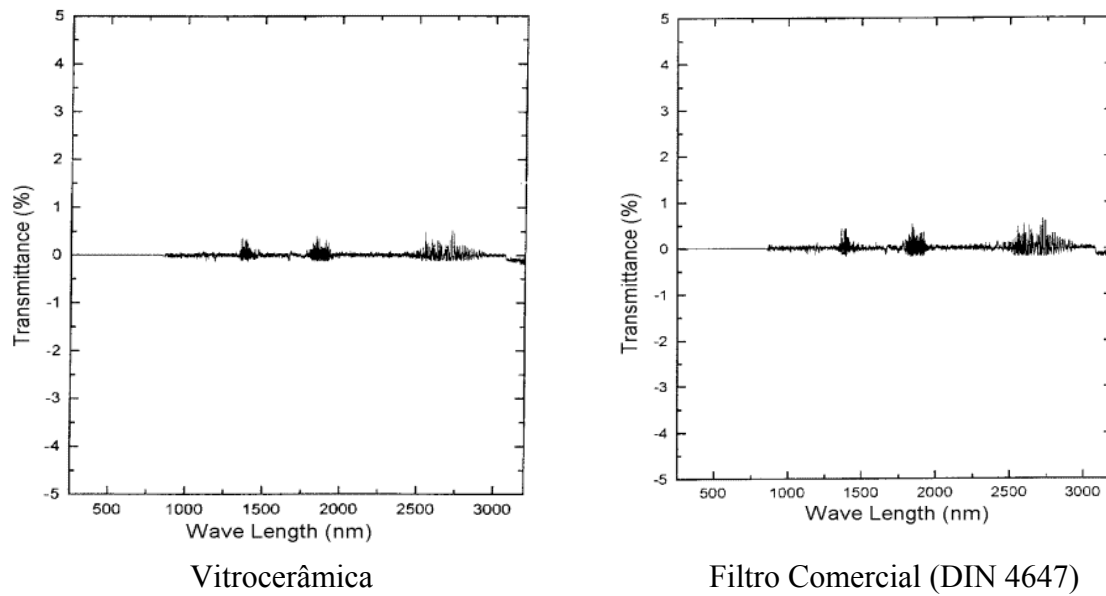


Figura 2.5. Espectros de transmitância óptica do vitrocerâmico obtido de resíduo hospitalar tratado por plasma e do filtro comercial (Suzuki et al., 2000).

2.3 Princípios de absorção da radiação eletromagnética

Quando a radiação eletromagnética passa através de um material sólido, parte dessa radiação pode ser transmitida através do meio, parte será refletida na interface entre os dois meios e parte será absorvida (

Figura 2.6).

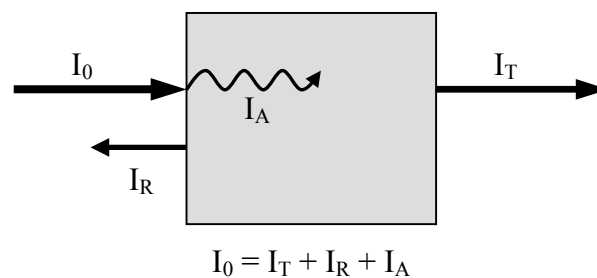


Figura 2.6. Esquema da interação que ocorre entre a radiação eletromagnética e um meio sólido.

onde: I_0 , feixe incidente;
 I_T , feixe transmitido;
 I_R , feixe refletido;
 I_A , feixe absorvido.

Como resultado da absorção de energia, os átomos ou moléculas passam de um estado de baixa energia (estado inicial ou fundamental) para um estado de energia mais alto (estado excitado). A energia da radiação eletromagnética absorvida é exatamente igual à diferença de energia entre os estados fundamental e excitado (Figura 2.7). Essa excitação com sua conseqüente absorção de energia pode ocorrer somente se a energia do fóton for maior do que a energia do espaçamento entre as bandas (ΔE).

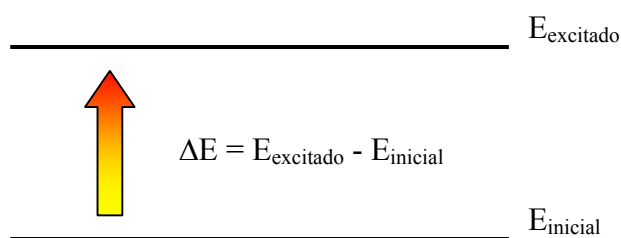


Figura 2.7. Esquema de variação de energia envolvida no processo de absorção óptica.

No caso específico da espectroscopia na região do ultravioleta e da luz visível, as transições resultantes da absorção da radiação eletromagnética são transições entre níveis de energia eletrônicos. Quando um átomo ou molécula absorve energia, um elétron passa de um orbital ocupado para outro não ocupado de maior energia potencial. Entretanto, a radiação ultravioleta e visível tem energia suficiente para provocar somente a transição dos elétrons de ligação (elétrons mais externos) (Skoog et al., 2002).

Quanto maior o número de átomos (ou moléculas) capazes de absorverem luz de um dado comprimento de onda, e quanto mais efetivamente cada um desses átomos ou moléculas absorverem a luz, maior será a absorção naquele comprimento de onda. Baseado nesses

conceitos, foi desenvolvida a expressão empírica a seguir (1), conhecida por lei de Lambert-Beer (Skoog et al., 2002):

$$A = \log \frac{I_0}{I_T} \rightarrow T = I_T/I_0, \quad (1)$$

onde: A, absorvância;

T, transmitância óptica;

I₀, radiação incidente na amostra;

I_T, radiação transmitida através da amostra.

Em materiais vitrocerâmicos, sabe-se que a absorção é causada pelo efeito do espalhamento em microcristais e predominantemente determinado pelo seu tamanho. É também conhecido que o espalhamento é uma das principais causas da atenuação na banda UV-VIS em materiais vitrocerâmicos (Khomenko et al., 2003). O espalhamento da luz pode ser assim descrito: quando uma partícula é excitada por um campo eletromagnético, os elétrons começam a oscilar com a mesma frequência que este campo. Essa oscilação ou perturbação dos elétrons devido a ação do campo eletromagnético resulta no espalhamento da luz (Kerker, 1969). A excitação do campo pode transformar a energia da onda eletromagnética, por exemplo, em energia térmica, sendo então denominado de processo de absorção (Noguez, 2005). O espalhamento da luz pode ser devido principalmente a dois efeitos: (i) espalhamento Rayleigh e (ii) espalhamento Mie. O espalhamento Rayleigh é aplicado em casos de partículas esféricas, dielétricas, pequenas e, no caso do TiO₂, para $\lambda < 400$ nm. A teoria de espalhamento Mie não tem limitações de tamanho e, no caso do TiO₂, é aplicada para $\lambda > 400$ nm (Judin, 1993). Dessa forma, para a faixa da radiação ultravioleta ($\lambda < 400$ nm), considera-se o espalhamento Rayleigh, que é dado pela equação (2) (Ximing et al., 2004):

$$I = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + n_0^2} \right)^2 N_0 V^2 I_0, \quad (2)$$

onde:

I, intensidade de espalhamento da luz;

I₀, intensidade da luz incidente;

λ , comprimento de onda da luz incidente;

n₁, índice de refração do material;

n_0 , índice de refração do meio;

N_0 , número de partículas no material;

V , volume da partícula isolada (considerando partículas esféricas, temos que $V = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$).

2.4 Bloqueadores solares e filtros ópticos para soldagem

A faixa de radiação ultravioleta usada em testes de bloqueadores ultravioleta comerciais compreende a faixa situada entre 290 e 400 nm (Norma FDA, 2003), faixa espectral que corresponde aos raios UVA e UVB (Figura 2.8).

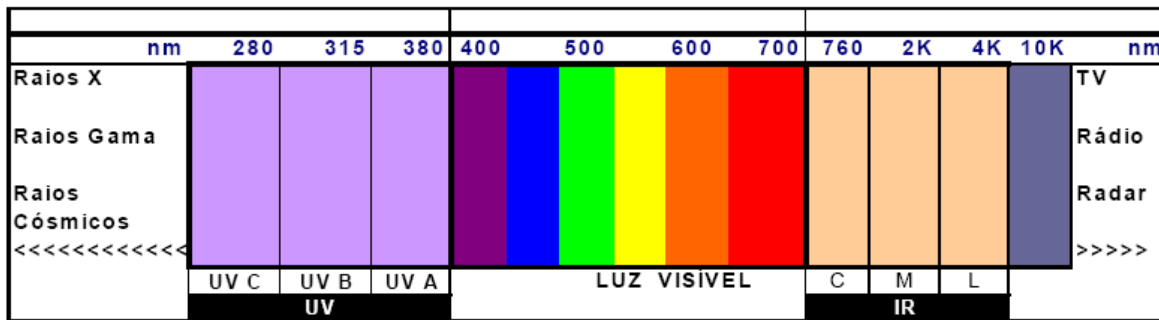


Figura 2.8. Espectro eletromagnético.

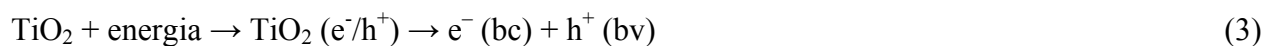
De uma forma geral, os bloqueadores UV comerciais são compostos por um creme base, chamado de emulsão não-iônica, na qual são adicionados os ingredientes ativos responsáveis efetivamente pelo bloqueio da radiação ultravioleta (Mitchnick, et al, 1978). Tais ingredientes ativos podem ser orgânicos ou inorgânicos, sendo que nos bloqueadores comerciais aplica-se uma formulação onde são empregados ingredientes ativos orgânicos e inorgânicos em conjunto, de acordo com normas de fabricação específicas (Norma FDA, 2003).

Por definição, um produto somente pode ser considerado como bloqueador UV quando apresentar um fator de proteção solar (FPS) igual ou superior a 2 (Norma FDA, 2003). De uma forma bastante simplificada, o FPS pode ser definido como sendo o grau de proteção proporcionado à pele com a aplicação do bloqueador UV, em comparação a uma região sem

aplicação do produto. Ou seja, um bloqueador UV com FPS 15, por exemplo, permite que a pele fique exposta por um período de tempo 15 vezes superior ao que seria permitido sem o uso do bloqueador. Os diferentes FPS são obtidos variando-se a composição dos ingredientes ativos na formulação do produto, tanto orgânicos quanto inorgânicos. Entretanto, é importante salientar que o FPS diz respeito somente ao bloqueio dos raios UVB, ao passo que estão sendo conduzidos estudos para correlacionar os raios UVA e o FPS (Neto, 2002).

Em protetores solares comerciais, os absorvedores da radiação UV (agentes orgânicos e inorgânicos) causam reflexão e espalhamento da luz. Um dos agentes inorgânicos empregados em protetores solares comerciais é o dióxido de titânio, o qual tem se demonstrado um eficiente fotocatalisador em meio aquoso, capaz de produzir radicais hidroxila e radicais ânion superóxido, que podem iniciar processos de oxidações (Brezová et al., 2005). Essas oxidações, geradas por radicais livres, podem danificar macromoléculas importantes, como o DNA, e aumentar a incidência de câncer de pele (Hidaka et al., 1997).

A radiação ultravioleta tem energia suficiente para fazer com que elétrons passem da banda de valência (bv) para a banda de condução (bc), formando um par elétron-vazio (e^-/h^+) (equação 3) (Konaka et al., 1999). Após a formação, elétrons e vazios recombinaem-se ou migram rapidamente para a superfície da partícula. Em meios aquosos, elétrons (e^-) reagem com o oxigênio (equação 4), enquanto que os vazios (h^+) reagem com íons hidroxila ou água, formando superóxidos e radicais hidroxilas (equação 5) (Dunford et al., 1997).



Os filtros ópticos para soldagem seguem a Norma DIN 4647. De acordo com essa norma, os filtros são classificados numa escala de 1 a 16, conforme a sua capacidade de absorver radiação, sendo o numero 16 o filtro com maior poder de bloquear radiação.

Com objetivo de estudar o efeito da microestrutura do material vitrocerâmico de resíduo hospitalar na propriedade óptica de absorção de radiação, foram conduzidas análises químicas, estruturais e de morfologia e quantificação das microfases cristalinas por diversas técnicas tais como, espectrometria de fluorescência de raios-X, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

2.5 Princípios das técnicas de caracterização

2.5.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

O método de análise por espectrometria de fluorescência de raios-X é uma das ferramentas analíticas largamente empregadas em laboratórios de análises e, da mesma forma, vem sendo aplicado em vários setores das indústrias para análise de resíduos.

A espectrometria de fluorescência de raios-X consiste na excitação da amostra utilizando-se a radiação branca gerada através de uma fonte de raios-X, usualmente de alta potência. Este método de ensaio tem a vantagem de ser não destrutivo, e envolve análises qualitativas e quantitativas, baseado nas medidas dos comprimentos de onda e intensidade das linhas espectrais emitidas pela excitação secundária dos elementos.

Quando uma amostra é bombardeada por um feixe de raios-X ou de elétrons, ocorre a interação do fóton ou do elétron com um átomo da amostra, podendo deslocar o elétron das camadas internas, deixando o átomo em estado de alta excitação (Figura 2.9). No processo de transição de um elétron de uma camada mais externa para ocupar esta posição, há a emissão de radiação, cujo comprimento de onda é correspondente à diferença dos níveis de energia das camadas eletrônicas envolvidas no processo de transição, do elemento em questão (Muller, 1972).

A energia de radiação, ou o comprimento de onda, são característicos de cada elemento quando interagem com a matéria e, por esse motivo, o elemento é identificado utilizando as linhas espectrais $K\alpha$ (elétrons que se movem da camada L para camada K), $K\beta$ (elétrons que se movem de camadas mais externas para camada K) e $L\alpha$ (elétrons que se movem da camada M para camada L). Este é o fundamento da espectrometria de fluorescência de raios-X.

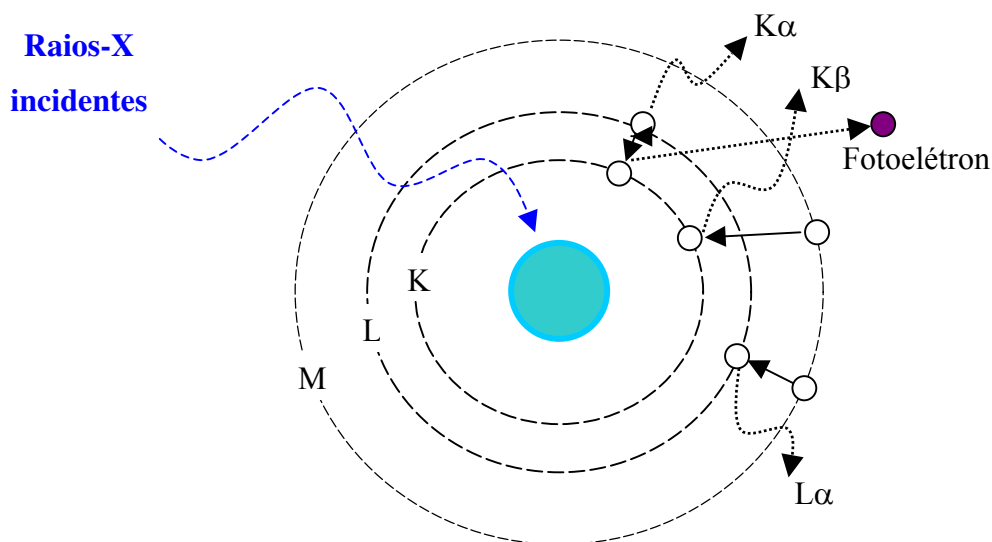


Figura 2.9. Transição eletrônica derivante dos raios-X característicos

No caso do equipamento RIX 3100, da Rigaku, empregado neste trabalho, os detectores usados são o contador de cintilação (SC), e o contador proporcional de fluxo de gás (F-PC). O detector contador de cintilação consiste de um dispositivo foto-luminescente, que gera fótons de raios ultravioleta, que por sua vez se chocam com a superfície sensível a radiação (cátodo) do fotomultiplicador, causando emissão de fotoelétrons, os quais são multiplicados e podem ser convertidos na forma de pulsos elétricos. Já o contador proporcional usa o processo de ionização das moléculas de gás pelos fótons de raios-X e geram tais pulsos. Neste caso, os fótons de raios-X captados atravessam uma janela de polipropileno (transparente aos raios-X com grandes comprimentos de onda, como no caso da fluorescência resultante de elementos leves). A análise por FRX, no caso do equipamento utilizado, oferece o método de quantificação que emprega curvas de sensibilidade, fornecidas pelo próprio software para cada elemento a ser analisado, chamadas de “Parâmetros Fundamentais”, empregada geralmente quando há impossibilidade de produzir-se padrões.

A seqüência usual para análises em amostras desconhecidas é determinar-se elementos presentes na amostra através de uma varredura total (análise qualitativa), refinando-se os resultados com uma análise semi-quantitativa, na qual excluem-se grande gama de espectros não representativos e, finalmente, análise quantitativa que, através de comparações entre as

intensidades teóricas e as conseguidas na leitura direta (levando-se em conta a sensibilidade já calibrada), obtém-se a concentração dos constituintes da amostra (Salvador, 1999).

2.5.2 *Análise Térmica Diferencial*

A análise térmica diferencial registra qualquer mudança de entalpia, ou seja, de calor exotérmico ou endotérmico causada por mudanças químicas, estruturais ou por transformações de fases. Na análise térmica diferencial, a diferença de temperatura (ΔT), entre uma amostra e uma amostra de referência não reativa é determinada em função do tempo (t), ou em função da temperatura (T), fornecendo informações úteis sobre as temperaturas dos eventos termodinâmicos e cinéticos. São colocados dois porta-amostras no equipamento, um da amostra a ser analisada e outro da referência, como mostra o diagrama do compartimento de DTA da Figura 2.10. O sistema é aquecido por meio de uma única fonte de aquecimento e a velocidade de aquecimento é uniforme. A temperatura da amostra é monitorada por meio de um termopar fixado na base do suporte da amostra e da referência e comparada com a temperatura de referência inerte, ao qual está submetida ao mesmo programa linear de aquecimento. A referência pode ser alumina em pó ou uma cápsula vazia. À medida que a temperatura do local onde estão as cápsulas é elevada, a uma velocidade de aquecimento constante, as temperaturas da amostra (T_a) e da referência (T_r) irão se manter iguais até que ocorra uma alteração física ou química na amostra. Se a variação for exotérmica, a amostra irá liberar calor e T_a será maior que T_r por um curto período de tempo. Se acontecer variação endotérmica, T_a será temporariamente menor que T_r . Essa diferença de temperatura (ΔT) é registrada em um gráfico em função da temperatura. Mudanças nas amostras, tais como fusão e cristalização, são registradas sob formas de picos. Um terceiro tipo de variação pode ser detectado, uma vez que as capacidades caloríficas da amostra e da referência são diferentes. Então ΔT nunca será igual a zero e uma variação calorífica causará o deslocamento na linha-base. O fenômeno mais comum associado ao terceiro tipo de variação de temperatura é a transição vítrea. A Figura 2.11 apresenta uma curva típica de uma análise térmica diferencial. O registro fornece somente os valores da temperatura nas quais ocorrem as mudanças nas amostras e se essas transformações são endotérmicas ou exotérmicas, ou ainda se ocorre apenas uma variação calorífica (Lucas et al., 2001; Machado, 1999).

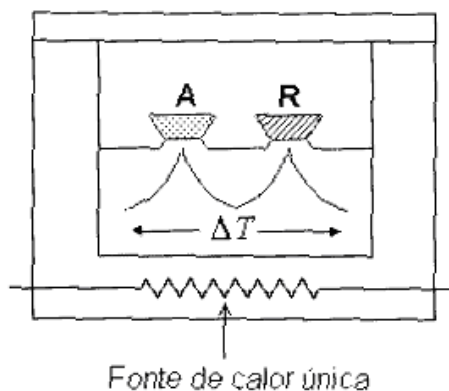


Figura 2.10. Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA.

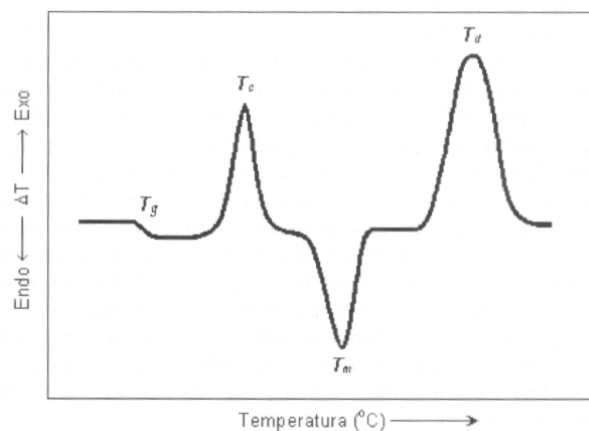


Figura 2.11. Curva típica de uma análise térmica diferencial.

2.5.3 Difração de Raios-X

Os métodos de difração (de raios-X, de nêutrons e de elétrons) são de grande importância na análise microestrutural. Permitem obter informações sobre a natureza e os parâmetros da rede, presença de defeitos na rede cristalina e amorfa, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais (Kawazol et al., 2003; Lin et al., 1990).

O princípio de análise por DRX pode ser assim descrito. O átomo individualmente espalha o feixe incidente de raios-X em todas as direções. Porém, quando os átomos estão regularmente espaçados em reticulado cristalino, dependendo da relação entre os comprimentos de onda, espaçamentos interplanares e ângulos de incidência, poderá satisfazer as condições de difração de Bragg (Figura 2.12).

Raios-X incidentes na amostra

Raios-X difratados pela amostra

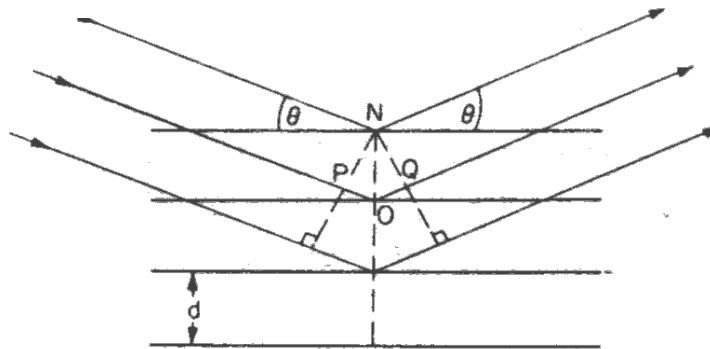


Figura 2.12. Diagrama da interação dos raios-X na amostra, gerando difração sobre os planos cristalinos (Lei de Bragg).

Para que ocorra interferência construtiva, a progressão aritmética da distância complementar do feixe difratado pelos planos subsequentes deve ser $PO + OQ$, atendendo, então, a conhecida lei de Bragg (equação 6):

$$2d_{hkl} = n\lambda \sin \theta, \quad (6)$$

onde:

n , é um número inteiro ($n = 1, 2, 3 \dots$);

λ , comprimento de onda da radiação utilizada, em Å;

d_{hkl} , distância interplanar dos planos hkl ;

θ , ângulo formado entre o plano (hkl) em questão e o feixe de radiação incidente.

Uma das principais aplicações da difratometria em pó por raios-X é a identificação de estruturas ou fases cristalinas.

2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresenta excelente profundidade de foco, permitindo a análise de superfícies regulares e irregulares com grande nitidez. O princípio deste microscópio é baseado nas possíveis interações que ocorrem entre o elétron e a matéria durante a incidência de um feixe de elétrons. As interações mais comuns que ocorrem entre o feixe de elétrons com a amostra sólida são a emissão de elétrons Auger, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons absorvidos, raios-X e elétrons transmitidos (Figura 2.13). Cada um desses eventos produz informações sobre a amostra.

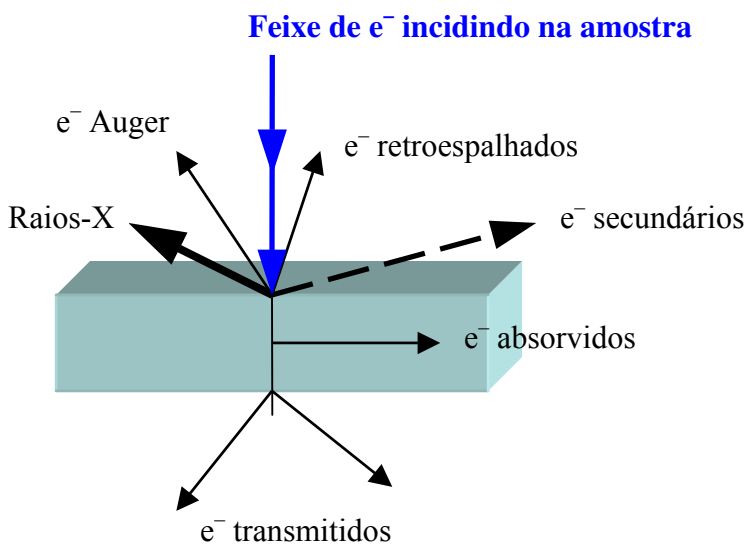


Figura 2.13. Esquema da interação do feixe de elétrons com a amostra sólida.

Neste trabalho foram utilizados elétrons retro-espalhados e raios-X fluorescentes. Os raios-X fluorescentes são utilizados para identificar e quantificar a composição das fases, através das imagens obtidas a partir de elétrons secundários e retro-espalhados. Os elétrons retro-espalhados apresentam imagem com menor resolução e qualidade que os elétrons secundários. Têm energia

alta, podendo ser aproximadamente igual a do feixe incidente. É indicado para aumento da ordem de até 2000x. Como os sinais são gerados de partes mais profundas da amostra, é possível visualizar detalhes logo abaixo da superfície, não observáveis usando elétrons secundários (Kitajima et al., 1999).

De forma simplificada, o MEV convencional, como o utilizado nesta pesquisa, é equipado com quatro elementos básicos: a coluna de elétrons, câmara das amostras, sistema de proteção à vácuo e sistema de controle eletrônico e de informação de imagens. O canhão de elétrons produz um estreito feixe divergente, empregando como fonte um cátodo de tungstênio aquecido à aproximadamente 2500 °C e os elétrons são acelerados na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas de 1 a 30 kV. As lentes obrigam o feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å) a atingir a superfície da amostra. O sistema de vácuo é essencial na operação do equipamento, pois a câmara das amostras deve ficar livre de átomos para não espalhar o fino feixe de elétrons. O limite de resolução de um MEV é cerca de uma ordem de grandeza maior que o microscópio óptico. Dessa forma, a profundidade do foco é melhorada em qualquer superfície eletricamente condutora e estável em vácuo (Metcalf, 1998).

2.5.5 Espectroscopia Óptica

A espectroscopia de absorção da radiação eletromagnética no ultravioleta/visível refere-se a comprimentos de onda entre 160 e 780 nm. Já a espectroscopia no infravermelho próximo estende-se desde o limite superior do comprimento de onda da região visível, em cerca de 770 nm, até 2500 nm (Skoog et al., 2002). A seguir será apresentado o princípio de funcionamento de um espectrômetro (UV-VIS-NIR).

Num espectrofotômetro ultravioleta/visível e infravermelho próximo (UV/VIS/NIR), as fontes de luz são geralmente duas lâmpadas, uma de Deutério (DL) e a outra Halógena (HL) para cobrir toda a faixa de trabalho do equipamento. Para operação no infravermelho próximo (NIR) e visível (VIS) o espelho M1 reflete a luz emitida pela lâmpada HL. Ao mesmo tempo, ele bloqueia a luz emitida pela lâmpada DL (Figura 2.14). Para operação no ultravioleta, o espelho M1 é levantado permitindo assim o acesso da luz UV emitida pela lâmpada DL ao espelho M2 (Figura 2.14). A troca durante a varredura do monocromador é automática. A luz emitida pelas

lâmpadas é refletida do espelho M2 ao espelho M3 e depois através do conjunto de filtro óptico FW até atingir o espelho M4. O conjunto de filtros FW está sincronizado com o motor do monocromador, permitindo assim uma pré-seleção antes do feixe de luz entrar no monocromador I. Do espelho M4, a luz é refletida para a entrada do monocromador I através de uma fenda. Todas as fendas estão montadas em um conjunto de fendas SA. A luz é colimada através do espelho M5 e refletida para o conjunto de grades holográficas do primeiro monocromador. Dependendo do comprimento de onda em que se está trabalhando serão usadas uma das duas grades de difração. A radiação é dispersa pela atuação da grade e produz o espectro. A rotação da mesma permite que seja selecionado um pequeno segmento e este será refletido para o espelho M5 e novamente para o conjunto de fendas SA, que restringirá a largura espectral da saída, tornando-a "quase monocromática" para depois atingir o espelho M6. O procedimento é análogo ao monocromador I, sendo a luz refletida e espalhada até atingir o espelho M6 e, depois, novamente o conjunto de fendas SA. Neste ponto, a radiação disponível já é muito monocromática.

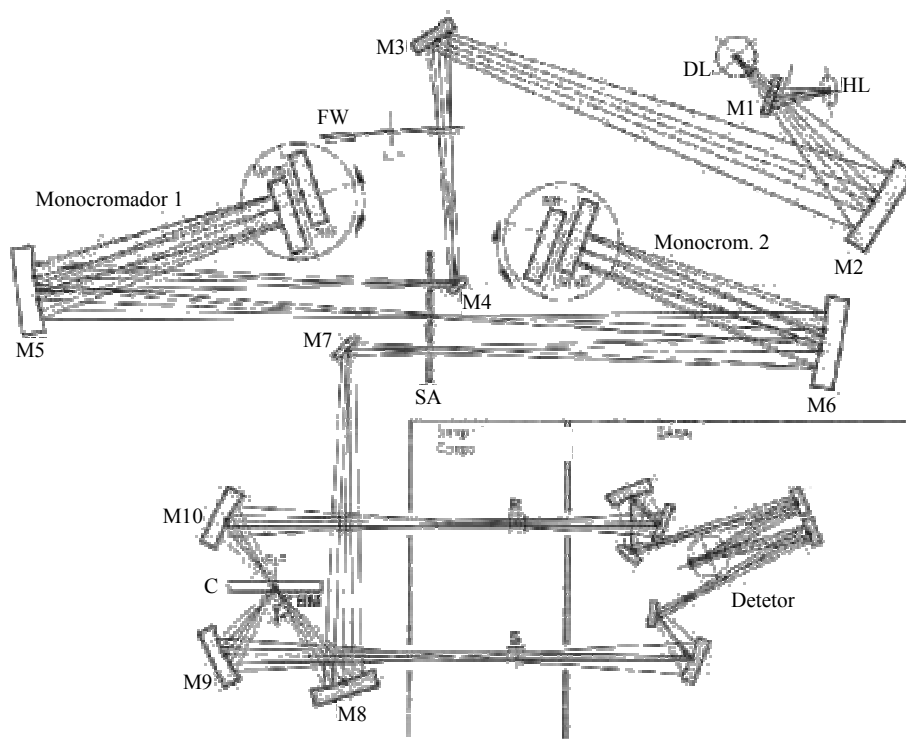


Figura 2.14. Esquema óptico de um espectrômetro UV-VIS-NIR.

A luz já tratada segue agora para o espelho M7 e, depois, para o espelho M8, até atingir o conjunto “chopper” C. Com o giro do “chopper”, o segmento do espelho, o segmento da janela e o segmento preto se alternam em frente ao feixe de luz, refletindo a luz para o espelho M9 (feixe da amostra), ou deixando a luz passar para o espelho M10 (feixe de referência), ou simplesmente absorvendo a luz, deixando assim o detector criar o sinal de "escuro". No compartimento das amostras, o feixe de radiação possui a dimensão de 10 mm de altura. A largura vai depender da espessura da fenda empregada (pode-se variar de 0,5 mm a 5 mm). Para uma fenda de 5 mm a largura do feixe é de 4,5 mm. O feixe de luz irá alternadamente atingir a amostra e a referência, através de mais espelhos, até atingir o detector apropriado. Uma fotomultiplicadora trabalha na região de UV/VIS e um detector de PbS é usado na região NIR. A troca de detectores também é automática e ocorre em 860 nm.

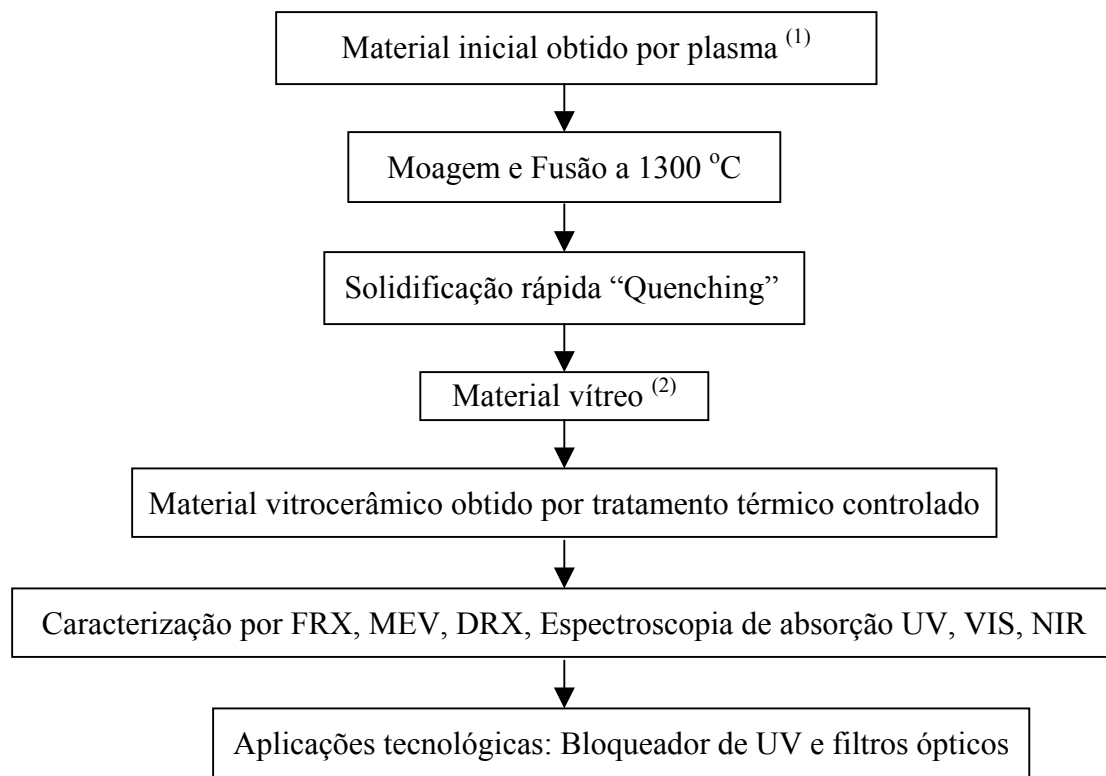
Os espectrômetros fornecem como resultado da medida um gráfico de intensidade da luz transmitida ou absorvida em função do comprimento de onda (Dyer, 1969).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Preparação de materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho, primeiramente foi conduzida a moagem, fusão e solidificação rápida de 15 amostras do material “as-received”, a fim de obter-se uma estrutura amorfa, sem efeito de cristalizações aleatórias geradas pelo tratamento por plasma do resíduo hospitalar. Em seguida, esse material amorfo foi submetido a tratamentos térmicos para devitrificação em temperaturas controladas. Com este procedimento foram obtidos microcristais de modo controlado, incluindo a dimensão média e concentração dos cristalitos, para estudar a sua influência com a propriedade de absorção óptica do material. As principais etapas experimentais são representadas no diagrama da Figura 3.1.



- Obs.:**
1. Foram realizados ensaios de FRX para determinar a composição química do material.
 2. Para confirmar o estado vítreo do material, foram conduzidos ensaios de DRX e, para determinar as temperaturas de cristalização do material, ensaios de DTA.

Figura 3.1. Fluxograma simplificado do trabalho experimental.

O material vitrocerâmico obtido por plasma térmico foi moído em um moinho de bolas com recipiente de sílica, utilizando como bolas para moagem pedras maiores do próprio resíduo hospitalar, para evitar contaminação. Neste procedimento, obteve-se granulometria inferior a 250 µm (60 mesh). O material moído, peneirado e homogeneizado passou por fusão a 1300 °C durante 9 horas, a fim de obter-se um material homogêneo e sem poros. O processo de fusão foi realizado em um forno elétrico EDG F1700 (Figura 3.2a-b), seguido por resfriamento rápido (“quenching”). Este processo consistiu em verter rapidamente o material fundido sobre uma chapa de aço carbono, sendo recoberto por outra chapa também de aço carbono, ambas à temperatura ambiente (Figura 3.2c-d). Testes preliminares indicaram que usando este procedimento, obtinha-se um material praticamente amorfo.



a)



b)



c)



d)

Figura 3.2. Processo de fusão e resfriamento rápido. a) Forno EDG F1700 usado para a fusão do material vitrocerâmico. b) Amostra sendo retirada do forno após 9 horas de fusão a 1300°C. c) Processo denominado de “quenching”, em que a amostra está sendo vertida em chapa metálica e, em seguida, sendo recoberta por outra chapa. d) Amostra após o processo de “quenching”.

3.1.1 *Análise térmica diferencial*

Antes de serem efetuados os tratamentos térmicos de cristalização controlada do resíduo hospitalar, foi conduzido o ensaio de análise térmica diferencial (DTA), em um equipamento Netzsch-Thermiche Analyse, modelo STA 409-EP (Figura 3.3), com o material pós-fusão seguido por choque térmico, de forma a determinar-se as temperaturas de cristalização do material. Para os ensaios de DTA, as amostras foram moídas até 250 μm e acondicionadas em

cadinhos de alumina. O material de referência (cadinho vazio) e a amostra no cadinho foram acondicionados na câmara de aquecimento do analisador térmico de forma simétrica com respeito ao forno. A temperatura foi controlada por um termopar tipo S, com emprego na faixa de 0 a 1550 °C. As condições operacionais foram: atmosfera protetora de hélio e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Na determinação das temperaturas de fusão e transformação de fases apresentadas no termograma, foi utilizado o software da Netzsch “Proteus Analysis”.



Figura 3.3. Equipamento para o ensaio de DTA - Netzsch-Thermiche Analyse, modelo STA 409-EP.

Nesta etapa do trabalho, foram também realizados ensaios de DRX para analisar a estrutura do material.

3.1.2 Tratamento Térmico de Cristalização

Após a obtenção do material resultante do processo de refusão a 1300 °C e posterior resfriamento abrupto, foram efetuados os tratamentos térmicos de cristalização controlada nas amostras em triplicata, em forno elétrico Bravac 1285, da seguinte forma: (i) tratamento térmico a 770°C para nucleação dos cristais (100 °C acima da temperatura de transição vítrea, determinada pelo ensaio de DTA), por um período pré-estabelecido de 1 hora; (ii) tratamento térmico a temperaturas de 850, 900, 950, 1000 e 1050 °C para crescimento dos cristais, durante

um período de 2 horas. As amostras foram colocadas no forno à temperatura ambiente, sendo em seguida dado início ao processo de aquecimento do forno. A retirada das amostras, foi efetuada após o forno ter esfriado até a temperatura ambiente.

O procedimento de tratamento térmico de cristalização teve como objetivo alterar a microestrutura do material (Kavouras et al., 2003), tornando-se possível a avaliação do comportamento de absorção óptica em função da microestrutura (Gao et al., 1999; Morikawa e Fujita, 1999; Nehl e Ginley, 2000).

3.2 Técnicas de Análise Utilizadas

A caracterização das amostras, tanto do material bruto, quanto após os tratamentos térmicos (fusão/resfriamento abrupto e cristalização), foram conduzidas por: (i) microscopia eletrônica de varredura, para visualização da microestrutura; (ii) difração de raios-X, para identificar e quantificar (medida relativa) a concentração da estrutura cristalina e medir o tamanho médio das partículas formadas; (iii) espectrometria de fluorescência de raios-X, para análise da composição química do material; (iv) espectrofotometria de absorção UV/VIS/NIR, com objetivo de correlacionar o efeito da transmitância óptica com a microestrutura.

Os ensaios de espectrofotometria de absorção UV/VIS/NIR também foram realizados em amostras de bloqueadores comerciais à base de TiO_2 e ZnO e filtros ópticos para máscaras de solda comerciais, com o objetivo de determinar a capacidade de bloquear radiação ultravioleta em comparação com o material em estudo.

3.2.1 Análise por Difração de Raios-X

As análises de DRX foram realizadas em amostras em pó (Figura 3.4) no difratômetro Rigaku DMAX 2200 (Figura 3.5), com uma varredura θ - 2θ no intervalo angular de 10° a 90° em 2θ , com passo $\Delta\theta = 0,2^\circ$, e tempo de contagem de 6 segundos/passos. Essa primeira varredura θ - 2θ determinou a faixa de interesse (onde apareciam os picos de cristalização). A partir desse

resultado, os ensaios posteriores foram realizados somente na faixa de interesse, com passo de $\Delta\theta = 0,02^\circ$, e tempo de contagem de 13 segundos/passo.

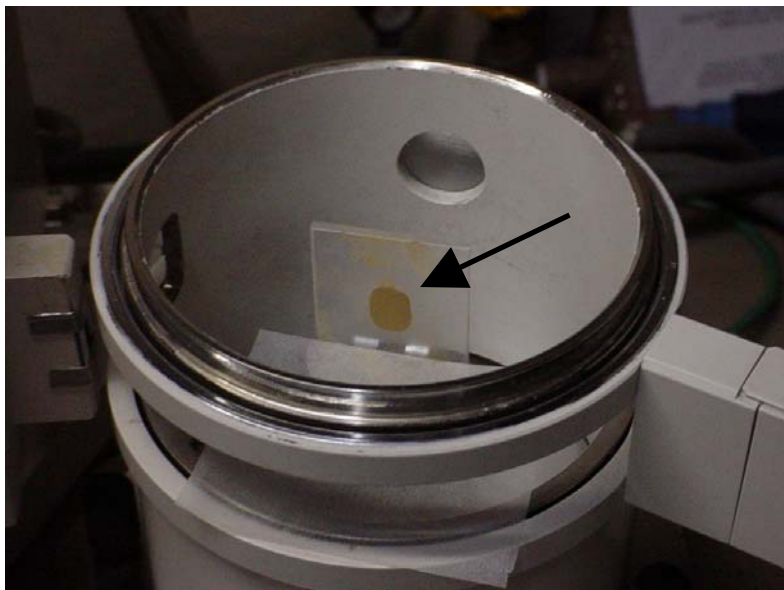


Figura 3.4. Amostra (seta) usada na análise de DRX.



Figura 3.5. Difratorômetro Rigaku DMAX 2200.

Para a identificação das estruturas presentes foi utilizado a base de dados JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards, JCPDS- PCPDF WIN, 1997). Através de experimentos anteriores, estimou-se que nestas condições o equipamento detectava estruturas cristalinas com concentrações mínimas de 1 a 2%, dependendo do número atômico dos elementos químicos presentes na microestrutura.

Através de medidas por difração de raios-X, foram conduzidas as avaliações sobre o estado amorfo do material resfriado abruptamente (“as-quenched”). Com esta técnica foi possível detectar a presença de fases cristalinas e identificar as respectivas estruturas cristalinas após o processo de tratamento térmico para devitrificação com auxílio da base de dados JCPDS.

Para estimar o tamanho médio dos cristalitos e a intensidade integrada relativa (calculado através da área dos picos de difração), efetuou-se varredura sobre o perfil de difração de cada fase cristalina, com passo angular de 0,004° e tempo de contagem de 10 segundos/passo. A intensidade integrada relativa é proporcional à concentração da fase cristalina, conforme a equação (7) a seguir (Cullity, 1978):

$$I_X \propto \frac{K \cdot c_X}{\mu_m}, \quad (7)$$

onde: I_X , intensidade integrada relativa da fase X;

K , constante de proporcionalidade;

c_X , concentração da fase X;

μ_m , coeficiente de absorção linear do vitrocerâmico.

Através dos perfis dos picos de difração, utilizou-se a fórmula proposta por Scherrer (8) (Cullity, 1978) para estimar o tamanho médio dos cristalitos correspondente a cada fase cristalina.

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B}, \quad (8)$$

onde: t , tamanho médio do cristalito, em Angstroms;
 λ , comprimento de onda da radiação, em Angstroms;
 B , largura à meia altura do perfil de difração, em radianos;
 θ_B , ângulo de Bragg.

A correção do fator instrumental na largura do perfil de difração foi realizada usando amostra padrão. Considerando que o perfil de difração corresponde a função gaussiana, a deconvolução do perfil experimental, devido ao efeito do alargamento instrumental, pode ser expresso como $B^2_{\text{real}} = B^2_{\text{amostra}} + B^2_{\text{instrumental}}$.

3.2.2 *Análise Óptica de Superfície*

Através do analisador de imagens Q500-MC (LEICA), acoplado ao microscópio óptico Neophot 32, foi calculada para a fase 1, através do contraste das regiões cristalinas e amorfas revelado pelas imagens, a porcentagem de cristais por área das amostras tratadas termicamente em temperaturas diferentes. Para as fases 2 e 3, por apresentarem composição química próxima à da matriz, não observou-se contraste nas imagens, impossibilitando a realização da medida por metalografia.

3.2.3 *Análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X*

Para o ensaio de FRX foi utilizado o espectrômetro da Rigaku, modelo RIX-3100 (Figura 3.6), sendo a análise feita em uma pastilha composta de pó (na granulometria de 250 μm) compactado em uma prensa hidráulica sob pressão de 10 MPa durante 45 segundos, formando a pastilha para a realização da análise (Figura 3.7).

As medidas de FRX forneceram informações quantitativas e qualitativas da composição do resíduo hospitalar. Primeiramente foi feita a análise qualitativa para detecção dos elementos presentes. Em seguida, realizou-se a análise quantitativa, para quantificação dos elementos determinados na análise qualitativa. Para essas análises utilizou-se o padrão interno do “software”, denominado parâmetros fundamentais, para quantificação dos elementos.



Figura 3.6. Espectrômetro de fluorescência de raios-X, Rigaku, modelo RIX-3100.

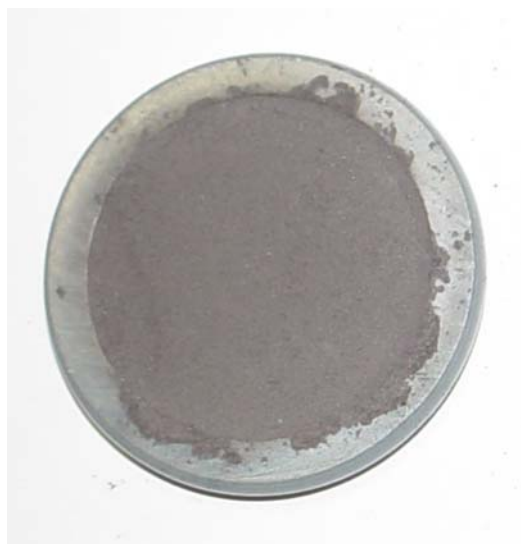


Figura 3.7. Pastilha confeccionada para a realização da análise por FRX.

3.2.4 *Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura*

As amostras vitrocerâmicas foram embutidas em baquelite e, posteriormente, submetidas a polimento com pasta de carbeto de silício (SiC) #800 e #1000, com a finalidade de minimizar os relevos da superfície a ser analisada, seguido por um polimento fino com óxido de cério (polimento óptico). Seguindo-se a limpeza superficial com ultra-som, ataque químico com ácido

fluorídrico 5% durante 15 segundos e posterior metalização com ouro, os corpos-de-prova foram examinados no equipamento JEOL, modelo JXA 840-A (Figura 3.8). Foi empregada a técnica de elétrons retro-espalhados, visando o melhor contraste entre os micro-cristalitos e a matriz amorfa.



Figura 3.8. Microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JXA 840-A.

Com a utilização do MEV, foi possível visualizar imagens obtidas por elétrons retro-espalhados, tornando possível a identificação das fases presentes, enquanto que a microanálise química da matriz interdendrítica, dendrita e das regiões mais claras (brilhantes) foi efetuada utilizando-se a técnica de EDS, no mesmo equipamento.

3.2.5 *Análise por Espectrofotometria Ultravioleta, Visível e Infravermelho*

Após os tratamentos térmicos de cristalização, as amostras foram moídas manualmente em almofariz de ágata até atingir a granulometria inferior a #400. Esse tamanho de grão foi utilizado levando-se em consideração a faixa determinada por fabricantes de bloqueadores ultravioleta comerciais (Mitchnick, et al., 1978). As amostras em pó foram então misturadas com uma emulsão não-iônica (creme base) denominada comercialmente Polawax, cuja composição química é apresentada na Tabela 3.1 (Rowe et al., 2003).

Tabela 3.1. Composição da loção não-iônica Polawax.

Descrição	Concentração
Polawax wax	5,00%
Crodalan L.A	1,50%
Base de absorção líquida Croda	1,00%
Uniphen	0,75%
B.H.T.	0,05%
EDTA	0,10%
Propilenoglicol	5,00%
Água destilada	86,60%

Foram feitas misturas do vitrocerâmico com o creme base em amostras do material bruto (“as received”), material obtido após a fusão e processo de “quenching” e das amostras tratadas termicamente nas temperaturas de cristalização (de 850 a 1050 °C), usando a concentração de 10% em peso do material vitrocerâmico.

Também foram realizadas 4 misturas adicionais do vitrocerâmico com o creme base usando o material tratado termicamente a 1000 °C (conforme será melhor explicado mais adiante neste trabalho, essa foi a temperatura na qual as amostras apresentaram maior absorção óptica), com concentrações em peso de 3, 4.5, 7 e 10%, a fim de analisar a transmitância óptica em diferentes concentrações do vitrocerâmico na mistura.

As medidas de transmitância óptica foram realizadas no espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 9 UV-VIS-NIR (Figura 3.9), na região ultravioleta (faixa entre 290 a 400 nm, usada para medida de transmitância óptica em bloqueadores comerciais). Uma cubeta de quartzo (Figura 3.10), com espessura de 0,2 mm, foi usada como porta-amostra das misturas.

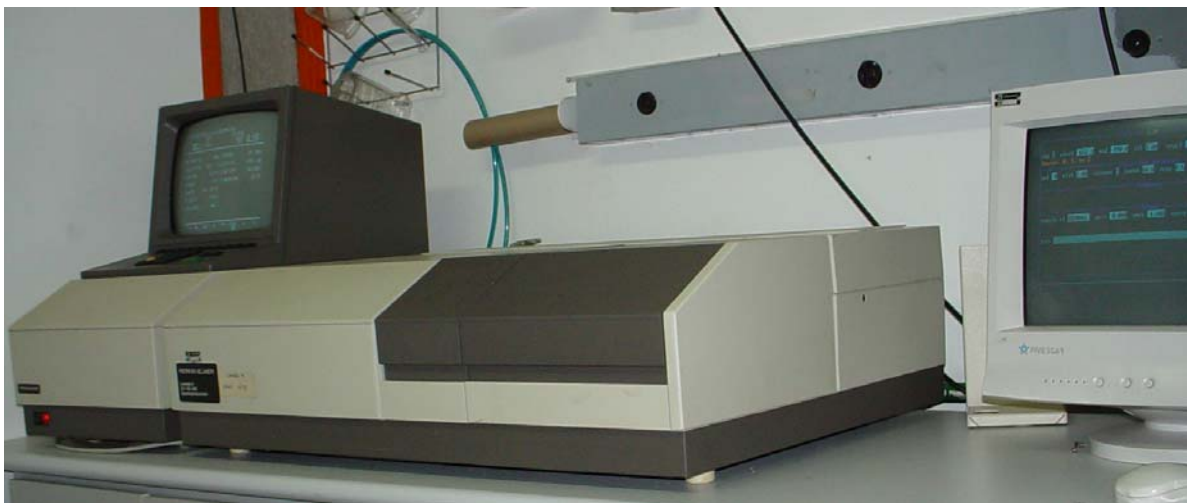


Figura 3.9. Espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 9 UV-VIS-NIR.

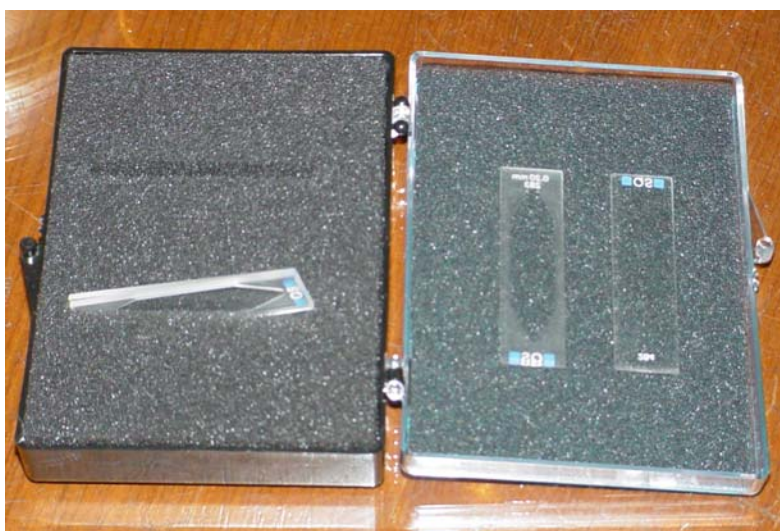


Figura 3.10. Cubeta de quartzo com espaçamento de 0,2 mm usado para os ensaios de transmitância óptica.

As cubetas de quartzo apresentadas na Figura 3.10 também foram empregadas para efetuar medidas de espectrofotometria em amostras de protetor solar comerciais, à base TiO_2 e ZnO .

Foram também realizadas medidas de espectrofotometria óptica em amostras do material vitrocerâmico tratado termicamente, em forma de placas, com espessura de aproximadamente 0,4 mm, polidas com acabamento óptico. Amostras de filtros ópticos comerciais para máscara de

solda, confeccionados de acordo com a norma DIN 4647, também foram submetidos ao mesmo ensaio. Entretanto, nesses filtros não foi efetuado o polimento óptico, visto que a capacidade de absorção de radiação ultravioleta e infravermelha desses filtros está relacionada à espessura com a qual foram fabricados.

As análises de espectrofotometria na região do ultravioleta foram conduzidas com amostras de protetores solares comerciais e ultravioleta e infravermelho próximo com filtros para máscara de solda com o objetivo de avaliar a capacidade de absorção de radiação do material vitrocerâmico em comparação com os produtos comerciais destinados ao mesmo fim.

3.3 Testes de inertização

Ensaio de inertização conduzidos anteriormente no material vitrocerâmico obtido do resíduo hospitalar via plasma demonstraram que o material é inerte (Szente, 1995). Entretanto, o presente trabalho de pesquisa também realizou um novo teste de inertização de acordo com a norma ABNT NBR 10005 - Lixiviação de Resíduos. Segundo essa norma, o ensaio foi realizado em um meio contendo solução de ácido acético 0,5N, com pH $5 \pm 0,2$, durante um período de 28 horas (Figura 3.11). Em seguida, a solução lixiviada foi filtrada em um sistema de filtração com membrana de 0,45 μm (Figura 3.12). Após a realização do ensaio, foi feita a análise química do material lixiviado para verificação da periculosidade do resíduo. A análise química dos possíveis metais liberados na solução de lixiviação foi conduzida por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX). A solução lixiviada foi concentrada em papéis filtros em diferentes alíquotas, para a realização das medidas por FRX. Essas diferentes alíquotas foram analisadas para verificação da confiabilidade das medidas.



Figura 3.11. Ensaio de lixiviação.



Figura 3.12. Sistema para filtração com membrana de $0,45\ \mu\text{m}$

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Análises por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Nas análises de espectrometria de fluorescência de raios-X, verificou-se que o material vitrocerâmico de resíduo hospitalar obtido por plasma (antes do tratamento térmico controlado), usado neste trabalho, apresentou composição química análoga ao material “as-received” de outro lote (Tabela 2.1 - Capítulo 2), tendo como elementos majoritários o oxigênio, o cálcio, o silício, o ferro e o alumínio.

Comparando as análises químicas do material bruto e do material pós-tratamento térmico, observou-se que a composição química não sofreu alteração devido aos tratamentos térmicos de fusão e cristalização. Os valores das análises químicas para o material antes do tratamento térmico controlado são apresentados na Tabela 4.1. Analisando-se os dados da Tabela 4.1, observa-se que os elementos químicos majoritários (oxigênio, cálcio, silício, ferro e alumínio) mantiveram-se inalterados, visto que as pequenas variações de concentração observadas encontram-se dentro da margem de erro de medida.

Em estudos anteriores realizados com resíduos hospitalares obtidos a plasma, já havia sido verificado que, independentemente dos lotes das amostras (provenientes da mesma fonte geradora de resíduos), a composição química básica permanecia constante, apresentando apenas pequenas flutuações (Suzuki et al., 2000).

O motivo da escolha da amostra tratada termicamente a 1050 °C, para comparação com o material bruto, foi o fato de que tal temperatura foi a mais alta empregada nos tratamentos térmicos controlados. Portanto, como não ocorreu variação na composição química da amostra tratada à temperatura de 1050 °C, tais resultados indicam que os tratamentos térmicos controlados não alteraram a composição química inicial.

Tabela 4.1. Composição química por FRX de amostras do material bruto e do material após tratamento térmico controlado.

Elemento químico	Material bruto (% em peso)	T1050 (% em peso)
O	45,401 ± 0,496	46,387 ± 0,439
Ca	12,667 ± 0,413	12,318 ± 0,134
Si	10,075 ± 0,504	9,831 ± 0,038
Fe	9,967 ± 0,790	10,015 ± 0,190
Al	8,983 ± 0,262	9,131 ± 0,054
Na	4,095 ± 0,077	3,804 ± 0,063
Ti	2,512 ± 0,241	2,548 ± 0,054
Mg	2,243 ± 0,028	2,164 ± 0,026
K	1,909 ± 0,037	1,790 ± 0,021
P	0,934 ± 0,065	0,936 ± 0,014
Zn	0,305 ± 0,036	0,294 ± 0,008
Ba	0,290 ± 0,033	0,295 ± 0,007
Cr	0,158 ± 0,010	0,170 ± 0,004
Mn	0,159 ± 0,010	0,158 ± 0,000
S	0,152 ± 0,012	0,011 ± 0,000
Sr	0,052 ± 0,010	0,054 ± 0,002
Cl	0,028 ± 0,011	0,015 ± 0,001
Cu	0,021 ± 0,002	0,020 ± 0,000
Zr	0,019 ± 0,002	0,019 ± 0,001
Y	0,021 ± 0,004	0,022 ± 0,000
Ni	0,006 ± 0,004	0,014 ± 0,001
Nb	0,004 ± 0,001	0,004 ± 0,000

Em outros países, como por exemplo Taiwan, a composição do resíduo hospitalar, isto é, os produtos que o compõem (materiais plásticos, metais etc.), são diferentes da composição

brasileira, resultando em composições químicas diferentes. Na análise química deste material, verificou-se a presença de elementos majoritários como o oxigênio, o silício, o cálcio, o cromo, o zinco, o alumínio entre outros (Chu et al., 1998), apresentados na Tabela 4.2. A alta concentração de Cromo se deve ao processo de erosão do cadinho utilizado no tratamento térmico, que também era constituído de Cromo e, uma parcela é atribuída ao aço inoxidável presente no lixo hospitalar (Chu et al., 1998).

Tabela 4.2. Análise química das amostras da matriz cerâmica de resíduos hospitalares de Taiwan.

Elementos	Concentração
O	25,8142
Si	20,6870
Ca	17,9934
Cr	16,0491
Zn	6,4219
Al	3,8801
Mn	3,4685
Fe	2,3506
Pt	2,0527
K	0,6857
Mg	0,5968

4.2 Análise Térmica Diferencial

Após a fusão e resfriamento abrupto do material vitrocerâmico, o mesmo foi submetido à análise térmica diferencial (DTA), sendo observados determinados fenômenos característicos de transição vítrea, cristalização e fusão da amostra. Através do termograma obtido após os ensaios de DTA (Figura 4.1), observou-se que o fenômeno de transição vítrea ocorre aproximadamente a 668 °C, sendo que a partir de 846 °C inicia-se a cristalização do material, fenômeno caracterizado pelo evento exotérmico. Além disso, a assimetria do pico de cristalização (Figura 4.2) pode indicar a presença de mais de uma fase cristalina cristalizando-se em temperaturas muito próximas. O início da fusão apresentou-se em torno de 1070 °C, atingindo-se a fusão completa em 1129 °C, verificado pelo evento endotérmico, conforme apresentado na Figura 4.1.

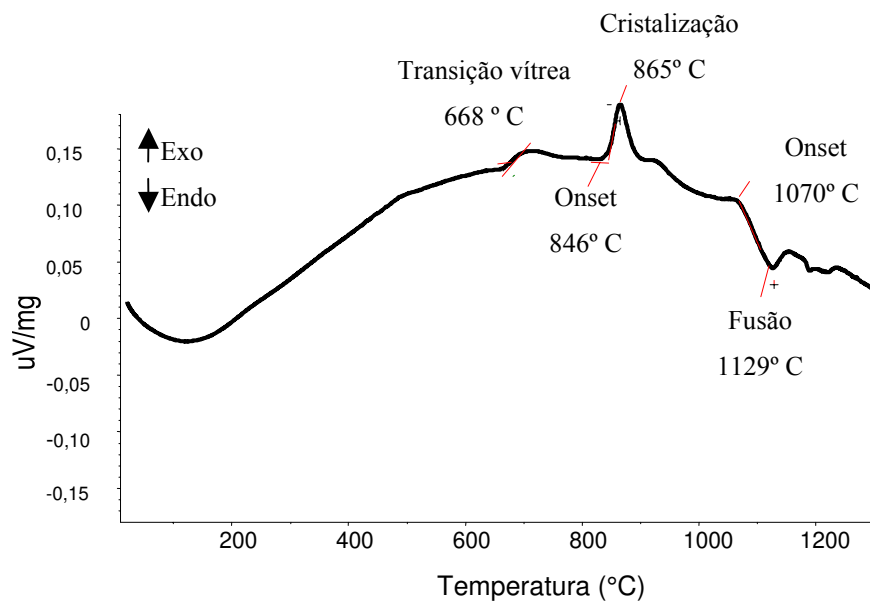


Figura 4.1. Termograma obtido após ensaio de DTA com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

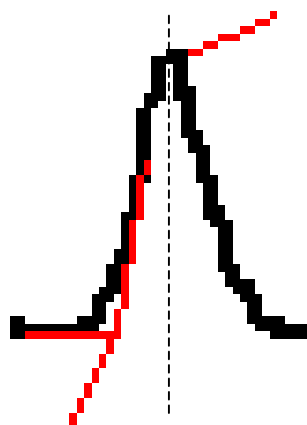


Figura 4.2. Ampliação do pico de cristalização para visualização da assimetria.

4.3 Análise química por FRX de amostras fundidas em cadinhos diferentes

No início dos experimentos de fusão seguido por choque térmico do material bruto, foram testados 5 cadinhos diferentes (Figura 4.3), sendo três deles confeccionados com alumina (Al_2O_3), um com ZAS (Zircônia-Alumina-Sílica) e outro com Sílica (SiO_2).

Após a fusão e resfriamento do material tratado nos diversos cadinhos, analisou-se a composição química das amostras por FRX, sendo observado que a composição química básica das amostras se manteve constante. Entretanto, verificaram-se pequenas variações quanto a concentração entre o material bruto e os ensaiados em cadinhos diferentes, conforme a tabela do Anexo 1. As amostras ensaiadas em cadinhos de alumina do fabricante A apresentaram menores variações da composição do material original, além de suportarem melhor a temperatura. Dessa forma, por uma questão de custo-benefício, todos os ensaios foram realizados em cadinhos de alumina da empresa A.



Figura 4.4. Cadinhos testados no início dos experimentos:(1) e (2) cadinhos de alumina de empresa A; (3) cadinho de ZAS (Zircônia-Alumina-Sílica); (4) cadinho de sílica; (5) cadinho de alumina da empresa B.

4.4 Análises por Difração de Raios-X

4.4.1 Difração de raios-X do resíduo hospitalar bruto e das amostras pós-tratamentos térmicos controlados

A análise dos difratogramas de raios-X das amostras do material bruto revelou a existência de quatro estruturas cristalinas, $\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$ (JCPDS: 21-540), NaAlSiO_4 (JCPDS: 35-0424), $\text{Ca}(\text{Ti},\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ (JCPDS: 25-0306) e $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Mg},\text{Ti})_6(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{20}$ (JCPDS: 23-0607). Essas fases foram denominadas fases 1, 2, 3 e 4, respectivamente (Figura 4.5).

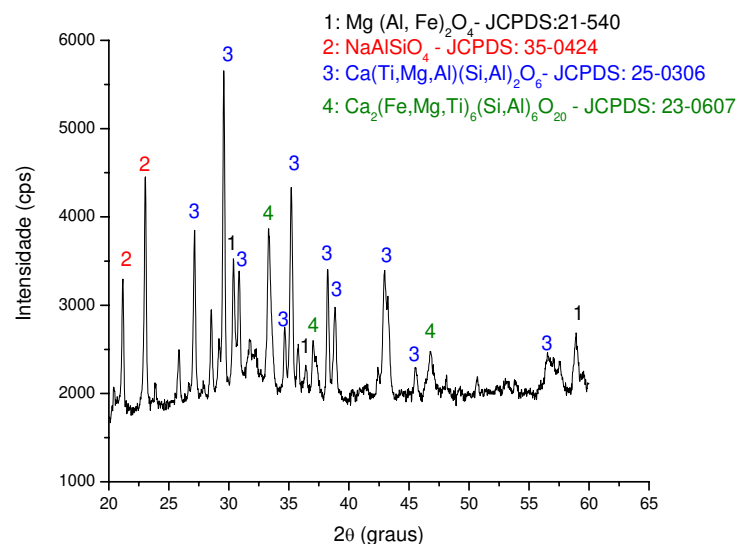


Figura 4.5. Difração de raios-X do material vitrocerâmico de resíduo hospitalar bruto, sem resfriamento controlado.

Em estudos anteriores com o mesmo material, mas de lotes diferentes, foram detectadas a presença das estruturas Ronita e Nefeline $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Mg},\text{Ti})_6(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{20}$ (JCPDS: 35-0424) e $(\text{K},\text{Na})\text{AlSiO}_4$ – JCPDS 12-198), respectivamente (Suzuki et al., 2000). No entanto, somente a estrutura cristalina $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Mg},\text{Ti})_6(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{20}$ foi encontrada no lote do material bruto analisado neste trabalho. Essa diferença na estrutura do material é devida ao fato de que, no processo de resfriamento a plasma são geradas regiões com taxas de resfriamento diferentes, regiões mais

externas do reator de plasma resfriaram-se mais rapidamente que as regiões mais internas. Assim sendo, essas mudanças na taxa de resfriamento do material podem induzir a formação de estruturas cristalinas distintas.

Após a realização dos ensaios de difratometria de raios-X do material bruto (“as-received”), as amostras inicialmente foram fundidas a 1300 °C, seguida por um resfriamento abrupto (“quenching”), com o objetivo de obter um material amorfo. Na análise de difratometria de raios-X do material “pós-quenching” verificou-se a presença do halo típico de fase amorfa, no intervalo aproximado de 2θ entre 20° a 37° e perfis de difração. Analisando os perfis de difração e suas respectivas intensidades relativas junto a base de dados JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards, JCPDS- PCPDF WIN, 1997), observou-se perfis de difração correspondentes a uma fase cristalina rica em metais, sendo identificada como $\text{Mg}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$ (Figura 4.6). Através do processo de resfriamento abrupto (“quenching”) não foi possível obter a amorfização total do material, pois as segregações de elementos como alumínio e ferro, em óxidos de magnésio, são comuns no processo de fusão (Kingery et al., 1976 e Black et al., 1979). Dessa forma, como a fase cristalina observada possui alta concentração de alumínio e ferro, é muito provável que tais segregações deram origem a essa fase cristalina.

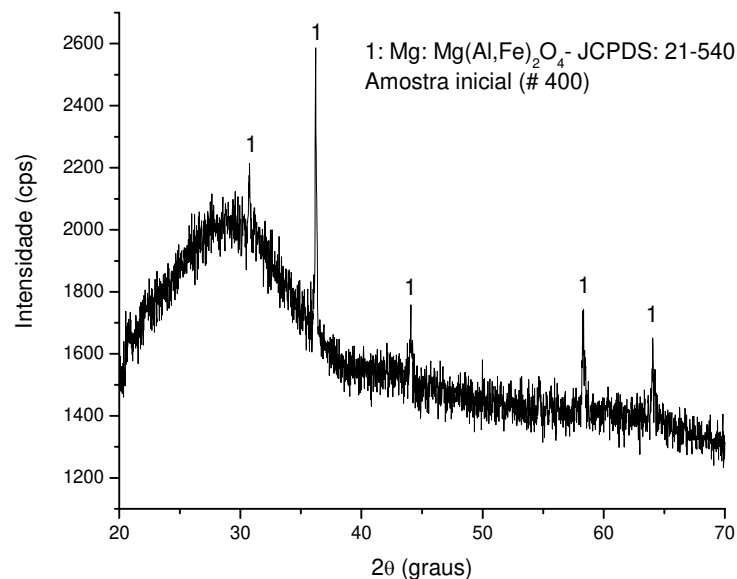


Figura 4.6. Difração de raios-X do material vitrocerâmico de resíduo hospitalar após fusão a 1300° C durante 9 horas seguido por resfriamento abrupto.

Nos materiais “pós-quenching”, submetidos a tratamentos térmicos controlados, foi possível observar a indução do crescimento de duas estruturas cristalinas adicionais, sendo identificadas como: NaAlSiO_4 e $\text{Ca}(\text{Ti,Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ (denominadas fases 2 e 3, respectivamente) (difratogramas de raios-X da Figura 4.7). As fases 2 e 3 foram observadas nos tratamentos térmicos a partir de 850 °C (Figura 4.7).

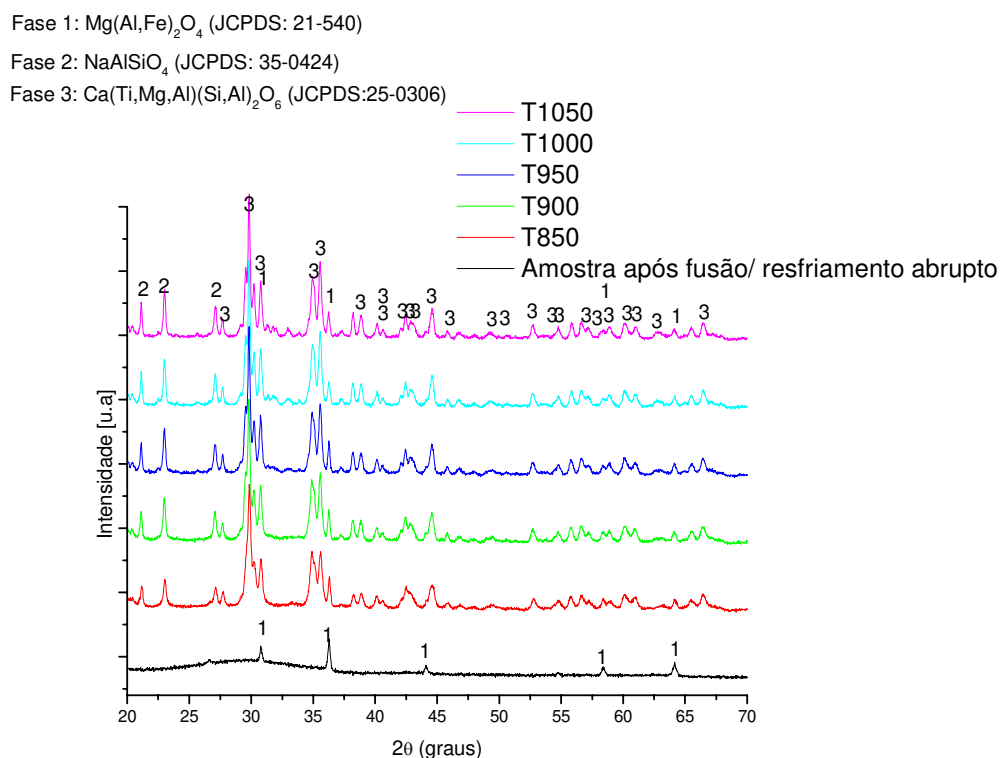


Figura 4.7. Difrações de raios-X da amostra pós-fusão e resfriamento abrupto e das amostras tratadas termicamente.

4.4.2 Dimensão média dos cristalitos e intensidade integrada relativa

Nas amostras do material bruto, para as quais se desconhece a história térmica das mesmas, foi possível determinar o tamanho médio do cristalito através da fórmula de Scherrer, e a sua

concentração relativa através da medida da intensidade integrada relativa do perfil de difração correspondente a cada fase (Tabela 4.3).

Tabela 4.3. Tamanho e intensidade relativa da microestrutura obtida no material bruto

Material bruto	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
Tamanho médio (Å)	656±18	1718±23	1247±18	944±13
Intensidade Int. Relat. (u.a)	89 ± 1	392 ± 2	669 ± 3	294 ± 2

Nos materiais tratados termicamente a temperaturas controladas, para a estrutura cristalina denominada como fase 1 ($\text{Mg}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$), verificou-se um aumento do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura, até a temperatura de 900 °C, revelando o maior tamanho médio do cristalito, de $1106 \pm 16\text{Å}$. A temperatura de 900 °C corresponde a primeira temperatura de tratamento térmico superior a temperatura de cristalização do material, que foi observado na análise de DTA como sendo próxima a 865 °C. Aumentando-se a temperatura de tratamento térmico de 950 °C para 1050 °C, observa-se a ocorrência da redução do tamanho médio de tais cristalitos (de $1106 \pm 16\text{Å}$ para $1034 \pm 15\text{Å}$.) e, pouca alteração na intensidade integrada relativa, de 302 ± 1 u.a. para 263 ± 1 u.a. (Figura 4.8). Isso indica que a fase 1 está se dispersando na matriz amorfa, conforme a temperatura de tratamento térmico se aproxima da temperatura de fusão do material.

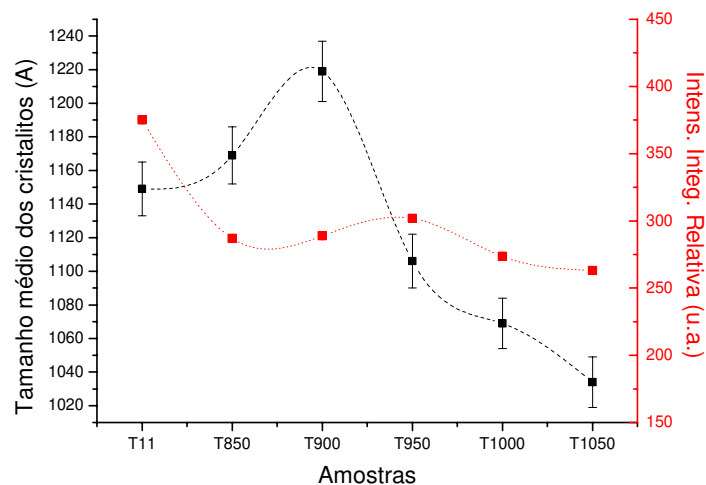


Figura 4.8. Relação entre o tamanho médio dos cristalitos da fase 1 ($\text{Mg}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$) e a intensidade de difração integrada relativa com a temperatura de tratamento térmico.

Através da imagem obtida pelo microscópio óptico acoplado a um analisador de imagens, verificou-se uma tendência de redução branda da concentração da fase cristalina por área (Figura 4.9), que pode ser correlacionada com os resultados da intensidade integrada relativa da fase 1, e evidenciando a dispersão desta fase na matriz. Para as fases 2 e 3, por apresentarem composição química próxima à da matriz, não observou-se contraste nas imagens, impossibilitando a realização da medida por metalografia.

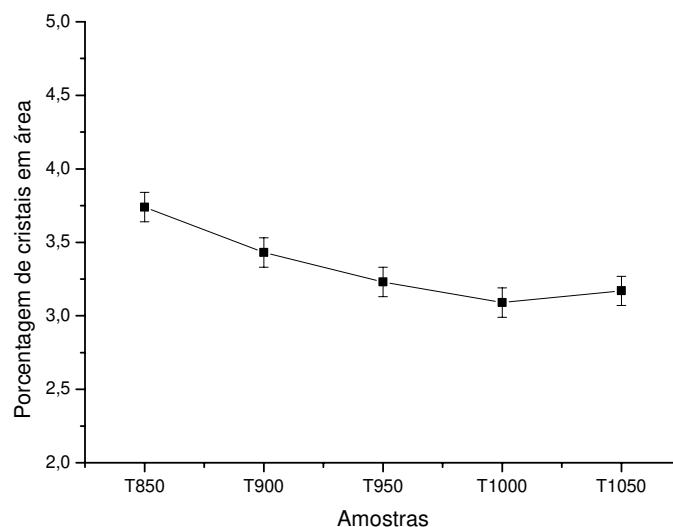


Figura 4.9. Variação da porcentagem de cristais por área com a temperatura de tratamento térmico (visualizados após o processo de tratamento térmico controlado).

A fase 2, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, também apresentou crescimento do tamanho médio dos cristalitos, de $710 \pm 10 \text{ \AA}$ para $1317 \pm 19 \text{ \AA}$, como pode ser observado na Figura 4.10. Entretanto, ao contrário da fase 1, onde ocorreu aumento do tamanho médio do cristalito somente até a temperatura de $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para a fase 2 observou-se aumento do tamanho do cristalito até a temperatura de $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$, evidenciando que esta fase foi mais sensível à temperatura em relação à fase 1. O mesmo comportamento foi observado no que se refere à intensidade integrada relativa, onde observou-se um aumento significativo de cristalitos, de $454 \pm 2 \text{ u.a.}$ para $890 \pm 4 \text{ u.a.}$ (Figura 4.10).

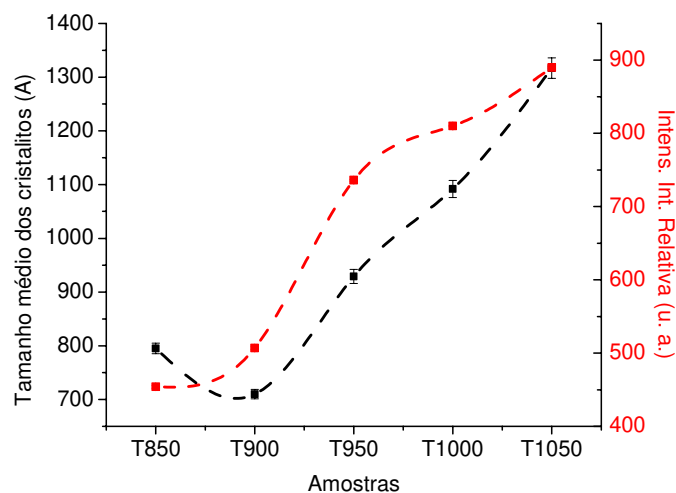


Figura 4.10. Relação entre o tamanho médio dos cristais da fase 2 (NaAlSiO_4) a intensidade difratada integrada relativa ($2\theta = 23^\circ$) com a temperatura.

Ainda para a fase 2, observou-se que esta foi a única fase para a qual a intensidade integrada relativa sempre aumentou com a elevação da temperatura de tratamento térmico de cristalização. Tal comportamento pode ser consequência do fato de que a temperatura de nucleação dos cristais foi mantida constante (770°C) para todas as amostras. Assim sendo, é provável que essa temperatura de nucleação usada tenha propiciado maior nucleação de cristais da fase 2.

Observou-se para a fase 3 que houve um crescimento do tamanho médio do cristalito de $765 \pm 10\text{\AA}$ para $1098 \pm 16\text{\AA}$ com o aumento da temperatura de tratamento térmico, como pode ser observado na Figura 4.11. Observou-se também que o tamanho médio dos cristais nas temperaturas de tratamento térmico de 1000°C e 1050°C mantiveram-se constantes ($1069 \pm 15\text{\AA}$ e $1098 \pm 16\text{\AA}$, respectivamente), enquanto que a intensidade integrada relativa apresentou redução (Figura 4.11). Tais efeitos, somados a proximidade da temperatura de fusão do material vitrocerâmico (em aproximadamente 1070°C , conforme determinada pelo ensaio de DTA), indicam o início do processo de fusão da fase 3.

Dessa forma, o aumento da temperatura de tratamento térmico acarretou maior variação do tamanho dos cristalitos das fases 2 e 3 ($\Delta t = 607\text{\AA}$ e $33\text{\AA}$, respectivamente), conferindo assim maior cristalinidade ao material (Fang et al., 2002; Duan et al., 2003 e Ciosek et al., 2004). A fase 2 também apresentou maior variação de intensidade integrada relativa com o aumento da temperatura de tratamento térmico ($\Delta \text{intens.} = 436 \text{ u. a.}$), constituindo-se muito provavelmente na fase de maior contribuição para a absorção da radiação ultravioleta.

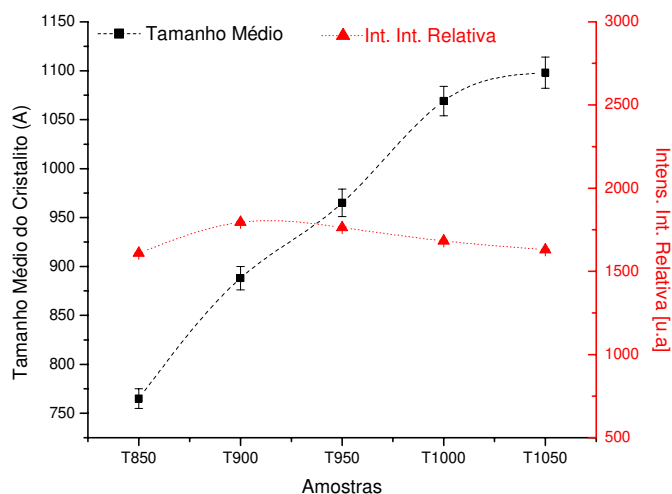


Figura 4.11. Relação entre o tamanho médio dos cristalitos da fase 3 ($\text{Ca}(\text{Ti},\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) e a intensidade de difração integrada relativa com a temperatura.

Comparando os resultados da amostra tratada termicamente a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ com o material bruto (Tabela 4.3), observa-se que a fase 1 apresentou tamanho e concentração de cristalitos cerca de 57% e 195%, respectivamente, maiores em relação ao material bruto. Para as fases 2 e 3, verifica-se pouca variação dos tamanhos médios dos cristalitos (respectivamente, cerca de 23% e 12% menores em relação ao material bruto). Entretanto, os tratamentos térmicos induziram a cristalização do material, apresentando um aumento da concentração de cristalitos de 56% e 143% para as fases 2 e 3, respectivamente, em relação ao material bruto.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Química por Espectrometria de Energia Dispersiva

Através da imagem de elétrons retroespalhados obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material bruto (Figura 4.12), é possível visualizar a microestrutura do material vitrocerâmico obtido sem resfriamento controlado, possibilitando observar duas componentes principais: uma sendo a fase cristalina (dendrita, de tonalidade clara) e outra a fase amorfa (de tonalidade mais escura). Observam-se também pequenos pontos isolados com aspecto mais claro (“brilhante”) que as dendritas. Efetuando-se a análise por EDS (espectrometria de energia dispersiva) de cada uma dessas regiões, obteve-se as concentrações das fases cristalinas (dendritas e pontos mais claros) e da matriz. As regiões mais claras possuem maiores concentrações de elementos pesados, como é o caso do ferro, e nas regiões mais escuras, maiores concentrações de elementos mais leves, como por exemplo, o cálcio e o silício. Os resultados da análise por EDS podem ser verificados na Tabela 4.4.

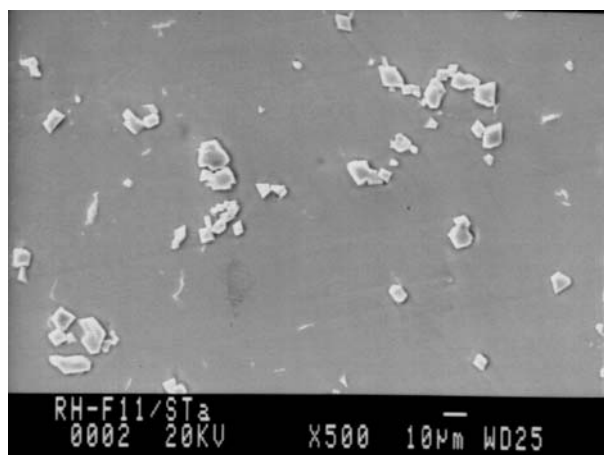


Figura 4.12. Imagem por MEV do material vitrocerâmico de resíduo hospitalar sem resfriamento controlado. Aumento:1500x.

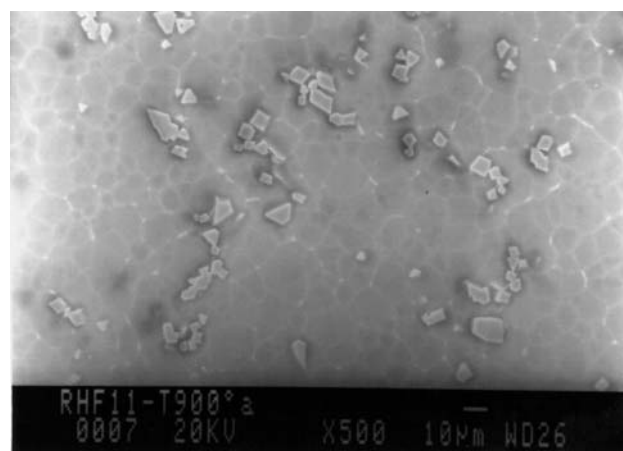
Tabela 4.4. Análise por EDS das regiões claras (cristais) e das escuras (matriz) do material vitrocerâmico sem resfriamento controlado.

Elementos químicos	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>
Dendritas	17,80	1,33	1,72	11,26	13,80	9,21	0,93	14,90	5,30	0,71	21,80	1,11	0,20
Erro	±0,31	±0,17	±0,17	±0,27	±0,24	±0,20	±0,07	±0,25	±0,20	±0,11	±0,42	±0,32	±0,12
Matriz	18,51	4,90	0,73	13,29	19,40	0	3,74	20,20	3,53	0	15,70	0	0
Erro	±0,58	±0,24	±0,10	±0,26	±0,27	0	±0,14	±0,30	±0,21	0	±0,43	0	0
Pontos brilhantes	3,08	1,87	0,66	5,04	5,85	0	0,71	4,28	0,97	0	76,7	0,80	0
Erro	±0,12	±0,13	±0,08	±0,16	±0,08	0	±0,04	±0,07	±0,11	0	±0,50	±0,13	0

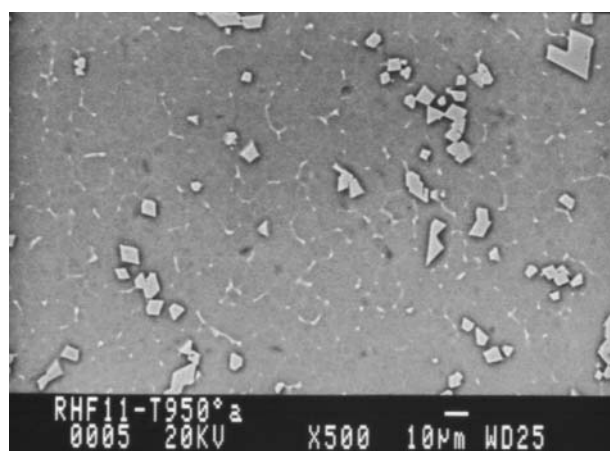
Nas imagens visualizadas por microscopia eletrônica de varredura, obtidas após os tratamentos térmicos controlados, é possível observar a microestrutura das amostras em função da temperatura (Figura 4.13). Verifica-se a presença de cristais facetados na matriz vítrea mesmo após a fusão, seguida por resfriamento abrupto (Figura 4.13a), os quais permaneceram até o final da sequência dos tratamentos térmicos. Tal fase cristalina pode ser atribuída à fase 1 através dos resultados de DRX apresentados anteriormente. Nas amostras tratadas termicamente a 900 °C, 950 °C e 1000 °C (Figura 4.13b, c, d) observa-se um processo de cristalização com o aparecimento de microestrutura e contornos de grãos. O contraste tênue de linhas claras (que denotam fase ou fases contendo predominância de elementos mais pesados) à 900 °C, torna-se cada vez mais intenso com o aumento da temperatura de tratamento térmico à 950 °C e 1000 °C. Entretanto, à temperatura de 1050 °C (Figura 4.13e), que corresponde ao ponto próximo do início de fusão, observa-se uma mudança significativa na textura, muito embora ainda haja a predominância de fases cristalinas (resultados de DRX). A resolução da técnica de MEV não possibilita observar os cristalitos da ordem de centenas de Angstroms (700 a 1000 Å, determinado por DRX), que é a dimensão predominante. Entretanto, possibilita uma visão qualitativa da morfologia de crescimento da(s) fase(s) cristalina(s).



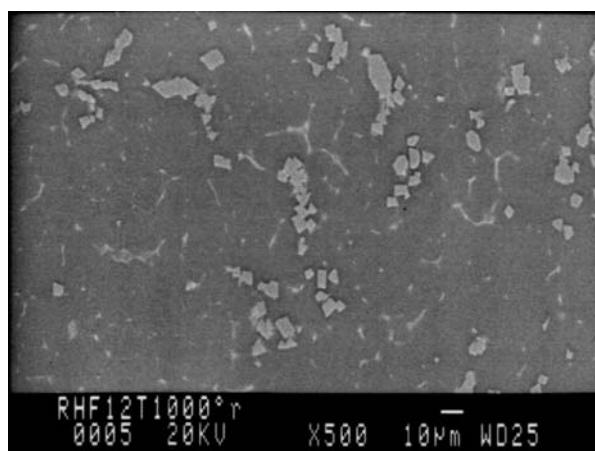
a)



b)

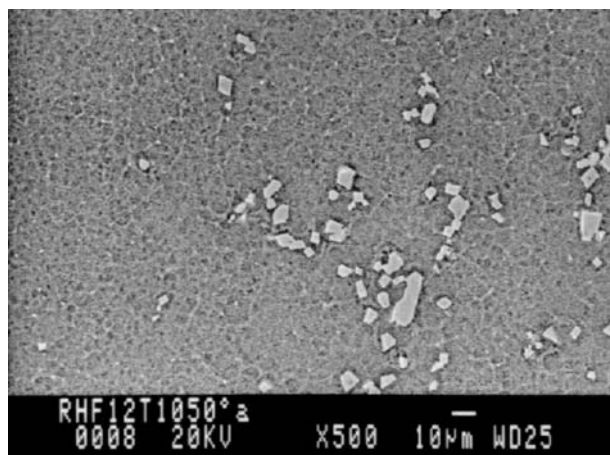


c)



d)

Figura 4.13. Imagens obtidas por MEV das amostras tratadas termicamente: a) após a fusão e “quenching” do material bruto; após nucleação dos cristais em 770 °C por 1 hora seguida por crescimento dos cristais às temperaturas: b) 900 °C, c) 950 °C, d) 1000 °C e e) 1050 °C.



e)

Figura 4.13. Imagens obtidas por MEV das amostras tratadas termicamente: a) após a fusão e “quenching” do material bruto; após nucleação dos cristais em 770 °C por 1 hora seguida por crescimento dos cristais às temperaturas: b) 900 °C, c) 950 °C, d) 1000 °C e e) 1050 °C.

Efetua-se análise química por espectrometria de energia dispersiva (EDS) nos dois componentes principais observados no material, isto é, nos cristalitos facetados (fase 1) e em outras regiões (fases 2 e 3 e matriz amorfa). Os cristalitos facetados (fase $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$) possuem maiores concentrações de elementos como o Ferro, Alumínio e Magnésio, enquanto que em outras regiões ocorre maior concentração de elementos como o Cálcio, Silício, Alumínio e Ferro (Tabela 4.5). É interessante observar que a concentração de Ti é cerca de 10 vezes superior à composição da fase 1, o que denota a sua forte influência como fator de devitrificação das fases 2 e 3.

Tabela 4.5. Análise química por EDS da fase facetada e das suas respectivas matrizes.

	Concentração em massa (%)										
	Fases claras facetadas										
Elementos Químicos	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
F11	16,34	8,76	23,70	0,24	0,18	0,62	0,43	3,84	0,34	42,44	3,12
Erro	±0,31	±0,28	±0,30	±0,08	±0,05	±0,07	±0,09	±0,17	±0,12	±0,46	±0,43
F850	16,38	8,41	23,83	0,59	0,00	0,50	0,42	3,80	0,37	42,30	3,40
Erro	±0,29	±0,27	±0,30	±0,11	0,00	±0,06	±0,08	±0,18	±0,12	±0,47	±0,44
F900	15,24	8,14	24,26	1,18	0,20	0,75	0,65	4,68	0,26	41,37	3,28
Erro	±0,27	±0,27	±0,31	±0,14	±0,05	±0,07	±0,10	±0,18	±0,12	±0,45	±0,43
F950	15,22	8,33	23,22	1,79	0,00	0,76	0,47	3,76	0,34	43,87	2,24
Erro	±0,27	±0,27	±0,30	±0,19	±0,05	±0,06	±0,08	±0,17	±0,12	±0,47	±0,42
F1000	9,15	4,92	23,35	1,15	0,00	0,96	0,32	2,37	0,24	24,48	3,00
Erro	±0,29	±0,26	±0,29	±0,18	0,00	±0,06	±0,08	±0,17	±0,11	±0,44	±0,42
F1050	16,52	7,32	23,37	1,10	1,17	1,49	0,78	3,86	0,32	41,04	3,05
Erro	±0,29	±0,26	±0,31	±0,20	±0,06	±0,11	±0,11	±0,17	±0,12	±0,45	±0,42
	Matrizes										
	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>		<i>Fe</i>	<i>Na</i>	
F11	21,98	1,11	13,30	19,51	2,56	18,61	4,81		14,40	3,73	
Erro	±0,67	±0,16	±0,27	±0,25	±0,12	±0,27	±0,20		±0,36	±0,25	
F850	21,43	1,25	13,54	19,33	2,38	18,96	4,72		14,55	3,84	
Erro	±0,64	±0,16	±0,27	±0,27	±0,10	±0,27	±0,19		±0,36	±0,18	
F900	20,06	1,29	13,43	19,78	2,53	19,30	4,81		15,35	3,47	
Erro	±0,66	±0,16	±0,28	±0,27	±0,12	±0,27	±0,20		±0,37	±0,25	
F950	20,36	1,15	13,44	19,82	2,55	18,96	4,78		15,37	3,57	
Erro	±0,66	±0,19	±0,28	±0,27	±0,13	±0,27	±0,19		±0,37	±0,21	
F1000	21,86	1,20	13,53	19,51	2,82	18,38	4,53		14,13	4,05	
Erro	±0,62	±0,17	±0,27	±0,26	±0,12	±0,25	±0,18		±0,34	±0,24	
F1050	21,16	1,51	13,17	19,99	2,52	19,00	4,75		14,27	3,64	
Erro	±0,29	±0,31	±0,20	±0,06	±0,11	±0,11	±0,17		±0,12	±0,26	

Conforme mencionado anteriormente, a fase dos cristalitos facetados corresponde à fase 1 determinada por DRX, $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$, e suas respectivas matrizes correspondem às fases 2 e 3, NaAlSiO_4 e $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$, respectivamente.

4.6 Espectroscopia Óptica

4.6.1 Medidas de espectroscopia óptica visando aplicação como bloqueador solar UV

Visando a aplicação do material vitrocerâmico como bloqueador ultravioleta, foram preparadas misturas, constituídas pelo vitrocerâmico, com granulometria inferior a 400 mesh, adicionados a um creme base conhecido por Polawax (o mesmo utilizado em protetores solares comerciais, sem o princípio ativo bloqueador ultravioleta). Através dos resultados das medidas na faixa espectral de 290 a 400 nm, faixa correspondente à radiação ultravioleta, verificou-se variações significativas na transmitância óptica em função dos tratamentos térmicos realizados (Figura 4.14). Segundo a Norma FDA (2003), a radiação ultravioleta pode ser dividida em três faixas: ultravioleta C (UVC entre 200 a 290 nm); ultravioleta B (UVB entre 290 a 320 nm) e ultravioleta A (UVA entre 320 a 400 nm). Dessa forma, para melhor compreensão dos efeitos das temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos em relação à transmitância da radiação ultravioleta (UVC, UVB e UVA), preparou-se o gráfico apresentado na Figura 4.15. Pode-se observar que a amostra bruta, sem tratamento térmico controlado, apresentou transmitância óptica em torno de 25%, e a amostra pós-fusão e “quenching” (sem a presença das fases 2 e 3) apresentou transmitância em torno de 55%, indicando que a presença de fases cristalinas no material alteraram a transmitância da mistura do vitrocerâmico mais o creme base.

Através da equação de Rayleigh (equação 2), verifica-se que o espalhamento da luz aumenta com o aumento da concentração e também com o aumento do tamanho das partículas. Dessa forma, para partículas maiores e maiores quantidades deve-se observar maior espalhamento e, conseqüentemente, menor transmitância óptica. Tais estudos vêm ao encontro dos resultados obtidos neste trabalho, uma vez que as amostras tratadas termicamente apresentaram reduções na transmitância óptica conforme o aumento da temperatura de tratamento térmico (quanto maior a temperatura de tratamento térmico, maiores os tamanhos dos cristalitos das fases 2 e 3). A menor transmitância óptica foi observada na amostra tratada termicamente a 1000 °C, a qual apresentou somente 6% de transmitância (Figura 4.14). Em resumo, o aumento do tamanho dos cristalitos das fases 2 e 3 aumentou significativamente a absorção óptica do material, reduzindo a transmitância de 25% para 6%.

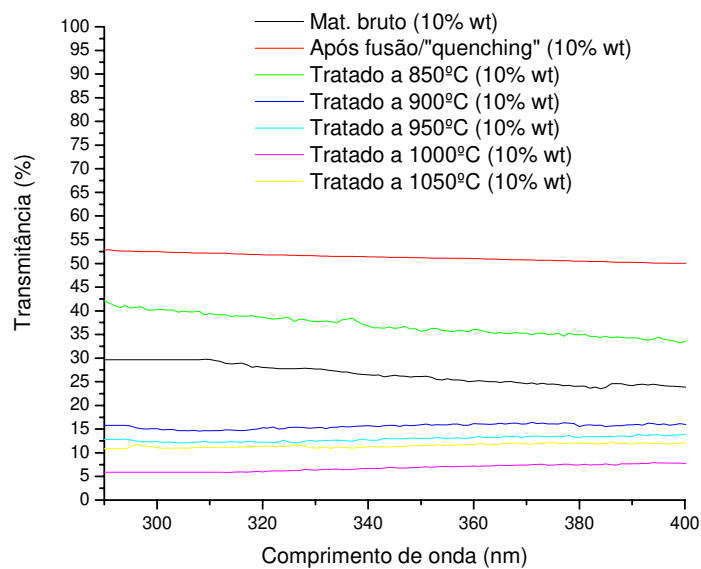


Figura 4.14. Transmitância óptica das amostras do material bruto e após os tratamentos térmicos.

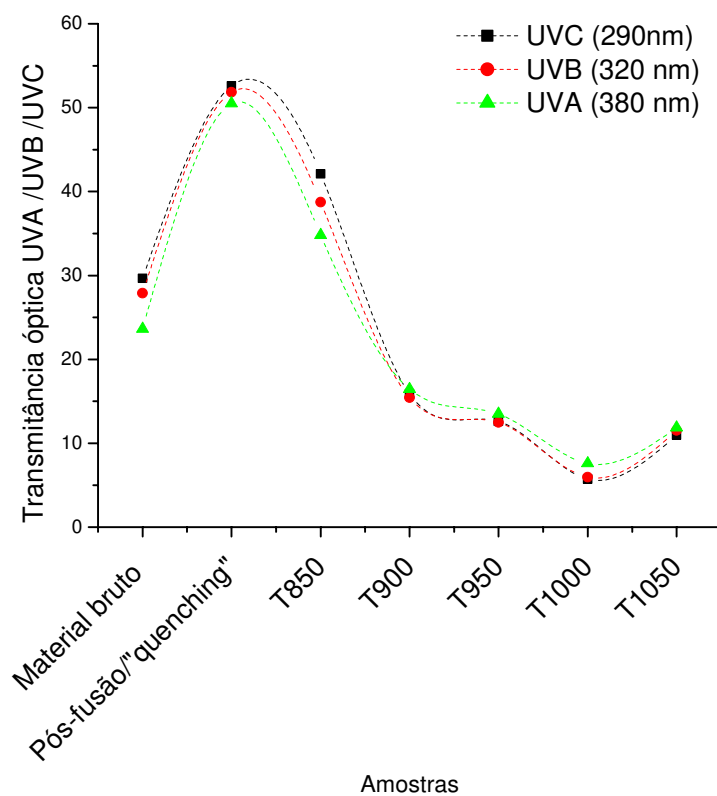


Figura 4.15. Transmitância óptica a 290 nm (UVC), 320 nm (UVB) e 380 nm (UVA).

Com o intuito de aumentar a capacidade de absorção óptica da radiação ultravioleta, reduzindo a transmitância óptica da mistura do vitrocerâmico com o creme base, aumentou-se a concentração em peso do material vitrocerâmico e realizou-se novas medidas de UV, utilizando a amostra tratada a 1000 °C. Utilizou-se a amostra tratada a 1000 °C devido ao fato de ter sido essa a temperatura na qual o material apresentou a menor transmitância óptica. Em função do aumento da concentração em peso do material tratado termicamente, observou-se um decaimento exponencial para a transmitância óptica (Figura 4.16).

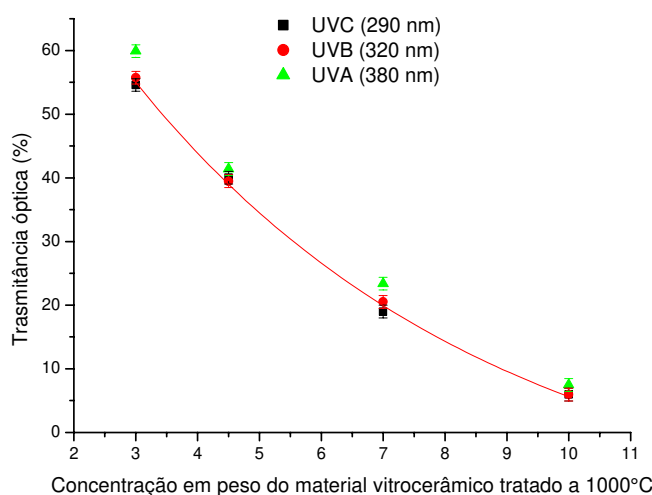


Figura 4.16. Relação entre a transmitância óptica e a concentração em peso do material vitrocerâmico tratado a 1000 °C na mistura do vitrocerâmico com o creme base.

Realizando-se medidas de transmitância óptica nas mesmas condições da mistura do vitrocerâmico com o creme base, observa-se que o protetor ultravioleta comercial fator 50 apresentou transmitância óptica próxima a 0,5%, na faixa ultravioleta de 290 a 490 nm (Figura 4.17). Realizando o ajuste de uma curva exponencial aos dados apresentados na Figura 4.16, estima-se que para que a transmitância óptica na mistura do vitrocerâmico com o creme base alcance a transmitância de 0,5%, a concentração em peso do material vitrocerâmico na mistura com o creme base deverá ser de 11,6% em peso. Este resultado é um forte indicador de que o

material vitrocerâmico pode ser utilizado como agente ativo para bloqueadores solares ultravioleta.

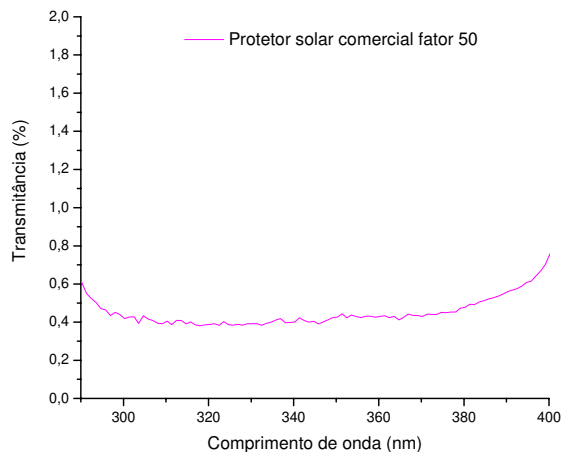


Figura 4.17. Transmitância óptica do protetor solar comercial fator 50, realizado em cubetas de quartzo com espaçamento de 0,2 mm.

Visto que a concentração dos agentes ativos de protetores solar fator 50 não se encontra disponível no mercado, comparou-se a composição dos agentes ativos do protetor solar fator 25. Este apresenta cerca de 15,75% em peso de agentes ativos orgânicos e inorgânicos, sendo superior à concentração em peso na mistura do vitrocerâmico tratado a 1000 °C com o creme base, para uma proteção comparada ao protetor solar comercial fator 50.

4.6.2 Medidas de espectroscopia óptica visando aplicações como filtros ópticos UV

As amostras que sofreram diferentes tratamentos térmicos apresentaram espectros de transmitância óptica muito semelhantes. Verificou-se que na faixa entre 200 a 850 nm, a radiação incidente em amostras em forma de placas de 0,4 mm de espessura é totalmente absorvida pelo material vitrocerâmico, sendo que na faixa entre 850 e 3200 nm os valores máximos aproximados são de 0,9 e 2,37%, em 1370 e 2745 nm, respectivamente. Esperava-se observar variações no espectro de transmitância óptica conforme alterava-se a temperatura de tratamento térmico, entretanto, devido a espessura mínima conseguida nos polimentos ópticos, não foi evidente tal comportamento. As amostras vitrocerâmicas de resíduo hospitalar (Figura 4.18a) também

apresentaram resultados similares aos filtros de solda comerciais (filtro nº 14, DIN 4647) usados para proteger a visão (Figura 4.18b). Entretanto, o material vitrocerâmico ensaiado estava com espessura de aproximadamente 0,4 mm, enquanto que o filtro comercial 14 possuía espessura pré-definida de aproximadamente 2,8 mm.

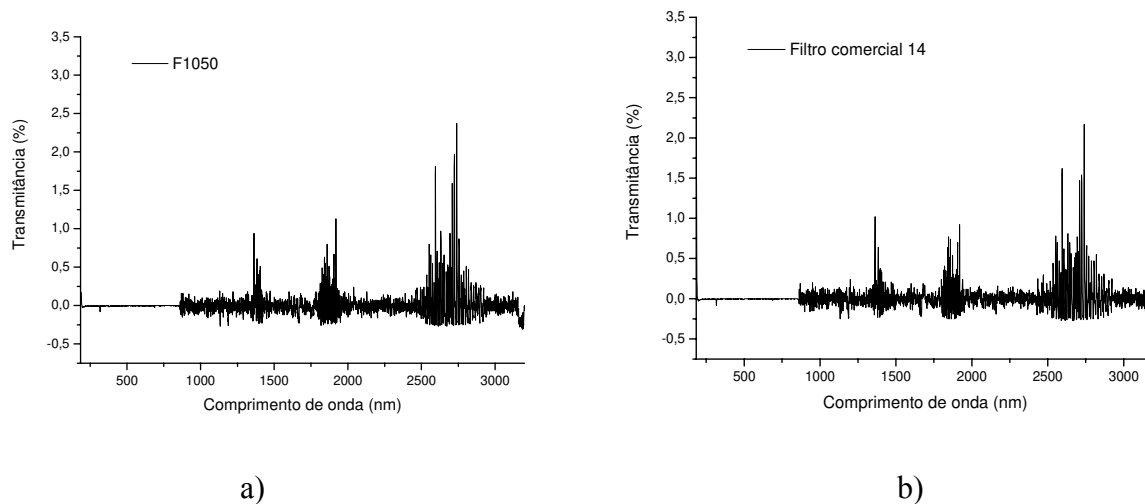


Figura 4.18. Espectro de transmitância: (a) amostra de vitrocerâmica de resíduo hospitalar tratada termicamente em 770 °C por 1 hora e, em seguida, em 1050 °C durante 2 horas e (b) filtro óptico comercial nº 14 – DIN4647, usado para máscaras de solda.

Dessa forma, o material vitrocerâmico obtido pelo processamento a plasma de resíduos hospitalares pode ser utilizado como matéria prima para a fabricação de filtros ópticos para, por exemplo, aplicações de uso em máscaras de soldas e outros fins.

4.7 Ensaios de inertização

Realizou-se a análise química da solução lixiviada do vitrocerâmico do resíduo hospitalar tratado a plasma por FRX em diferentes alíquotas. Adotou-se diferentes alíquotas, pois esperava-se observar aumento da massa do elemento depositado sobre os papéis filtros com o aumento da alíquota. Dessa forma, confirmou-se a presença dos elementos químicos Cálcio (Figura 4.19), Ferro, Cloro e Silício (Figura 4.20) na solução lixiviada (Tabela 4.6). Verificou-se ainda a detecção de outros elementos químicos (Sódio, Alumínio e Fósforo – Figura 4.20). Entretanto,

não foi possível confirmar a presença desses elementos na solução lixiviada, dentro do limite de detecção do equipamento.

Tabela 4.6. Massa dos elementos químicos presentes na solução lixiviada.

Elemento Químico	Massa (μg)							
	em 600 μl		em 900 μl		em 1800 μl		em 2700 μl	
Ca	5,8586	$\pm 0,0475$	9,7098	$\pm 0,0513$	20,0210	$\pm 0,1109$	26,1921	$\pm 0,0194$
Fe	0	0	0	0	1,4541	$\pm 0,0504$	1,7490	$\pm 0,0366$
Cl	0,7353	$\pm 0,0016$	1,6123	$\pm 0,0036$	2,2306	$\pm 0,0793$	3,2519	$\pm 0,0019$
Si	0,5678	$\pm 0,0197$	0,9705	$\pm 0,0501$	1,6123	$\pm 0,0828$	2,9928	$\pm 0,0045$
Al	0,0334	$\pm 0,0036$	0,0032	$\pm 0,0034$	0,0025	$\pm 0,0030$	0,0064	$\pm 0,0013$
P	0,1090	$\pm 0,0052$	0,1426	$\pm 0,0095$	0,5521	$\pm 0,0066$	0,1868	$\pm 0,0033$
Na	0	0	0	0	0,0579	$\pm 0,0057$	0,0631	$\pm 0,0052$

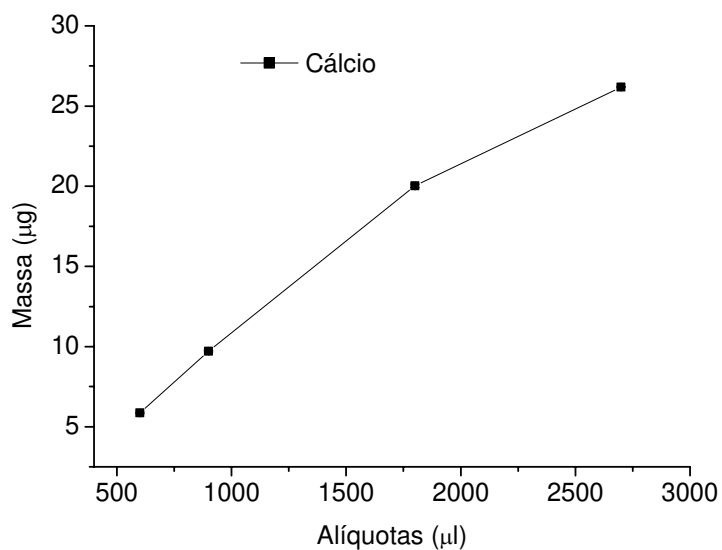


Figura 4.19. Massa (em μg) do Cálcio depositado nos papéis filtros em diferentes alíquotas.

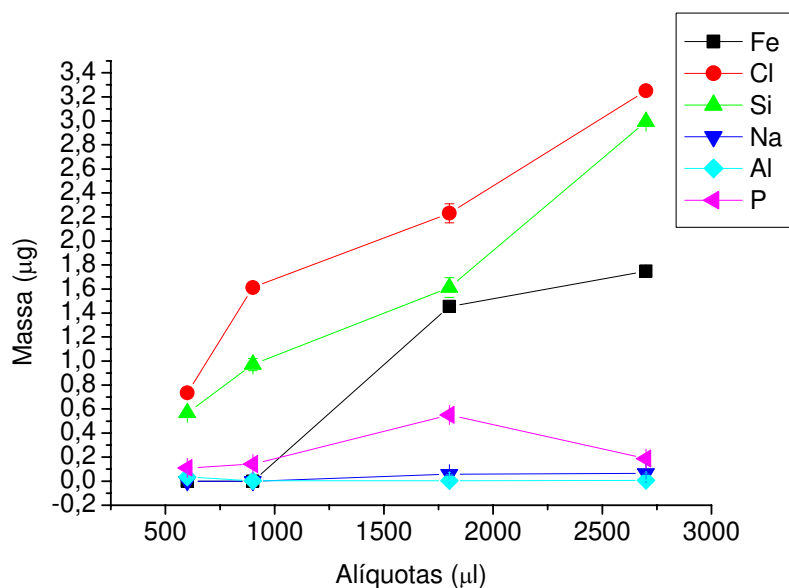


Figura 4.20. Massa (em µg) dos elementos químicos, presentes na solução lixiviada, depositados nos papéis filtros em diferentes alíquotas.

Para determinar a concentração dos elementos presentes na solução lixiviada, utilizou-se a alíquota de 2700 µl (Tabela 4.7) para calcular a concentração em mg/l de cada elemento, sendo que os resultados estão apresentada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Concentração dos elementos químicos na solução lixiviada (em mg/l)

Elemento Químico	Concentração (mg/l)
Ca	9,7008 ±0,0072
Fe	0,6478 ±0,0135
Cl	1,2040 ±0,0007
Si	0,3677 ±0,0017
Al	0,0024 ±0,0005
P	0,0692 ±0,0012
Na	0,0234 ±0,0019

Analisando os elementos químicos detectados, verificou-se que os mesmos não se encontram na lista de substâncias tóxicas determinadas pela Norma NBR 10004 (Tabela 4.8), demonstrando que a técnica de fusão a plasma é eficaz no tratamento do resíduo hospitalar, não permitindo que ocorra a lixiviação de resíduos perigosos ao meio ambiente.

Tabela 4.8. Limite máximo da concentração permitido no ensaio de lixiviação segundo a norma
NBR 10004 – Listagem nº 7 - Anexo G.

Poluente	Limite máximo no lixiviado (mg/l)
Arsênio	5,0
Bário	100,0
Cádmio	0,5
Chumbo	5,0
Cromo Total	5,0
Fluoreto	150,0
Mercúrio	0,1
Prata	5,0
Selênio	1,0
Aldrin	0,003
Clordano	0,03
DDT	0,1
Dieldrin	0,003
Endrin	0,02
Epóxi-heptacloro	0,01
Heptacloro	0,01
Hexaclorobenzeno	0,001
Lindano	0,001
Metoxicloro	3,0
Pentaclorofenol	1,0
Toxafeno	0,5
2,4 - D	10,0
2,4,5 - T	0,2
2,4,5 - TP	3,0
Organofosforados e carbamatos	10,0

Capítulo 5

Conclusões

As técnicas analíticas usadas neste estudo relatam alterações estruturais do vitrocerâmico obtido de resíduo hospitalar tratado a plasma. Tais alterações estruturais são influenciadas pelas temperaturas de tratamento térmico aplicadas para controle da cristalização do material, as quais exercem forte influência nas propriedades ópticas do material. Os principais resultados obtidos deste trabalho foram:

1 - As estruturas cristalinas observadas no material bruto (sem resfriamento controlado) são 4 fases cristalinas, identificadas como: $\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$, NaAlSiO_4 , $\text{Ca}(\text{Ti},\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ e $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Mg},\text{Ti})_6(\text{Si},\text{Al})_{20}$.

2 – O tratamento térmico da amostra após o “quenching” induziu a cristalização de 3 estruturas cristalinas, sendo: $\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$ (denominada fase 1), NaAlSiO_4 (denominada fase 2) e $\text{Ca}(\text{Ti},\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ (denominada fase 3). Não foi observada a formação da fase 4 presente no material bruto ($\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Mg},\text{Ti})_6(\text{Si},\text{Al})_{20}$).

3 - Os tratamentos térmicos realizados no material vitrocerâmico demonstraram que é possível controlar o tamanho dos cristalitos e a concentração das fases identificadas. A fase 1 foi observada logo após a fusão seguida por resfriamento abrupto do material. Já as fases 2 e 3 surgiram a partir do tratamento térmico a 850 °C. O maior tamanho médio dos cristalitos foi

encontrado nas temperaturas de tratamento térmico de 900 °C (fase 1) e 1050 °C (fases 2 e 3), cujos valores são $1219 \pm 18\text{Å}$, $1317 \pm 19\text{Å}$ e $1098 \pm 16\text{Å}$, para as fases 1, 2 e 3, respectivamente.

4 - A transmitância óptica da mistura do vitrocerâmico com o creme base, na região da radiação ultravioleta, é fortemente afetada pela temperatura de tratamento térmico da amostra, alterando a transmitância óptica de 55% (material submetido a fusão e resfriamento abrupto, sem fases 2 e 3) para 6% (para a amostra tratada a 1000 °C).

5 - As fases denominadas 2 e 3 apresentaram maior influência na absorção óptica da radiação ultravioleta, devido a sua distribuição homogênea ao longo da matriz do vitrocerâmico e a maior variação do tamanho do cristalito.

Baseado nos resultados apresentados foi possível obter-se um material vitrocerâmico bloqueador de radiação ultravioleta, com transmitância óptica próxima ao protetor solar comercial fator 50, sendo uma alternativa de matéria-prima em substituição aos **óxidos de titânio e de zinco**, agregando maior valor econômico e tecnológico ao resíduo hospitalar tratado a plasma. Para aplicações como filtros ópticos, tais como uso em máscaras de solda, o vitrocerâmico obtido de resíduo hospitalar é uma alternativa com vantagens econômicas e funcionais.

5.1 Sugestões para Próximos Trabalhos

- Estudo e síntese das fases cristalinas $\text{Ca}(\text{Ti,Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ (JCPDS: 25- 0306) e NaAlSiO_4 (JCPDS: 35- 0424), para fins de testes de transmitância óptica.
- Estudos para aplicações como revestimento de filme fino (por “sputtering”) em diversos substratos, como vidros comuns, cerâmicas etc.
- Produzir e analisar filmes deste material vitrocerâmico por eletrodeposição para aplicação em pára-brisas de veículos automotores.

Referências Bibliográficas

Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 10005*. Lixiviação de resíduos, set 1987.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos sólidos - Classificação *NBR 10004*, *anexo G – listagem nº 7*, set 1987.

Barbieri, L.; Lacellotti, I.; Manfredini, T.; Queralt, I.; Rincon, J.; Ma and Romero, M. Design, Obtainment and Properties of Glasses and Glass-ceramic from Coal fly Ash. *Fuel*, v. 78, pp. 271-276, 1999.

Black, J. R. H. and Kingery, W. D. Segregation of aliovalent solutes adjacent surfaces in MgO. *Journal American Ceramic Society*, v62, pp. 176-178, 1979.

Bell, J. U. *Waste Management*, 22, pp. 405-412, 2002.

Boccaccini, A. R., Stumpfe, M.K. & W. Glass-ceramics from Filter Dusts from Waste Incinerators. *Ceramic International*, v. 21, pp. 231-235, 1995.

Brezová, V., Gabcová, S., Dvoranová, D., Stasko, A. Reactive oxygen species produced upon photoexcitation of sunscreens containing titanium dioxide (an EPR study). *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology*, v79, pp. 121-134, 2005.

Callister Jr., William D. Aplicações e Processamento das Cerâmicas. In: _____ *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2002. cap. 14, pp. 291-30.

Cheng, T. W, Chen, Y.S. Characterization of Glass-ceramics Made from Incinerator Fly Ash. *Ceramic International*, 2003.

Chu, J. P. , Hwang, I. J. , Tzeng, C. C., Kuo, Y. Y. Hu, Y. J. Characterization of Vitrified Slag From Mixed Medical Waste Surrogates Treated By a Thermal Plasma System. *Journal of Hazardous Materials*, v 58, pp. 174-194, 1998.

J. Ciosek, W. Paszkowicz, P. Pankowski, J. Firaki, U. Stanislawek, Z. Patron, *Vacuum*, 72 (2004), pp. 135-141.

Cuevas, R. F.; Godoy, P. H.; Szente, R. N.; Suzuki, C.K. Characterization of the Ceramic Matrix obtained from the Plasma Treatment of Hospital Waste. A ser submetido em *Materials Science and Engineering, B*.

Cullity, B. D., Elements of X-ray Diffraction, 2 edition, Addison-Wesley Publishing Company, 545p., United States of America, 1978.

Dempsey C. R.; Oppelt, E T. Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update. *Risk Reduction Engineering Laboratory*. U. S. Environmental Protection Agency, v43, pp. 25-64, Jan/1993.

DIN 4647. Verwendung von Sichtscheiben für Augenschutzgeräte. Schweißerschutzfilter.

Dunford, R., Salinaro, A., Cai, L., Serpone, N., Horikoshi, S., Hidaka, H., Knowland, J. Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients. *FEBS Letters*, v418, pp. 87-90, 1997.

Dyer, J.R. *Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos*. Edit. Edgar Blücher Ltda, São Paulo, 1969.

Eddy, T.L, Soelberg, N.R and Raivo, B.D., Plasma/Arc Melter/review for Vitrification of Mixed Wastes: Results. *In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications*, 11, 1995, Georgia, Proceedings..., 1989.

Fang, P.; Wu, Z. *J. Eu. Ceram. Soc*, 22, pp.1381- 1385, 2002.

Ferreira, J. A.. Resíduos Sólidos e lixo hospitalar: Uma discussão ética. *Cad. Saúde. Públ.*, Rio de Janeiro, 11, 2 , pp. 314-320, 1995.

Fredericci, C., Zanotto, E. D., Ziemath, E. C., Section 2: Glass-ceramic and Crystallization Process. Crystallization Mechanism and Properties of a Blast furnace Slag Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v273, pp.64-75, 2000.

Gao, Z.; Gao, Y.; LI, Yonghong L.I., YI. Effects of Heat Treatment on the Microstructure of Nanophase Indium-Tin Oxide. *NanoStructured Materials*, v11, n5, pp.611-616, 1999.

Hidaka, H., Horikoshi, S., Serpone, J. In vitro photochemical damage to DNA, RNA and their bases by an inorganic sunscreen agent on exposure to UVA and UVB radiation. *Journal Photochemistry and Photobiology A*, v111, pp. 205-207, 1997.

Hlavac, J. The Technology of Glass and Ceramics: An Introduction. Elsevier, Scientific Pub Co., *Glass Science and Technology 4*, Amsterdam – Holanda, 1983, 431p.

Ibáñez, R. Andrés, A., Viguri, J. R, Ortiz, I., Irabien, J. A. Characterization and Management of Incinerator Wastes. *Journal Of Hazardous Materials A79*, pp.215-227, 2000.

Idris, A., Saed, K. Characteristics of Slag Produced From Incinerated Hospital Waste. *Journal of Hazardous Materials B93*, pp. 201-208, 2002.

Inaba, T. Nagano, M. And Endo, M. Investigation of Plasma Treatment for Hazardous Wastes Such As Fly Ash and Asbestos. *Electric. Engineering in Japan*, v126, n3, 1999.

Izumitami, T. S. *Optical Glass*. American Institute of Physics, 196p. New York, 1986.

JCPDS-ICDD – Joint Committee for Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data, PCPDFWIN, versão 1.30 (1997).

Judin, V. S. P. The lighter side of TiO_2 . *Chemistry in Britain*, pp. 503-505, 1993.

Kawazol, Y., Waseda, Y. *Structure and Properties of Aperiodic Materials*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 207p. Berlin, 2003.

Kavouras, P., Komninou, P.H., Chissafis, K., Kaimakamis, G., Kokkou, S., Paraskevopoulos, K., Karakostas, TH. Microstructural Changes of Processed Vitrified Solid Waste Products. *Journal of the European Society*, v 23, pp. 1305-1311, 2003.

Kerker, M. The scattering of light and other electromagnetic radiation. Academic, New York, 1969.

Khomenko, V. M., Langer, K. e Wirth, R. On the influence of wavelength-dependent light scattering on the UV-Vis absorption spectra of oxygen-based minerals: a study on silicate glass ceramics as model substances. *Phys. Chem. Minerals*, v30, pp. 98-107, 2003.

Kingery, W. D., Robins, W.L., Henriksen, A. F., Surface Segregation of aluminium (Spinel precipitation) in MgO crystals. *Journal Am. Ceram. Society*, v59, pp. 239-241, 1976.

Kitajima, E. W., Dolder, M. A H, Joazeiro, P. P. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura. Instituto de Biologia. Unicamp, 1999.

Konaka, R., Kanahara, E., Dunlap, W. C., Yamamoto, Y., Chien, K. C., Inque, M. Irradiation of titanium dioxide generates both singlet oxygen and superoxide anion. *Free Radical Biology*, v27, pp. 294-300, 1999.

Lee, C. C., Huffman, G. L. Medical Waste Management Incineration. *Journal Hazardous Materials*, v48 n1-3, pp.1-30, Jun/1996.

Lin, Q.; Guet, J. M., Characterization of Coals and Macerals by X-ray Diffraction. *Fuel*, v.69, pp.821-825, 1990.

Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. *Caracterização de Polímeros*. Determinação do peso molecular e análise térmica. Série Instituto de Macromoléculas. E-papers, Serviços editoriais Ltda, 366 p. Rio de Janeiro, 2001.

Machado, L. D. B. Associação Brasileira de Polímeros. *Curso de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) aplicada ao estudo de polímeros*. IPEN/CNEN São Paulo, 1999.

MacMillan, P. W. *Glass-ceramics*. Academic Press Inc., 2edição, London, 1979, 273p.

Matto, R.R.A.M, Kaseva, M.E. Resources, Conservation and Recycling, 25, pp. 271-287, 1998.

Menezes, R. A., Bessa, I., Menezes, M. A. *O plasma térmico - Solução final para resíduos perigosos*. In: *Seminário de Meio Ambiente*. São Paulo. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Outubro de 1999.

Metcalf, E., *Microstructural Characterization*, London: The Institute of Metals, Series III, 1998, 350p.

Mitchnick, M. A. et al. Composite UV Sunblock Compositions. Patente requerida pela United States Patent and Trademark Office nº 5,733,531, Março de 1998.

Morikawa, H., Fujita, M. Crystallization and Decrease in Resistivity on Heat Treatment of Amorphous Indium Tin Oxide Thin Films Prepared by d.c. Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*, v339, pp.309-313, 1999.

Moritomi, H. Visita in loco ao Aterro Delta, Campinas, por especialistas do First International Workshop Brazil-Japan: Energy, Environment and Sustainable Development (Junho, 2003).

Muller, R. Análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios-X. *Rigaku Industrial Corporation Application Laboratory; Spectrochemical Analysis by X Ray Fluorescence*. Plenum Press. New York, 1972.

Nascimento, M. L. F. Condutividade elétrica de vidros boratos, silicatos e sílico-sulfatos de íons alcalinos. Tese de Mestrado – USP – São Paulo, 2000.

Nehl, c., Ginley, D. Investigation of the Amorphous to Crystalline Transition in Indium Tin Oxide Films. Report of the *Department of Energy*, USA. pp.1-27, August, 2000.

Nema, S. K., Ganeshprasad, K. S. Plasma Pyrolysis of Medical Waste. *Current Science*, v83, Aug. 2002.

Neto, G. V. Resolução RDC nº 237, 22/08/2002.

Norma FDA – Federal Register, Department of Health and Human Services, Sunscreen drug products for over the counter human use, Sub-parte B, Sunscreen active ingredients, Sec. 352.10, April 2003.

Noguez, C. Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles. *Optical Materials*, v27, pp. 1204-1211, 2005.

Oveçoglu, M. L. Microstructural Characterization and Physical Properties of a Slag-based Glass-ceramic Crystallized at 950 and 1100°C. *Journal of the European Ceramic Society*, v18, pp. 161-168, 1997.

Park, Y.J, Moon, S. O, Heo, J. Crystalline Phase Control of Glass Ceramics Obtained from Sewage Sludge Fly Ash. *Ceramic International*, v29, pp.223-227, 2003.

Park, Y. J., Heo, J. Nucleation and crystallization kinetics of glass derived from incinerator fly ash waste. *Ceramic International*, v28, pp. 669-673, 2002.

Pellerin, N., Bessada, C., Gruener, G. and Boizot, B. Plasma: a possible stabilization of waste? *High Temp. Processes*, v 5, pp. 301-312, 2001.

Pisciella, P., Crisucci, S., Karamanov, A and Pelino, M. Chemical Durability of Glasses Obtained by Vitrification of Industrial Waste. *Waste Management* (N.Y.), v21, pp.1-9, 2001.

Rielo, P., Canton, P., Comelato, N., Polizzi, S., Veritá, M., Fagherazzi, G., Hofmeister, H., Hopfe, S. Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system of interest for their transparency properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v288, pp. 127-139, 2001.

Rittner, M. Nanoparticles: What's Now, What's Next? *Chemical Engineering Progress*, v99, n11, AIChE – American Chemical Society, pp. 39S-42S, November 2003.

Romero, M., Rawlings, R. D. and Rincón, J. Ma. Development of a New Glass-ceramic by Means of Controlled Vitrification and Crystallization of Inorganic Wastes from Urban Incineration. *Journal European Ceramic Society*, v19, pp.2049-2058, 1999.

Rowe, R. C., Sheskey, P. J., Weller, P. Handbook of Pharmaceutical Excipients. Pharmaceuticals Press, 4th edition, 2003.

Salvador, V. L. *Curso de Espectrometria de Fluorescência de raios-X*. Campinas, 1999.

Scarinci, G.; Brusatin, G.; Barbieri, L.; Corradi, A.; Lacellotti, I.; Colombo, P.; Hregli, S and Dall'Igna, R. Vitrification of Industrial and Natural Wastes with Production of Glass Fibres. *Journal European Ceramic Society*, v20, pp.2485-2490, 2000.

Sheng J. Vitrification of Borate Waste from Nuclear Power Plant using Coal fly Ash. (II) Leaching behavior of the FA30 glass. *Fuel*, v81, pp.253-256, 2002.

Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A; trad. Ignez Caracelli. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª edição, edit. Bookaman, Porto Alegre, 2002, 628 p.

Smith, W. F. *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. 3 ed. McGraw-Hill. Rio de Janeiro, 1996.

Strnad, Z. *Glass-Ceramic Materials: Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses*. Glass Science and Technology, v8, Amsterdam: Elsevier, 268p, 1986.

Suzuki, C., Cuevas R., Godoy, P., Szente, R. *Matéria prima e processos para a fabricação de filtros ópticos na região ultra-violeta e visível*. Patente requerida INPI nº 4738-4, 2/10/2000.

Szente, R.N.; Process for the Treatment of Hospital Wastes. Apresentado no 3º Congresso Brasileiro de Toxicologia, Ribeirão Preto, Brasil, Agosto 1995.

Szente, R.N., Cuevas, R., Suzuki, C. K., Characteristics of Ceramix Matrix Obtained from the Plasma Treatment of Hospital Wastes. In: 15th International Symposium on Plasma Chemistry, 2001, Orleans, França: Organizing Committees of the 15 th ISPC, 2001, v5, pp. 2085-2091.

Tzeng Chin-Ching, Yung-Yen Kuo, Tsair-Fuh Huang, Deng-lain Lin and Yu-Jenq Yu. Treatment of Radioactive Wastes by Plasma Incineration and Vitrification for Final Disposal. *Journal Hazardous Materials*, v58, pp. 207-220, 1998.

Wong, Kau-Fui V.; Narasimhan, R.; Kashyap, R.; Fu, J. Medical Waste Characterization. *Journal Environ. Health*. v 57 n1 pp.19-25, 1994.

Yufeng, Z. Deng Na, Jinhong, L. Changzhong, Xu. A New Pyrolysis Technology and Equipment for Treatment of Municipal Household Garbage and Hospital Waste. *Renewable Energy*, v28, pp.2383-2393, 2003.

Ximing, H., Jiacheng, Z., Chuqing, G. Pilot study of organic and inorganic nanocomposite optical fibre materials. *Materials Letters*, v58, pp. 1189-1193, 2004.

Anexo 1

Análise química das amostras ensaiadas em cadinhos diferentes por FRX.

Elemento químico	Mat. bruto	1	2	3	4	5
O	45,4008 ±0,4964	45,0449 ±0,1954	45,6149 ±0,7975	44,6278 ±0,1656	46,4875 ±0,5209	45,065 ±0,2952
Ca	12,6666 ±0,4134	12,9794 ±0,0866	12,5729 ±0,2480	13,0401 ±0,0609	11,4662 ±0,1100	12,9574 ±0,0866
Si	10,0745 ±0,5036	10,1974 ±0,0411	10,0666 ±0,1123	10,1815 ±0,0327	13,0379 ±0,1294	10,1124 ±0,0356
Fe	9,9592 ±0,7899	10,2979 ±0,0545	10,4717 ±0,2553	10,3581 ±0,1091	9,5013 ±0,1417	10,0873 ±0,1167
Al	8,9829 ±0,2617	9,2803 ±0,0085	9,1293 ±0,0662	9,2159 ±0,0285	8,1178 ±0,0480	9,2713 ±0,0194
Na	4,0948 ±0,0768	3,6239 ±0,0330	3,5116 ±0,0454	3,9562 ±0,0336	3,3901 ±0,0186	3,9910 ±0,0422
Ti	2,5123 ±0,2414	2,7288 ±0,0223	2,6042 ±0,0992	2,6726 ±0,0304	2,3436 ±0,0476	2,6582 ±0,0441
Mg	2,2432 ±0,0283	2,0868 ±0,0166	2,1158 ±0,3503	2,0210 ±0,0120	2,1497 ±0,0159	1,9905 ±0,0037
K	1,9087 ±0,0371	1,7831 ±0,0108	1,6659 ±0,0227	1,8832 ±0,0086	1,6543 ±0,0214	1,8897 ±0,0087
P	0,9344 ±0,0647	0,9699 ±0,0043	0,9297 ±0,0142	0,9639 ±0,0051	0,8428 ±0,0111	0,9556 ±0,0039
Zn	0,3049 ±0,0363	0,2588 ±0,0047	0,2958 ±0,0121	0,3218 ±0,0194	0,2901 ±0,0026	0,2647 ±0,0088
Ba	0,2895 ±0,0325	0,3218 ±0,0027	0,3426 ±0,0132	0,2815 ±0,0291	0,2862 ±0,0056	0,3020 ±0,0073
Cr	0,1584 ±0,0096	0,0972 ±0,0013	0,1544 ±0,0024	0,1657 ±0,0179	0,1526 ±0,0065	0,1264 ±0,0013
Mn	0,1591 ±0,0103	0,1645 ±0,0011	0,1691 ±0,0029	0,1300 ±0,0217	0,1382 ±0,0084	0,1611 ±0,0025
S	0,1521 ±0,0123	0,0186 ±0,0007	0,0158 ±0,0004	0,0297 ±0,0006	0,0094 ±0,0006	0,0184 ±0,0003
Sr	0,0520 ±0,0104	0,0590 ±0,0003	0,0582 ±0,0011	0,0591 ±0,0008	0,0523 ±0,0009	0,0589 ±0,0004
Cl	0,0280 ±0,0113	0,0064 ±0,0011	0,0097 ±0,0014	0,0120 ±0,0007	0,0120 ±0,0032	0,0113 ±0,0009
Cu	0,0207 ±0,0016	0,0226 ±0,0005	0,0217 ±0,0004	0,0216 ±0,0003	0,0200 ±0,0004	0,0200 ±0,0005
Zr	0,0193 ±0,0021	0,0229 ±0,0005	0,2155 ±0,0060	0,0216 ±0,0003	0,0169 ±0,0007	0,0220 ±0,0010
Y	0,0206 ±0,0037	0,02240 ±0,0013	0,0222 ±0,0011	0,0239 ±0,0011	0,0190 ±0,0010	0,0244 ±0,0001
Ni	0,0061 ±0,0045	0,0073 ±0,0003	0,0079 ±0,0005	0,0084 ±0,0002	0,0089 ±0,0002	0,0082 ±0,0001
Nb	0,0037 ±0,0006	0,0044 ±0,0002	0,0043 ±0,0001	0,0043 ±0,0001	0,0034 ±0,0002	0,0042 ±0,0001