

Obtenção de Fritas Utilizando Resíduos Industriais: Uso de Resíduo Perigoso da Indústria do Alumínio – “SPL”

**Ulisses Soares do Prado^{a*}, Luciano Luis Silva^b,
José Roberto Martinelli^a, José Carlos Bressiani^a**

^a*Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM,
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN,*

Avenida Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo - SP, Brasil

^b*Endeka Ceramics LTDA.,*

Avenida Ministro R. Cardoso Alves 1351, Núcleo Industrial, 13849-212 Mogi Guaçu - SP, Brasil

**e-mail: ulissesprado@uol.com.br*

Resumo: A reutilização de resíduos em diversos processos industriais tem sido muito estudada por mostrar-se uma alternativa bastante adequada para destinação dos resíduos gerados pelo homem. A indústria cerâmica tem mostrado boa potencialidade para absorver alguns desses rejeitos industriais. Neste trabalho foi mostrada a possibilidade de utilizar um resíduo perigoso gerado em grande quantidade na produção do alumínio primário na fabricação de fritas. Este poderá substituir matérias primas importantes como feldspato e fundentes.

Palavras-chave: *resíduos sólidos industriais, SPL, RGC, fritas.*

1. Introdução

O desenvolvimento industrial interfere de maneira significativa no meio ambiente, seja pela exploração dos recursos não renováveis para obtenção de energia ou matérias-primas, pelas emissões gasosas com efeitos deletérios a atmosfera, geração de subprodutos indesejáveis ou rejeitos inerentes a cada atividade. Dentre os resíduos gerados pela indústria, os resíduos sólidos são significativos e a busca de uma destinação adequada para esses materiais é uma importante meta que visa a preservação do meio ambiente.

Segundo a “Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais ABRELPE”¹, no Brasil em 2007 foram gerados 86 milhões de toneladas de resíduos sólidos industriais (RSI), dos quais 4,3% são classificados como resíduos perigosos. A norma ABNT NBR 10004/04² classifica os resíduos sólidos como não perigosos ou perigosos, quando oferecem riscos a saúde pública ou ao meio ambiente.

A busca por alternativas para a reutilização dos RSI, principalmente dos classificados como perigosos tem se intensificado pelas empresas geradoras dos mesmos, pois além dos objetivos econômicos as empresas modernas devem ser avaliadas pela sua ecoeficiência. A reutilização dos RSI além de permitir uma destinação adequada ao resíduo pode:

- Reduzir o uso de matérias-primas;
- Reduzir o consumo de energia;
- Reduzir a emissão de gases e geração de substâncias tóxicas; e
- Aumentar a vida útil de recursos naturais não renováveis.

1.1. Reaproveitamento de RSI no setor cerâmico

A destinação dos resíduos sólidos de maneira ambientalmente correta tem sido muito estudada nos últimos anos. Por uma questão estratégica e de facilidade grande parte dos resíduos sólidos gerados pelo setor é reaproveitado no próprio ciclo produtivo^{3,4}.

A indústria da cerâmica vermelha tem sido vista com grande potencial de absorção de RSI, principalmente devido aos grandes volumes envolvidos e seu “menor” nível de exigência técnica, o que permite maior tolerância na introdução do resíduo na composição das massas cerâmicas. Existem inúmeros trabalhos que estudaram a introdução de resíduos em cerâmica vermelha como: resíduo de mármore e granitos⁵, minério de ferro⁶, resíduo galvânico⁷, resíduo da indústria de papel⁸, resíduo de bauxita – lama vermelha^{9,10}, resíduo de revestimento de cubas eletrolíticas de alumínio^{11,12}, dentre outros.

A utilização de resíduos na composição de vidros também tem sido estudada há muitos anos, porque a estrutura amorfa dos vidros permite a solubilização de grandes quantidades de diferentes elementos. Porém, a maioria das pesquisas nesse sentido focaliza na obtenção de vitrocerâmicas, pois a cristalização controlada do vidro permite a obtenção de materiais a partir de matérias-primas com elevados de impureza e heterogeneidade encontrada nos resíduos gerados em larga escala^{13,14}. A utilização de escória de alto forno mostrou grande viabilidade^{13,15} e outros resíduos sólidos tem mostrado potencialidades na aplicação em vitrocerâmicas, como os resíduos de incineração de lixo urbano e industrial, resíduos de mineração, resíduos de diversos processo industriais, cinza de termoeletrônicas e outros.

A utilização de RSI em fritas para aplicação em cerâmica é menos estudada, com poucas publicações, como o uso de resíduo de catalisador da indústria petroquímica¹⁶.

1.2. Resíduos sólidos gerados na produção do alumínio

Dentre os resíduos sólidos oriundos da produção de alumínio primário, dois destacam-se pela quantidade gerada: a lama vermelha e o revestimento gasto de cubas. Este último que é o objeto de estudo deste trabalho é conhecido como “spent pot lining” – SPL

ou “resíduo gasto de cuba” – RGC é gerado pela demolição do revestimento das cubas eletrolíticas para produção de alumínio primário. O SPL é listado pela norma ABNT NBR 10004/04², como resíduo perigoso classe I, tóxico, codificado como K088, cujos constituintes perigosos são os cianetos. Além disso, o extrato do lixiviado do SPL obtido segundo o procedimento da norma ABNT NBR 10005/04¹⁷ apresenta fluoretos em teores superiores aos permitidos pela norma: 150 mg.L⁻¹. Os valores de cianetos e fluoretos encontrados no extrato do solubilizado – ABNT NBR 10006/04¹⁸ do SPL também extrapolam os limites máximos no extrato de 0,07 e 1,5 mg.L⁻¹ respectivamente. A quantidade desse resíduo gerada nas plantas industriais modernas está entre 20 e 30 kg de SPL por tonelada de alumínio produzido, dependendo das características de cada unidade produtora¹⁹.

Para aproveitamento mais racional do resíduo gerado, é uma prática comum classificá-lo por peneiramento primário. A fração mais grosseira concentra a parte do SPL mais rica em carbono, composta basicamente pelos blocos catódicos, e a outra fração concentra os refratários e demais materiais. Essas duas frações são conhecidas respectivamente como “primeiro e segundo cortes”^{20,21}. Pawlek²¹ apresentou as diferenças de composição entre os dois cortes (Tabela 1). Neste trabalho foi avaliado o material de primeiro corte, o qual, corresponde a metade do resíduo gerado.

Devido ao carbono contido no SPL, este possui elevado poder calorífico. Segundo Cardoso et al.²², a fração mais carbonosa possui poder calorífico de 16 MJ.kg⁻¹ ou 3700 kcal.kg⁻¹.

1.3. Alternativas de disposição do resíduo SPL

Apesar dos mais de 100 anos de geração deste resíduo até hoje não há uma alternativa adequada para a disposição do mesmo que contemple bem os aspectos econômicos e ambientais^{20,21}. Grande parte do resíduo gerado ainda encontra-se enterrado em aterros industriais. A inertização do resíduo tem sido muito estudada, porém as alternativas encontradas têm restrições ambientais ou custo de execução muito elevado. Dentre as destinações encontradas, no Brasil, o co-processamento do resíduo em fábrica de cimento tem se mostrado a alternativa mais viável e é hoje o destino de parte do resíduo, alternativamente a sua disposição em aterros industriais²³. Recentemente foi demonstrada a possibilidade de utilização do SPL do 1º corte do SPL na composição de vidros^{24,25} dentre os quais na composição de fritas. Nos primeiros estudos para utilização do resíduo de SPL em fritas, utilizou-se a fração mais carbonosa (1º corte), após calcinação, cujos parâmetros de foram definidos em trabalho anterior²⁶.

2. Procedimento Experimental

O resíduo gerado pelo peneiramento primário (primeiro corte), procedente da Alcoa Alumínio S.A. de Poços de Caldas - MG, foi calcinado em mufla elétrica a 870 °C/4 horas com adição de 20% de calcário como descrito por Prado et al.²⁷.

Para compor as formulações das três composições analisadas nesse trabalho foram usadas matérias-primas usuais da indústria de fritas como feldspato, quartzo, calcário, zirconita, ulexita, ácido bórico e nitrato de sódio segundo apresentado na Tabela 2. As composições analisadas objetivaram a obtenção de fritas tipo transparente (FRG-12), branca (FRG-13) e mate (FRG-14), selecionadas a partir de várias composições estudadas anteriormente²⁷.

As fritas foram obtidas pela fusão em cadinho refratário em forno pré-aquecido a gás/oxigênio em temperatura de 1450 °C, com 40 minutos de aquecimento para atingir a temperatura desejada e 10 minutos adicionais para a homogeneização do líquido. O monitoramento da temperatura foi feito por pirometria ótica de radiação considerando a temperatura da superfície do líquido. Completado

Tabela 1. Comparação entre as composições do primeiro e segundo cortes excluindo-se o carbono²¹.

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

Tabela 2. Matérias-primas usadas nas composições estudadas.

Composição	Matérias-primas	% resíduo de SPL pré-tratado
FRG-12	Feldspato, calcário, ulexita, nitrato de sódio	20
FRG-13	Feldspato, calcário, ulexita, nitrato de sódio, zirconita	18
FRG-14	Quartzo, ácido bórico, nitrato de sódio	40

o ciclo de fusão, o líquido foi vertido em um recipiente contendo água à temperatura ambiente e o vidro fritado foi colhido e seco após o escoamento do excesso de água.

As fritas foram caracterizadas utilizando a técnica de espectrometria de raios X por dispersão de energia (Shimadzu mod. EDX-720) para determinação da composição química, sendo os fluoretos determinados pelo método de eletrodo de íon seletivo. As fases presentes foram identificadas por difração de raios X (Bruker AXS mod. D8 Advanced).

Avaliou-se também a potencialidade dessas fritas para aplicação em vidrados nos revestimentos cerâmicos. Noventa gramas de fritas foram adicionadas a 10 gramas de caolim e 50 mL de água e posteriormente moídas em moinho de bolas excêntrico de alta alumina com carga de bolas igual a 60% do volume interno em massa por 25 minutos. A dispersão foi aplicada por pistola de pulverização em um corpo cerâmico de 15 x 15 cm (“biscoito”). Após secagem, o “biscoito” vidrado foi queimado em forno túnel contínuo de rolos a gás e ar aquecido (CIFEL) a 1090 °C/30 minutos. A mesma dispersão também foi usada para preparação de corpos-de-prova para ensaios dilatométricos, após lingotamento em um gabarito de material refratária. O corpo de prova foi submetido à mesma queima do biscoito vidrado e retificado em esmeril até atingir dimensões aproximadas de 50 x 6 x 6 mm para ensaio no dilatômetro. As análises dilatométricas foram realizadas em equipamento BP Engenharia Mod. 3000-20.

Para comparação dos parâmetros ambientais foi determinado o teor de cianetos e fluoretos no resíduo e na frita FRG-14, nos extratos do lixiviado e do solubilizado segundo os procedimentos estabelecidos pelas normas ABNT NBR 10005/05 e 10006/04.

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

A partir do corpo de prova obtido, foram preparadas amostras para a determinação das fases presentes por difração de raios X (DRX) e para observação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento Philips XL30.

3. Resultados

As fritas obtidas e os vidrados correspondentes aplicados ao revestimento cerâmico são mostrados na Figura 1. Pode-se observar os aspectos estéticos das fritas (vidrados) FRG-12, FRG-13 e FRG-14, que apresentaram características de vidrados transparente, branco e mate, respectivamente.

Nos difratogramas dos vidrados obtidos, observou-se a presença da fase fluorita no vidro (CaF_2) (Figura 2). Nas fotomicrografias obtidas no MEV dos três vidrados (Figura 3) a presença desses cristais também é observada com tamanho variando desde cristais

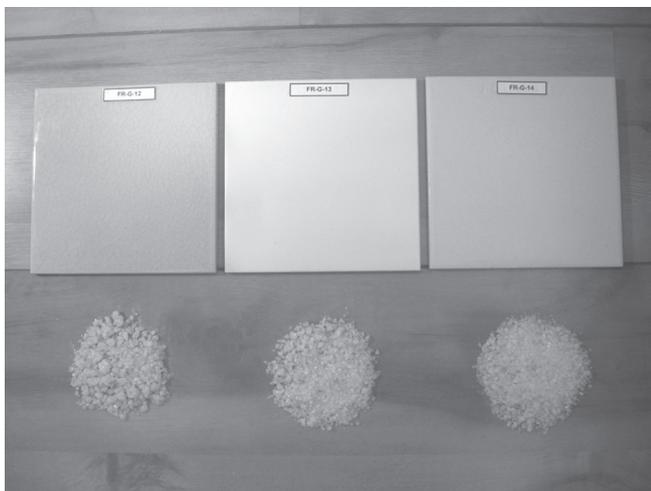


Figura 1. Fritas FRG-12/13/14 obtidas e revestimentos 15 x 15 cm com aplicação de vidrados obtidos a partir das respectivas fritas.

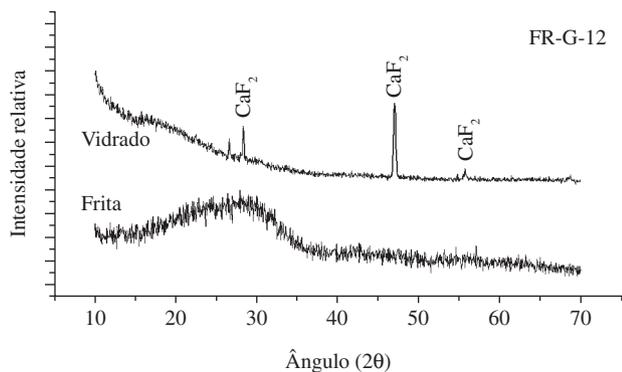
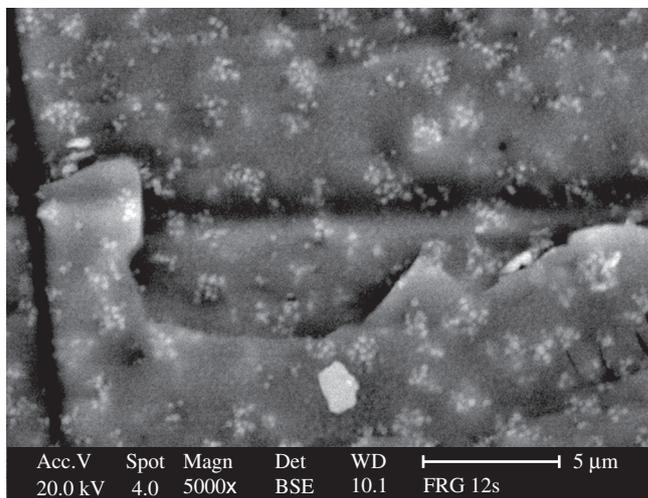
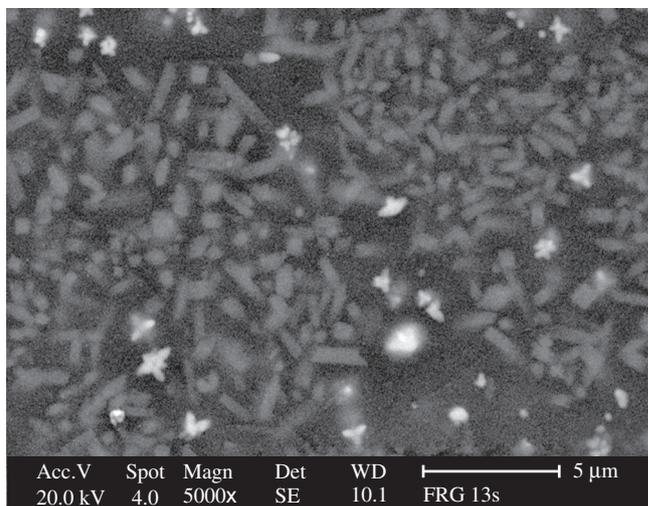


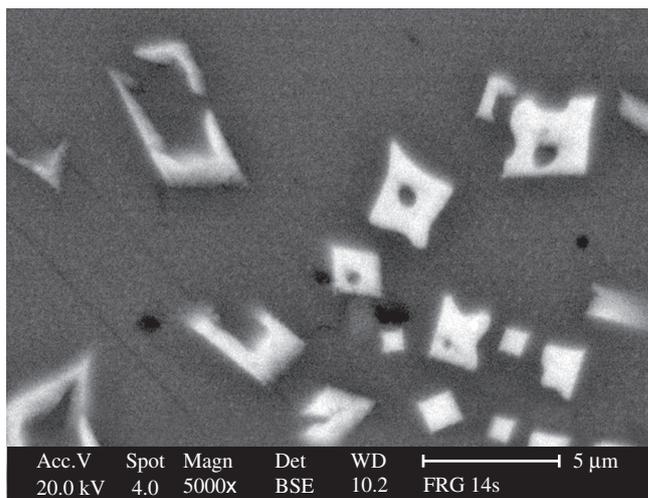
Figura 2. Difratograma de raios X da frita e vidro da composição FRG-12.



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Cristais de fluorita precipitados no vidro das composições FRG-12 (a), FRG-13 (b) e FRG-14 (c).

muito pequenos (décimos de micrometro para o vidro da frita FRG-12) até cristais da ordem de 2 a 5 µm para a composição FRG-14. Os cristais com maiores dimensões devem ser responsáveis pela matificação do vidro, pois segundo a literatura a precipitação de cristais de fluorita com tamanho médio entre 1 e 3 µm, opacifica os vidros²⁸.

Os resultados de análise química e comportamento dilatométrico são apresentados na Tabela 3 comparados aos resultados de fritas comerciais. A Figura 4 apresenta os testes de escorrimento comparativo entre essas mesmas fritas.

Se considerado o teor de fluoreto presente nas fritas produzidas neste trabalho (Tabela 3) e o teor de resíduo, pode-se determinar por balanço de massa o teor de fluoretos fixados em cada frita. Os resultados obtidos para as fritas FRG-12/13/14, foram 80,3%, 72,8% e 53,7%, respectivamente, que está dentro do previsto e reportado na literatura científica para vidros contendo fluoretos²⁹.

Os resultados da análise dilatométrica das fritas (vidrados) obtidos (Tabela 3) mostram que a temperatura de transição vítrea (Tg) e a temperatura de amolecimento (Ta) são compatíveis com fritas comerciais. O coeficiente de expansão térmica (α) da temperatura ambiente a 325 °C apresenta valores entre 80 e 90 x 10⁻⁷ °C⁻¹, valor um pouco elevado quando comparado com a maioria das fritas comerciais, mas compatível com o coeficiente de fritas com alto teor de sódio. Para diminuir o coeficiente de dilatação das fritas obtidas com o SPL deve-se limitar a adição de resíduo ou obter composições a partir de matérias-primas com menor teor de álcalis. A substituição parcial (ou total) de feldspato por quartzo aumentaria as possibilidades do uso de resíduo.

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

Os resultados mostraram que as fritas obtidas apresentaram características de escorrimento e fusibilidade (Figura 4) adequadas,

mesmo com teor de Al₂O₃ acima do convencional, devido a composição do resíduo. Este fato deve ser melhor avaliado, mas a presença de Al₂O₃ deve melhorar substancialmente a resistência mecânica e química das fritas em questão.

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

Na Tabela 4 estão apresentados os teores de cianetos e fluoretos nos extratos do lixiviado e solubilizado no resíduo e na frita FRG-14. A frita que continha 40% em peso do resíduo tratado praticamente atende todos os requisitos da norma NBR 10004/04, sendo que apenas o teor de fluoretos no extrato do solubilizado ficou um pouco acima do permitido, mas isso poderia ser facilmente solucionado reduzindo-se a quantidade de resíduo na frita, ou talvez, adicionando calcário-se à composição. De qualquer maneira, o resultado obtido é

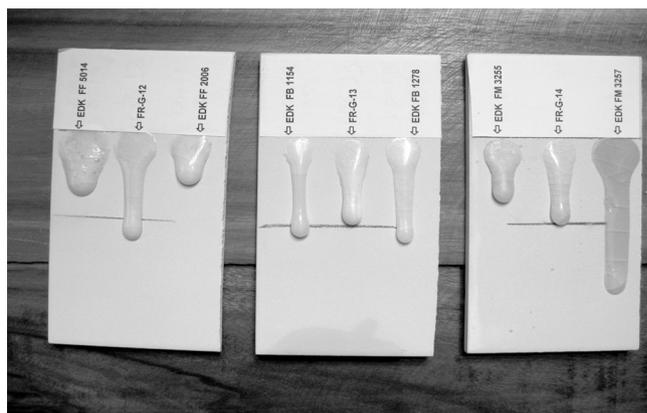


Figura 4. Resultado do teste de escorrimento comparando as fritas obtidas neste trabalho com fritas comerciais.

Tabela 3. Composição e propriedades físico-químicas das fritas obtidas comparadas a fritas comerciais similares.

Propriedades	Frita transparente			Frita branca			Frita mate			
	FRG-12	EFT2006	EFF5014	FRG-13	EFB1154	EFB1278	FRG-14	EFM3255	EFM3257	
Composição química	SiO ₂	46,2	57,2	48,0	41,9	52,9	46,1	41,7	37,0	33,6
	Al ₂ O ₃	18,7	2,0	3,0	15,7	8,0	10,0	12,3	9,0	5,0
	B ₂ O ₃	4,2	18,0	28,0	4,3	9,0	3,0	11,3	15,0	10,0
	Na ₂ O + K ₂ O	11,9	12,2	8,5	13,2	8,5	16,3	12,8	3,9	6,9
	CaO + MgO	15,5	9,6	10,9	13,9	15,1	14,4	16,9	34,7	8,2
	BaO + SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	8,0
	ZrO ₂	-	-	-	8,0	6,0	10,0	-	-	-
F ⁻	3,3	-	-	2,7	-	-	4,8	-	-	
Propriedades físicas	Tg [*] (°C)	552	570	585	563	620	575	536	620	575
	Ta [#] (°C)	608	610	610	654	670	635	657	710	615
	$\alpha_{25-325} + (\alpha \times 10^{-7} \text{ °C}^{-1})$	80,7	79,0	72,0	82,3	74,0	98,0	88,9	72,0	73,0

*temperatura de transição vítrea; #temperatura de amolecimento; °coeficiente de expansão linear.

Tabela 4. Teor de cianetos e fluoretos nos extratos do lixiviado e solubilizado.

Ensaio	Parâmetro	Limites de controle (mg.L ⁻¹) (NBR 10004/04)	SPL bruto (1° corte)	FRG-14
Teor de metais lixiviados (NBR10005/04)	Fluoretos (F ⁻)	150,0	187,8	2,5
Teor de constituintes solubilizados (NBR 10006/04)	Cianetos (CN ⁻)	0,07	3,34	n.d.
	Fluoretos (F ⁻)	1,5	2417,0	1,8

expressivo, mostrando a potencialidade do método proposto para o reaproveitamento do SPL, promovendo sua inertização e agregando um valor econômico ao resíduo.

Um dado importante que não foi abordado neste trabalho é o potencial energético do resíduo quando utilizado no estado bruto, pois pode fornecer ao sistema $\sim 4000 \text{ kcal.kg}^{-1}$, fato que mereceria um estudo mais detalhado.

4. Conclusões

Este trabalho demonstra a potencialidade das indústrias de fritas absorverem resíduos industriais. O aproveitamento do SPL mostrou-se tecnicamente viável, com a obtenção de fritas e vidrados com características técnicas e estéticas similares aos produtos existentes no mercado. Há um ganho ecológico com a possibilidade de dar ao resíduo um destino mais adequado e ainda pode-se auferir ganhos econômicos com a substituição parcial de matérias-primas importantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do IPEN, Alcoa S.A. e Endeka Ceramics.

Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. São Paulo: Ed. ABRELPE, 2007. 152p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Resíduos Sólidos: classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10004).
- CASAGRANDE, M. C. et al. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1-2, p. 34-42, 2008.
- MONFORT, E.; ENRIQUE, J. E. Economia energética e vantagens ambientais de reutilização de resíduos. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4-5, p. 14-20, 1996.
- SILVA, J. B. et al. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. **Cerâmica**, v. 51, p. 325-330, 2005.
- SOUZA, C. C. I.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com rejeito de minério de ferro. **Matéria**, v. 13, n. 1, p. 1-9, 2008.
- BALATON, V. T.; GONÇALVES, P. S.; FERRER, L. M. Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massas de cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 6, p. 42-45, 2002.
- PINHEIRO, R. M. I. et al. Reciclagem de resíduo proveniente da produção de papel em cerâmica vermelha. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 220-227, 2008.
- SGLAVO, V. M. et al. Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 3, p. 245-252, 2000.
- KNIGHT, J. C.; WAGH, A. S.; REID, W. A. The mechanical properties of ceramics from bauxite waste. **Journal of Materials Science**, v. 21, n. 6, p. 2179-2184, 1986.
- BRANT FILHO, A. C. et al. Use of spent pot lining in the red brick ceramic industry. **Light Metals**, p. 731-734, 1988.
- MARTINS, M. M. et al. Reciclagem de fundo de forno: a experiência da Alcan-Brasil. In: SEMINÁRIO DA TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO, 4., 1993, São Paulo. **Anais...** [S.L.]: [s.n.], 1993. p. 311-322.
- STRNAD, Z. Glass ceramic materials. In: **Glass science and technology**. Prague: Elsevier, 1986.
- PANNHORST, W. Glass ceramic: state-of-the-art. **Journal of Non-Crystalline Solids**, n. 219, p. 198-204, 1997.
- DAVIES, M. V. et al. Slagceram: a glass ceramic from blast furnace slag. **Journal Iron and Steel Institute**, n. 4, p. 348-369, 1970.
- ESCARDINO, A. et al. Utilizing the used catalyst from refinery FCC units as a substitute for kaolin in formulating ceramic frits. **Waste Management & Research**, v. 13, p. 569-578, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Lixiviação de Resíduos: procedimentos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10005).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solubilização de Resíduos: procedimentos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10006).
- MIKSA, D.; HOMSAK, M.; SAMEC, N. Spent polining utilization possibilities. **Waste Management & Research**, v. 21, p. 467-473, 2003.
- SORLIE, M.; OYE, H. A. **Cathodes in aluminium electrolysis**. 2.ed. Düsseldorf: Aluminium Verlag, 1994.
- PAWLEK, R. P. Spent pot lining: an update. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF ICSOBA, 8. **Anais...** Milão: [s.n.], 1997. p. 382-391.
- CARDOSO, A. B.; LAZARINOS, J. G. C.; MOURA, F. J. Gerenciamento de revestimentos gastos de cuba. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DO ALUMÍNIO, 3. **Anais...** São Paulo: [s.n.], 2007. p. 224-237.
- MACEDO, J. M. et al. Co-processamento de revestimento gasto de cuba (SPL) em fábrica de cimento portland. In: SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO, 7. **Anais...** São Paulo: [s.n.], 2002. p. 309-315.
- PRADO, U. S. et al. Obtenção de vidros a partir do resíduo gerado na demolição de cubas de alumínio (SPL). In: CONGRESSO INTERNACIONAL DO ALUMÍNIO, 3. **Anais...** São Paulo: [s.n.], 2007.
- INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INTELECTUAL - INPI. **Fritas e vidrados utilizando resíduo industrial gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio**. BR n. PI 0704596-4, 13 de nov. 2007.
- PRADO, U. S.; BRESSIANI, L. C. Utilização do resíduo gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio na fabricação de vidros: tratamento e caracterização do resíduo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51. **Anais...** Salvador: [s.n.], 2007.
- PRADO, U. S. **Nova alternativa para reaproveitamento do resíduo perigoso gerado na produção de alumínio primário (SPL)**: obtenção de vidros opacos e fritas. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- HLAVAC, J. **The technology of glass and ceramics**: an introduction Hlavac, in glass science and technology. Prague: Elsevier, 1983.
- JUMA'A, Q. A.; PARKER, J. M. Crystal growth in the fluoride opal glass. In: **Advances in ceramics**. Columbus: The American Ceramic Society, p. 218-236, 1982.