

RICARDO AUGUSTO CRUZ RIBEIRO

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS A PARTIR DE  
RESÍDUOS INDUSTRIAIS METAL – MECÂNICOS.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. PhD. Vsevolod Myrmine

CURITIBA

2008

RICARDO AUGUSTO CRUZ RIBEIRO

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS A PARTIR DE  
RESÍDUOS INDUSTRIAIS METAL – MECÂNICOS.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. PhD. Vsevolod Myrmine

CURITIBA

2008

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe, Marlene Cruz Ribeiro pela torcida, apoio e amor inabalável, sem os quais não seria possível a conclusão desta pesquisa.

## MENSAGEM

“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo para as presentes e futuras gerações.”

(Artigo 225 da Constituição)

## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não seria possível sem o apoio irrestrito de algumas pessoas que após a decisão da concretização deste estudo, permaneceram ao meu lado em todos os difíceis obstáculos que surgiram.

Os agradecimentos vão especialmente ao Prof. PhD. Dsc. Vsevolod Myrmine, amigo e orientador incansável desta pesquisa que mesmo tendo inúmeros compromissos e atividades, nunca se negou a esclarecer qualquer tipo de dúvida ou questionamento levado a ele.

Ao Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pela possibilidade de utilização dos equipamentos e materiais do Laboratório de Tecnologia Ambiental – LTA e de outros Laboratórios do Grupo de Eletroquímica Aplicada – GEA.

Ao Prof. José Manuel do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da UFPR pela possibilidade de realização de alguns ensaios, sem os quais não seria possível a realização da pesquisa. Agradeço também aos membros do LAMIR, principalmente ao Rodrigo e a Luciane pela gentileza que sempre foi atendido.

A Profa. Graciela, coordenadora da pós-graduação em Engenharia Florestal pela possibilidade de realização dos ensaios mecânicos no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira.

Agradeço aos funcionários do Laboratório de Absorção Atômica do LACTEC pelas análises realizadas e aos funcionários do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Aos membros do GEA, Artem, Nice, Patrícia, Cláudia, Lílian, Alek, Jéferson, Vanessa e Cleber pelo apoio, paciência e pelos momentos de descontração e, especialmente ao Vanderlei pelo companheirismo.

Obrigado!

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE SIGLAS</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>XII</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIV</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>2</b>
1.1 MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO.....	2
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO.....	3
1.2.1 Objetivo Geral.....	3
1.2.2 Objetivos Específicos.....	3
1.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO.....	4
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>6</b>
2.1 GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL.....	6
2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS.....	12
2.3 INDÚSTRIA DA FUNDIÇÃO: HISTÓRICO.....	13
2.4 PROCESSO DE FUNDIÇÃO.....	14
2.4.1 Moldagem em areia.....	15
2.4.2 Fornos de Indução.....	16
2.4.3 Matérias Primas e Ferros Fundidos.....	16
2.5 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS DO SETOR SIDERÚRGICO, GALVÂNICO E AUTOMOBILÍSTICO.....	17
2.5.1 Escória ferrosa.....	17
2.5.2 Areia Verde de Fundição.....	18
2.5.3 Pós de Exaustão.....	19
2.5.4 Micro Esfera de Vidro para Jateamento.....	19
2.5.5 Sais de Inertização de Ácidos de Baterias Automotivas.....	20
2.6 CERÂMICA.....	21
2.6.1 Cerâmica Vermelha.....	22
2.6.2 Classificação dos produtos cerâmicos.....	22
2.7 APLICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM MATRIZES CERÂMICAS.....	23
2.7.1 Escória de Fundição.....	24
2.7.2 Vidro como Fundente.....	24

2.7.3	Areia de Fundição como Estabilizador de Tamanho de Peças Cerâmicas .....	25
2.7.4	Pó de exaustão e Sais de Inertização de Ácidos de bateria .....	26
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
3.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	28
3.2	PREPAÇÃO DOS MATERIAIS .....	30
3.2.1	Escória de Fundição .....	30
3.2.2	Pó de Exaustão .....	31
3.2.3	Areia de fundição.....	32
3.2.4	Vidro de jateamento galvânico.....	33
3.2.5	Sais de Inertização .....	33
3.2.6	Argila .....	33
3.3	PREPARO DOS CORPOS-DE-PROVA .....	34
3.4	CONCENTRAÇÕES, TEMPOS E TEMPERATURAS UTILIZADOS .....	35
3.5	TRIAGEM DOS CORPOS DE PROVA.....	37
3.6	CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS LABORATORIAIS.....	39
3.6.1	Perda ao Fogo .....	39
3.6.2	Fluorescência de Raios-X.....	39
3.6.3	Difração de Raios-X.....	40
3.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	40
3.6.5	Retração Linear .....	40
3.6.6	Absorção de Água .....	41
3.6.7	Massa específica aparente .....	42
3.6.8	Resistência Mecânica .....	43
3.6.9	Lixiviação .....	44
3.6.10	Solubilização .....	44
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>46</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS: TESTES E ENSAIOS LABORATORIAIS .....	46
4.1.1	Escórias de Fundição .....	46
4.1.1.1	Fluorescência de Raios-X .....	46
4.1.1.2	Difratometria de Raios-X .....	47
4.1.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
4.1.2	Pó de Exaustão .....	49
4.1.2.1	Fluorescência de Raios-X .....	51
4.1.2.2	Difratometria de Raios-X .....	52
4.1.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
4.1.3	Areia Verde.....	56
4.1.3.1	Fluorescência de Raio-X .....	56
4.1.3.2	Difratometria de Raios-X .....	57
4.1.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
4.1.4	Vidro de Jateamento Galvânico.....	58
4.1.4.1	Fluorescência de Raios-X .....	59

4.1.4.2	Difratometria de Raio X .....	59
4.1.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
4.1.5	Sais de Inertização .....	61
4.1.5.1	Fluorescência de Raios-X .....	62
4.1.5.2	Difratometria de Raios-X .....	63
4.1.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
4.1.6	Argila .....	65
4.1.6.1	Fluorescência de Raios-X .....	65
4.1.6.2	Difratometria de Raios-X .....	66
4.1.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	67
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	68
4.3	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RETRAÇÃO LINEAR .....	68
4.4	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (ABS) .....	69
4.5	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MASSA ESPECÍFICA APARENTE .....	69
4.6	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA .....	70
4.7	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	71
4.8	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA VARREDURA .....	73
4.9	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO .....	76
4.10	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE SOLUBILIZAÇÃO.....	77
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>80</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação da escória (A). Escórias ferrosas provenientes do processo de fundição (B).....	31
Figura 2 – Pó de exaustão sendo retirado do processo de produção de moldes (A) e pó de exaustão sendo armazenado em containers.....	31
Figura 3 – Moldes de areia verde sendo confeccionado (A) e molde pós uso (B)	32
Figura 4 – Avaliação dos aspectos físicos dos corpos de prova .....	37
Figura 5 – Difratoograma da escória ferrosa .....	47
Figura 6– Microimagem de escória ferrosa através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	49
Figura 7 – Imagem de amostras queimadas com pó de exaustão “in natura” .....	50
Figura 8– Difratoograma do pó de exaustão “in natura” .....	53
Figura 9 – Difratoograma do pó de exaustão queimado a 850°C / 4 horas.....	54
Figura 10 – Microimagem do pó de exaustão “in natura” e virgem através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	55
Figura 11 – Difratoograma da Areia Verde.....	57
Figura 12 – Microimagem da areia verde de fundição através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	58
Figura 13 – Difratoograma do Vidro de Jateamento Galvânico.....	60
Figura 14 – Microimagem do pó de exaustão “in natura” e virgem através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	61
Figura 15 – Imagem de amostras queimadas com sais de inertização, sem fundente e com feldspato de potássio (A e B).....	62
Figura 16 – Difratoograma dos Sais de Inertização .....	64
Figura 17 – Microimagem dos sais de inertização através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	65
Figura 18 – Difratoograma da Argila .....	66
Figura 19 – Microimagem da argila através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	67
Figura 20 – Difratoograma do CP T1 – 1035°C – 6hs.. .....	72
Figura 21 – Micrografias do CP T1 – 1035°C – 6hs ... .....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos revestimentos cerâmicos: NBR 13817.....	23
Tabela 2 – Classificação do produto cerâmico e o uso recomendado .....	23
Tabela 3 – Classificação de tijolos maciços NBR 7170.....	23
Tabela 4 – Composição das amostras selecionadas .....	38
Tabela 5 – Análise química da escória de fundição .....	47
Tabela 6 – Identificação dos picos do difratograma da escória ferrosa.....	48
Tabela 7 – Análise química do pó de exaustão “in natura” .....	51
Tabela 8 – Análise química do pó de exaustão queimado a 850°C / 4 horas .....	52
Tabela 9– Identificação dos picos do difratograma do pó de exaustão “in natura”.....	53
Tabela 10 – Identificação dos picos do difratograma do pó de exaustão queimado a 850°C / 4 horas .....	54
Tabela 11 – Análise química da Areia Verde .....	56
Tabela 12 – Identificação dos picos do difratograma da Areia Verde .....	57
Tabela 13 – Análise química do vidro de jateamento galvânico.....	59
Tabela 14 – Composição das amostras com Sais de Inertização, sem fundente e com feldspato de Potássio .....	62
Tabela 15 – Análise Química dos Sais de Inertização .....	63
Tabela 16– Identificação dos picos do difratograma da Areia Verde .....	64
Tabela 17 – Análise Química da Argila .....	66
Tabela 18 – Identificação dos picos do difratograma da Argila .....	67
Tabela 19 – Composições dos corpos de prova selecionados, % em peso.....	68
Tabela 20 – Médias dos valores de Retração Linear .....	69
Tabela 21 – Médias dos valores de Absorção de Água .....	69
Tabela 22 – Médias dos Valores de Massa Específica Aparente.....	70
Tabela 23 – Médias dos Valores de Resistência a Flexão.....	70
Tabela 24 – Mudança da composição química das novas formações vítreas dos pontos A, B, C e D da Figura 21-C.....	74
Tabela 25 – Mudança de composição química de novo formações vítrea de pontos A, B e C da Figura 21-D .....	75
Tabela 26– Resultados de Lixiviação dos CP’s T1, T3 e T19 a 1035°C - 6hs.....	76

Tabela 27 - Resultados de Solubilização dos CP's T1, T3 e T19 a 1035°C - 6hs  
.....78

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CMMAD	Comissão Mundial Sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento
SEMA	Secretária do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
ONU	Organização das Nações Unidas
ABETRE	Associação Brasileira de Tratamento de Resíduos
ECO 92	Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (CNUMAD)
a.C.	antes do nascimento de Cristo
d.C	depois do nascimento de Cristo
RAF	Resíduos de Areia de Fundição
CBQU	Concreto Betuminoso Usinado a Quente
ABC	Associação Brasileira de Cerâmica
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – SP
PR	Paraná
SP	São Paulo
LTA	Laboratório de Tecnologia Ambiental
UFPR	Universidade Federal do Paraná
PIPE	Programa de Pós Graduação em Engenharia
CP	Corpo de prova
ETA	Estação de Tratamento de água
LAMIR	Laboratório de Análises de Minerais e Rochas
LACTEC	Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento

## LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial Hidrogeniônico
µm	Micrômetro ou micron – Unidade de comprimento
%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
cm	Centímetro – Unidade de comprimento
Kg	Quilograma – Unidade de Peso
g	Gramma – Unidade de Peso
MPa	Mega Pascal – Unidade de Tensão
MEV	Microscopia Eletrônica Varredura
mm	milímetros – Unidade de comprimento
Ton	Toneladas – Unidade de comprimento
Mesh	Mesh Tyler – Medida de abertura de peneira
Abs	Absorção de água
RL	Retração Linear
MEA	Massa Específica Aparente
MRF	Módulo de Resistência a Flexão
E.A.	Erro Absoluto
g/cm <sup>3</sup>	gramas/ centímetro cúbico – Unidade de medida de volume
P.F.	Perda ao fogo
Kgf	Quilograma força – Unidade de Tensão

## RESUMO

Resíduos industriais de fundição (escórias de fundição, areia verde e pó de exaustão) e de indústrias metal – mecânicas, como vidro residual para jateamento galvânico e sais de inertização de ácido de baterias foram utilizados para a obtenção de compósitos cerâmicos. Outros resíduos também foram utilizados com o objetivo de agregar valor ao novo material. Isto diminui custos com a destinação final e com a produção de cerâmica uma vez que estes retornam ao processo como matéria-prima, reduzindo também o uso de recursos naturais. Os corpos de prova obtidos foram testados em flexão de três pontos, analisados por microscopia eletrônica, micro análise química (EDAX), fluorescência de Raios X e difratometria, além de ensaios de lixiviação e solubilização. As características obtidas em alguns corpos de prova foram alta resistência mecânica e baixos valores de absorção de água, retração linear, solubilização e lixiviação de metais pesados. Os resultados se devem à formação de estruturas vítreas e sinterização de novas estruturas cristalinas.

Palavras-chave: resíduos sólidos industriais, pó de exaustão de fundição, areias de fundição, cerâmica vermelha.

## **ABSTRACT**

Ceramic tiles were obtained using Industrial waste from metal-mechanics Industries, like foundry slag, exhauster powder and foundry green sand, galvanic glass microspheres and automotive battery acid inertization salts. The research focus, mainly, the use of foundry waste (foundry slag, green sand and exhauster powder) to produce ceramics. However, other wastes were added to decrease the costs with the final destination and with the ceramic production, reducing therefore the natural resources. The specimens thus obtained were tested under three-point compression, analyzed by scanning electron microscopy. Their chemical composition was analyzed by EDAX, X Ray fluorescence and X Ray diffraction. In addition they were submitted to leaching and solution essays. The results of these analyses confirmed the formation of glassy structures, which explain the characteristics obtained, i.e., high strength and low values of water absorption, retraction, solubilization and leaching.

Key-words: Industrial solid waste, exhaustion powder, foundry sands, red ceramic

## **CAPÍTULO 1**

**- INTRODUÇÃO -**

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

O aumento populacional, a industrialização e o incremento nas atividades foram os principais motivos da multiplicação dos resíduos. O crescimento acelerado das populações implica na expansão automática da industrialização para atender as novas demandas, o que significa o aumento considerável do volume de resíduos gerados visto que a geração de inservíveis é inerente de todos os processos industriais.

Um dos grandes problemas hoje enfrentados pelo homem é a correta disposição dos resíduos provenientes das atividades realizadas pelas populações, seja ele de origem domiciliar, comercial, de serviços públicos, hospitalar, de portos e aeroportos, agrícolas, da construção civil ou industrial.

Toda atividade humana é por natureza geradora de resíduos, porém, os resíduos gerados das atividades industriais requerem especial atenção em função de sua natureza, pois podem gerar impactos à atmosfera, ao solo, à lençóis freáticos, ecossistemas e conseqüentemente à saúde pública, durante todo seu ciclo de vida, seja nas dependências da empresa seja em sua etapa de destinação final, a qual normalmente é externa à empresa. Esta destinação final deve ocorrer em aterros sanitários industriais, obras de engenharia preparadas para o tratamento e disposição final destes resíduos de forma a gerar o mínimo impacto sobre o ambiente e a saúde humana. Todavia, não é esta a realidade vivida hoje no mundo. Observam-se inúmeros depósitos clandestinos de resíduos perigosos, muitas vezes próximos de áreas de preservação, fundos de vales e várzeas, margens de rios e nascentes que abastecem as cidades.

O presente trabalho apresenta alternativas de minimização de impactos ambientais, de exploração de jazidas naturais, de aumento de vida útil dos aterros industriais e de inclusão social, uma vez que utiliza resíduos sólidos industriais para o desenvolvimento de materiais cerâmicos de alta performance e baixos custos, evitando que resíduos com excelentes características químicas sejam desperdiçados, degradando o meio ambiente e contribuindo para a redução da qualidade de vida das populações.

Os resíduos utilizados nesta pesquisa foram provenientes de distintos processos industriais de fundição e de indústrias metal-mecânicas. A seleção adequada de resíduos industriais pode proporcionar não só a melhoria da qualidade dos produtos obtidos a partir dos resíduos, como também o aumento da utilização de resíduos, sem alterar significativamente as características do material desenvolvido.

## 1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

### 1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a possibilidade de utilização da maior quantidade possível de resíduos industriais de fundição, de processos galvanicos e de baterias automotivas, no desenvolvimento de cerâmica, com o intuito do emprego deste novo material na área da construção civil mantendo no mínimo, as propriedades das cerâmicas vermelhas tradicionais e respeitando as normas ambientais brasileiras.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver novos materiais de construção civil, ambientalmente seguros, com vantagens econômicas e eficazes na fabricação de cerâmica utilizando resíduos industriais metal-mecânicos com quantidade mínima de argila natural;
- Desenvolvimento de tecnologias que visam melhorar ecologicamente a atual situação das zonas industriais, utilizando quantidades expressivas dos resíduos industriais, minimizando impactos ambientais (extração de recursos naturais, disposição de resíduos industriais e consumo energético);
- Estudo do processo de formação das estruturas dos novos materiais para aperfeiçoar suas propriedades físico-químicas.

### 1.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Para melhor compreensão do presente trabalho, neste tópico os capítulos são brevemente descritos para que o leitor entenda a estrutura da dissertação.

A Revisão da Literatura fornece uma descrição sobre a problemática da industrialização, do crescimento populacional global e suas conseqüências ao meio ambiente natural. São apresentados também os impactos ambientais causados pelas empresas de bens intermediários, conceitos de desenvolvimento sustentável e maneiras de gerenciamento de resíduos.

Além disso, são descritas as classes onde os resíduos se dividem correlacionando com os resíduos utilizados no presente trabalho.

O capítulo fornece também um breve histórico sobre a indústria de fundição, as etapas do processo, as matérias primas utilizadas na indústria de fundição e caracteriza cada um dos resíduos utilizados nesta pesquisa. Por fim são apresentados alguns trabalhos, que como este, utilizam resíduos industriais de fundição, galvânicos e automobilísticos como constituintes de massa cerâmica.

No capítulo de Materiais e Métodos está descrita a metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como as técnicas, os materiais e os equipamentos empregados para a sua execução enquanto que no capítulo de Resultados e Discussões são apresentados e discutidos todos os resultados das técnicas empregadas neste trabalho, com base nas informações constituintes dos capítulos anteriores.

Já no Capítulo 5, este relaciona as principais conclusões obtidas no decorrer da pesquisa, demonstrando a possibilidade do material desenvolvido ser utilizado como materiais de construção, com inúmeras vantagens sobre os materiais de construção convencionais.

Por Fim, o capítulo “Sugestões para os Trabalhos Futuros” encerra o trabalho, demonstrando alguns pontos a serem desenvolvidos que devem ser observados como sugestão para futuros trabalhos desenvolvidos na área em questão.

## **CAPÍTULO 2**

### **- REVISÃO DA LITERATURA -**

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados os fundamentos para os estudos das questões ambientais, das indústrias de fundição e das normas ambientais, além de serem apresentados alguns trabalhos que utilizam resíduos industriais metal-mecânicos como constituintes de massa cerâmica.

### 2.1 GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

A devastação dos recursos naturais e a urbanização poluidora que se seguiu à Revolução Industrial a partir do século XVIII, aliado ao desenvolvimento tecnológico, deram origem a diversos resíduos com as novas atividades do homem, que passou a utilizar os mais variados materiais em seus hábitos de consumo. O crescente processo de industrialização e a incorporação de novos hábitos alimentares, neste contexto passaram a gerar cada vez mais embalagens, com diferentes tipos de materiais, principalmente plásticos, metais e alumínio. A mudança de hábitos culturais das sociedades modernas também trouxe um aumento na quantidade de resíduos sólidos, a maioria dos quais não-biodegradável ou de degradação extremamente lenta (SEMA, 2003).

Hoje o mundo fabrica sete vezes mais produtos do que o fazia há relativamente pouco tempo, nos anos 50. Considerando as taxas de aumento populacional, será necessário elevar de cinco a dez vezes a produção de manufaturados apenas para fazer com que o consumo desses bens no mundo em desenvolvimento atinja os níveis do mundo industrializado quando as taxas de aumento populacional se nivelarem no próximo século. (CMMAD, 1991).

A industrialização é amplamente reconhecida como fator preponderante na degradação ambiental do planeta. A destruição dos recursos naturais, dos recursos hídricos e do solo e a poluição atmosférica passou a se dar em escala praticamente exponencial a partir da revolução industrial.

Dois elementos principais devem ser destacados quando no estudo da relação entre indústria e meio ambiente:

- a) A depleção dos recursos naturais. A utilização de recursos naturais (renováveis e não-renováveis) através de processos degradantes como a mineração, produção de carvão vegetal, a produção agrícola de matérias-primas industriais, a produção de energia, etc., têm impactos diversos sobre o meio ambiente físico e biótico, a qualidade da água e do ar;
- b) As poluições atmosféricas, hídricas e do solo. As indústrias são responsáveis por diferentes emissões de poluentes no ar, na água e no armazenamento de detritos e lixo tóxico.

Sendo assim, observa-se que alguns gêneros industriais são potencialmente mais danosos ao meio ambiente do que outros. Este é o caso do setor de bens intermediários (minerais não-metálicos, metalurgia, siderurgia, papel e celulose e química). Seja como poluidores da água e do ar, seja como consumidores diretos de recursos naturais e energia, este grupo de indústrias apresenta um impacto ambiental potencial superior ao de outros gêneros. (MARTINE, 1996).

A indústria é fundamental nas economias das sociedades modernas e fator indispensável ao crescimento. É essencial nos países, a fim de ampliar a base de seu desenvolvimento e atender às suas crescentes necessidades. Muitas das necessidades humanas essenciais só podem ser atendidas por meio de bens e serviços que a indústria fornece.

Porém a indústria extrai matérias-primas da base de recursos naturais e introduz no meio ambiente humano não só produtos como também poluição. Ela pode melhorar o meio ambiente ou deteriorá-lo, e sempre faz uma coisa e outra. A indústria e seus produtos exercem um impacto sobre a base de recursos naturais da civilização ao longo de todo o ciclo de exploração e extração de matérias-primas, sua transformação em produtos, consumo de energia, formação de resíduos, uso e eliminação dos produtos pelos consumidores. Tais impactos podem ser positivos, melhorando a qualidade de um recurso ou ampliando seus usos; ou podem ser negativos, devido à poluição causada pelo processo e pelo produto, ou ainda ao esgotamento ou deteriorização dos recursos (CMMAD, 1991).

O Brasil na década de 80 assistiu a uma considerável mudança na sua estrutura industrial, tendo caminhado (ao avesso do Primeiro Mundo) no sentido de uma indústria mais suja e mais intensiva em recursos naturais. Tal informação está, por sua vez, relacionada com a redefinição dos padrões de distribuição espacial da população e atividade produtiva. Essa afirmação pode ser mais bem compreendida a partir da seguinte seqüência de argumentos:

- Os setores que produzem bens intermediários (minerais não-metálicos, metalurgia, siderurgia, papel e celulose e química) têm ganho participação crescente na estrutura industrial brasileira, inclusive em termos de comércio exterior;
- A indústria de bens intermediários é mais poluente e mais intensiva em recursos naturais do que a média das indústrias da transformação;
- A indústria de bens intermediários está se desconcentrando espacialmente a nível nacional;
- O crescimento das indústrias de bens intermediários e sua expansão para a periferia brasileira estão relacionados com os problemas ambientais gerados por estas indústrias.(MARTINE, 1996)

Tornar os recursos mais produtivos é tarefa que compete em grande parte à política econômica interna. Mas a economia interna afeta de várias formas as possibilidades de aumentar a produtividade, sobretudo no que tange à transferência de tecnologia de um país para outro.

A insuficiência de conhecimentos científicos e tecnológicos é especialmente acentuada em áreas que interessam diretamente aos objetivos do desenvolvimento sustentável, inclusive biotecnologia e engenharia genética, novas fontes de energia, novas matérias-primas e substitutos e tecnologias para diminuir os rejeitos e a poluição.

É cada vez mais evidente que as origens e as causas da poluição são muito mais difusas, complexas e inter-relacionadas – e seus efeitos muito mais disseminados, cumulativos e crônicos – do que se julgava até então. Os problemas de poluição, antes localizados, agora se apresentam em escala

regional ou mesmo global. Está se tornando mais comum a contaminação de solos, de lençóis freáticos e a poluição por produtos químicos se estende a todos os pontos do planeta além a incidência de graves acidentes provocados por produtos químicos tóxicos ter aumentado. (CMMAD, 1991).

PENA-VEGA (2003) comenta que “as crises de degradação do meio ambiente e as ameaças da técnica e da indústria nos fazem tomar consciência de que o meio ambiente é constituído por elementos, coisas, espécies vegetais e animais, manipuláveis e subjugados impunemente pelo gênio humano”. Visto isto, percebe-se que o conceito de sustentabilidade ou desenvolvimento sustentável liga-se indelevelmente ao meio ambiente e à sua preservação.

Segundo o relatório da ONU, desenvolvimento sustentável é conceituado como:

a) Tipo de desenvolvimento capaz de manter o progresso humano não apenas em alguns lugares e por alguns anos, mas em todo o planeta e até um futuro longínquo. Assim, o “desenvolvimento sustentável” é um objetivo a ser alcançado não só pelas nações em desenvolvimento, mas também pelas industrializadas;

b) O desenvolvimento sustentável é aquele que atende as necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem as suas próprias necessidades. Ele contém dois conceitos-chave:

- O conceito de “necessidades”, sobretudo as necessidades essenciais dos pobres do mundo, que devem receber a máxima prioridade;
- A noção das limitações que o estágio da tecnologia e da organização social impõe ao meio ambiente, impedindo-o de atender às necessidades presentes e futuras.

c) Obviamente, o crescimento e o desenvolvimento econômicos produzem mudanças no ecossistema físico. Nenhum ecossistema seja onde for pode ficar intacto;

d) No mínimo, o desenvolvimento sustentável não deve pôr em risco os sistemas naturais que sustentam a vida na Terra: a atmosfera, as águas, os solos e os seres vivos;

e) A Terra não deve ser deteriorada além de um limite razoável de recuperação. No caso dos minerais e dos combustíveis fósseis, é preciso dosar o

índice de esgotamento e a ênfase na reciclagem e no uso econômico, para garantir que o recurso não se esgote antes de haver bons substitutos para ele (BELLIA, 1996).

Para alcançar estes objetivos, será preciso reorientar a tecnologia. A sustentabilidade requer responsabilidades mais amplas para os impactos das decisões. Para tanto são necessárias mudanças nas estruturas legais e institucionais que reforcem o interesse comum. Algumas dessas mudanças partem da idéia de que um meio ambiente adequado à saúde e ao bem-estar é essencial para todos os seres humanos – inclusive as futuras gerações. Essa perspectiva coloca o direito de usar os recursos públicos e privados em seu contexto social apropriado e da margem a medidas mais específicas.

A lei, por si só, não pode impor o interesse comum. Este requer principalmente a conscientização e o apoio da comunidade, o que implica maior participação pública nas decisões que afetam o meio ambiente.

Tendo em vista isso e também as tendências de crescimento até o próximo século, é evidente que são necessárias medidas muito mais energéticas para reduzir, controlar e evitar a poluição industrial. Sem estas medidas, os danos causados pela poluição à saúde humana podem chegar a níveis intoleráveis em algumas cidades e continuarão aumentando as ameaças às propriedades e aos ecossistemas (CMMAD, 1991).

Pode-se dizer que a década de 70 foi a década da água, a de 80 foi a década do ar e a de 90, de resíduos sólidos. Isso não foi só no Brasil, nos EUA também se iniciou a abordagem relativa a resíduos sólidos somente no limiar da década de 80. No Brasil, o gerenciamento dos resíduos sólidos industriais ainda é inexpressivo. Segundo dados da Associação Brasileira de Tratamento de Resíduos – ABETRE, mais de 70% do lixo industrial acaba em lugares inapropriados, ou seja, “a maioria dos descartes industriais é feita de forma inadequada, misturada em lixões domésticos, sejam eles municipais ou clandestinos” (FURTADO, 2005).

A reciclagem de resíduos e sua reutilização tornaram-se práticas bem-aceitas em muitos setores industriais. O controle da poluição tornou-se, e com toda razão, um próspero ramo da indústria em vários países industrializados. Indústrias muito

poluentes, como ferro e aço, outros metais, produtos químicos e geração de energia, muitas vezes levaram a progressos em áreas como equipamentos anti-polução, desintoxicação, tratamento de resíduos, instrumentos de mensuração e sistemas de acompanhamento. Estas empresas não se tornaram apenas mais eficientes e competitivas, como também muitas delas descobriram novas possibilidades para investimentos, vendas e exportações. No futuro espera-se que em praticamente todos os países industrializados, haja um mercado cada vez maior para os sistemas, equipamentos e serviços de controle da poluição. (CMMAD,1991)

Ainda no âmbito do gerenciamento e buscando novas soluções menos agressivas ao meio ambiente, muitos pesquisadores estudam maneiras de trabalhar com os resíduos, como por exemplo, inertização, reutilização, disposição ou até mesmo desenvolvimento de novos materiais a partir de resíduos. Esta preocupação também rege as diretrizes, que orientam a comunidade européia, a respeito do gerenciamento do resíduo sólido, dando maior importância ao desenvolvimento de tecnologias dirigidas para a reciclagem e ao reuso. Alta prioridade também é dada à recuperação de matérias primas e energia dos resíduos. Porém, estas exigências nem sempre podem ser satisfeitas devido aos altos custos das tecnologias apropriadas e disponíveis. (CIOFFIA, LAVORGNAB e SANTORO, 2001).

A experiência dos países industrializados demonstrou que, no tocante aos danos evitados para a saúde, a propriedade e o meio ambiente, a tecnologia anti-polução foi eficiente em função dos custos. Além disso, fez com que muitas indústrias se tornassem mais lucrativas por usarem recursos com mais eficiência. Embora o crescimento econômico tenha prosseguido, o consumo de matérias-primas se manteve estável ou mesmo declinou, e novas tecnologias prometem ser ainda mais eficientes. .(CMMAD,1991)

OLIVEIRA (2004), utilizou um resíduo de metalurgia de aço na preparação de massa cerâmica com teores de 0 a 3%, com variação de 0,5% de escória, que por extrusão geraram corpos de prova que por sua vez foram queimados à temperatura de 950°C por duas horas. Foram observados valores de retração linear de queima, densidade aparente, absorção de água e resistência à flexão.

Os corpos de prova apresentaram retração a queima dentro dos padrões de produção industrial e resistência na faixa de 7,6 a 10,1 MPa.

GHOSH (2002), fazendo uso de escórias de alto forno, formulou composições com argila, com teores de 0 a 100% de escoria, com variações de 10%, conformadas sob prensa uniaxial com 30 MPa de pressão, no formato de placas, e queimadas a 1150°, 1175° e 1200°C, com duas horas de patamar. Os resultados obtidos mostram que ocorreu um aumento nos valores de resistência a flexão nas amostras com até 50% de escória em relação às outras quantidades de escória, justificada pela grande formação de pequenos grãos ligados a matriz vítrea.

Entretanto, não foi encontrado nenhum estudo que obtive resultados expressivos de resistência, retração linear, massa específica aparente, lixiviação ou solubilização utilizando quantidades de resíduos próximas às usadas neste trabalho (até 90% de resíduos). Nada foi encontrado sobre utilização de pós de exaustão de indústrias de fundição e sobre utilização de sais de inertização de ácidos de baterias automotivas no desenvolvimento de novos materiais, comprovando a originalidade desta pesquisa.

## 2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS

A ECO/92, realizada no Rio de Janeiro, em 1992, gerou a Agenda 21, documento no qual se destaca a necessidade de mudança dos padrões não sustentáveis de produção e consumo como gerenciamento dos resíduos sólidos concentrados em quatro áreas: reduzir ao mínimo a geração; aumentar ao máximo a reutilização e a reciclagem; providenciar depósitos e tratamentos ambientalmente corretos e ampliar os serviços que se ocupam dos resíduos.

Em vista desta proposta, a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, com a NBR 10004:2004, define resíduos sólidos como:

resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas

particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos água, ou exijam, para isto, soluções técnicas e economicamente inviáveis, em face à melhor tecnologia disponível.

Partindo dessa definição, os resíduos sólidos e semi-sólidos são classificados da seguinte forma:

- a) Resíduos Classe I – Perigosos;
- b) Resíduos Classe II A – Não Inertes;
- c) Resíduos Classe II B – Inertes.

Na empresa em questão, foram coletados diversos tipos de resíduos como escórias de fundição, pós de exaustão, areia de fundição (areia verde, areia de macharia e areia cura frio). Além de outros resíduos provenientes da indústria de fundição, outros resíduos foram agregados a pesquisa como micro esferas de vidro e sais de inativação de ácidos de bateria.

## 2.3 INDÚSTRIA DA FUNDIÇÃO: HISTÓRICO

A fundição tem sido utilizada pelo homem há mais de quatro milênios a.C., embora há cerca de quatro décadas, a solidificação dos metais e suas ligas tenha começado a ser pesquisada dentro dos esquemas da metodologia científica. Na seqüência são mencionadas algumas datas históricas que marcam o desenvolvimento da Tecnologia da Fundição.

- O processo de obtenção de ferro para adorno, a partir dos seus minérios, por redução com carvão vegetal, é conhecido na Mesopotâmia por volta de 2800 a.C.;
- A obtenção de ferro forjado só se desenvolveu no Médio Oriente por volta de 1000 a.C., enquanto que, por volta da mesma época, os chineses começaram a produzir peças de ferro fundido devido a temperaturas mais elevadas obtidas em fornos de carvão soprados por foles. Esta data foi nomeada como início da “Idade do Ferro”;
- No período romano, por volta de 100 a.C. a 250 d.C., a metalurgia do ferro sofre um grande desenvolvimento correspondente importantes no fabrico de machados, ferramentas, carroças, canalizações e armamentos;

- Por volta de 1300 a 1400 d.C., com a evolução das armas de fogo e dos canhões em ferro fundido, são desenvolvidos os fornos de fusão industrial, quer quanto a dimensões quer quanto ao modo operatório. É nesta época que se desenvolve a tecnologia de obtenção de ferro fundido;
- Em 1638 d.C. Galileu efetua os primeiros estudos científicos sobre a resistência dos metais à ruptura;
- No início da Revolução Industrial, em 1710 d.C., na Inglaterra, o coque substitui o carvão mineral no Alto forno, proporcionando um desenvolvimento importante na produção da gusa a partir dos minérios de ferro;
- Em 1890 d.C. “F. Osmond” estuda o comportamento do ferro a altas temperaturas e marca as posições dos pontos críticos do Diagrama de Ferro Carbono;
- Desde 1960 d.C., tem-se desenvolvido a fabricação por controle das transformações para obtenção, em especial, de peças vazadas em ferro fundido e aço de alta resistência. .(CARVALHO FERREIRA, 1999)

## 2.4 PROCESSO DE FUNDIÇÃO

O objetivo fundamental da fundição é o de dar forma geométrica adequada ao metal, vertendo-o no estado fundido dentro de uma cavidade feita no interior de um molde (conjunto de elementos em materiais apropriados) para após a solidificação se obter a peça moldada. Esta técnica consiste essencialmente na aplicação pura e simples, no princípio clássico de Arquimedes de que:

*“o liquido toma a forma do vaso que o contém”*

Dá-se também a designação de fundição ao ato de fundir os metais e suas ligas, à obra fundida e ainda à oficina onde ela é praticada.

O objetivo deste processo tecnológico é, pois o de obter peças com propriedades determinadas e com a forma, dimensões, acabamento e tolerâncias definidas na fase do projeto. .(CARVALHO FERREIRA, 1999).

A base de todos os processos de fundição consiste em alimentar o metal liquido, na cavidade de um molde com o formato requerido, seguindo-se um

resfriamento, a fim de produzir um objeto sólido resultante de solidificação. No caso da moldagem em areia, constrói-se um molde para cada peça a ser fundida e, subsequentemente, ele é rompido para remover-se o fundido, ou seja, para desmoldá-lo. O molde é feito pelo empacotamento de areia, em torno do modelo, toda a estrutura estando contida em uma caixa de moldagem.

Usualmente o molde é feito em duas partes: uma superior e outra inferior, se o fundido deve possuir regiões ocas, são feitos modelos separados denominados *machos*, que são colocados no interior da cavidade deixada pelo modelo do fundido. O espaço entre a cavidade e o macho será então preenchida pelo metal líquido, que solidifica, formando-se a peça fundida.

Terminada a solidificação, a peça fundida é removida do molde por um processo conhecido como desmoldagem. Em seguida, os machos são extraídos por impacto e a areia restante é removida e a peça fundida está pronta para as operações de usinagem superficial, denominadas rebarbação.(CAMPO FILHO e DAVIES, 1978)

#### 2.4.1 Moldagem em areia

O maior constituinte dos moldes de areia modernos é a sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Ela é obtida em depósitos naturais de areia, possuindo normalmente forma arredondada e tamanho relativamente uniforme. Pode também ser obtida, através do processo de britagem, sob a forma de partículas angulares e de tamanho não uniforme. As propriedades físicas do material são mais importantes que as propriedades químicas. São preferíveis partículas arredondadas e de granulometria uniforme, preferencialmente com granulação mais fina, para a produção de moldes com uma alta resistência à penetração ou erosão pelo metal líquido.

A quantidade de sílica nos moldes de areia é usualmente superior a 90%, com o restante constituído de ligantes de argila, bentonita, caulinita e ilita com aproximadamente 2% da mistura. Na fundição de ferrosos, adiciona-se pó de carvão para melhorar o acabamento da superfície e inibir a descarbonetação da peça fundida.

O processo básico de fundição em areia apresenta algumas vantagens. Possui grande flexibilidade como processo e é simples, econômico e pode ser usado na produção de peças fundidas de grande variedade de tamanhos, desde algumas gramas até várias toneladas. Por outro lado, a fundição em areia não pode ser empregada para secções finas ou formatos intrincados, pois a precisão dimensional e o acabamento superficial são geralmente pobres. (CAMPO FILHO e DAVIES, 1978).

#### 2.4.2 Fornos de Indução

Para a fundição de metais, existem diversos tipos de fornos como fornos de cadinho, fornos de reverberação, conversores, fornos Cubilô, fornos de resistência elétrica, de arco elétrico e fornos de indução. A empresa em questão utiliza para a fundição do seu material, fornos de indução. Embora existam diferentes tipos de indução, o princípio de funcionamento é o mesmo para todos os fornos dessa modalidade. Eles operam sobre o mesmo princípio do transformador, em que é passada uma corrente por uma bobina primária; o metal (ou o cadinho) funciona como uma bobina secundária. Desta forma, são induzidas correntes parasitas (correntes de Foucault) no metal, produzindo um efeito de aquecimento. (CAMPO FILHO e DAVIES, 1978).

#### 2.4.3 Matérias Primas e Ferros Fundidos

As técnicas de elaboração do metal líquido podem ser classificadas em duas categorias, conforme o tipo de matéria prima utilizada:

- Matérias primas ou quase (minerais e aglomerados) que necessitam de instalações complexas, representando investimentos muito altos;
- Matérias primas elaboradas (lingotes de segunda fusão, sucatas, minérios pré-reduzidos) que se contentam com instalações de fusão simples e que necessitam de investimentos mais ou menos reduzidos. (CARVALHO FERREIRA, 1999).

No caso da empresa estudada, são utilizadas sucatas na fundição e confecção de novas peças. As peças produzidas nesta empresa apresentam dois tipos de

ligas diferentes, dependendo da peça que está sendo produzida. Elas podem apresentar ligas de ferro fundido cinzento (grafite lamelar) ou ferro fundido nodular (grafite esferoidal) através de moldações em areia verde e areia cura frio.

## 2.5 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS DO SETOR SIDERÚRGICO, GALVÂNICO E AUTOMOBILÍSTICO.

### 2.5.1 Escória ferrosa

O resíduo em questão é proveniente do processo de produção de ferro. A escória é o sub-produto da fundição de minério para purificar metais. Pode ser considerada uma mistura de óxidos metálicos mas também podem conter sulfetos metálicos e átomos de metais na sua forma elementar. As escórias são geralmente usadas como uma maneira de remover impurezas na fundição de metal.

No entanto, devido à sua constituição, também podem cumprir outras funções tais como controlar as temperaturas de fusão e minimizar a re-oxidação do produto final. Na natureza, os minérios do metal tais como ferro, cobre, chumbo, alumínio e outros metais são encontrados num estado impuro, por vezes oxidados e misturados com silicatos de outros metais.

Durante a fundição, quando o minério é exposto a temperaturas elevadas, estas impurezas são separadas do metal fundido e podem ser removidas. A massa composta por esses compostos e que é removida é a escória.

Industrialmente, destacamos a escória ferrosa, que pela presença deste metal pesado, afeta o sistema nervoso, a circulação e causam danos renais em crianças produz efeitos adversos no desenvolvimento físico e mental, mesmo em baixos níveis.

Pela norma da ABNT, NBR 10004/2004, que identifica os resíduos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública, classificando-os como perigosos (CLASSE I);

No Brasil, onde a produção de aço anual é de aproximadamente 30 milhões de toneladas, são gerados cerca de 1,2 milhões de toneladas de resíduos por ano. Os principais resíduos sólidos recicláveis numa usina siderúrgica

integrada são: as poeiras da sinterização; os pós e as lamas de alto-forno; as lamas de aciaria; as carepas de lingotamento contínuo; carepas de escarfigem; as lamas de laminação e os finos de coque. A recuperação dos valores metálicos contidos nos resíduos sólidos acima mencionados passou a ser muito importante tanto do ponto de vista das restrições legais impostas pelas legislações relativas à proteção do meio ambiente, como do ponto de vista econômico, por contribuírem para a compensação dos custos de instalação e operação de equipamentos de controle da poluição instalados nas usinas.

Outros resíduos sólidos são os fragmentos de escórias geradas na fabricação do ferro gusa, do aço e resultante do lingotamento contínuo do aço. Dependendo da procedência da escória elas podem ser estocadas, comercializadas para a indústria cimenteira ou da construção civil (agregados) ou voltarem para o processo.

#### 2.5.2 Areia Verde de Fundição

Classifica-se como Resíduo Sólido Industrial Inerte, Classe II B, segundo a NBR 10004/2004, gerada na modelação de peças de ferro fundido.

A areia de fundição é conhecida como areia de sílica com partículas extremamente pequenas (1 a 10  $\mu\text{m}$ ) apresentando alto grau de expansão.(BARTH, 2003).

O processo de fabricação de peças fundidas utiliza grande quantidade de areia para confecção dos moldes e machos. O índice de consumo de areia, dependendo do tipo de peça, varia de 800 kg a 1.000 kg de areia para cada 1.000 kg de peças produzidas.

Essa areia normalmente é extraída de jazidas de cava ou rios, com granulometrias variadas. No preparo dos moldes, a areia é misturada com materiais ligantes como a Bentonita Sódica Ativada, pó de carvão, outros aditivos e água, para obtenção da areia verde, utilizada na produção de peças de menor peso e tamanho. Na maioria dos processos é adicionada resina fenólica, dificultando sua recuperação e reutilização, gerando assim, grande quantidade de areia a ser descartada em aterros industriais.

### 2.5.3 Pós de Exaustão

O pó de exaustão é gerado a partir da mistura de bentonita, carvão vegetal e areia silicosa na fabricação de moldes de areia verde para a produção de peças metálicas nas indústrias de fundição. Após estes componentes serem misturados em proporções previamente estabelecidas, eles são postos em esteiras vibratórias onde o material será submetido a exaustores com o intuito de retirar os finos deste material que não fará parte da confecção dos moldes.

Estes pós são retirados, pois apresentam reduzida granulométrica e devido a este fato prejudicariam a fabricação das peças metálicas uma vez que estes prejudicariam a saída dos gases contidos no ferro fundido, fazendo com que surgissem bolhas no interior das peças forjadas. Devido a grande quantidade de matéria orgânica contida na composição química do pó de exaustão (33%), torna-se necessária a queima deste material antes que este possa fazer parte da composição da nova mistura para evitar o surgimento de “ocos” na cerâmica ocasionado pela volatilização de gases provenientes do carvão vegetal e da bentonita.

### 2.5.4 Micro Esfera de Vidro para Jateamento

A poeira de jateamento é gerada nas câmaras de jateamento no setor de limpeza mecânica, que é a primeira etapa da maioria das peças que são submetidas ao processo de tratamento de superfície. Este equipamento lança em alta velocidade, microesferas de vidro contra as peças metálicas com o objetivo de retirar, através de efeito abrasivo, carepas e asperezas, assim como sujidades presentes na superfície da peça. Após as microesferas de vidro terem sido usadas no processo de limpeza mecânica, elas partem-se, após algumas vezes de reuso, perdendo sua propriedade de remoção, sendo então descartadas (BORGIO, 2005).

Sua classificação segundo a ABNT NBR-10004/2004 é Resíduo Sólido Inerte, classe II B, porém é um rejeito industrial que não pode ser reaproveitado no processo de confecção de vidro, pois se misturado às matérias-primas, é suspenso ao ar devido sua granulometria e ação de queimadores que sopram

sobre os constituintes da mistura para que ocorra a fusão do mesmo. Além disso, o pó adicionado gera bolhas no material porque possui ar adsorvido nas partículas. É considerado um material inerte, mas se disposto em rios pode aumentar o pH e a turbidez da água (LUZ e RIBEIRO, 2004) além de não ser biodegradável diminuindo a vida útil de vários aterros e assoreando rios.

O vidro é obtido pela fusão de rochas e minerais, seguida por resfriamento rápido, que não permite a cristalização. Certos materiais são mais adequados para este procedimento, por exemplo, a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), na forma de quartzo, proveniente de arenitos. Como o ponto de fusão do quartzo é muito elevado ( $1713^\circ\text{C}$ ), adicionam-se certos ingredientes, como calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{NaCO}_3$ ) e bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), para reduzir a temperatura de fusão.(SKINNER, 1996).

De acordo com o Boletim Técnico do produto comercialmente denominado Micro Esfera de Vidro, fornecido pela empresa Abraspar Comercial de Abrasivos Ltda, o material é constituído por micro esferas de vidro produzidas com vidro incolor de alta qualidade do tipo Soda-Cal, com teor de sílica nunca inferior a 65%. Contém padrão de esfericidade de no mínimo 80%, limpeza e uniformidade de tamanho. Possui ausência de material contaminante como ferro (Fe), carbono (C), chumbo (Pb) e outros, sendo assim, um material inerte e atóxico. São utilizadas em tintas para sinalização, com efeito retro reflexivo, em pistolas de alta pressão, com efeito abrasivo uniforme (BORGGO, 2005).

#### 2.5.5 Sais de Inertização de Ácidos de Baterias Automotivas

Para que as baterias dos automóveis sejam descartadas de forma ambientalmente correta, torna-se necessária a inertização do ácido contido em seu anterior antes que este material seja descartado. São usados neste caso hidróxidos de sódio  $\text{Na}(\text{OH})_2$  que possuem alto potencial alcalino, neutralizando assim, os ácidos contidos nas baterias.

Contudo outro problema surge desse processo, a disposição final destes sais. Observando a grande geração deste material, surgiu então a idéia de utilizá-lo como um dos componentes na formulação da cerâmica, reduzindo assim o impacto ao meio ambiente, uma vez que estará sendo dada uma destinação mais

nobre a este resíduo e diminuindo a necessidade de obtenção de produtos químicos análogos, que são muito caros por possuírem alto teor de Sódio, com o objetivo de redução da temperatura de fundição da mistura dos componentes iniciais da cerâmica.

## 2.6 CERÂMICA

O termo “cerâmica” vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria-prima queimada”, indicando que as propriedades desejáveis destes materiais são normalmente atingidas através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura conhecido como ignição. (CALLISTER, 2002).

Segundo o *American Ceramic Society* “cerâmica ou materiais cerâmicos compreendem todos os materiais de emprego em engenharia ou produtos químicos inorgânicos, excetuando todos os materiais e suas ligas, que ficam utilizáveis geralmente pelo tratamento térmico em temperaturas elevadas”. Já a *American Society for Engineering Education* diz que “a palavra cerâmica pode ser usada como substantivo singular, mas é usada mais frequentemente como um adjetivo significando inorgânico e não-metálico. A diferença mais importante entre materiais cerâmicos e metais reside na natureza das ligações químicas existentes nestas substâncias. A diferença na natureza dessas ligações químicas existentes nestes dois grupos são responsáveis pelas propriedades características e o comportamento operacional dos materiais cerâmicos em comparação com os metais. Geralmente os materiais conjugados, tais como metais + materiais cerâmicos (cermetos) ou materiais orgânicos + materiais cerâmicos (abrasivos) são geralmente classificados como materiais cerâmicos” (SANTOS, 1975).

Os materiais cerâmicos são compostos entre os elementos metálicos e não-metálicos, para os quais as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou parcialmente iônica com alguma natureza covalente. Eles são frequentemente óxidos, nitretos e carbetos. A grande variedade de materiais que se enquadra nesta classificação inclui cerâmicos que são compostos por materiais argilosos, cimento e vidro. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes

abrasivos do que os metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, os cerâmicos são duros, porém mais quebradiços. (CALLISTER, 2002).

### 2.6.1 Cerâmica Vermelha

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABC), cerâmica vermelha compreende aqueles materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno. São materiais que possuem argila em sua composição e que devido a este fator apresentam cor avermelhada, justificando sua nomenclatura.

Uma das propriedades que as argilas apresentam, que favorecem a inertização de resíduos, é a capacidade de troca de cátions, fazendo com que os metais encontrados na forma de íons, sejam adsorvidos pela argila em uso, porém não garante a possibilidade de estarem completamente inertes, tornando-se necessária a realização dos ensaios de lixiviação e solubilização no produto final após a adição do resíduo. Outra vantagem é que o processo térmico potencializa as reações químicas entre os metais da argila e os demais componentes da massa. (BALATON, GONÇALVES e FERRER, 2002) in BORGIO, 2005)

Sabe-se que a utilização de resíduos sólidos industriais como matéria prima no desenvolvimento de materiais construção é uma opção que tem sido muito estudada no mundo todo. Para tanto se torna necessária à adição de uma matriz conhecida para agregar os rejeitos. Nesta pesquisa optou-se pela utilização de argila proveniente da região metropolitana de Curitiba devido sua plasticidade, característica fundente e facilidade de obtenção.

### 2.6.2 Classificação dos produtos cerâmicos

As normas para classificação de produtos cerâmicos para revestimento definem os parâmetros de absorção de água e resistência mecânica. A Tabela 1 apresenta a classificação dos revestimentos mecânicos segundo a ABNT – NBR 13817.

Tabela 1 – Classificação dos revestimentos cerâmicos: NBR 13817

<b>Grupo</b>	<b>Absorção de Água (%)</b>	<b>Resistência Mecânica (Kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Definição do Grupo</b>
Bla	0 < Abs ≤ 0,5	350 a 500	Porcelanato
Blb	0,5 < Abs ≤ 3	300 a 450	Grês
BIIa	3 < Abs ≤ 6	220 a 350	Semi-grês
BIIb	6 < Abs ≤ 10	150 a 220	Semi-poroso
BIII	Abs > 10	150 a 220	Poroso

Segundo CASAGRANDE (2002), o uso recomendado para o produto pela ISO 13006 - 6 - Especificações, está definido na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação do produto cerâmico e o uso recomendado

<b>Definição do Grupo</b>	<b>Uso Recomendado</b>
Porcelanato	Piso e parede
Grês	Piso e parede
Semi-grês	Piso e parede
Semi-poroso	Parede
Poroso	Parede

Na Tabela 3, estão os valores para os produtos cerâmicos estruturais segundo a NBR 7170, de tijolo maciço cerâmico para alvenaria. MENEZES *et al.*, (2002).

Tabela 3 – Classificação de tijolos maciços NBR 7170

<b>Classificação do tijolo maciço</b>	<b>Resistência mecânica</b>	
	<b>(Kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>MPa</b>
Tijolo maciço	> 15	> 1,5
Classe A	15 < 25	1,5 < 2,5
Classe B	25 < 40	2,5 < 4,0
Classe C	> 40	> 4,0

## 2.7 APLICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM MATRIZES CERÂMICAS

O levantamento dos trabalhos realizados sobre adição de resíduos sólidos em bases argilosas, vítreas ou cimento foi feito na literatura nacional e

internacional. Os trabalhos publicados que se destacam apresentando propostas com bons resultados são relacionados a seguir.

### 2.7.1 Escória de Fundição

FERREIRA e ZANOTTO (2002) obtiveram placas de vidro e vitro-cerâmicas suficientemente grandes para utilização como revestimento a partir de escórias de aciaria com uma mistura contendo 60% em peso de escória, 35% de areia e 5% de Na<sub>2</sub>O (após fusão a 1350°C).

ORTIZ, PIRES e CASOLA (1997) utilizaram material particulado em suspensão de uma unidade de aciaria em uma indústria siderúrgica para desenvolver corpos de prova cerâmicos de formato cilíndrico, em misturas contendo 85, 90 e 92% deste resíduo e argila. Os corpos de prova foram queimados a 1000 °C por uma hora, obtendo valor máximo de resistência a compressão de 15 MPa.

LARANJEIRA e BRANDÃO (1992) adicionaram escória de alto-forno em quantidades de 0 a 50% em argamassa de cimento, obtendo aumento da resistência em todas as porcentagens de escória, ocorrendo na amostra com 50% de escória com tempo de cura de 90 dias, a maior resistência à compressão (47 MPa).

FONSECA, POLIVANOV e AMBRAM (1993) obtiveram materiais vitro-cerâmicos misturando escórias de alto-forno com catalisador exausto utilizado no craqueamento catalítico de petróleo. O melhor resultado obtido foi com 70% de escória e 30% de catalisador a 1450°C onde obtiveram vidro de cor âmbar.

### 2.7.2 Vidro como Fundente

BRAGANÇA e BERGMANN (2004) comparam as propriedades mecânicas de uma porcelana que utiliza vidro alcalino como fundente, com uma porcelana tradicional (utilização de feldspato de potássio como fundente) e constataram que apesar da incorporação do vidro na massa diminuir o módulo de ruptura e a densidade da porcelana, apresentou a vantagem por ter a temperatura de queima reduzido em 100 °C.

GODINHO, RABELO, HOLANDA e SILVA (2004) investigaram o efeito da adição de pó de vidro de diferentes tipos (vasilhame, vidro de janela e funil de tubo de imagem de TV) na concentração de 6% em massa cerâmica. Observou-se que a adição diminui a absorção de água enquanto que a retração linear e a tensão de ruptura à flexão aumentam. Este comportamento foi explicado pelos autores devido a quantidade de óxidos fundentes dos vidros adicionados e da quantidade da dispersão das partículas de pó de vidro na argila.

OLIVEIRA, CARRER, CORRÊA-SILVA et al (2004) fizeram ensaios de incorporação de vidro nas concentrações de 3%, 5%, 7% e 10% na cerâmica vermelha observando a diminuição da retração linear de secagem e queima, e a diminuição do ponto crítico de secagem (curva de Bigot).

LUZ e RIBEIRO (2004) desenvolveram trabalhos analisando a incorporação de pó de vidro na argila em substituição ao feldspato como fundente, concluindo que o vidro é um bom fundente, permitindo a queima das amostras em temperaturas menores do que as encontradas na literatura quando comparadas ao feldspato.

### 2.7.3 Areia de Fundição como Estabilizador de Tamanho de Peças Cerâmicas

BONET (2002) estudou o reaproveitamento dos resíduos de areia de fundição – RAF nas massas asfálticas do tipo concreto betuminoso usinado a quente (CBQU). Os resultados foram satisfatórios comprovando a viabilidade técnica da incorporação de 8% dos RAF no traço de massa asfáltica em CBQU.

A CETESB (2003) dissemina e incentiva a adoção de medidas de Produção mais Limpa no Estado de São Paulo com estudo de Reuso de Areia de Fundição e Reciclagem de Resíduos da Recuperação da areia de fundição.

HÖRLLE, BASEGLIO e BERGMANN (2004) desenvolvem um trabalho com areias provenientes de processo de fundição (areia verde, macharia do processo *Cold Box*, e macharia do processo CO<sub>2</sub>, conhecido como Magazine, e pó de exaustão) para incorporação na argila vermelha na intenção de minimizar este tipo de resíduos nos aterros industriais.

#### 2.7.4 Pó de exaustão e Sais de Inertização de Ácidos de bateria

Nos trabalhos pesquisados, não foi encontrado nenhum estudo que mencionou a utilização de pós de exaustão de fundições e sais de inertização de ácidos de bateria como constituinte de massa para produção de cerâmica ou qualquer outro tipo de materiais de construção civil.

## **CAPÍTULO 3**

### **- MATERIAIS E MÉTODOS -**

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas para a preparação dos corpos de prova foram obtidas através de uma empresa de fundição localizada em Ponta Grossa – PR, que forneceu escórias ferrosas e areias de fundição (areia verde, areia cura-frio e areia de macharia). Além dos resíduos da indústria de fundição, foram incorporadas as misturas outros rejeitos industriais como micro esferas de vidro de jateamento de superfícies, obtidas em uma empresa galvanica de Curitiba – PR, e sais de inertização de ácidos de baterias obtidos em uma empresa recicladora de baterias automotivas em Londrina – PR. Foi usado também um único componente natural – argila – de um depósito localizado na cidade de São José dos Pinhais – PR.

#### 3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

A escolha dos materiais utilizados nesta pesquisa para a confecção dos corpos de prova se deram pelos seguintes fatores:

- a) **Escórias de fundição:** Foi utilizado, inicialmente, como objetivo principal deste trabalho devido ao seu grande potencial poluidor e pela grande quantidade gerada pelas empresas do setor, criando assim enormes passivos ambientais;
- b) **Pós de exaustão:** Outro resíduo gerado pelas indústrias de fundição, sendo utilizado nesta pesquisa principalmente como pigmento, devido à coloração que este material adquire depois de submetido a queima em alta temperatura;
- c) **Areia de fundição:** Por ser gerada em grandes volumes nas indústrias de fundição, foi utilizada como elemento de estabilização do material cerâmico desenvolvido e com o objetivo de redução de impactos pela destinação deste material em aterros. A areia utilizada nesta pesquisa refere-se apenas a areia verde por não apresentar em sua composição ligantes químicos que poderiam comprometer os resultados de lixiviação e solubilização;

- d) **Vidro de jateamento galvânico:** Resíduo proveniente da indústria metalúrgica com potencial de arraste de metais pesados das peças metálicas além da ocupação de grandes volumes na sua disposição final uma vez que não são biodegradáveis, foi utilizada com a proposta de reaproveitamento, beneficiando-se de suas características fundentes;
- e) **Sais de Inertização:** Material com considerável concentração de metais pesados, principalmente chumbo, uma vez que servem como estabilizadores de pH de baterias automotivas. Foi utilizado nesta pesquisa visando à prevenção da poluição e aproveitando as características de material redutor da temperatura de queima;
- f) **Argila:** Apresenta-se como único elemento natural nesta pesquisa, sendo utilizado como material plastificador e ligante, além de auxiliar nos processos de inertização dos metais pesados contidos nas outras matérias primas.

Os equipamentos utilizados na pesquisa foram:

- Balança digital Marte AS5500 C com capacidade de 5000 g e com sensibilidade de 0,01 g;
- Estufa FANEM modelo Orion 515 com controle de temperatura entre 0° e 300°C;
- Peneira Bertel com abertura 32 mesh;
- Agitador mecânico de peneiras Bertel;
- Vidrarias e utensílios de laboratório como béquer, pipeta, espátulas, almofariz, etc.;
- Moinho de carbeto de tungstênio AMEF AMP1-M;
- Prensa uniaxial para prensagem manual BOVENAU para até 15 Ton;
- Molde de aço temperado com dimensões de 60x20 mm;
- Banho de areia LABSTORE com controle de temperatura de até 320°C;
- Forno Linn Elektro Therm com controle de temperatura de até 1300° C, termopar de Pt-Pt/Rh e cones pirométricos com variação de 5°C;
- Paquímetro digital DIGIMESS 150 mm;

- Equipamento universal de ensaios EMIC, modelo DL 10000;
- Equipamento Raios-X Difractometria Philips modelo PW 1830;
- Equipamento Raios-X Fluorescência Philips modelo PW 2400;
- Metalizador de ouro SCD 030 – BALZERS UNION SL 9496 com evaporação catódica à vácuo;
- Microscópio Eletrônico Varredura JEOL – JSM-6360 LV;
- Agitador rotativo para não voláteis TECNAL TE-743;
- Bomba a vácuo TECNAL TE-058;
- Sistema de filtração TECNAL TE-0591;
- pHmetro pH 330i/SET WTW.

### 3.2 PREPAÇÃO DOS MATERIAIS

Esta etapa consiste em preparar os materiais que serão utilizados como matéria prima na formulação das misturas, bem como a elaboração dos corpos de prova. Esta etapa foi realizada exclusivamente no Laboratório de Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do Paraná LTA-UFPR.

#### 3.2.1 Escória de Fundição

A coleta da escória utilizada nesta pesquisa foi realizada de modo a permitir uma composição representativa do montante geral. Para isto procurou-se coletar pedaços do mesmo tamanho, na parte inferior, central e superior de um dos montes de escória gerado pela empresa.

Todo este procedimento gerou aproximadamente 50 kg de pedras de escória que foram britados em um moinho do tipo mandíbula até granulometria inferior a 1 cm e então pulverizados em moinho de carbetto de tungstênio e peneirados em peneira com abertura de 0,5 mm (32 mesh). Esta escória foi então armazenada em bombonas de papelão que permaneceram em um container, sendo retirada desta bombona pequenas quantidades para utilização nas misturas. Estas pequenas quantidades, cerca de 500g, ficaram armazenadas em recipientes de plásticos com tampa e etiqueta. Através da Figura 1 pode-se observar as características estéticas das escórias.



A



B

Figura 1 – Formação da escória (A). Escórias ferrosas provenientes do processo de fundição (B).

### 3.2.2 Pó de Exaustão

Proveniente da industria de fundição, este pó é retirado da massa que constituirá os moldes de areia verde por exaustores logo após a mistura dos constituintes da massa (carvão, areia e bentonita). Por apresentar grande quantidade de material orgânico, foi submetido ao forno a uma temperatura de 850°C por 4 horas. Após a queima, este material foi pe neirado em peneira com abertura de 0,5 mm (32 mesh) e armazenado em pequenas quantidades em recipientes plásticos com tampa. A figura 2 demonstra o pó de exaustão sendo retirado do processo antes da conformação dos moldes de areia verde.



A



B

Figura 2 – Pó de exaustão sendo retirado do processo de produção de moldes (A) e pó de exaustão sendo armazenado em containers.

### 3.2.3 Areia de fundição

As amostras de areia verde, que foi a areia escolhida para estas pesquisas, foram coletadas na mesma indústria de fundição que forneceu as escórias ferrosas e os pós de exaustão. Foram coletados aproximadamente 50 Kg de areia verde após este material ter sido utilizado como molde na confecção de peças de ferro. A areia se apresentava na forma de moldes e, portanto, foi necessário desagregar este material antes de submetê-lo a peneira de 0,5 mm (32 mesh). Feito isto, o material foi armazenado em pequenos recipientes plásticos com tampa e identificados. Optou-se pela utilização deste material devido a grande quantidade gerada na empresa, ocasionando grandes áreas de armazenamento e possível contaminação do solo e águas devido aos metais impregnados neste material, e por possuir características que garantam a diminuição da retração linear das amostras confeccionadas. Na Figura 3 estão representados o processo de conformação dos moldes e um molde já conformado.

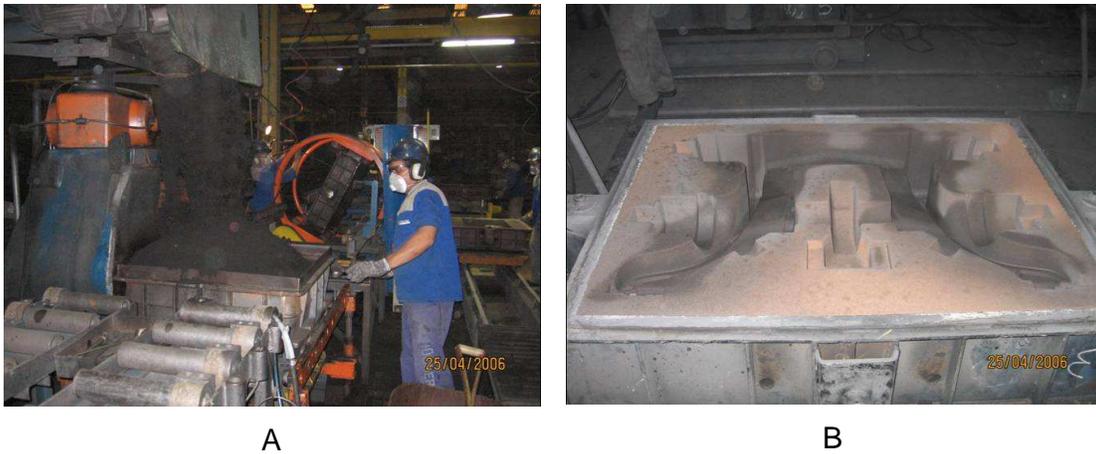


Figura 3 – Moldes de areia verde sendo confeccionado (A) e molde pós uso (B)

### 3.2.4 Vidro de jateamento galvânico

Retirado do setor de limpeza mecânica de um setor galvanotécnico, após o uso nas câmaras de jateamento, foi submetida à estufa para secagem permanecendo por um período de 24 horas a 100 - 110° C, ou até não apresentarem mais perda de peso. Por ser um pó extremamente fino, não necessitou passar pelo moinho de mandíbulas, sendo pulverizada por um minuto no moinho de carbeto de tungstênio e acondicionado em recipiente plástico com tampa e identificação.

### 3.2.5 Sais de Inertização

Os sais utilizados nesta pesquisa são provenientes de uma empresa de Londrina-PR que recupera o chumbo das baterias automotivas e para tanto neutralizam o ácido contido utilizando hidróxido de sódio (NaOH). Esta mistura de hidróxido de sódio, ácido sulfúrico e outros contaminantes forma um grande “torrão”.

Devido a isto, foi necessário submeter este material a um moinho de mandíbulas até apresentar granulometria inferior a 1 cm e então secá-lo em uma estufa a 100° C por aproximadamente 24 horas. Após o material estar seco foi levado ao moinho de carbeto de tungstênio até que adquirisse granulometria inferior as malhas da peneira 0,5 mm (32 mesh), sendo depois armazenado em recipiente plástico com tampa e identificação.

### 3.2.6 Argila

A argila foi obtida pela aquisição de tijolos de 8 furos, logo após sua extrusão em uma empresa de São José dos Pinhais, região metropolitana de Curitiba. Essa argila foi seca a temperatura ambiente durante 7 dias e, passado este tempo, submetida a estufa (100°C) durante 48 horas. Após a secagem, os torrões foram desagregados, pulverizados em moinho de carbeto de tungstênio e submetidos a peneira com abertura de 0,5 mm (32 mesh). Após o material ter sido seco,

pulverizado e peneirado, foi acondicionado em recipiente plástico com tampa e etiqueta de identificação.

### 3.3 PREPARO DOS CORPOS-DE-PROVA

Já com os materiais pulverizados e secos procedeu-se a pesagem dos seis materiais conforme as variadas composições sugeridas para dar início ao processo de inertização e possível origem de um novo produto.

Para cada tipo de composição, foram confeccionados inicialmente 10 corpos prova – Cp's, com peso seco de 20g. Os materiais foram pesados em balança digital com precisão de 0,01g e colocados em um almofariz de porcelana para incorporação de água na concentração de 10% do peso de cada Cp.

Após a mistura ter sido homogeneizada com um pistilo, umedecida e novamente homogeneizada, a mistura foi então colocada no molde de aço para a confecção do Cp e submetida à prensa uniaxial por 30 segundos em 20 MPa.

Desmoldado procedeu-se à identificação no Cp e colocação em banho de areia por 24 horas a 50 °C – 60 °C ou até não apresentar mais perda de peso. Ao sair do banho de areia, as dimensões dos Cp's foram conferidas e anotadas no registro de dados, para avaliação da retração linear, densificação e identificação.

Os Cp's secos foram acomodados nas bases de caulim e colocados no forno para sinterizar por períodos 6 a 12 horas e temperaturas de 850° a 1100°C.

Os ciclos de temperatura e tempos para cada teste de queima foram programados para trabalhar automaticamente no seguinte regime:

- a) Entrada na temperatura de 450 °C durante 2 horas;
- b) Continuação de aquecimento até temperatura máxima (de 950 °C até 1100°C, durante 4 horas);
- c) Fixação na temperatura máxima durante 6 ou 12 horas;
- d) Resfriamento até temperatura 250 °C;
- e) Desligamento de forno e resfriamento independente até temperatura ambiente.

Após as queimas, novamente os CP's têm suas dimensões conferidas e anotadas para avaliação das alterações de tamanho e densidade.

### 3.4 CONCENTRAÇÕES, TEMPOS E TEMPERATURAS UTILIZADOS.

As primeiras combinações de elementos para confecção de corpos de prova (amostras 1 a 42) foram preparadas aleatoriamente, utilizando lodo de estação de tratamento de água em concentrações de 10 a 60% como material plastificador e ligante, com o intuito de desenvolver um material cerâmico composto unicamente por resíduos. Porém as características do lodo de ETA não permitiram que este material fosse usado, como substituto da argila na composição das amostras, uma vez que estas apresentavam difícil manipulação antes da queima e baixa resistência pós queima.

No segundo grupo de amostras os corpos de prova foram confeccionados 36 diferentes tipos de composições (amostras 43 a 79) sem a utilização de areia verde, variando as concentrações de escória de 5 a 75% em peso e pó de exaustão de 5 a 60% totalizando, em algumas amostras, 80% da massa composta por resíduos da fundição. As concentrações de argila variavam de 5 a 20% enquanto que os resíduos de vidro e os sais variaram de 15 a 25% em peso. Estas variações de percentagem ocorreram variando de 5 em 5% para todos os elementos em todas as composições totalizando em alguma amostras até 95% de resíduos gerais.

Cabe aqui ressaltar que o pó de exaustão utilizado nestas amostras apresentava-se "*in natura*", isto quer dizer, antes de sofrer queima de 850° C durante 4 horas. Devido a este fato, as amostras apresentaram em seu interior uma espécie de "coração negro", formada por matéria orgânica que não sofreu queima em razão da diferença do gradiente de temperatura das amostras. As paredes das amostras serviram como uma espécie de refratário impedindo que a amostra fosse queimada homogeneamente, diminuindo a resistência da cerâmica. Este fenômeno é conhecido na literatura por "coração negro" ocorrendo durante a queima das amostras, sendo formado pela redução do FeO por C ou pelo produto da reação entre o FeO e a sílica livre

Para o terceiro grupo de amostras (amostras 80 a 89) utilizou-se escória, variando entre 30 e 50%, argila de 10 a 25% e as porcentagens de vidro e sal variando entre 15 e 20%. Para o terceiro grupo de amostras não foi adicionado pó de exaustão e areia verde. Já para o quarto grupo de amostra (amostras 90, 91 e 92) foi utilizado escória e areia verde variando entre 15 e 20%, argila entre 20 e 25% mantendo-se constante as porcentagens de vidro e sais em 20%. Estas amostras apresentaram até 40% de resíduos de fundição e em algumas amostras totalizaram 80% de resíduos em geral.

No quinto grupo de amostras (amostras 93 a 98) os corpos de prova foram confeccionados sem a utilização de escórias de fundição, variando a concentração de pó de exaustão, areia verde e argila entre 15 e 25% e vidro e sais entre 15 e 20%. Estas amostras apresentaram uma concentração máxima de 50% de resíduos de fundição e em algumas amostras até 90% de resíduos em geral. O mesmo fenômeno do “coração negro” ocorrido no segundo grupo de amostra se repetiu neste grupo, provando que este fato não ocorreu devido a presença de escórias de fundição na composição das amostras.

Para o sexto grupo de amostras (amostras 99 a 104), o pó de exaustão foi queimado a 850° C por 4 horas antes de ser adicionado na composição das amostras. O pó de exaustão após ter sido queimado apresentou cor bastante avermelhada devido a ausência de matéria orgânica e em decorrência das diferentes ligações entre os componentes inorgânicos contidos neste material. Neste grupo de amostra variou-se a porcentagem do pó de exaustão, areia verde e argila entre 15 e 25%, enquanto que as proporções de vidro e sais variaram entre 10 e 20%. Para estas amostras as concentrações de resíduos provenientes da indústria de fundição alcançaram 50%, totalizando em algumas amostras 90% de resíduos em geral.

No sétimo grupo de amostras (amostras 105 a 119) os corpos de prova foram confeccionados baseando-se na variação das concentrações de escória de 15 a 40%, areia verde entre 15 e 35%, argila entre 10 e 15%, vidro residual entre 10 e 20% e sais entre 15 e 20%, totalizando um total de até 60% de resíduos de fundição na massa e um total de até 90% de resíduos gerais.

Para o oitavo grupo de amostras (amostras 120 a 132) os corpos de prova foram desenvolvidos variando a concentração de escória entre 15% e 40%, pó de exaustão queimado entre 10 e 30%, areia verde entre 15 e 40%, vidro residual e sais entre 10 e 15%, mantendo-se fixa a concentração de argila em 10% em peso da massa das amostras totalizando, em algumas amostras, até 70% de resíduos de fundição e 90% de resíduos em geral.

Todos os grupos de amostras foram submetidos a queimas variando a temperatura de 850°C, 900°C, 950°C, 980°C, 1000°C, 1020°C, 1035°C, 1050°C e 1100°C por períodos de tempo duas horas, seis horas e doze horas. Constam no Anexo 1 todas as combinações realizadas com suas respectivas concentrações de resíduos.

### 3.5 TRIAGEM DOS CORPOS DE PROVA

A triagem dos corpos de prova foi realizada antes da queima sendo selecionadas as amostras com melhores aspectos físicos visuais. Algumas amostras depois de compactadas esfarelavam, não sendo possível seu manuseio e por este motivo foram descartadas. Outro fator de eliminação de amostras foi a relação sais-pó de exaustão. Pôde-se observar na figura abaixo que algumas amostras apresentam coloração uniforme, outras apresentam manchas brancas em sua superfície enquanto que outras são completamente brancas.

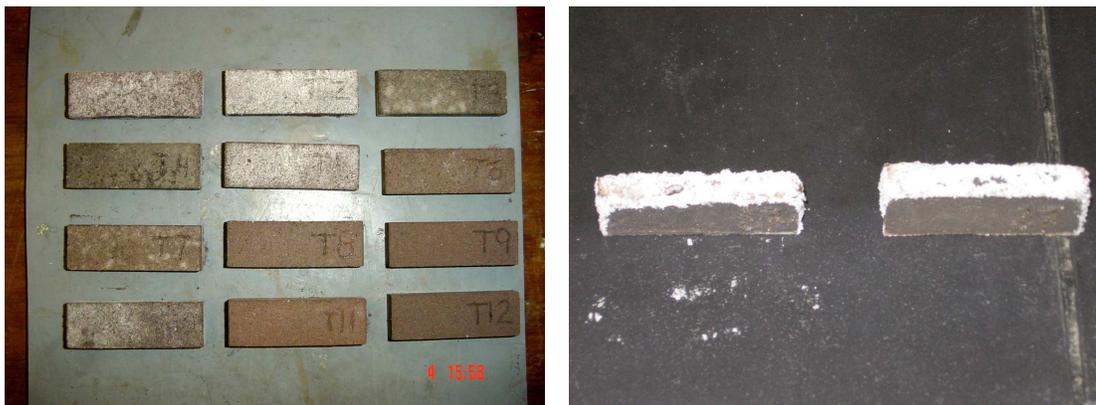


Figura 4 – Avaliação dos aspectos físicos dos corpos de prova

Esse fenômeno ocorre devido a precipitação dos sais de inertização de ácidos de baterias durante a secagem dos corpos de prova. Pode-se concluir que este fenômeno tem ligação direta não só com a concentração de sais nas composições (máximo 10%), como também com o teor de pó de exaustão queimado, areia e escória. Devido ao volume do pó de exaustão queimado ser bastante alto (este não pôde ultrapassar 20% em peso da amostra), ele contribui para a formação de poros facilitando a saída dos sais. Quando se respeita esta relação, pelo mesmo motivo da formação de poros, devesse adicionar valor menor ou igual a 10% de areia verde e 10% de escória de fundição para que não ocorra a precipitação dos sais nas amostras. Aproximadamente 30% das amostras confeccionadas foram descartadas antes mesmo da queima por não apresentarem características satisfatórias.

As amostras que apresentavam resistência suficiente depois de compactadas foram avaliadas após terem sido queimados. Os corpos de prova apresentaram características bastante distintas dependendo da composição que eles foram confeccionados.

Optou-se por selecionar dois corpos de prova após a queima, apresentando somente pó de exaustão queimado e areia verde como resíduo de fundição, um corpo de prova com escória e areia verde e três que continham tanto escória quanto pó de exaustão e areia verde conforme demonstra a Tabela 4.

Tabela 4 – Composição das amostras selecionadas

	Escória	Pó de exaustão	Areia Verde	Argila	Vidro	Sais
T 16	35	10	15	10	15	15
T 06	20	–	15	25	20	20
T 01	–	15	15	30	30	10
T 03	–	20	20	25	20	15
T 18	10	10	10	30	30	10
T 19	5	15	10	30	30	10

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS LABORATORIAIS

Os ensaios laboratoriais foram realizados objetivando as caracterizações químicas, mineralógicas e morfológica das matérias primas utilizadas e caracterização mecânica, mineralógica e morfológica dos corpos de prova confeccionados, bem como testes de solubilização e lixiviação dos metais pesados contidos nos corpos de prova.

As análises de perda ao fogo, difração de Raios-X e fluorescência de Raios-X foram realizadas em conjunto com o Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná (LAMIR-UFPR). Os teste de resistência mecânica foram realizados no Laboratório de Anatomia Vegetal da UFPR e os testes de lixiviação e solubilização foram preparados no Laboratório de Tecnologia Ambiental da UFPR e analisados por absorção atômica no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC.

#### 3.6.1 Perda ao Fogo

Na perda ao fogo as matérias primas foram pulverizadas e colocadas em estufa a 100-110°C por aproximadamente 24 horas. Após secos os materiais foram pesados em cadinhos de porcelana e submetidos a mufla a temperatura de 990 – 1010° C por aproximadamente 24 horas e pesados novamente depois de passado este tempo.

#### 3.6.2 Fluorescência de Raios-X

O espectrômetro de fluorescência de Raios-X é um instrumento que determina quantitativamente os elementos contidos em uma determinada amostra, através da aplicação de raios-x na superfície da amostra e posterior análise dos fluorescentes.

A preparação das amostras a serem analisadas se dá, primeiramente, através da pulverização do material e secagem do mesmo em estufa por aproximadamente 24 horas a uma temperatura média de 100° C. Passada esta fase, o material foi misturado com uma resina, em uma proporção de 7g de

material para 1,4g de resina, e prensado em forma de pastilhas que são analisadas por feixes de raios-X no equipamento Philips modelo PW 2400, onde foram obtidas as composições químicas do material.

### 3.6.3 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-x foi utilizada para a determinação das fases cristalinas onde estão presentes os elementos químicos. Quando o feixe de Raios-X difrata em um cristal desconhecido, a medida do ângulo de difração do raio emergente pode elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina.

Através do uso de um dispositivo capaz de detectar os raios difratados, pode-se traçar o desenho da rede cristalina, a forma da estrutura gerada pelo espalhamento que refletiu e difratou os Raios-X, gerando o difratograma.

Para a preparação das amostras, o material após ter sido seco foi colocado em um molde de metal e pressionado manualmente para que possa se obter uma superfície plana. Feito isso, o material foi posto no aparelho para ser feita a análise.

### 3.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV foi feita para as matérias primas e para fragmentos dos corpos de prova após a queima. Para este ensaio os materiais foram secos em estufa a 100 -110°C por 24 horas e metalizados a vácuo com uma camada de ouro antes de serem analisadas as características morfológicas e químicas das amostras. O microscópio utilizado foi da marca JEOL, modelo JSM-6360 LV e o material foi metalizado em um equipamento SCD 030 – BALZERS UNION SL 9496.

### 3.6.5 Retração Linear

O volume da peça prensada seca é a soma do volume das partículas sólidas e dos poros entre as mesmas. Na queima, durante o aquecimento, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em

decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários presentes na massa.

A medida que se aumenta a temperatura de queima, o volume de fases líquidas também aumenta. Além disso, o aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o seu “escorrimento” para dentro dos espaços vazios entre as partículas que ainda não se fundiram.

Durante o preenchimento dos espaços vazios, por forças de capilaridade, a fase líquida provoca a aproximação das partículas. Essa aproximação, por sua vez, resulta em uma diminuição do volume de poros e na retração da peça. A retração linear de queima depende fundamentalmente da densidade aparente da peça prensada, da composição da massa e das condições de queima (MELCHIADES *et al.*,2001).

A retração linear pós queima – RL, não é um parâmetro que tem sua classificação cerâmica normalizada pela NBR's, mas é um importante parâmetro industrial. Quando a cerâmica apresenta-se porosa é caracterizada por baixa retração, na ordem de 3%, o semiporoso é caracterizado por uma retração de 4-6% e o gresificado por uma retração linear de 8%. BORLINI (2002) in BORGIO (2005).

Para o cálculo da RL foi utilizada a fórmula de GALDINO, SILVA e NOGUEIRA (2004):

$$RL = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde:

RL = Retração Linear (%)

L<sub>1</sub> = Comprimento do corpo de prova seco (mm)

L<sub>2</sub> = Comprimento do corpo de prova queimado (mm)

### 3.6.6 Absorção de Água

A absorção de água do material cerâmico queimado é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a fundência do material. A absorção da água é definida como o ganho em peso, expresso em porcentagem,

que a peça apresenta quando introduzidas em água em ebulição durante um período de tempo determinado, segundo CASAGRANDE (2002).

Segundo CHIH-HUANG WENG *et al.*, (2003), a absorção de água é um fator chave no efeito da durabilidade do tijolo. A menor infiltração de água nos mesmos, determina maior durabilidade e resistência ao ambiente natural ao qual o material é exposto. Assim, a estrutura interna do tijolo precisa ter uma superfície capaz de evitar a entrada de água.

A determinação da absorção de água foi feita conforme descreve a NBR 13818/1997 – Anexo B. A equação abaixo demonstra como foi calculado o percentual de absorção de água.

$$\text{Abs} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde:

Abs = Absorção de água (%)

$m_1$  = massa seca (g)

$m_2$  = massa saturada (g)

### 3.6.7 Massa específica aparente

O aumento da massa específica aparente (densidade) durante a compactação é uma decorrência da deformação plástica dos grânulos que ao se deformarem passam a ocupar os espaços vazios que havia entre eles (porosidade intergranular). Ao se aumentar a massa específica aparente (densidade), o volume de espaços vazios entre as partículas por unidade de volume da amostra diminui e, com ele, a mobilidade das partículas. Assim sendo, resta um volume cada vez menor para que a água adicionada, além de revestir a superfície das partículas e torná-las plásticas, possa se movimentar sobre elas CASAGRANDE (2002).

Como a massa específica aparente do compacto é dada pela razão entre a massa e o volume do mesmo, e a massa permanece constante durante a

compactação, a única forma de se aumentar a massa específica aparente (densidade) é através da redução do volume (PAULA *et al.*, 1997).

A massa específica aparente é uma propriedade importante no processo cerâmico que está relacionada com os valores de resistência à flexão das peças, absorção de água e retração linear. CAMPREGHER (2005).

$$MEA = \frac{Ms}{Mu - Mi} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Onde:

MEA = massa específica aparente (g/cm<sup>3</sup>)

Ms = massa do corpo de prova seco (g)

Mu = massa do corpo de prova úmido (g)

Mi = Massa do corpo de prova imerso em água (g)

### 3.6.8 Resistência Mecânica

Para a determinação do módulo de resistência à flexão das placas foram seguidos os procedimentos conforme descreve a NBR 13818/1997 – Anexo C. A equação a seguir demonstra como foi calculado o módulo de resistência à flexão.

$$MRF = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Onde:

MRF = Módulo de resistência à flexão (MPa)

F = Força de ruptura (Kgf)

L = Distância entre as barras de apoio (cm)

b = Largura do corpo de prova (cm)

h = Mínima espessura do corpo de prova (cm)

### 3.6.9 Lixiviação

A preparação do extrato lixiviado foi realizada no Laboratório de Tecnologia Ambiental seguindo a Norma Técnica Brasileira – NBR 10005/2004 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Após ter sido preparado, o lixiviado foi analisado pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC.

### 3.6.10 Solubilização

O ensaio de solubilização foi realizado no Laboratório de Tecnologia Ambiental seguindo a Norma Técnica Brasileira – NBR 10006/2004 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Após ter sido preparado, o solubilizado foi analisado pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC.

## **CAPÍTULO 4**

### **- RESULTADOS E DISCUSSÕES -**

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS: TESTES E ENSAIOS LABORATORIAIS

Os testes e ensaios laboratoriais que serão apresentados neste capítulo foram realizados no Laboratório de Tecnologia Ambiental – LTA, no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná – LAMIR, ambos na UFPR. As análises foram realizadas objetivando obter o maior número de informações possíveis a respeito das matérias primas utilizadas na pesquisa.

#### 4.1.1 Escórias de Fundição

Os conhecimentos químicos, mineralógicos e morfológicos da escória de fundição proporcionam condições de avaliar as possíveis concentrações deste resíduo na massa cerâmica e possíveis interações com outros resíduos constituintes dos corpos de prova.

##### 4.1.1.1 Fluorescência de Raios-X

A análise por fluorescência de Raios-X nos permite verificar que as escórias são compostas principalmente por sílica –  $\text{SiO}_2$  (66,8%), alumina –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (12,92%), óxido de manganês –  $\text{MnO}$  (6,31%) e óxido de ferro –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5,8%). Pode-se observar também a presença de concentrações de metais pesados superiores aos limites permitidos pelas normas nacionais (Al, Cr, Fe, etc.) além de outros elementos não metálicos. O total de elementos analisados foi de 99,74%, sendo que E.A. refere-se ao Erro Absoluto do equipamento para cada substância analisada conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 5 – Análise química da escória de fundição

Elemento	%	E.A.	Elemento	%	E.A.
Na <sub>2</sub> O	0,21	0,007	Cr	0,07	0,002
MgO	2,00	0,02	MnO	6,31	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,92	0,04	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,8	0,02
SiO <sub>2</sub>	66,83	0,10	Cu	0,02	0,001
SO <sub>3</sub>	0,37	0,007	Zr	0,31	0,002
K <sub>2</sub> O	0,41	0,01	Ce	0,33	0,003
CaO	1,24	0,01	Sr	2,86	0,01
TiO <sub>2</sub>	0,32	0,006	P.F.	0,11	-

#### 4.1.1.2 Difractometria de Raios-X

Através da difratometria de Raios-X (DRX), obtêm-se o difratograma da escória ferrosa representado pela Figura 5.

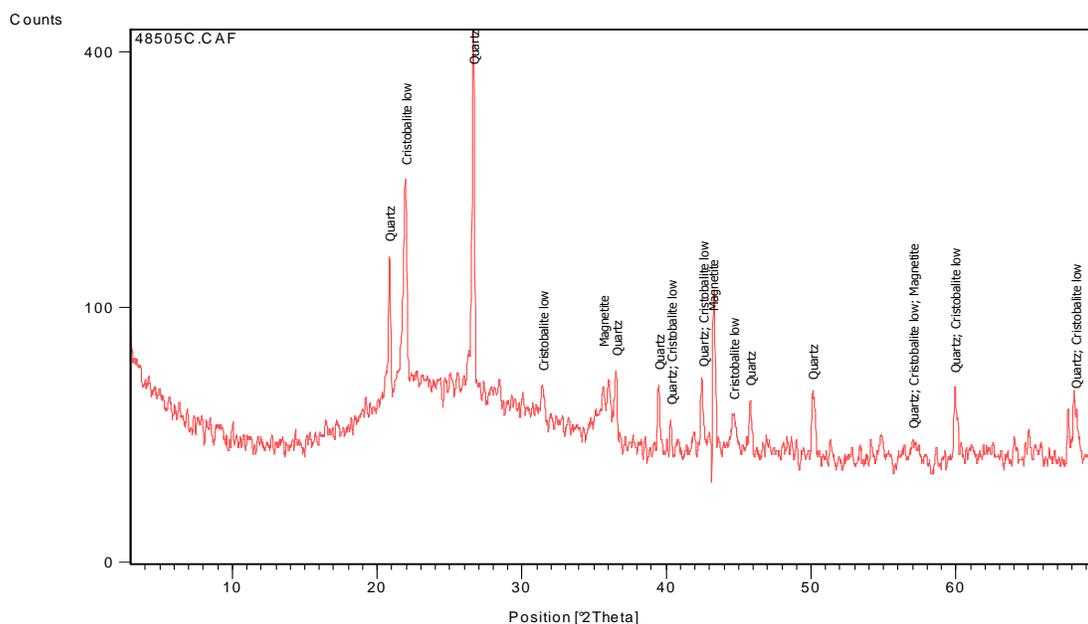


Figura 5 – Difractograma da escória ferrosa

Tabela 6 – Identificação dos picos do difratograma da escória ferrosa

<b>Código de Referência ICP</b>	<b>Nome do Composto</b>	<b>Fórmula Química</b>
75-0443	Quartzo	Si O <sub>2</sub>
76-0936	Cristobalita	Si O <sub>2</sub>
75-1372	Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

No difratograma da escória ferrosa pode-se observar a presença de minerais como quartzo, cristobalita e magnetita. A Difração de Raios-X confirma os resultados da fluorescência de Raios-X (Tabela 5). A Tabela 5 demonstra 66,83% de SiO<sub>2</sub> e por esse motivo observamos a presença de 2 minerais (quartzo e cristobalita) com este elemento. O segundo elemento mais presente é o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com aproximadamente 13%, porém não se apresenta na Difração de Raios-X devido à distribuição deste elemento em vários minerais ou devido ao fato de se apresentar na forma amorfa. O ferro apresenta-se em teor menor (5,8%) que o Al, mas este elemento está concentrado na magnetita.

Além dos componentes cristalinos acima citados, no DRX pode ser observado também alto teor de componentes amorfos devido a grande distância entre a linha zero da curva do DRX e a linha zero no gráfico (número de contagem de aproximadamente 50). Pode-se observar também que além do material amorfo consta a presença de material vítreo, demonstrado pelo *halo* entre 15-38° em 2θ com pico entre aproximadamente 23-24° em 2θ.

Este tipo de DRX é típico de escórias ferrosas devido ao seu rápido resfriamento no processo de fundição e por este motivo a presença de fases cristalinas dispersas na matriz amorfa.

#### 4.1.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 6 pode-se observar a presença de substâncias amorfas e cristalinas. As formas que estão destacadas são muito similares a formas

cristalinas assim como o restante do material assemelha-se a um material amorfo conforme os resultados obtidos por DRX (Figura 5).

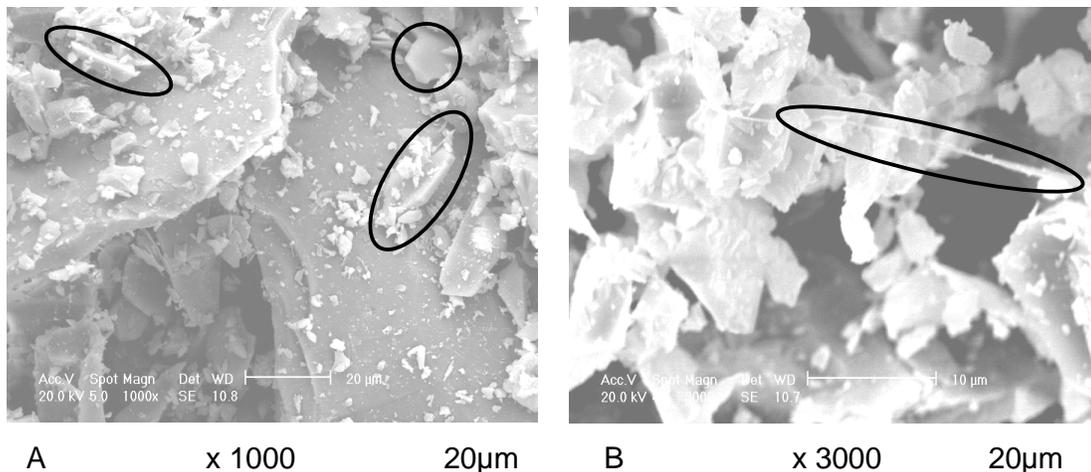


Figura 6– Microimagem de escória ferrosa através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na figura 6 – B pode-se observar a presença de fibras vítreas que se originaram durante o resfriamento, onde partículas líquidas se solidificaram rapidamente durante o movimento da escória ferrosa líquida. O material destacado na microimagem tem forma aguda e, devido suas dimensões pode-se dizer que obteve resfriamento muito mais rápido que as outras partículas mais maciças.

#### 4.1.2 Pó de Exaustão

Os resultados apresentados a seguir caracterizam quimicamente, mineralogicamente e morfológicamente o pó de exaustão “in natura” e o pó de exaustão queimado a 850°C por 4 horas, com o objetivo de incorporá-lo a massa cerâmica, aumentando a concentração de resíduos provenientes da indústria de fundição, além de servir como pigmento para as amostras.

O pó de exaustão não pode ser utilizado “in natura” devido a grande concentração de matéria orgânica que acaba ocasionando defeitos internos em temperaturas mais baixas (até 950°C) e erupções em temperaturas acima de 950°C. Na figura 7 – A está representada uma amostra com pó de exaustão “in natura”



ocasionado devido a presença do carbono, presente em grande quantidade no carvão, adicionado na mistura para a produção de areia verde.

#### 4.1.2.1 Fluorescência de Raios-X

Na Tabela 7 pode-se observar que o pó de exaustão “in natura” apresenta grande concentração de SiO<sub>2</sub> (69,6%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13,9) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8,36%). Este material apresenta perda ao fogo de 35,96%, justificada pela sua composição (carvão + areia + bentonita) que apresenta grande quantidade de carbono, e por este motivo, os valores foram recalculados para obtermos valores mais próximos ao verdadeiro.

Quando avaliamos a Tabela 8, nota-se que a concentração da maioria dos elementos aumentou de 30 a 36% já que este material foi submetido a uma queima previa, com o intuito de eliminar a matéria orgânica existente em sua composição. Este novo material apresenta perda ao fogo de 0,96% e coloração avermelhada, diferente do pó de exaustão “in natura” que apresenta cor negra. Esse fato se deu devido à oxidação do ferro quando os gases volatilizaram durante a queima do carbono, transformando o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pode-se observar em ambos materiais o teor de metais pesados (Zr, Cr e Ti) em concentrações muito superiores as normas brasileiras.

Tabela 7 – Análise química do pó de exaustão “in natura”

<b>Elemento</b>	<b>%</b>	<b>E.A.</b>	<b>Elemento</b>	<b>%</b>	<b>E.A.</b>
Na <sub>2</sub> O	1,48	0,010	Cr	0,09	0,002
MgO	1,59	0,010	Mn	<<	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,9	0,030	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,36	0,020
SiO <sub>2</sub>	69,6	0,080	Cl	0,25	0,004
SO <sub>3</sub>	1,86	0,010	Zr	0,03	0,001
K <sub>2</sub> O	0,47	0,005	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,002
CaO	1,37	0,009	Sr	<<	-
TiO <sub>2</sub>	0,83	0,007	P.F.	35,96	-

Tabela 8 – Análise química do pó de exaustão queimado a 850°C / 4 horas

<b>Elemento</b>	<b>%</b>	<b>E.A.</b>	<b>Elemento</b>	<b>%</b>	<b>E.A.</b>
Na <sub>2</sub> O	1,47	0,02	Cr	<<	-
MgO	1,41	0,01	Mn	<<	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,74	0,04	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,34	0,03
SiO <sub>2</sub>	71,57	0,1	Ba	<<	-
SO <sub>3</sub>	0,87	0,009	Zr	0,04	0,001
K <sub>2</sub> O	0,54	0,009	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,003
CaO	1,23	0,01	Sr	0,01	0,001
TiO <sub>2</sub>	0,74	0,009	P.F.	0,96	-

#### 4.1.2.2 Difratomia de Raios-X

Conforme mencionado anteriormente foi necessário queimar o pó de exaustão para eliminar a matéria orgânica, principalmente o carbono, da composição deste elemento. Devido a isso existem várias diferenças entre os dois difratogramas, conforme descrito:

1. Diminuição da distância entre linha zero da curva do DRX e a linha zero no gráfico;
2. Substituição da magnetita por hematita devido à oxidação do ferro;
3. Mais visível halo na Figura 9, comprovando a presença de matéria vítrea entre 15 e 35° em 2 θ.
4. Surgimento de fase cristalina de cristobalita na Figura 9. Isto pode acontecer devido a cristalização de SiO<sub>2</sub> amorfo durante a queima e pela diminuição da fase amorfa como resultado de queima e surgimento dos picos de cristobalita muito fracos, agora detectados pelo DRX.

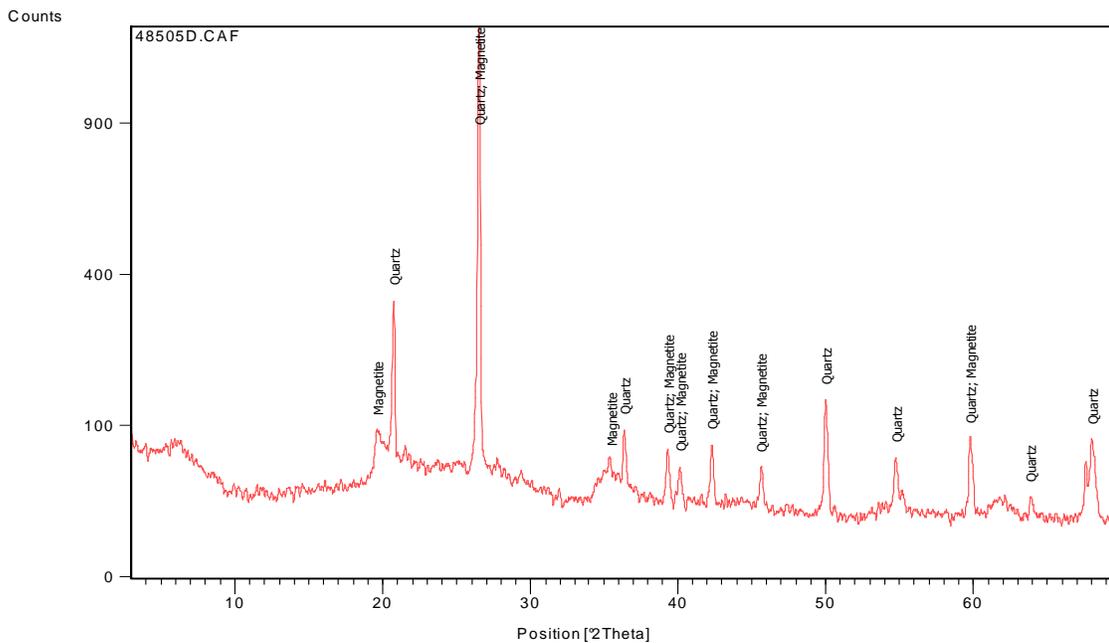


Figura 8 – Difratoograma do pó de exaustão “in natura”

Tabela 9 – Identificação dos picos do difratograma do pó de exaustão “in natura”

<b>Código de Referência ICP</b>	<b>Nome do Composto</b>	<b>Fórmula Química</b>
85-1054	Quartzo	Si O <sub>2</sub>
76-0958	Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

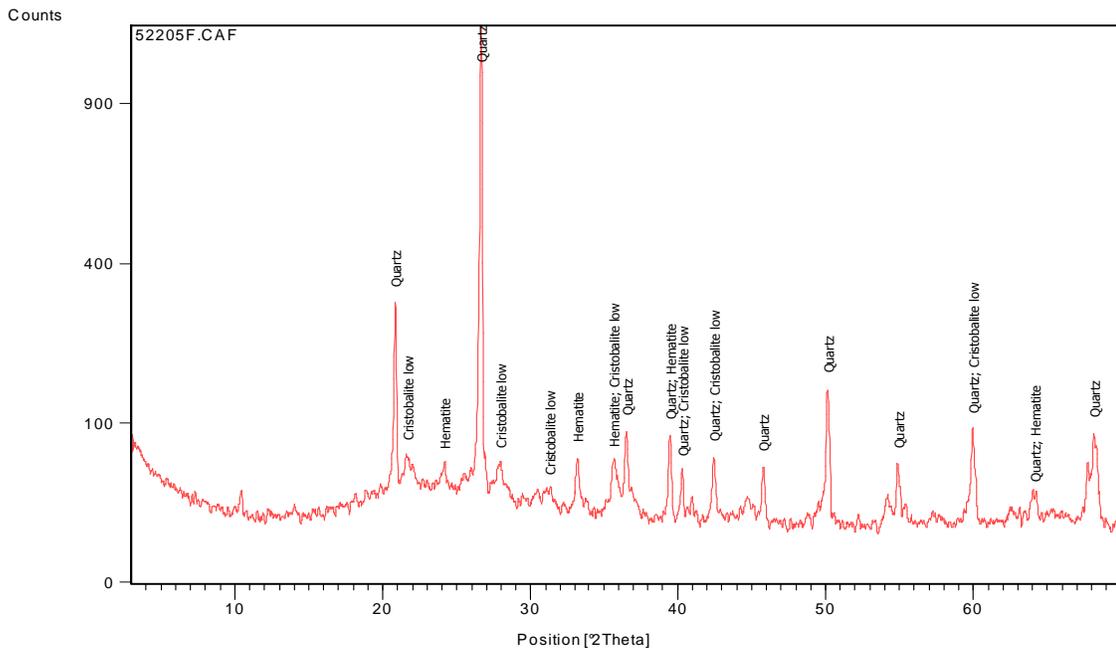


Figura 9 – Difratoograma do pó de exaustão queimado a 850°C / 4 horas

Tabela 10 – Identificação dos picos do difratograma do pó de exaustão queimado a 850°C / 4 horas

<b>Código de Referência ICP</b>	<b>Nome do Composto</b>	<b>Fórmula Química</b>
85-0504	Quartzo	Si O <sub>2</sub>
89-2810	Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
76-0938	Cristobalita baixa	Si O <sub>2</sub>

#### 4.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A imagem da amostra representada na Figura 10 – A em MEV não evidencia a presença de corpos cristalinos, sendo todas as formas arredondadas, sem ângulos e arestas visíveis.

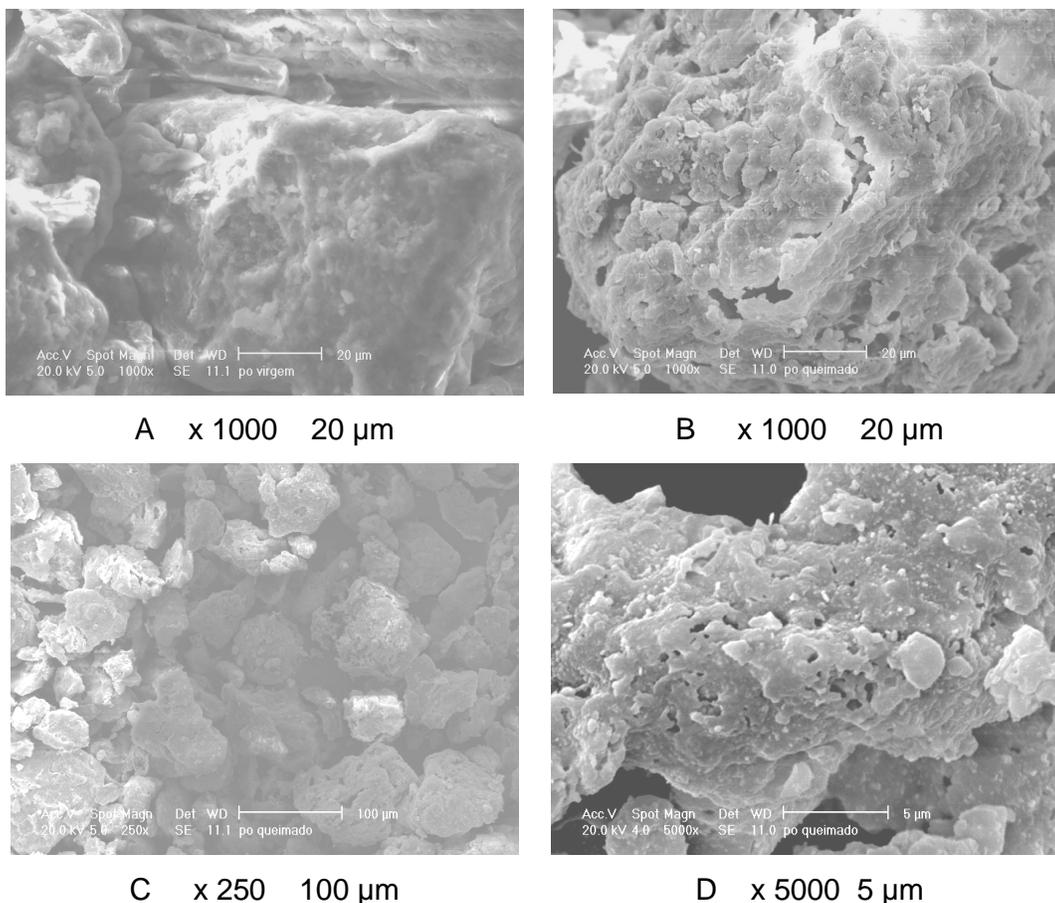


Figura 10 – Microimagem do pó de exaustão “in natura” e virgem através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 10 – A, as partículas são de diferentes tamanhos e apresentam-se separadas, sem nenhum tipo de ligação entre elas, pois ainda não foram queimadas.

Na mesma amostra após queima (Figura 10 – B) aparentemente confirma-se a ausência de grandes quantidades de corpos cristalinos, porém as partículas apresentam-se mais unidas, com poros de diferentes tamanhos e configurações entre eles.

Com valor de magnificação baixo (x 250) a amostra representada na Figura 10 – C apresenta partículas de tamanhos e configurações variados. Muitas das partículas mostram-se na verdade serem conglomerados de pequenas partículas porém sem ligação entre estes conglomerados.

Quando aumentamos a magnificação para 5000 vezes (Figura 10 – D) observamos que existem grandes quantidades de poros neste material. Através desta imagem podemos ver que não se tratam de corpos cristalinos e sim de substâncias amorfas, devido a forma do material.

#### 4.1.3 Areia Verde

Os resultados a seguir apresentados fornecem as características químicas, mineralógicas e morfológicas da areia verde, proporcionando obter maior conhecimento do referido material para incorporá-lo a massa cerâmica como estabilizador de retração linear das amostras. A incorporação deste resíduo também tem por objetivo a redução do volume de resíduos descartados.

##### 4.1.3.1 Fluorescência de Raio-X

Na análise química da areia verde podemos observar na Tabela 11 a grande predominância de  $\text{SiO}_2$  (94,65%,). Existem também teores menores de outras substâncias como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de aproximadamente 2%.

Este material apresenta teores de Cr e  $\text{TiO}_2$  cujo somatório é de 0,23%, acima do que permitem as normas brasileiras. A soma de todos os outros elementos constituintes da areia verde não chega a 1%.

Tabela 11 – Análise química da Areia Verde

<b>Elemento</b>	<b>%</b>	<b>E.A.</b>	<b>Elemento</b>	<b>%</b>	<b>E.A.</b>
$\text{Na}_2\text{O}$	0,26	0,01	Cr	0,12	0,003
MgO	0,24	0,01	Mn	<<	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,26	0,01	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,96	0,01
$\text{SiO}_2$	94,65	0,10	Cl	<<	-
$\text{SO}_3$	0,19	0,004	Ba	<<	-
$\text{K}_2\text{O}$	0,08	0,003	P	<<	-
CaO	0,14	0,004	Sr	<<	-
$\text{TiO}_2$	0,13	0,004	P.F.	3,7	-

#### 4.1.3.2 Difratometria de Raios-X

Os resultados da Fluorescência de Raios-X são comprovados pelo difratograma abaixo, que apresenta somente picos clássicos de quartzo em sua composição (Figura 11).

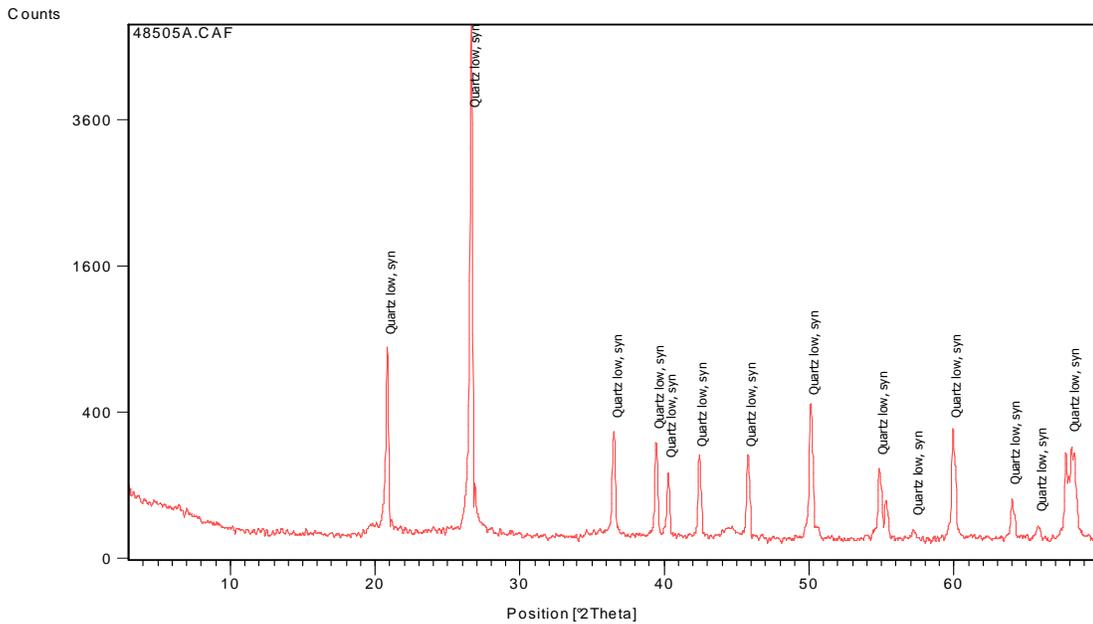


Figura 11 – Difrátograma da Areia Verde

Tabela 12 – Identificação dos picos do difratograma da Areia Verde

<b>Código de Referência ICP</b>	<b>Nome do Composto</b>	<b>Fórmula Química</b>
65-0466	Quartzo baixo, sin	Si O <sub>2</sub>

#### 4.1.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Ao observarmos a imagem de MEV da Figura 12 – A, com magnificação de 77 vezes podemos observar grãos de diferentes tamanhos, mas com

predominância de partículas com diâmetros próximos a 200  $\mu\text{m}$ . Os grãos apresentam-se arredondados e sem nenhuma ligação entre eles.

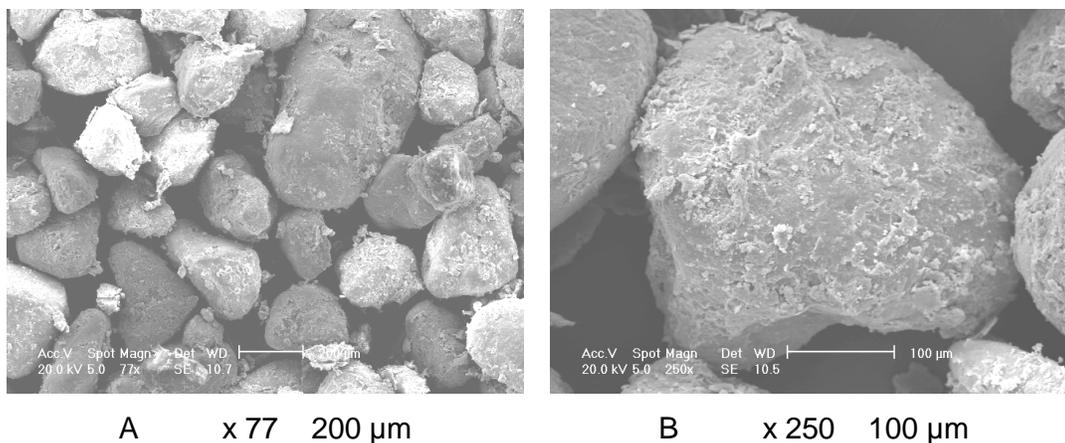


Figura 12 – Microimagem da areia verde de fundição através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Ao observarmos a Figura 12 – B, com magnificação de 250 vezes, verifica-se que na superfície existe uma camada de material semelhante a escamas que não está completamente ligado ao corpo da partícula. Este fenômeno é resultado de choques térmicos durante o processo de moldagem do metal líquido com temperaturas de até 1300° C. As camadas externas durante o choque térmico transforma-se do estado cristalino para o estado amorfo tornando-se mais quimicamente reativa durante interação com os outros elementos da mistura.

#### 4.1.4 Vidro de Jateamento Galvânico

Os resultados a seguir apresentados fornecem as características químicas, mineralógicas e morfológicas do vidro de jateamento, proporcionando obter maior conhecimento do referido material para incorporá-lo a massa cerâmica como material fundente das amostras, auxiliando no encapsulamento dos metais pesados. A incorporação deste resíduo também tem por objetivo a redução do volume de resíduos descartados.

#### 4.1.4.1 Fluorescência de Raios-X

Através da análise química do vidro de jateamento galvânico observa-se na Tabela 13 a predominância de  $\text{SiO}_2$  (76,31%), e de forma decrescente  $\text{Na}_2\text{O}$  (8,75%),  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  até  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2,24%). As somatórias dos outros elementos não alcançam 2% do total analisado pelo Raio-X.

Tabela 13 – Análise química do vidro de jateamento galvânico

<b>Elemento</b>	<b>%</b>	<b>E.A.</b>	<b>Elemento</b>	<b>%</b>	<b>E.A.</b>
$\text{Na}_2\text{O}$	8,75	0,05	Cr	<<	-
$\text{MgO}$	2,50	0,02	$\text{MnO}$	<<	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,85	0,01	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,24	0,01
$\text{SiO}_2$	76,31	0,1	Cl	<<	-
$\text{SO}_3$	0,26	0,005	Zr	0,01	0,001
$\text{K}_2\text{O}$	0,31	0,006	Pb	0,11	0,002
$\text{CaO}$	8,31	0,03	Sr	0,01	0,001
$\text{TiO}_2$	<<	-	P.F.	0,34	-

#### 4.1.4.2 Difractometria de Raio X

O DRX do vidro de jateamento galvânico (Figura 13) demonstra praticamente completa ausência de materiais cristalinos. No DRX existem apenas dois picos pequenos:

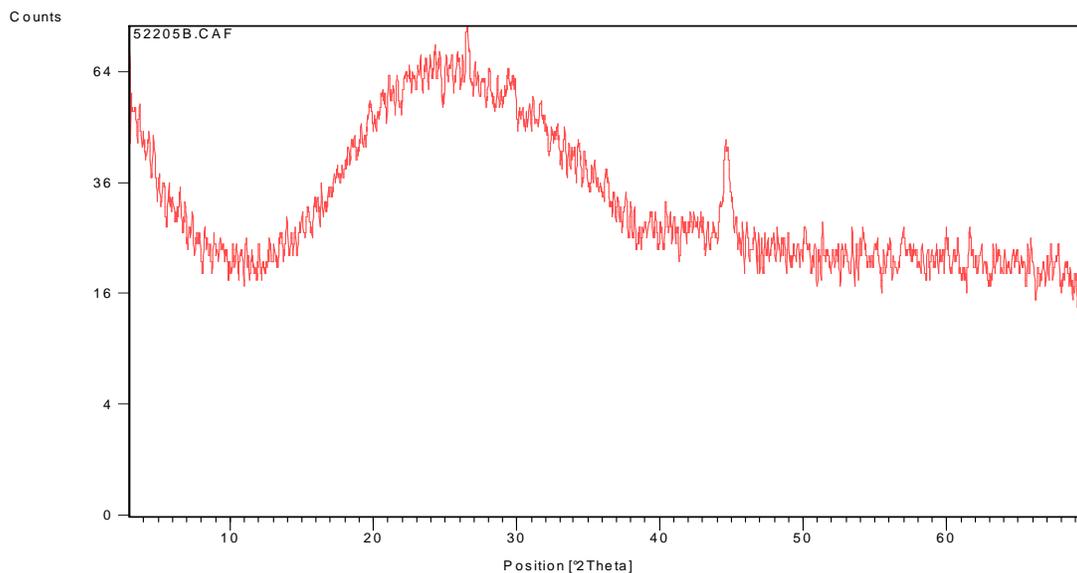


Figura 13 – Difratograma do Vidro de Jateamento Galvânico

O primeiro pico em  $26,5^\circ$  de  $2\theta$  representante do quartzo e o segundo em  $44,5^\circ$  em  $2\theta$  representa o alumínio metálico proveniente do suporte da amostra quando submetido ao aparelho de DRX.

Observa-se também um halo de grande intensidade de matéria vítrea entre  $11^\circ$  e  $38^\circ$  em  $2\theta$ . Abaixo do halo (entre linha zero da curva do DRX e a linha zero no gráfico) tem-se somente material amorfo.

#### 4.1.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 14 – A observa-se claramente que se tratam de micro esferas de vidro com diferentes dimensões, além de fragmentos provenientes da quebra de algumas esferas, de areia que é misturado junto com o vidro e sujidades provenientes da limpeza das peças para o processo de galvanização.

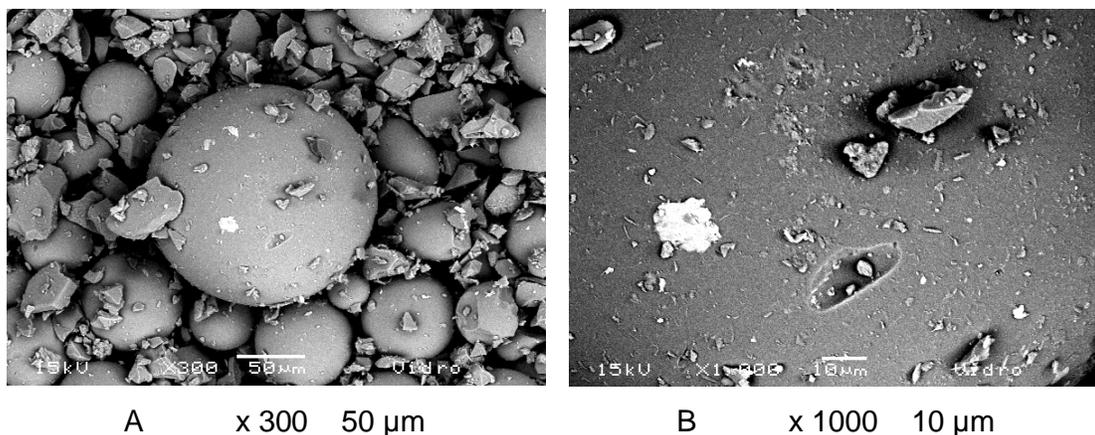


Figura 14 – Microimagem do pó de exaustão “in natura” e virgem através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o aumento da magnificação para 1000 vezes (Figura 14 – B) as sujidades são mais claramente visíveis além de algumas crateras e pedaços de vidro.

#### 4.1.5 Sais de Inertização

A utilização deste resíduo se deu primeiramente pelo seu potencial fundente, reduzindo a temperatura de fundição dos constituintes da composição em cerca de 100°C, fazendo com que haja considerável economia de energia no processo de produção e evite o uso de materiais mais nobres como o feldspato de potássio. Outro fator para adição deste material nas misturas foi o fato de se tratar de um resíduo industrial com alto potencial poluidor e por este motivo agregar maior valor à pesquisa uma vez que dá destino adequado a este material.

Na Figura 15 estão representadas três amostras desenvolvidas com a mesma composição, com exceção da concentração de sais e feldspato, conforme demonstra a Tabela 14.

Tabela 14 – Composição das amostras com Sais de Inertização, sem fundente e com feldspato de Potássio

	Escória	Pó de exaustão	Areia Verde	Argila	Vidro de jateamento	
<b>Amostra 1</b>	15	15	5	40	20	5 (sais)
<b>Amostra 2</b>	16	16	6	41	21	–
<b>Amostra 3</b>	15	15	5	40	20	5 (feldspato)

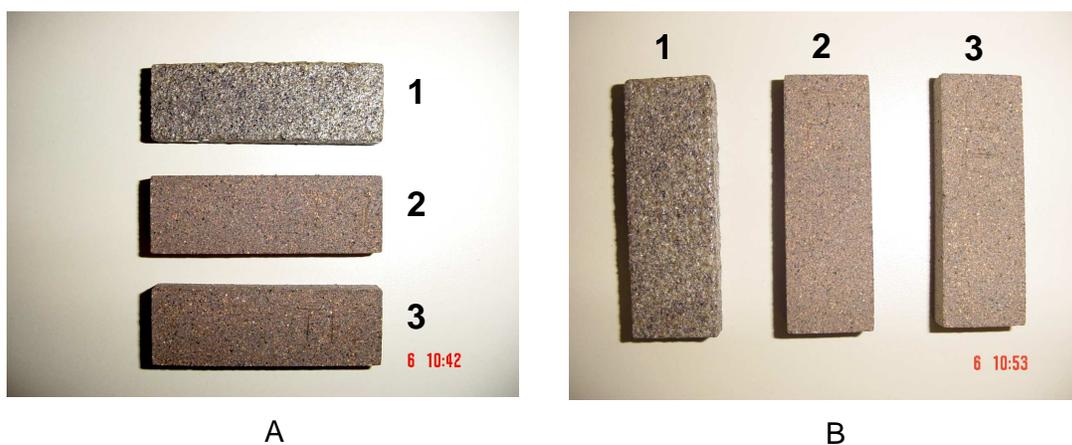


Figura 15 – Imagem de amostras queimadas com sais de inertização, sem fundente e com feldspato de potássio (A e B).

#### 4.1.5.1 Fluorescência de Raios-X

Através da Fluorescência de Raios-X demonstrada na Tabela 15, pode-se observar que o  $\text{SO}_3$  apresenta-se com maior concentração (29,39%) seguido pelo  $\text{Na}_2\text{O}$  (18,67%) e pelo Cl (4,56%). A perda ao fogo dos sais foi de 44,64% devido a grande concentração de materiais voláteis.

Tabela 15 – Análise Química dos Sais de Inertização

<b>Elemento</b>	<b>%</b>	<b>E.A.</b>	<b>Elemento</b>	<b>%</b>	<b>E.A.</b>
Na <sub>2</sub> O	33,72	0,07	Sb	0,38	0,001
Sn	0,25	0,001	Ba	0,18	0,001
SiO <sub>2</sub>	0,34	0,005	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,004
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40	0,003	Cl	8,24	0,02
SO <sub>3</sub>	53,10	0,04	As	0,47	0,003
K <sub>2</sub> O	1,16	0,008	Pb	1,25	0,003
Ca	<<	-	Br	0,04	0,001
I	0,11	0,001	P.F.	44,64	-

#### 4.1.5.2 Difractometria de Raios-X

A neutralização dos ácidos contidos nas baterias automotivas (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se dá através da aplicação de hidróxido de sódio (NaOH) e por este motivo no fim da interação recebemos dois tipos de sais: ternardita de sódio (Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>) e Halita (NaCl), ambos visíveis na Figura 16 e na Tabela 16. Além dos dois minerais observados, temos também grande teor de substâncias amorfas.

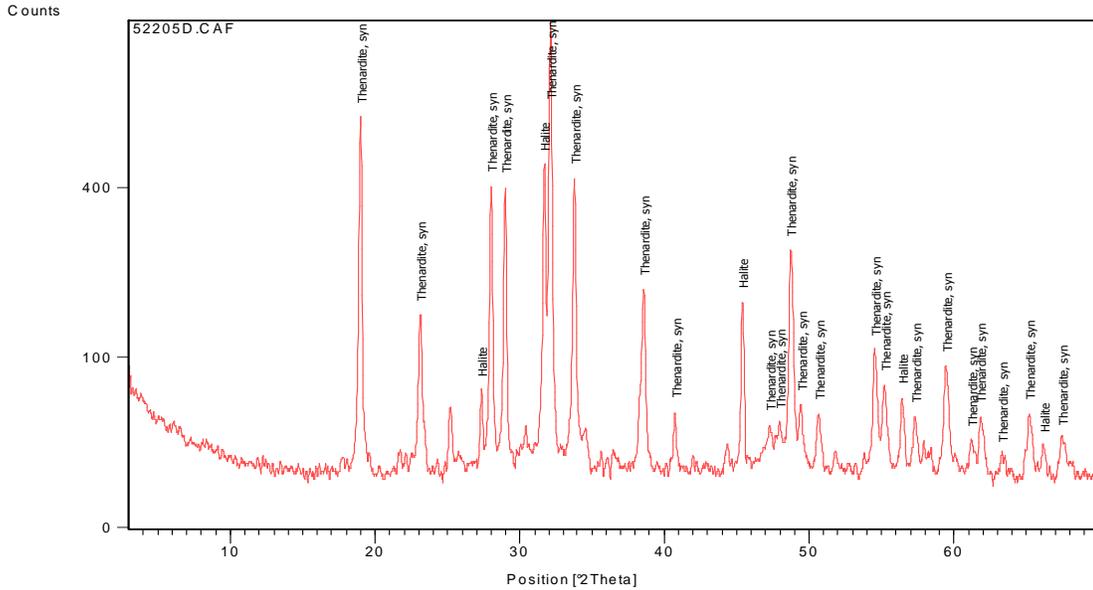


Figura 16 – Difratoograma dos Sais de Inertização

Tabela 16 – Identificação dos picos do difratograma da Areia Verde

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química
74-1738	Thenardita, sin	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
75-0306	Halita	NaCl

#### 4.1.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas figuras 17 – A e 17 – B observa-se que a granulometria das partículas dos sais são bastante homogêneas sendo todas arredondadas e ligadas entre si com grandes poros de diferentes tamanhos e formas.

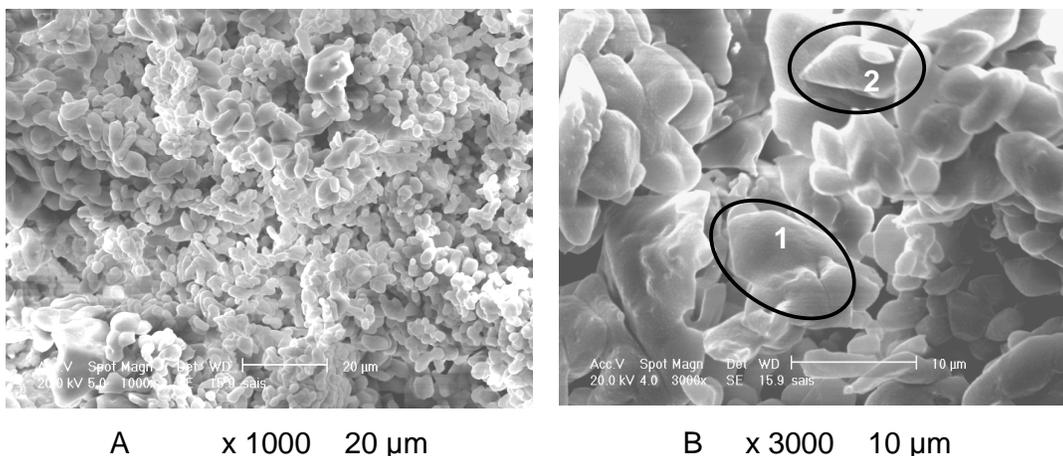


Figura 17 – Microimagem dos sais de inertização através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 17 – B a maioria das partículas apresenta forma semelhante à amorfa, porém pode-se observar dois tipos de estruturas cristalinas, conforme marcado com número 1 e 2 semelhantes a hexagonal e rômboico respectivamente. Estes resultados morfológicos confirmam as análises de DRX (Figura 16) onde foram encontradas formas cristalinas.

#### 4.1.6 Argila

Os resultados a seguir apresentados fornecem as características químicas, mineralógicas e morfológicas da argila, proporcionando obter maior conhecimento do referido material para incorporá-lo a massa cerâmica como único material natural das amostras, auxiliando na inertização dos metais pesados devido a suas propriedades plásticas e ligantes.

##### 4.1.6.1 Fluorescência de Raios-X

Através da Fluorescência de Raios-X apresentada na Tabela 17, observa-se que o elemento com maior concentração é o  $\text{SiO}_2$  com 54,82%, seguido pelo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18,77%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (11,90%) e  $\text{K}_2\text{O}$  (4,13%). A soma das porcentagens dos outros elementos não chega a 2,5%, porém verifica-se a presença de metais pesados ( $\text{TiO}_2$ , Zr e Rb) acima dos teores permitidos pelas normas nacionais. A perda ao fogo desta argila foi de 8%.

Tabela 17 – Análise Química da Argila

Elemento	%	E.A.	Elemento	%	E.A.
Na	<<	-	Ag	<<	-
MgO	1,35	0,01	Mn	<<	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,4	0,05	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,93	0,03
SiO <sub>2</sub>	59,59	0,1	Y	<<	
Rb	0,022	0,001	Zr	0,022	0,001
K <sub>2</sub> O	4,13	0,02	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,195	0,004
Ca	<<	-	S	<<	-
TiO <sub>2</sub>	1,02	0,01	P.F.	8,0	-

#### 4.1.6.2 Difratometria de Raios-X

A pesquisa das composições mineralógicas de argila natural (Figura 18 e Tabela 15) demonstram a presença de três materiais principais: quartzo, illita e magnetita.

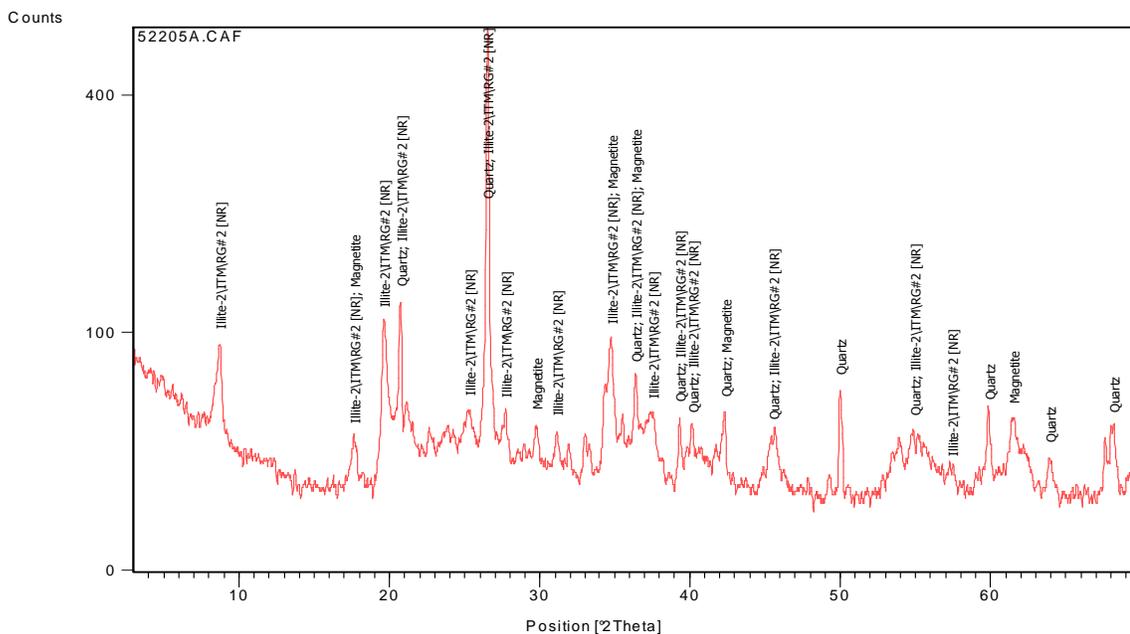


Figura 18 – Difrátograma da Argila

Tabela 18 – Identificação dos picos do difratograma da Argila

<b>Código de Referência ICP</b>	<b>Nome do Composto</b>	<b>Fórmula Química</b>
83-0539	Quartzo	Si O <sub>2</sub>
43-0685	Illita	K Al <sub>2</sub> ( Si <sub>3</sub> Al ) O <sub>10</sub> ( O H ) <sub>2</sub>
89-0951	Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

#### 4.1.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A MEV apresenta a argila pulverizada (Figura 19) que foi utilizada na pesquisa desenvolvida, que devido a estar em forma de pó, apresenta poros entre as partículas com granulometria e formas diferentes.

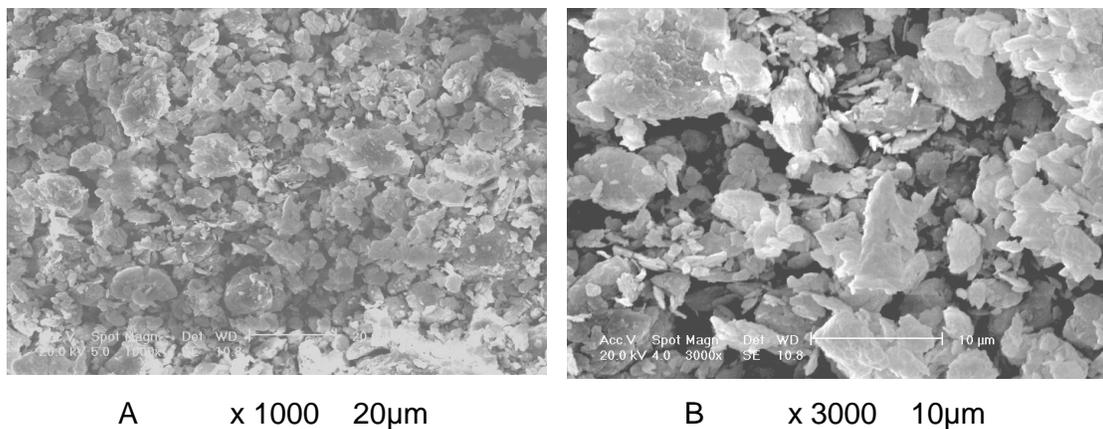


Figura 19 – Microimagem da argila através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram realizados inúmeros testes, com as várias combinações selecionadas onde todos os corpos de prova foram submetidos a avaliação preliminar quanto as suas características físicas e mecânicas. O resultado da avaliação, quanto aos aspectos analisados (resistência, absorção de água, retração linear e aspecto físico), nos permitiu selecionar os três corpos de prova (T1, T3 e T19) os quais foram submetidos posteriormente aos ensaios para avaliar suas características químicas. As composições dos CP's estão demonstradas na Tabela 19.

Tabela 19 – Composições dos corpos de prova selecionados, % em peso

<b>CP</b>	<b>Escória (%)</b>	<b>Pó de exaustão (%)</b>	<b>Areia Verde (%)</b>	<b>Argila (%)</b>	<b>Vidro (%)</b>	<b>Sais (%)</b>
<b>T1</b>	–	15	15	30	30	10
<b>T3</b>	–	20	20	25	20	15
<b>T19</b>	5	15	10	30	30	10

Os resultados químicos associados as propriedades mecânicas obtidas nos CP's forneceram a garantia de que os materiais desenvolvidos são uma interessante opção para a construção civil.

## 4.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RETRAÇÃO LINEAR

O ensaio de retração linear para classificação cerâmica não é um parâmetro normatizado pelas NBR's, mas é um importante parâmetro e deve ser levado em consideração pois quando a cerâmica apresenta-se porosa, ela é caracterizada por baixa retração, na ordem de 3%, o semi-poroso é caracterizado por uma retração de 4-6% e o gresificado por uma retração linear de 8% (BORLINI, 2002)

Tabela 20 – Médias dos valores de Retração Linear

CP	Retração Linear – RL (%)				
	1000°C 6h	1020°C 6h	1020°C 12h	1035°C 6h	1035°C 12h
T1	3,12	4,91	5,94	5,34	Super queima
T3	3,01	4,47	7,19	7,11	Super queima
T19	0,98	1,02	1,76	Deformado	Super queima

#### 4.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (Abs)

Os resultados obtidos, contidos na Tabela 21, classificam os CP's, segundo o ensaio de Abs. Observa-se que o corpos de prova T1 a 1020°C durante 6hs e o CP T3 a 1035°C durante 6 h enquadram-se na categoria Bla (Abs %  $0 < \text{Abs} < 0,5$ ) categoria esta referente a porcelanatos, enquanto que a grande maioria dos CP's queimados em diferentes temperaturas estão contidos na categoria Blb (Abs %  $0,5 < \text{Abs} \leq 3$ ) referente a materiais gresificados.

Tabela 21 – Médias dos valores de Absorção de Água

CP	Absorção de água – Abs (%)				
	1000°C 6h	1020°C 6h	1020°C 12h	1035°C 6h	1035°C 12h
T1	0,53	0,22	0,66	0,92	Super queima
T3	1,45	1,55	1,22	0,22	Super queima
T19	1,98	2,13	2,27	Deformado	Super queima

#### 4.5 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MASSA ESPECÍFICA APARENTE

Ao analisarmos a Tabela 22 observa-se que na maioria dos casos os corpos de prova tornam-se mais densos com o aumento da temperatura. Isso ocorre, pois durante a queima acontece um processo de fusão parcial e retração linear das amostras comprovadas pela Tabela 20 – Médias dos valores de Retração Linear.

Tabela 22 – Médias dos Valores de Massa Específica Aparente

CP	Massa Específica Aparente – MEA (g/cm <sup>3</sup> )				
	1000°C 6h	1020°C 6h	1020°C 12h	1035°C 6h	1035°C 12h
T1	4,37	5,22	5,35	6,88	Super queima
T3	4,92	5,10	3,01	4,65	Super queima
T19	4,56	4,72	4,92	Deformado	Super queima

#### 4.6 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

Os resultados mais relevantes do Módulo de Resistência a Flexão – MRF dos corpos de prova 1, 3 e 19 estão contidos na Tabela 23 em diferentes regimes de queima. Os testes de resistência mecânica foram realizados com grupos de 10 amostras para cada combinação.

Tabela 23 – Médias dos Valores de Resistência a Flexão

CP	Resistência a Flexão – MRF (MPa)				
	1000°C 6 h	1020°C 6 h	1020°C 12 h	1035°C 6 h	1035°C 12 h
T1	12,76 ± 2,2	17,08 ± 1,74	14,88 ± 2,7	20,27 ± 2,4	Super queima
T3	9,76 ± 1,86	12,85 ± 2,71	9,88 ± 1,18	13,69 ± 2,8	Super queima
T19	10,28 ± 2,1	13,98 ± 1,96	9,97 ± 1,69	9,68 ± 3,31	Super queima

Através da análise dos valores obtidos na Tabela 23 pode-se observar que a amostra 1 foi a que obteve maior valor de MRF (20,27 Mpa), valor obtido a 1035°C durante 6 h. Este fato pode ser explicado, pois se trata da amostra com a maior quantidade de argila e vidro, sem a adição de escórias em sua composição.

As escórias têm grandes quantidades de sílica em suas composição (66%) e somadas com as proporções de areia verde adicionadas na mistura, tornam este material menos resistente, uma vez que as temperaturas que estas amostras foram expostas não são suficientes para a fusão deste elemento.

Outra informação que pode ser retirada da Tabela 23 é que os valores de resistência entre as diferentes temperaturas oscilam consideravelmente, este fator é provavelmente explicado pela variação do gradiente de temperatura encontrado nas diferentes posições das amostras dentro do forno.

Observa-se também, que com o aumento do tempo de queima das amostras T1 e T3, tanto a 1020° C quanto a 1035° C, a resistência de ambas aumenta consideravelmente o que não é observado na amostra T19 onde a resistência diminui com o aumento do tempo de queima.

#### 4.7 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Através do método de DRX (Difração de Raios – X) foi estabelecida sinterização de novas formas minerais, que inicialmente não foram localizados nas misturas dos componentes: Quartzo  $\text{SiO}_2$ , Anortita de sódio  $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ , Tenardita  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e Mullita  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ . Somente duas delas – Quartzo e Hematita – apresentavam-se na matéria prima antes da queima de misturas. Somente um pico não foi decifrado no difratograma da cerâmica, por se tratar de um pico muito fraco, podendo ser um ruído do equipamento.

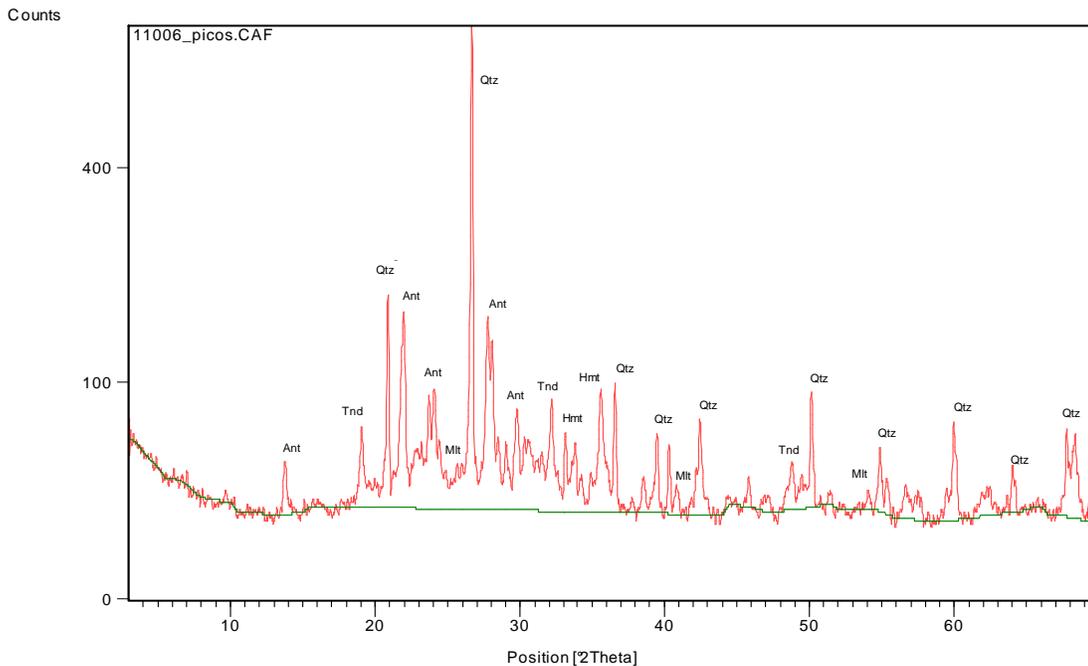


Figura 20 – Difratoograma do CP T1 – 1035°C – 6hs

**Qtz** – Quartzo -  $\text{SiO}_2$

**Ant** – Anortita de sódio -  $(\text{Ca,Na})(\text{Si, Al})_4\text{O}_8$

**Tnd** – Tenardita -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

**Hmt** – Hematita -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

**Mlt** – Mullita -  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$

Além disso, na Figura 20 observa-se a linha do fundo apresenta-se bastante alta, típica em difratogramas de matérias com alto teor de substâncias amorfas. Pode-se perceber também um halo bastante claro entre 15 e 40 em  $2\theta$ , situação este típica de materiais vítreos.

O estudo do novo tipo de cerâmica por MEV e micro-análise química confirma esta impressão.

#### 4.8 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA VARREDURA

Na Figura 21 estão presentes às micrografias mais representativas das superfícies das amostras após a queima. As fotos obtidas através de Microscopia Eletrônica Varredura (MEV) por EDAX demonstram que os CP's durante a queima transforma-se em matéria vítrea contínua, com poros fechados e abertos, basicamente semi-esféricos ou ovais.

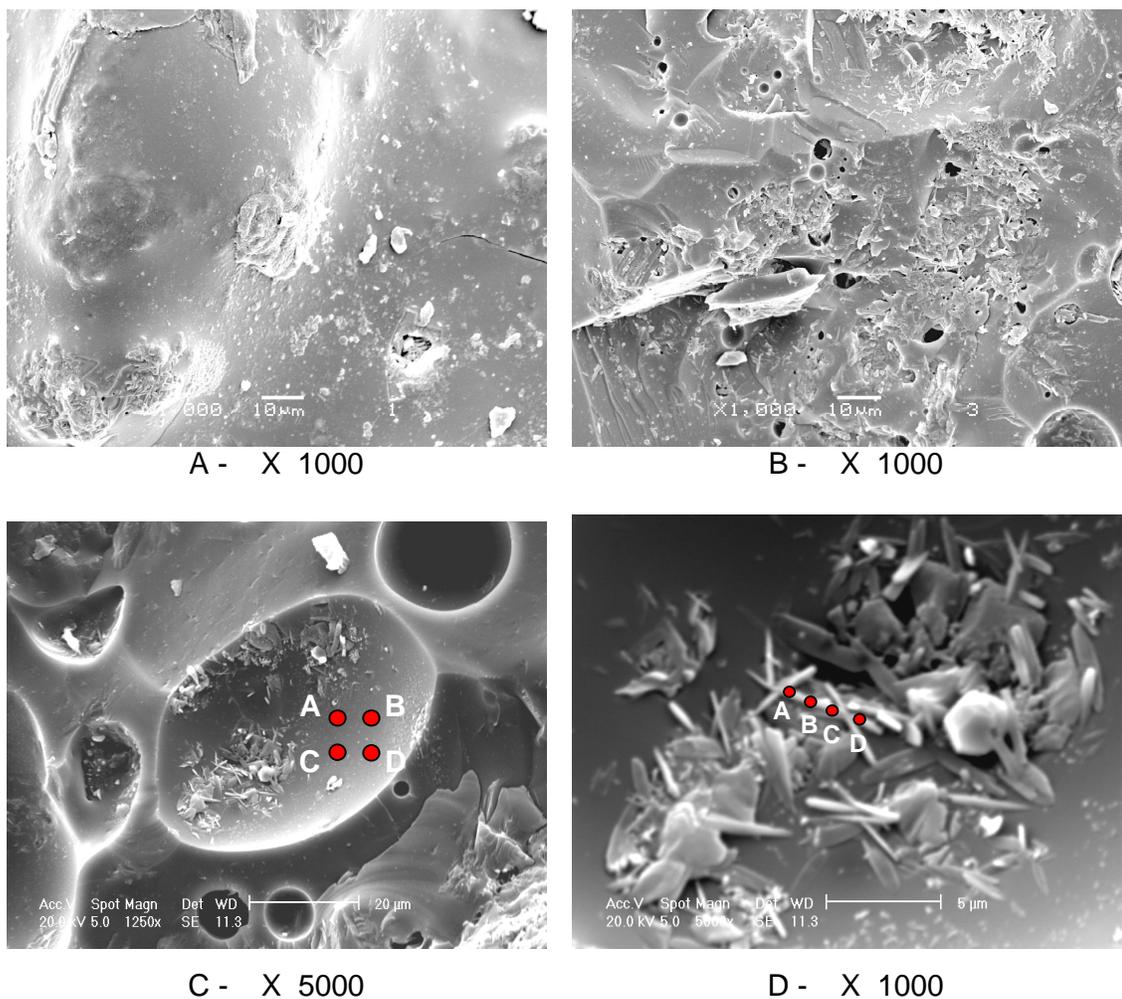


Figura 21 – Micrografias do CP T1 – 1035°C – 6hs

Na figura 21-A, se observa que a superfície apresenta-se completamente vítrea com poros fechados de diferentes tamanhos, típico de materiais

completamente fundidos. Existem também poros abertos devido à saída dos gases presentes nas matérias primas durante a queima do composto.

Já na figura 21-B pode-se perceber mais facilmente a presença destes poros que se apresentam em diferentes dimensões e formatos além de poderem estar abertos ou ainda com os gases encapsulados. É possível notar também nesta micrografia, planos de empilhamento, formando “degraus” em diferentes áreas da superfície da amostra, comprovando definitivamente que a estrutura é amorfa, pois esta é uma característica típica e exclusiva destes materiais. Existem também nesta mesma micrografia, interessantes formações semelhantes às estruturas dos cristais, com formas alongadas e arredondadas, reunidas em drusas. Ao aumentarmos a magnificação até 5.000 vezes (Figura 21-C) estes cristais mostram-se mais visíveis e bastante semelhantes entre si, no entanto alguns são mais alongados e finos, outros mais achatados e curtos.

As composições químicas destas matérias vítreas, obtidas nos pontos A – D, apresentam-se na a seguir.

Tabela 24 – Mudança da composição química das novas formações vítreas dos pontos A, B, C e D da Figura 21-C

Elementos	Composições, % em peso			
	A	B	C	D
C	1,0	1,3	-	1,2
O	12,3	14,6	16,5	19,5
Na	3,3	4,1	6,7	13,6
Al	6,6	9,1	11,2	4,7
Si	24,8	27,0	28,1	11,8
K	2,3	2,2	2,3	-
Mn	1,23	-	-	-
Mg	-	0,5	2,8	-
Fe	-	-	3,7	4,1
S	-	-	-	9,7
Ca	-	-	-	2,4

Na figura 21-D observa-se além dos cristais alongados, semelhantes a bacilos, nota-se também formas rômbricas clássicas e outras levemente distorcidas. A distorção das formas rômbricas deve-se provavelmente ao fato de que durante o resfriamento estes cristais não tiveram condições de formarem-se completamente, pois estes se encontravam muito próximos a outras estruturas e por este motivo não encontraram espaço para se tornarem rômbricos ideais, porém apresentam-se muito próximos a estes.

Estas mesmas formas foram testadas na micro-análise de composição química. As composições químicas destas matérias vítreas, obtidas nos pontos A, B, C e D da Figura 21 - D, apresentam-se na Tabela 25.

Tabela 25 – Mudança de composição química de novo formações vítrea de pontos A, B e C da Figura 21-D

Elementos	Composições, % de peso			
	A	B	C	D
C	1,2	1,5	1,4	1,6
O	14,7	22,9	19,1	20,5
Na	11,1	2,9	5,6	5,5
Mg	0,9	3,9	1,8	2,7
Al	1,2	8,9	10,1	9,2
Si	2,2	23,1	20,9	20,4
S	11,2	-	-	-
Ag	1,1	-	-	-
K	-	2,1	2,5	2,0
Ca	-	-	-	-
Fe	1,2	-	-	-
Cu	24,9	-	-	-
Pb	11,5	8,9	8,1	9,4

Os teores de cada elemento químico nos pontos mais próximos um do outro se alteraram significativamente, situação típica em vidros, como: Si – de 3,79 até 11,08%, Na de 1,64 até 6,90 %, O – de 1,55 até 9,82%.

A comparação da composição química dos pontos demonstra grandes diferenças das composições químicas de cada ponto das formas semelhantes aos cristais e das formas claramente vítreas (Tabela 25 e Figura 21-D). Isto significa, que as novas formações, semelhantes aos cristais verdadeiros, são na verdade vidros amorfos.

#### 4.9 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação demonstram que os materiais desenvolvidos apresentam estabilidade química no que diz respeito as ligações geradas entre os diferentes resíduos das misturas e a argila.

Esta afirmação é melhor visível nos teores de metais pesados encontrados no lixiviado dos CP's T1, T3 e T19 queimados a 1035° C por seis horas, demonstrados na Tabela 25.

Tabela 26– Resultados de Lixiviação dos CP's T1, T3 e T19 a 1035°C - 6hs

	Unidade	Limites NBR 10004/04	Amostra 1	Amostra 3	Amostra 19
Arsênio	mg/L	1,0	0,53	< 0,001	0,34
Bário	mg/L	70,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cádmio	mg/L	0,5	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Chumbo	mg/L	1,0	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cromo	mg/L	5,0	0,3	0,3	0,26
Mercúrio	mg/L	0,1	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Selênio	mg/L	1,0	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Estes resultados de teores muito baixos apresentados no lixiviado resultam da interação química extremamente forte entre os resíduos siderúrgicos com os outros elementos da mistura durante queima a 1035°C, originando uma estrutura vítrea conforme comprovado nos ensaios de microscopia eletrônica dos corpos de prova.

Os bons resultados de lixiviação dos CP's analisados são justificados por dois fatores importantes ocorridos durante a queima das amostras:

- A primeira pelo fato da fusão do material vítreo que promove o encapsulamento, como um revestimento, que engloba com extremo

contato, todos os metais pesados e outras partículas potencialmente tóxicas;

- A segunda é porque ocorrem ligações extremamente estáveis entre estas partículas e as estruturas cristalinas existentes na mistura e as que são formadas durante a queima do material.

Os laudos dos testes de solubilização realizados, encontram-se no anexo II.

#### 4.10 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE SOLUBILIZAÇÃO

Os resultados de solubilização realizados nas amostras T1, T3 e T19 mostraram que a utilização de resíduos industriais metal-mecânicos apresenta-se como um potencial método de tratamento destes resíduos devido a incorporação destes resíduos devido à incorporação dos metais pesados, pelo seu aprisionamento na microestrutura cerâmica.

Os valores de todos os metais analisados estão dentro dos limites exigidos pela ABNT NBR 1004 – 2004, anexo G, com exceção do cromo que apresentou valores superiores ao permitido pela normalização nacional. O cromo está presente em todos os resíduos siderúrgicos (escória, pó de exaustão e areia verde) em altas concentrações não detectadas claramente através do método de fluorescência de raios-x uma vez que este teste foi realizado de maneira semi-quantitativa por se tratar de resíduos.

Tabela 27 - Resultados de Solubilização dos CP's T1, T3 e T19 a 1035°C - 6hs

	Unidade	Limites NBR 10004/04	Amostra 1	Amostra 3	Amostra 19
Alumínio	mg/L	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Arsênio	mg/L	0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,1
Bário	mg/L	0,7	< 0,1	< 0,1	<0,1
Cádmio	mg/L	0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Chumbo	mg/L	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cobre	mg/L	2,0	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cromo	mg/L	0,05	0,9	1,2	0,85
Ferro	mg/L	0,3	0,05	< 0,01	< 0,05
Manganês	mg/L	0,1	< 0,01	0,01	< 0,01
Mercúrio	mg/L	0,001	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Selênio	mg/L	0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,01
Zinco	mg/L	5,0	0,03	0,03	0,12

Apesar dos valores não passarem nos padrões exigidos quanto a solubilização do cromo, acredita-se que os valores deste metal foram reduzidos significativamente quando os resíduos siderúrgicos foram adicionados a massa cerâmica devido a proporção destes resíduos no novo material e pela ação de inertização química e física.

Observa-se que a maior concentração de cromo está localizado na areia verde, material usado na confecção de moldes para conformação de peças metálicas. Acredita-se que se este elemento for substituído ou misturado em areias naturais, os valores de solubilização se mostrarão satisfatórios para a fabricação de materiais cerâmicos. Os laudos dos testes de solubilização realizados encontram-se no anexo III.

## **CAPÍTULO 5**

### **- CONCLUSÕES -**

## 5 CONCLUSÕES

1. As pesquisas provaram que alguns tipos de resíduos industriais (resíduos siderúrgicos – pós de exaustão e areias de fundição) além de outros tipos de resíduos como vidro residual e sais de inertização com argila natural podem ser usados para a fabricação de cerâmica vermelha (tijolos, telhas, pisos, azulejos, etc.) de construção civil.

2. Os materiais cerâmicos obtidos nesta pesquisa (T1, T3 e T19), possuem as seguintes propriedades mecânicas: módulo de resistência à flexão em três pontos variando de 9,68 a 20,27 MPa, massa específica aparente de 3,01 a 6,88 g/cm<sup>3</sup>, absorção de água de 0,22 a 2,27% e retração linear de 0,98 a 7,19%. As propriedades obtidas demonstram que os novos materiais se incluem nas normas brasileiras.

3. O estudo dos processos físico-químicos de interação destes materiais durante de queima com diferentes métodos (DRX, MEV, EDS) têm como resultado a sinterização das novas formações cristalinas (Mulita, Anordita de Sódio e Tamarugita) além de estruturas vítreas.

4. Os resultados obtidos na lixiviação e solubilização demonstram forte ligação química dos metais pesados, comprovando que os materiais desenvolvidos possuem vantagens em comparação aos materiais tradicionais com matéria prima natural. A extensa utilização do método terá impacto positivo ao meio ambiente, primeiramente diminuindo uma grande quantidade de resíduos industriais que contaminam o ambiente quimicamente e diminuindo a exploração de grandes volumes de matéria-prima natural;

5. Espera-se que os materiais e as tecnologias desenvolvidas sejam altamente lucrativos tendo em vista que o uso de resíduos industriais extensamente comuns reduz o custo do produto final em comparação com o uso de materiais tradicionais.

## **CAPÍTULO 6**

**- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -**

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Aprofundar os estudos sobre as interações químicas e processos de formação de estruturas vítreas (sinterização) que ocorrem durante o processo de queima das peças referentes aos corpos de prova estudados;
- Avaliar outros resíduos com potencial de substituição da argila natural agregando desta forma, maior valor a pesquisa;
- Diminuir a temperatura de preparação dos materiais cerâmicos até no máximo 900° C para atender as indústrias cerâmicas tradicionais e diminuir o consumo de energia;
- Estudar a viabilidade econômica da criação de uma central de processamento de cerâmicas a partir de resíduos industriais.
- Estudar composições utilizando areias naturais como substituta ou como mistura nas areias verdes a fim de atender as normas nacionais de solubilização.

## **CAPÍTULO 7**

### **- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -**

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.004: Resíduos Sólidos: classificação.** Rio de Janeiro, 2004.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.005: Procedimentos para obtenção do extrato lixiviado de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.006: Procedimentos para obtenção do extrato solubilizado de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13816. Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia.** Rio de Janeiro, 1997.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13817. Placas cerâmicas para revestimento – Classificação.** Rio de Janeiro, 1997.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13818. Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios.** Rio de Janeiro, 1997.

BARTH, N. **A fundição.** Curitiba, 2003. Monografia da disciplina de fundição. Curso Técnico de Mecânica. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná.

BELLIA, Vitor. **Introdução à economia do Meio Ambiente.** Brasília: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos recursos Naturais Renováveis (IBAMA), 1996.

BIGÉLLI, E. M., **Utilização de escória de chumbo em massa cerâmica vermelha.** Curitiba, 2005. Dissertação. Universidade Federal do Paraná.

BONET, I.I. **Valorização do resíduo de areia de fundição (RAF): incorporação nas massas asfálticas do tipo CBUQ.** Florianópolis, 2002. Dissertação de mestrado. Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.

BORGIO S. C.. **Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento.** Curitiba, 2005. Dissertação. Universidade Federal do Paraná.

BORLINI M. C. **Cerâmicas preparadas a partir de argila sedimentar com adição de cinzas da matéria orgânica do lixo e celulignina do processo de pré hidrólise de biomassas: propriedades mecânicas e inertização de metais pesados.** São Paulo, 2002. Dissertação de Mestrado. Engenharia de Materiais. Faculdade de Engenharia Química de Lorena.

BRAGANÇA, S.R., BERGMANN C.P. **Comparação das propriedades de uma porcelana que utiliza vidro como fundente com uma tradicional – parte II; análise de fases e propriedades mecânicas.** 2004. Curitiba. 48º CONGRESSO BRASILEIRO E ENCONTRO NACIONAL DE CERÂMICA. Anais.

CALLISTER W. D.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** Tradução. Sergio Murilo S. Soares. Rio de Janeiro. LTC Editora. 5ª edição. 2002.

CAMPOS FILHO, M. P. e DAVIES, G. J.. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas.** Rio de Janeiro. Editora da Universidade de São Paulo, 1978.

CAMPREGHER, N. **Estudo de viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico.** Universidade Federal de Santa Catarina, 2005, UFSC, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

CARVALHO FERREIRA, J. M. G.. **Tecnologia da Fundição.** Lisboa – Portugal. 1999. Editora da Fundação Calouste Gulbenkian.

CASAGRANDE M. N., **Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento.** Universidade Federal de Santa Catarina, 2002, UFSC, Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais.

CHIN-TSON LIAW; HUI-LAN CHANG; WEN-CHING HSU; CHI-RU HUANG, **A novel method to reuse paper sludge and co-geration ashes from paper mill,** Journal of Hazardous Materials, 58 (1998), p.93-102.

CIOFFIA R., LAVORGNAB M. e SANTORO L. **Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge.** Journal of Hazardous Materials. n°89, p.165-174, 2002.

CMMAD – Comissão Mundial Sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento. **Nosso Futuro Comum.** Editora da Fundação Getulio Vargas. 2ª edição. Rio de Janeiro-RJ, 1991. pág 17-18.

FERREIRA E. B., ZANOTTO, E. D. **Nano vitrocerâmica de escória de aciaria.** Revista Química Nova, Vol. 25, N°5, 731-735, 2002.

FONSECA, M. V. de A., POLIVANOV, H., e AMBRAM, R. **Escória de auto-forno e catalisador exausto: matérias primas para vitro-cerâmicas.** 1993, Curitiba Paraná. 37º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Anais.

FUJITA, H. **Estudo dos fatores que influenciam na formação do “coração negro”.** 1993, Curitiba – Paraná. 37º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Anais.

FURTADO, M. R. **Aterros especiais: oferta responsável não impede descarte em lixões.** Revista química e Derivados. São Paulo, n°434, pág.12 , fev. 2005.

GALDINO A.G.S., SILVA M.H.P., NOGUEIRA R.E.F.Q. **Estudo das propriedades mecânicas de cerâmicas porosas de alumina a 1450 e 1550.**

2004, Campinas. 48 CONGRESSO BRASILEIRO E ENCONTRO ANUAL DE CERÂMICA. Anais

GODINHO, K., RABELO, T. R., HOLANDA A. G. P. **Incorporação de resíduo de vidro em cerâmica vermelha.** 2004. Curitiba. 48° CONGRESSO BRASILEIRO E ENCONTRO NACIONAL DE CERÂMICA. Anais.

GOSH S., DAS M., e outros. **Development of ceramic tiles from common clay and blast furnace slag.** Ceramic international, p. 393-400. 2002.

HÖRLLE, L.F., BASEGLIO, T.M., BERGMANN, C.P. **Incorporação de Resíduos de Fundição em Cerâmica de Argila Vermelha.** Departamento de Materiais / UFPRGS. 48° CONGRESSO BRASILEIRO E ENCONTRO NACIONAL DE CERÂMICA. Anais.

LARANJEIRA e BRANDÃO. **Adição de escória de alto-forno em argamassas de cimento Portland: Resistência mecânica e microestrutura.** 1992, Caxambu – Minas Gerais. 36° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Anais.

LUZ A.P., RIBEIRO S.. **Comportamento de queima de uma massa cerâmica contendo pó de vidro como fundente visando a obtenção de grês porcelanato.** 2004, Curitiba. 48° CONGRESSO BRASILEIRO E ENCONTRO ANUAL DE CERÂMICA. Anais.

MARTINE, George. **População, meio ambiente e desenvolvimento: verdades e contradições.** 2ª edição. Campinas – SP. Editora da UNICAMP, 1996.

MELCHIADES F. G.; DEL ROVERI C.; SOTÉIRO J.; SILVA L. L.; BOSCHI A. O., **Controle dimensional e do formato de revestimento cerâmico. Parte I: Dimensões.** Cerâmica Industrial, setembro/outubro, 2001.

MENEZES R. R.; FERREIRA H. S.; NEVES G. de A.; FERREIRA H. C., **Uso de rejeitos de granitos como matéria-primas cerâmicas**, Cerâmica 48 (306) Abr/Mai/Jun,( 2002).

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. Tradutor, Jéferson Vieira de Souza. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1973, 324p.

OLIVEIRA A. A., CARRER I. R., CORRÊA-SILVA R. H., ANDRADE F. R., CARDOSO H.M., COUTO M. E., MARCELLO V. R.. **Estudo da Incorporação de vidro de embalagem na fabricação de cerâmica vermelha**. 2004, Curitiba – Paraná.48º CONGRESSO BRASILEIRO E ENCONTRO ANUAL DE CERÂMICA. Anais.

ORTIZ, N.,PIRES, M. A. F., CASOLA M. S. **Estudo de Reaproveitamento de Resíduo de Siderurgia**. 1997, São Paulo. 41º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA E 2º CONGRESSO DE CERÂMICA E MINERAIS INDUSTRIAIS DO MERCOSUL. Anais.

PAULA G. R.; QUINTEIRO E.; BOSCHI A. O. **Efeito do teor de umidade e da pressão de prensagem sobre as características de revestimento cerâmicos**. Cerâmica Industrial, 2 (3/4) maio/agosto (1997), p. 28-31.

PENA-VEGA, A. **O despertar ecológico**. Edgar Morin e a ecologia complexa. Tradução. Renato Cavalheira do Nascimento e Elimar Pinheiro do Nascimento. Rio de Janeiro: Garamond, 2003.

SANTOS, P. de S. **Tecnologia das argilas, aplicada as argilas brasileiras**. Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.

SEMA – Secretária do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Instituto Ambiental do Paraná – IAP. **Política de resíduos sólidos do estado do Paraná: Programa Desperdício Zero**. Curitiba, 2003.

SKINNER B. J. **Recursos minerais da Terra**. Tradução Helmut Born e Eduardo C. Damasceno. Ed. Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1996.