

MATERIAL PARTICULADO DA PLANTA DE SINTERIZAÇÃO DE
USINA SIDERÚRGICA INTEGRADA EM COMPOSIÇÃO DE MASSA
DE CERÂMICA VERMELHA

MÔNICA MANHÃES RIBEIRO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES/RJ

DEZEMBRO DE 2010

MATERIAL PARTICULADO DA PLANTA DE SINTERIZAÇÃO DE
USINA SIDERÚRGICA INTEGRADA EM COMPOSIÇÃO DE MASSA
DE CERÂMICA VERMELHA

MÔNICA MANHÃES RIBEIRO

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais.”

Orientador: Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira

CAMPOS DOS GOYTACAZES/RJ

DEZEMBRO DE 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

24/2011

Ribeiro, Mônica Manhães

Material particulado da planta de sinterização de usina siderúrgica integrada em composição de massa de cerâmica vermelha / Mônica Manhães Ribeiro. – Campos dos Goytacazes, 2010.

xiii, 145 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2010.

Orientador: Carlos Maurício Fontes Vieira.

Área de concentração: Materiais e Meio Ambiente.

Bibliografia: f. 134-145.

1. Resíduo 2. Pó de precipitador eletrostático 3. Incorporação 4. Cerâmica vermelha I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título.

CDD 620.14

MATERIAL PARTICULADO DA PLANTA DE SINTERIZAÇÃO DE
USINA SIDERÚRGICA INTEGRADA EM COMPOSIÇÃO DE MASSA
DE CERÂMICA VERMELHA

MÔNICA MANHÃES RIBEIRO

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais.”

Aprovada em 21 de dezembro de 2010.

Comissão examinadora:

Dr. Jamil Duailibi Filho (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) – INT

Prof. Sérgio Neves Monteiro (Ph. D., Eng. e Ciências dos Materiais) – UENF

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (Ph. D., Eng. Mecânica) – UENF

Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) – UENF
Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Criador pela oportunidade e ao meu orientador e amigo, professor Carlos Maurício Fontes Vieira, pela compreensão, atenção e dedicação.

Aos meus familiares pelo incentivo e paciência. Em especial, à minha irmã Beatriz Manhães Ribeiro, pela companhia no Lamav nos domingos e feriados e pela grande ajuda no preparo das massas.

A todos os professores do Lamav, em especial aos professores Rubén Sánchez Rodríguez e Eduardo Atem de Carvalho pela receptividade e disponibilidade desde o curso de Mestrado.

À amiga e doutoranda Regina Maria Pinheiro pela amizade e disponibilidade.

À Teresa Eligio Castiló, Carlan Ribeiro e Luciana Lezira pelo apoio técnico indispensável.

Ao Instituto Federal Fluminense *Campus* Campos-Centro pelos reagentes e laboratórios disponibilizados.

Ao Prof. Antônio Osmair Zaia (IFF) pela realização de ensaios quantitativos.

À Laci Gonçalves Viana (IFF) pela cobertura na Coordenação do Curso de Fluidos diante da minha não rara presença apenas física nas semanas finais do deste trabalho.

À Fundação PRÓ-IFF, nas pessoas de Said Auatt, Mirian Manhães e Juarez Nascimento pela permissão de impressão à laser e megacaronas ao CBPF/RJ.

À Dra Elisa Baggio Saitovitch pela receptividade no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e realização de ensaio de Espectroscopia Mössbauer, e aos seus bolsistas Isabel Dinola e Willian Herrera.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	X
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 3 – JUSTIFICATIVAS	4
CAPÍTULO 4 – REVISÃO DA LITERATURA	5
4.1 – Considerações iniciais	5
4.2 – Introdução à siderurgia	5
4.3 – Produção brasileira de minério de ferro	7
4.4 – Reserva brasileira de minério de ferro	8
4.5 – Processo siderúrgico	9
4.5.1 – Histórico	9
4.5.2 – Etapas da produção na siderúrgica	9
4.5.2.1 – Mineração	10
4.5.2.2 – Preparação do minério	11
4.5.2.2.a – Sinterização	11
4.5.2.2.b – Pelotização	15
4.5.2.3 – Redução do minério	16
4.5.2.4 – Efeito da presença de álcalis no alto-forno	16
4.6 – Resíduos	18
4.6.1 – Resíduos sólidos	19
4.6.2 – Emissões atmosféricas	20
4.6.2.1 – Sistemas de depuração de efluentes gasosos	21
4.6.2.2 – Sistema de separação via seca	23
4.6.2.2.a – Ciclones	23
4.6.2.2.b – Filtros de manga	23
4.6.2.2.c – Precipitadores eletrostáticos	23
4.6.2.3 – Sistema de separação via úmida	26

4.6.2.3.a – Torres de recheio e de pratos	26
4.6.2.3.b – Torres de pulverização	27
4.6.2.3.c – Lavadores tipo Venturi	27
4.6.3 – Co-processamento de resíduos	28
4.6.3.1 – Aspectos legais	28
4.6.3.2 – Métodos térmicos de destinação de resíduos	28
4.7 – Geração de resíduos siderúrgicos	32
4.8 – Reciclagem de resíduos	32
4.8.1 – Na indústria siderúrgica	32
4.8.2 – Aplicações alternativas	33
4.8.2.1 – Agricultura	34
4.8.2.2 – Indústria cimenteira	36
4.9 – Reciclagem de resíduos siderúrgicos em cerâmica vermelha	39
4.10 – Cerâmica vermelha	42
4.10.1 – Defeitos da composição e preparação da massa cerâmica	45
4.10.1.1 – Elevado teor de carbonato	45
4.10.1.2 – Coração negro	46
4.10.1.3 – Eflorescência	47
4.11 – Tratamento estatístico de dados experimentais	53
4.11.1 – Critério de Chauvenet	53
4.11.2 – Função de distribuição estatística	57
4.11.2.1 – Distribuição de Weibull	58
4.11.3 – Medidas de dispersão – coeficiente de variação	60
CAPÍTULO 5 – MATERIAIS E MÉTODOS	62
5.1 – Materiais utilizados	62
5.2 – Metodologias empregadas	64
5.2.1 – Caracterização do material particulado decorrente do processo de sinterização	64
5.2.1.1 – Difração de raios-X (DRX)	65
5.2.1.2 – Composição química	66
5.2.1.3 – Análises térmicas (ATD/TG)	66
5.2.1.4 – Morfologia do particulado	67
5.2.2 – Preparação das formulações e dos corpos de prova	67

5.2.3 – Plasticidade	69
5.2.4 – Ensaio físico e mecânico dos corpos de prova	69
5.2.4.1 – Massa específica	69
5.2.4.2 – Densidade relativa	70
5.2.4.3 – Retração linear de queima	70
5.2.4.4 – Tensão de ruptura à flexão	71
5.2.4.5 – Absorção de água	71
5.2.5 – Análise microestrutural	72
5.2.5.1 – Espectroscopia Mössbauer	72
5.2.5.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	73
5.2.5.3 – Difração de raios-X (DRX)	73
5.2.5.4 – Microscopia óptica (MO)	73
5.2.5.5 – Porosimetria de mercúrio	73
5.2.6 – Teste industrial	74
5.2.6.1 – Confecção das peças	74
5.2.6.2 – Determinação das propriedades físicas e mecânicas	74
5.2.7 – Avaliação ambiental	75
5.2.7.1 – Ensaio de lixiviação e solubilização	75
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
6.1 – Caracterização das matérias-primas	76
6.1.1 – Caracterização da argila	76
6.1.1.1 – Caracterização mineralógica	76
6.1.1.2 – Caracterização química	78
6.1.1.3 – Caracterização física	79
6.1.2 – Caracterização do PPE	81
6.1.2.1 – Caracterização mineralógica	81
6.1.2.2 – Caracterização química	84
6.1.2.3 – Caracterização física	86
6.1.2.4 – Caracterização morfológica	87
6.2 – Propriedades físicas e mecânicas	94
6.2.1 – Plasticidade	94
6.2.2 – Densidade a seco/densidade relativa a seco	96
6.2.3 – Absorção de água	96

6.2.4 – Retração linear	97
6.2.5 – Tensão de ruptura à flexão	99
6.3 – Microestrutura das cerâmicas queimadas	100
6.3.1 – Microscopia ótica	100
6.3.2 – Microscopia eletrônica de varredura	104
6.3.3 – Porosimetria de mercúrio	110
6.3.4 – Difratometria de raios-X	112
6.4 – Tratamentos estatísticos dos dados experimentais	115
6.4.1 – Critério de Chauvenet	115
6.4.2 – Parâmetros de Weibull	116
6.5 – Teste industrial	122
6.5.1 – Aspectos visuais e de processamento	122
6.5.2 – MEV do resíduo da evaporação do extrato aquoso do PPE	125
6.5.3 – Propriedades físicas e mecânicas	127
6.5.4 – Solubilização e lixiviação das cerâmicas queimadas	128
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES	131
CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1	Temperaturas mínimas de redução dos óxidos e silicatos de zinco, potássio e sódio no interior do alto-forno.	17
Tabela 4.2	Seqüência cronológica das normas sobre emissão gasosa no Brasil.	30
Tabela 4.3	Concentrações máximas dos poluentes nas emissões atmosféricas em operações de co-processamento.	31
Tabela 4.4	Composição química dos principais resíduos siderúrgicos.	33
Tabela 4.5	DR ₀ usado para condicionamento estatístico de dados.	54
Tabela 4.6	DR ₀ usado para condicionamento estatístico de dados para lotes usados neste trabalho.	56
Tabela 5.1	Formulação das massas estudadas.	68
Tabela 6.1	Composição química da argila.	79
Tabela 6.2	Composição química do PPE.	84
Tabela 6.3	Principais parâmetros da espectroscopia Mössbauer.	85
Tabela 6.4	Densidade a seco, densidade teórica e densidade relativa a seco das composições.	96
Tabela 6.5	Valores de média e desvio padrão dos lotes M0 antes e depois da aplicação do Critério de Chauvenet.	115
Tabela 6.6	Parâmetros de Weibull para MES, MEQ, RLQ e AA.	117
Tabela 6.7	Parâmetros de Weibull para TRF.	117
Tabela 6.8	Propriedades físicas e mecânicas dos blocos de vedação.	128
Tabela 6.9	Resultados da análise de massa bruta.	129
Tabela 6.10	Resultados do ensaio de lixiviação.	129
Tabela 6.11	Resultados do ensaio de solubilização.	130

INDICE DE FIGURAS

Figura 4.1	Produção mundial de aço bruto em janeiro de 2010.	6
Figura 4.2	Produção brasileira de aço bruto mensal 2008/2009.	6
Figura 4.3	Produção de minério de ferro no Brasil e no mundo 2008.	7
Figura 4.4	Produção de minério de ferro no Brasil e no mundo 2010.	8
Figura 4.5	Principais etapas do processo siderúrgico.	10
Figura 4.6	Representação esquemática da mistura de materiais que precede a sinterização.	13
Figura 4.7	Esquema simplificado do processo de sinterização.	13
Figura 4.8	Representação detalhada da sinterização.	15
Figura 4.9	Representação simplificada da produção de ferro-gusa em alto-forno.	16
Figura 4.10	Esquema simplificado para classificação dos resíduos sólidos de acordo com a NBR 10004.	19
Figura 4.11	Sistemas de depuração em função do tamanho de partículas.	22
Figura 4.12	Esquema de um precipitador eletrostático e fotografia do equipamento instalado.	24
Figura 4.13	Ciclo de aproveitamento de sucata.	32
Figura 4.14	Aptidão das massas de cerâmica vermelha segundo a composição granulométrica, conforme diagrama de Winkler.	43
Figura 4.15	Blocos apresentando eflorescência.	49
Figura 4.16	Visão esquemática de uma massa de argila. Água em diferentes estágios de secagem.	52
Figura 4.17	Evaporação de água de uma massa argilosa úmida.	52
Figura 4.18	Regressão linear para determinação dos valores de DR_0 não tabelados.	55
Figura 4.19	Diagrama de frequência.	57
Figura 4.20	Diagrama de frequência relativa.	60
Figura 5.1	Precipitador eletrostático (a) e torre de emissão atmosférica (b) da planta de sinterização da indústria siderúrgica ArcelorMittal Tubarão.	62
Figura 5.2	PPE.	63

Figura 5.3	AAC.	63
Figura 5.4	Esquema para separação de materiais em fase líquida com diferentes densidades.	65
Figura 5.5	Vaporização do solvente do extrato aquoso do PPE.	66
Figura 5.6	Moinho de porcelana lisa e bolas.	67
Figura 5.7	Corpos de prova no interior do forno antes e depois da queima.	68
Figura 5.8	Peças durante ebulição para determinação de absorção de água.	71
Figura 5.9	Espectrômetro Mössbauer Halder MCA 3/1 do CBPF.	72
Figura 5.10	Produção de blocos de vedação e maciços com 10% em massa de PPE.	74
Figura 6.1	Difratograma de raios-X da argila.	77
Figura 6.2	Curvas de ATD/TG/DTG da argila.	78
Figura 6.3	Curva de distribuição de tamanho das partículas da argila.	80
Figura 6.4	Diagrama de Winker com a localização da argila.	81
Figura 6.5	Difratograma de raios-X do PPE.	82
Figura 6.6	Curvas de ATD/TG/DTG do PPE.	83
Figura 6.7	Espectro Mössbauer a 300K em ar atmosférico do PPE.	86
Figura 6.8	Curva de distribuição de tamanho das partículas do PPE.	87
Figura 6.9	Micrografias de MO do PPE.	88
Figura 6.10	Micrografias de MEV do PPE com análise química pontual por EDS.	89
Figura 6.11	Micrografias de MEV do PPE com mapeamento por EDS de Ca e S.	90
Figura 6.12	Micrografias de MEV do PPE com mapeamento por EDS de Fe.	91
Figura 6.13	Micrografias de MEV do PPE com densidade inferior a 2,89 g/cm ³ com espectros de EDS.	92
Figura 6.14	Micrografias de MEV do PPE com densidade superior a 2,89 g/cm ³ com espectros de EDS.	93
Figura 6.15	Prognóstico de extrusão por meio dos limites de Atterberg.	95

Figura 6.16	Absorção de água das composições em função das temperaturas de queima e coeficiente de variação das curvas.	97
Figura 6.17	Retração linear das composições em função das temperaturas de queima e coeficiente de variação das curvas.	98
Figura 6.18	Tensão de ruptura à flexão das composições em função das temperaturas de queima e coeficiente de variação das curvas.	99
Figura 6.19	Micrografias de MO da cerâmica sem PPE queimada a 650, 850 e 1050°C.	101
Figura 6.20	Micrografias de MO da cerâmica com 10% de PPE queimada a 650, 850 e 1050°C.	102
Figura 6.21	Micrografias de MO da cerâmica com 20% de PPE queimada a 650, 850 e 1050°C.	103
Figura 6.22	Micrografias de MEV da cerâmica sem PPE queimada a 650°C com mapeamento por EDS.	104
Figura 6.23	Micrografias de MEV da cerâmica sem PPE queimada a 1050°C com mapeamento por EDS.	105
Figura 6.24	Micrografias de MEV da cerâmica sem PPE queimada a 1050°C com mapeamento por EDS.	106
Figura 6.25	Micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 650°C.	107
Figura 6.26	Micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 650°C.	
Figura 6.27	Micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 1050°C.	108
Figura 6.28	Micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 1050°C.	109
Figura 6.29	Micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 1050°C.	110
Figura 6.30	Curvas de porosimetria de mercúrio da composição 0 queimada a 650, 850 e 1050°C.	111
Figura 6.31	Curvas de porosimetria de mercúrio da composição 10% queimada a 650, 850 e 1050°C.	111
Figura 6.32	Curvas de porosimetria de mercúrio da composição 20%	112

Figura 6.33	Difratogramas de raios-X da cerâmica sem PPE queimada a 650, 850 e 1050°C.	113
Figura 6.34	Difratogramas de raios-X da cerâmica com 20% de PPE queimada a 650, 850 e 1050°C.	114
Figura 6.35	Diagrama de Weibull referente ao lote M0 650°C.	118
Figura 6.36	Diagrama de Weibull referente ao lote M10% 650°C.	118
Figura 6.37	Diagrama de Weibull referente ao lote M20% 650°C.	119
Figura 6.38	Diagrama de Weibull referente ao lote M0 850°C.	119
Figura 6.39	Diagrama de Weibull referente ao lote M10% 850°C.	119
Figura 6.40	Diagrama de Weibull referente ao lote M20% 850°C.	120
Figura 6.41	Diagrama de Weibull referente ao lote M0 1050°C.	120
Figura 6.42	Diagrama de Weibull referente ao lote M10% 1050°C.	120
Figura 6.43	Diagrama de Weibull referente ao lote M20% 1050°C.	121
Figura 6.44	Tijolos maciços em processo de secagem.	122
Figura 6.45	Bloco de vedação em processo de secagem.	122
Figura 6.46	Peças queimadas.	123
Figura 6.47	Resíduo da vaporização do extrato aquoso do PPE.	124
Figura 6.48	Micrografia de MEV do resíduo da evaporação do extrato aquoso do PPE e espectros EDS.	125
Figura 6.49	Difratograma de raios-X do sal proveniente do resíduo PPE.	126

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

α	Fase do óxido férrico; magnetita
β	Fase do óxido férrico
β	Parâmetro de forma de Weibull; módulo de Weibull
γ	Fase do óxido férrico; maguemita
θ	Parâmetro de escala de Weibull
δ	Parâmetro de localização de Weibull
μ	Média de Weibull
AA	Absorção de água
AAC	Argila amarela caulinítica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Análise térmica diferencial
ATG	Análise termogravimétrica
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CNTM	Confederação nacional dos trabalhadores metalúrgicos
Conama	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Copam	Conselho Estadual de Política Ambiental
CR	Com resíduo
CST	Companhia Siderúrgica de Tubarão
CV	Coeficiente de variação
DRX	Difratometria de raios-X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy)
Firjan	Federação das indústrias do Estado do Rio de Janeiro
FRX	Fluorescência de raios-X
Ibram	Instituto Brasileiro de Mineração
IBS	Instituto Brasileiro de Siderurgia (Instituto Aço Brasil)
IP	Índice de plasticidade
M0	Massa de argila amarela caulinítica
LL	Limite de liquidez
LP	Limite de plasticidade
M10%	Massa de argila amarela caulinítica com 10% em massa de PPE

M15%	Massa de argila amarela caulinítica com 15% em massa de PPE
M20%	Massa de argila amarela caulinítica com 20% em massa de PPE
M5%	Massa de argila amarela caulinítica com 5% em massa de PPE
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
PA	Designação para reagente de grau analítico, elevada pureza.
PPE	Pó do precipitador eletrostático
ppm	Partes por milhão de partes
RLQ	Retração linear de queima
Sinmetal	Sindicato das indústrias metalúrgicas mecânicas e de material elétrico e eletrônico do Rio Grande do Sul
S_x	Média aritmética
SR	Sem resíduo
TRF	Tensão de ruptura à flexão
PF	Perda ao fogo

RESUMO

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial do resíduo em pó do precipitador eletrostático da etapa de sinterização de uma usina siderúrgica integrada, como componente de massa cerâmica para confecção de peças em cerâmica vermelha. Com a incorporação deste resíduo, rico em ferro, à massa cerâmica nos teores de 0, 5%, 10%, 15% e 20% pretende-se, após queima nas temperaturas 650, 750, 850, 950 e 1050°C, analisar as possíveis alterações no comportamento do material e estudar a viabilidade técnica, econômica e ambiental da adição do resíduo nas escalas laboratorial e industrial. O resíduo sólido particulado foi caracterizado por DRX, FRX, MEV, MO, ATD/TG e espectroscopia Mössbauer. A microestrutura das massas cerâmicas foi avaliada por MO, MEV, DRX e porosimetria de mercúrio. Foram determinadas ainda propriedades físicas e mecânicas da cerâmica com os diversos teores de incorporação, tais como: RLQ, AA e TRF.

Palavras-chave: resíduo; pó de precipitador eletrostático; incorporação; cerâmica vermelha.

ABSTRACT

This work aims at evaluating the potential of powder waste of the electrostatic precipitator during sintering of an integrated steel-making plant, as a component of ceramic pieces. With the addition of this waste, rich in iron to the ceramic mass in 0,5,10,15 and 20wt % contents, after firing at 650, 750, 850, 950 and 1050°C , we intend to analyze the possible changes in the material and as well as studying the technical economic and environmental viabilities of the addition of the waste in industry and laboratory scales.

The particulated solid waste was characterized by XRD, XRF, SEM, OM, DTA/TG and by Mössbauer spectroscopy.

The microstructure of the ceramic mass was analyzed by OM, SEM and mercury porosimetry.

Physic and mechanical properties of the ceramic were also determined with the several contents of addition, such as water absorption and flexural rupture strength.

Key words: waste; powder of electrostatic precipitator; incorporation; red ceramic.

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

O setor siderúrgico gera uma diversidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas nas suas diversas etapas de processamento (SOBRINHO e TENÓRIO, 2000). Os resíduos podem ser classificados em três grupos: resíduos recicláveis, contendo ferro em quantidades de 25 a 85% em peso, resíduos carboquímicos e escórias. Em uma usina integrada brasileira, cada tonelada de aço gera cerca de 200 kg de resíduos sólidos ricos em ferro.

A etapa de sinterização de um processo siderúrgico consiste em aglomerar uma mistura de minério de ferro, coque ou carvão vegetal, fundentes, sínter de retorno e água (MOURÃO, 2004). É também uma prática comum na sinterização o emprego dos resíduos sólidos ricos em ferro tais como poeiras e lamas. Entretanto, partículas com tamanho inferior a 0,15 mm diminuem a permeabilidade da carga e consequentemente a produtividade da sinterização. O pó proveniente desta etapa, retido em precipitador eletrostático será o material estudado neste trabalho. Este pó é geralmente reciclado na própria sinterização, embora sua retirada aumente o rendimento do processo.

A incorporação em cerâmica vermelha, atualmente, apresenta-se como uma das principais soluções tecnológicas para a disposição final de resíduos sólidos industriais e municipais. A variabilidade natural observada na composição das argilas e a técnicas de processamento relativamente simples permitem a presença de níveis de impurezas relativamente elevados e, portanto, incorporar outros tipos de materiais resultantes das mais diversas fontes de geração (DAS, *et al.*, 2007 e DONDI, *et al.*, 1997).

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo caracterizar e avaliar a influência da incorporação de um material particulado proveniente do precipitador eletrostático da planta de sinterização de uma usina siderúrgica integrada nas propriedades de uma massa argilosa usada na fabricação de cerâmica vermelha.

Muitos resíduos da produção de ferro e aço têm destinação direta no próprio processo siderúrgico, enquanto outros como a lama de alto-forno e o material particulado da planta de sinterização de uma indústria siderúrgica não podem ser tão simplesmente empregados. A dificuldade de destinação deste último em alguma das

plantas do processo siderúrgico está no fato dele conter sódio e potássio, prejudiciais à redução dos óxidos de ferro.

O resíduo siderúrgico aqui avaliado, por apresentar inviabilidade técnica de reaproveitamento no ramo que o gerou, foi disponibilizado pela Arcelor Mittal, condição indispensável para a realização desta pesquisa.

Capítulo 2 – OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a incorporação de material particulado proveniente das emissões atmosféricas da planta de sinterização da indústria siderúrgica ArcelorMittal Tubarão em cerâmica vermelha.

Especificamente, são objetivos deste trabalho:

- determinar o percentual máximo de resíduo que possa ser incorporado à massa cerâmica;
- avaliar o efeito da utilização do resíduo na plasticidade/trabalhabilidade de massa cerâmica;
- avaliar a influência da temperatura de queima nas propriedades e na microestrutura das cerâmicas;
- avaliar a microestrutura das cerâmicas correlacionando-as com as propriedades medidas;
- avaliar os aspectos ambientais, por meio de ensaios de controle das emissões atmosféricas, relacionados à possível utilização das cerâmicas incorporadas pela sociedade comparando-os com os parâmetros legais.

Capítulo 3 – JUSTIFICATIVA

As principais justificativas para a realização do trabalho aqui proposto são:

- a possibilidade de melhoria das propriedades da cerâmica vermelha;
- a possibilidade de adequar a cerâmica vermelha produzida no Município de Campos dos Goytacazes aos parâmetros normatizados;
- possibilitar destinação adequada ao material particulado da planta de sinterização de uma indústria siderúrgica integrada.

Capítulo 4 – REVISÃO DA LITERATURA

4.1 - Considerações Iniciais

Nesta revisão serão tratadas questões relativas aos processos siderúrgicos e da indústria de cerâmica vermelha, bem como o aproveitamento de resíduo siderúrgico particulado da planta de sinterização de usina siderúrgica integrada como matéria-prima para a indústria cerâmica regional. Serão consideradas algumas definições de importância e em seguida apresentadas algumas incorporações já realizadas em cerâmica vermelha.

4.2 - Introdução à Siderurgia

O elemento químico ferro é quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo sua quantidade menor apenas que a do oxigênio (O), do silício (Si) e do alumínio (Al). Ele constitui 62000 ppm ou 6,2% em massa da crosta terrestre, onde ele é o segundo metal mais abundante. Além disso, constitui junto com o níquel (Ni) a maior parte do núcleo da terra. (LEE, 1999).

Os principais minérios de ferro são a hematita, Fe_2O_3 , a magnetita, Fe_3O_4 , a limonita, $\text{FeO}(\text{OH})$ e a siderita (FeCO_3), além de pequenas quantidades de pirita, FeS_2 . (LEE, 1999).

Segundo Cornell e Schwertmann (2003), os óxidos de ferro são compostos de ferro ligados ao oxigênio ou hidroxilas (OH^-). No total são 17 compostos coletivamente denominados óxidos, sendo alguns óxidos, outros hidróxidos ou ainda óxido-hidróxidos. Dentre todos, os óxidos são: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ magnetita) e FeO (wustita).

O aço é a liga metálica mais utilizada na atualidade devido à sua grande versatilidade e seu baixo custo. Sua aplicação varia desde minúsculas peças de engrenagens de relógio até estruturas imensas como pontes e navios. Sua produção gera crescimento econômico para a região pela necessidade de mão-de-obra qualificada e pela grande utilização de insumos e serviços, além de atrair para a

região indústrias que fornecem equipamentos e componentes como também aquelas que utilizam produtos e co-produtos como matéria-prima ou insumo.

Apresentamos a seguir números que traduzem o crescimento da produção brasileira de produtos siderúrgicos.

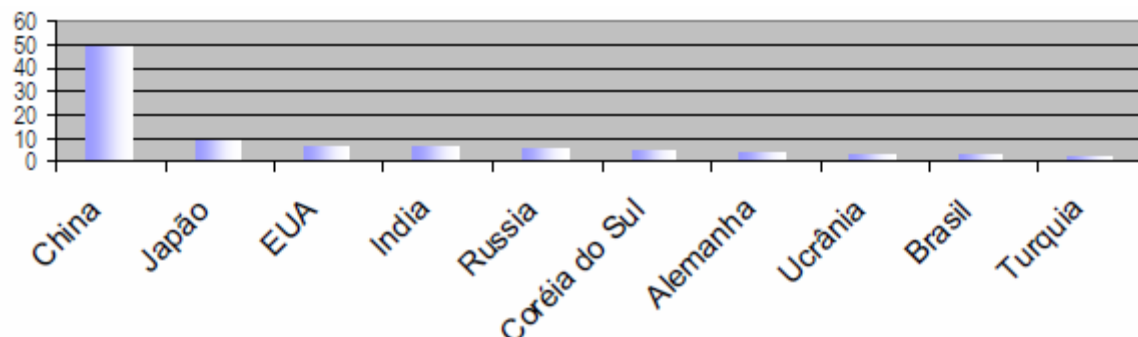


Figura 4.1 - Produção mundial de aço bruto em janeiro de 2010 em 10⁶ de toneladas (considerando a produção de 66 países ou 98% da produção). Fonte: CNTM (2010).

Segundo dados do informe setorial do CNTM de janeiro de 2010, a produção de aço bruto no Brasil no mês de janeiro de 2010 atingiu 2,7 milhões toneladas, esse resultado representou um crescimento de 4,4% em relação ao mês dezembro de 2009. Contudo no comparativo com igual mês de 2009, o crescimento foi de 66,6%, conforme mostra a Figura 4.2.

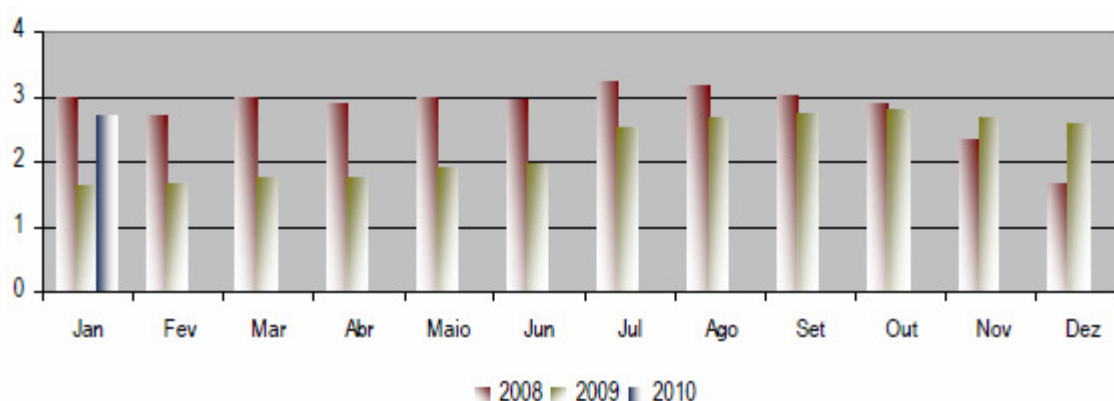


Figura 4.2 - Produção brasileira de aço bruto mensal em 2008/2009 em 10⁶ toneladas (CNTM, 2010).

4.3 - Produção Brasileira de Minério de Ferro

O minério de ferro é encontrado no Brasil na Região Norte, no Estado do Pará, na Região Nordeste, no Estado do Maranhão, na Região Centro-Oeste, em Mato Grosso do Sul e na Região Sudeste, no Estado de Minas Gerais (ATLAS NATIONAL GEOGRAPHIC, 2008).

De todo o minério existente, mais de 70% da produção nacional vem da Região Sudeste, mais especificamente do Estado de Minas Gerais (FERREIRA, 1998).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Mineração, o Brasil é o segundo maior produtor de minério de ferro, tendo produzido em 2007, 350 milhões de toneladas, equivalentes a 18,42% da produção mundial que é de 1,9 bilhão de toneladas.

A Figura 4.3 abaixo mostra a produção brasileira em relação à mundial nos últimos anos.

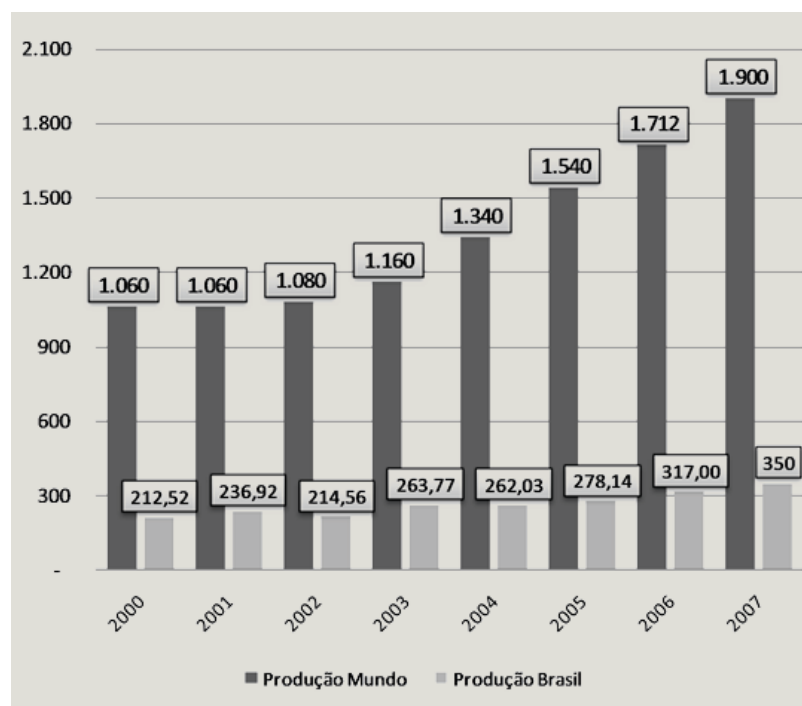
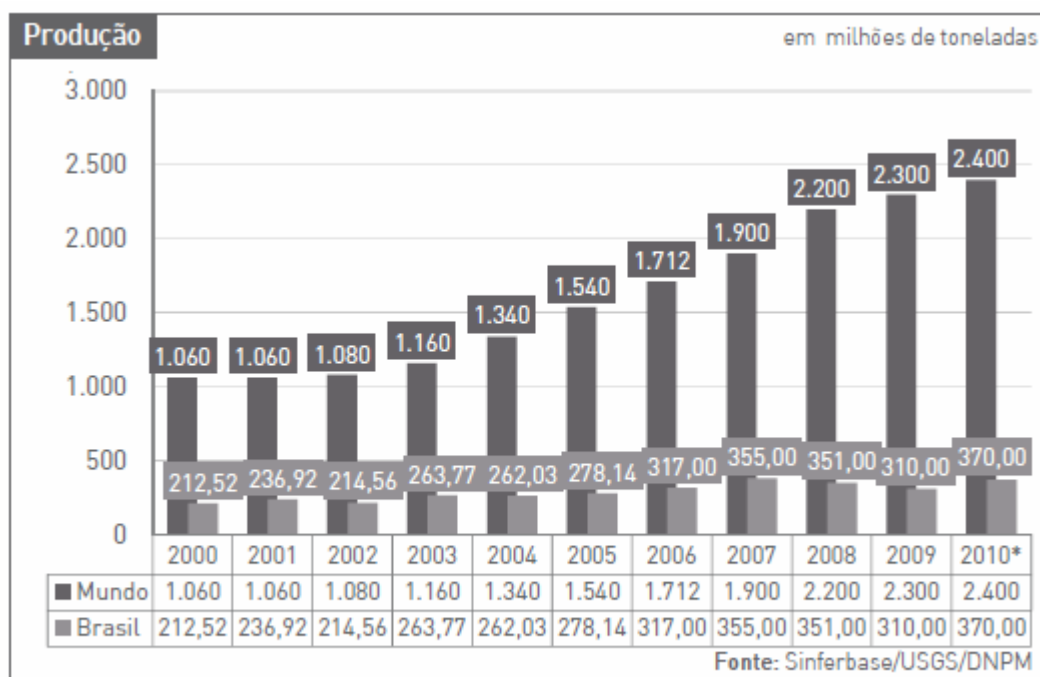


Figura 4.3 - Produção de minério de ferro no Brasil e no mundo (IBRAN, 2008)

Em 2010, o Brasil continua o segundo maior produtor de minério de ferro. Sua produção em 2010 é estimada em 370 milhões de toneladas, o que equivale a 15,4% do total mundial (2,4 bilhões de toneladas), conforme a Figura 4.4.



Os principais estados produtores 2010 são: MG (67%), PA (29,3%) e outros (3,7%).

Figura 4.4 - Produção de minério de ferro no Brasil e no mundo (IBRAN, 2010)

4.4 - Reserva Brasileira de Minério de Ferro

De acordo com o Ibran (2007) as reservas de minério de ferro no Brasil em 2006 alcançaram 27 bilhões de toneladas, situando o País em quinto lugar em relação às reservas mundiais de 370 bilhões de toneladas. Em 2010 as reservas medidas e indicadas de minério de ferro no Brasil alcançam 29 bilhões de toneladas, situando o País em quarto lugar em relação às reservas mundiais (IBRAM, 2010).

Entretanto considerando-se as reservas em termos de ferro contido no minério, o Brasil assume posição de destaque no cenário internacional, devido ao alto teor deste metal encontrado nos minérios hematita (60% de ferro) e itabirito (50% de ferro) predominantes nos estados do Pará e Minas Gerais, respectivamente (IBRAM, 2010).

4.5 - Processo Siderúrgico

4.5.1 - Histórico

Os primeiros contatos do homem com o metal ferro ocorreram a partir dos meteoros, uma vez que cerca de um terço dos meteoros que atingem a Terra é constituído de ferro com teores de níquel.

A metalurgia, cujo surgimento data de mais de 6000 anos atrás, é o conjunto de processos físicos e químicos a que são submetidos os minerais na busca pelos metais. Neste período o material metálico predominantemente utilizado foi o bronze (MOURÃO *et al.*, 2007).

De acordo com Mourão *et al.* (2007) o primeiro povo a usar ferro em ferramentas e armas foi o da tribo Hihita, hoje Armênia, entre 1200a.C. e 1400a.C., apesar da História considerar no ano 1000a.C. o início da Idade do Ferro. O processo siderúrgico, conta cerca de 3000 anos de existência tendo evoluído junto com diversas civilizações. Entretanto tem, nos dias de hoje, o mesmo princípio: um material rico em carbono em meio aerado em contato com minério de ferro; seguido por processamento térmico e mecânico para dar tamanho e forma desejada ao produto final.

4.5.2 - Etapas da Produção Siderúrgica

O processo siderúrgico compreende 6 etapas, se realizado a partir do minério de ferro. São elas:

1. Mineração.
2. Aglomeração ou preparação dos minérios.
3. Redução do minério.
4. Refino do aço.
5. Laminação do aço.

O processo siderúrgico integrado utiliza matérias-primas diversas com funções variadas, porém imprescindíveis, tais como:

4.5.2.2 - Preparação do Minério

O minério de ferro costuma ser beneficiado antes de ser submetido à redução do ferro presente. Tal beneficiamento visa otimizar o desempenho operacional dos equipamentos da etapa seguinte, e para tal efetuam a aglomeração dos finos de minério de ferro adequando sua composição química ao restante do processo (RIZZO, 2005).

A aglomeração ou pelletização costuma ser realizada pela empresa mineradora, enquanto que a sinterização é efetuada nas instalações da usina siderúrgica.

4.5.2.2.a - Sinterização

Segundo Mourão (2007), a sinterização visa transformar os finos de matéria-prima em aglomerados que possibilitem maior aproveitamento, além de permitir o manuseio do material com menor produção de poeira.

Tais finos podem ser gerados naturalmente durante a extração do minério da jazida ou podem ser produzidos por cominuição para que possa ser posteriormente aglomerado.

A maior eficiência dos minérios aglomerados nos processos siderúrgicos fez com que a cominuição e posterior aglomeração passassem a ser procedimentos rotineiros.

Como parte do processo de sinterização faz-se a homogeneização do minério de ferro. Esta é necessária porque os depósitos naturais não são homogêneos apresentando variações nas propriedades físicas e químicas do material à medida que a frente de mineração avança na jazida. Outro motivo que torna imprescindível a homogeneização é o fato de que mais de um fornecedor de minério pode ser necessário para suprir a necessidade de matéria-prima de uma usina siderúrgica. Busca-se, portanto, com a homogeneização a obtenção de uma mistura que tenha composição qualitativa e quantitativa quase constante para seu usada como carga na etapa de sinterização.

A homogeneização é iniciada ainda na formação das pilhas de armazenamento do minério que são formadas da seguinte maneira: a deposição do

material é feita em camadas horizontais superpostas e a retirada é realizada em seções verticais de modo que cada porção retirada represente a composição média do material estocado.

Após a homogeneização, o minério de ferro é misturado ao calcário. Este último procedimento não é chamado homogeneização, mas sim blendagem, a qual também objetiva uma mistura final com granulometria, propriedades físicas e composição química uniformes (RIZZO, 2005).

De acordo com Mourão (2007), o processo de sinterização de minério objetiva além de boa redutibilidade do material, também boa resistência mecânica. Tal processo consiste em aglomerar por fusão incipiente (início de fusão) uma mistura de:

- finos de minério;
- coque ou carvão vegetal;
- fundentes;
- síter de retorno; e
- água.

Os finos de minério devem apresentar tamanho entre 0,5 e 7mm ou até 10mm, porém com 25% de fração de tamanho inferior a 0,1mm. Já o coque deve apresentar entre 0,3 e 3mm uma vez que partículas de maior tamanho alargam o pico de temperatura que deve ocorrer durante o processo de sinterização.

A adição de água tem como objetivo evitar obstrução do meio reacional mantendo as partículas finas aderentes às nucleantes, e assim garantindo a permeabilidade do meio.

As Figuras 4.6 a 4.8 ilustram a sinterização. A Figura 4.6 é uma representação esquemática da mistura de materiais que precede a sinterização.

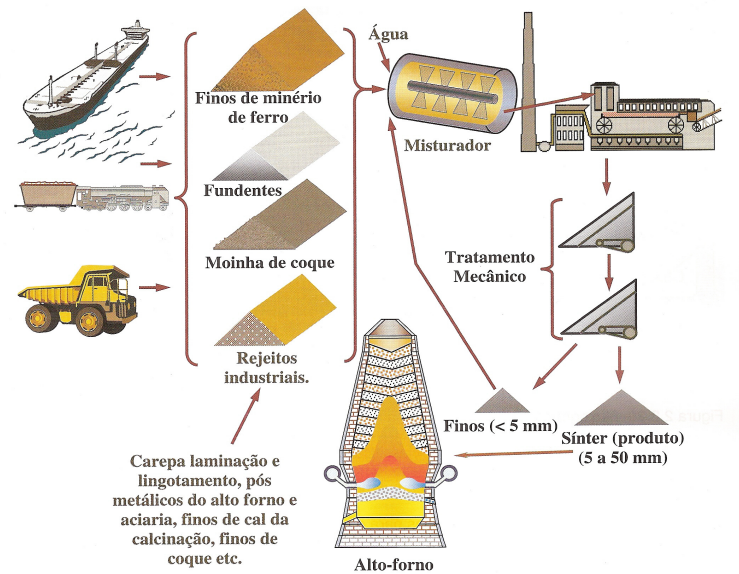


Figura 4.6 - Representação esquemática da mistura de materiais que precede a sinterização (RIZZO, 2005).

A Figura 4.7 é uma representação esquemática da sinterização.

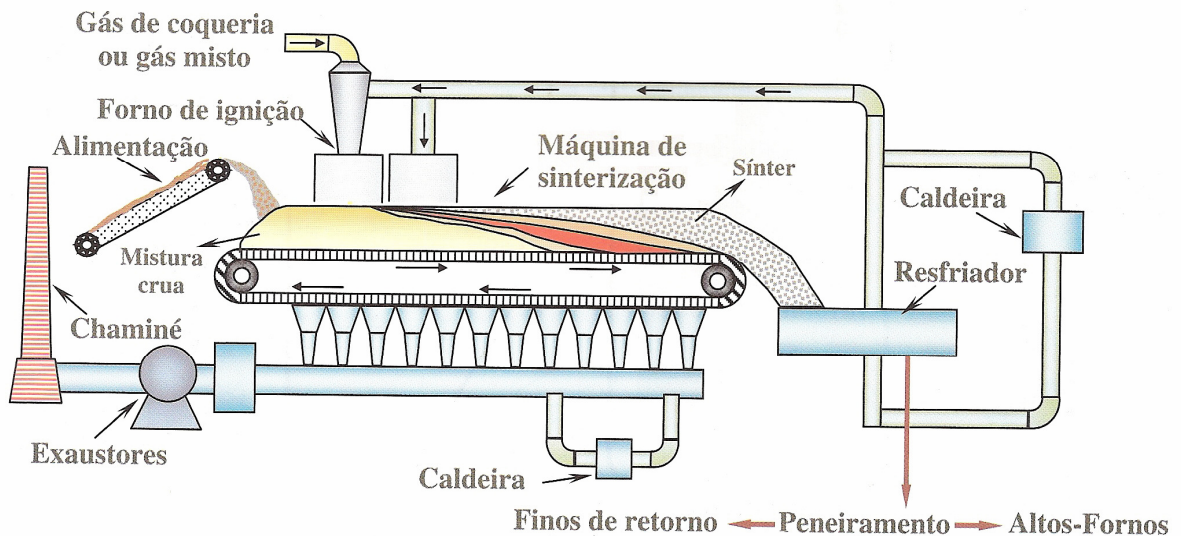


Figura 4.7 - Esquema simplificado do processo de sinterização (RIZZO, 2005).

Neste procedimento, o calor (1300°C a 1400°C) é fornecido pela combustão do carvão ou coque da mistura com o oxigênio do ar, sugado pela parte inferior da carga.

Nesta temperatura os particulados finos (óxidos de ferro + óxido ou carbonato de cálcio) formam ferritas de cálcio que se fundem parcialmente e a seguir dissolvem os componentes silicosos da ganga do minério.

Há formação também de fase vítrea de SiO_2 , Al_2O_3 , FeO e CaO , que apresentam porosidade interconectada resultante da do ar que perpassa toda a carga.

Temperaturas menores que 1300 a 1400°C resultam em sinter menos resistente. Já temperaturas maiores resultam em fusão exagerada, formação de fase líquida em excesso e conseqüente redução drástica de permeabilidade, além de que o sinter com maior teor de fase líquida significa maior teor de materiais vítreos e cristalinos que são menos redutíveis.

A combustão prossegue à medida que o oxigênio entra em contato com as fontes de carbono presentes no material formando uma “frente de reação”. Desta forma o ar frio que é sugado resfria o sinter recém-formado e sofre pré-aquecimento antes da reação na nova frente de reação. A combustão provoca fusão na frente de combustão e a mistura gasosa quente resultante da combustão (CO_2 , N_2 , O_2 e SO_2) pré-aquece a carga à frente.

A sinterização exige bom controle de permeabilidade da carga, ou seja, da granulometria do material, permitindo a vazão certa e homogênea do ar e dos gases da combustão.

A água é adicionada para promover aderência das partículas muito finas à superfície das mais grossas. Porém se as partículas forem muito finas torna-se necessária uma micropelotização prévia.

A temperatura da carga varia de cerca de 450°C a 1350°C e cada camada do material que se encontra em estágio diferente do processo tem, aproximadamente, 10cm de altura.

A Figura 4.8 representa detalhadamente a sinterização desde a entrada do ar frio para a combustão até a saída dos gases da queima.

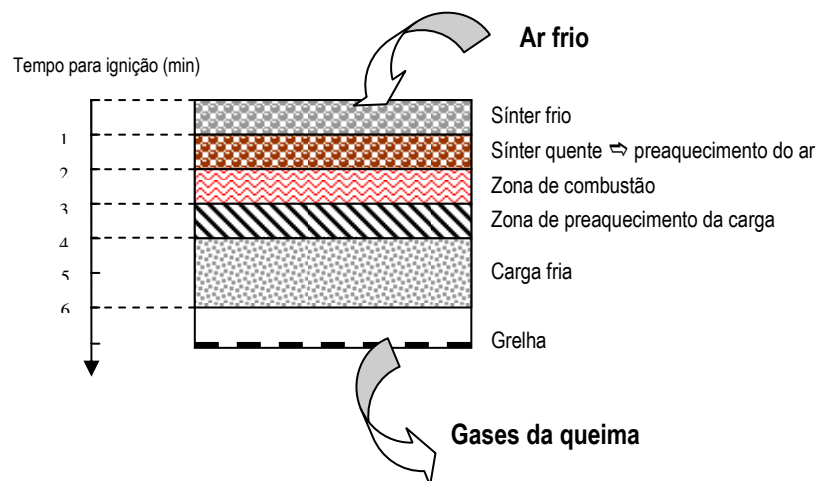


Figura 4.8 – Representação detalhada da sinterização (adaptado de Mourão, 2007).

Da sinterização resultam, além do síter, os gases da queima que sofrem tratamento ao passarem através de precipitador eletrostático antes da emissão atmosférica. A destinação econômica e tecnologicamente viável do sólido resultante do tratamento dessas emissões atmosféricas é objetivo deste trabalho.

4.5.2.2.b - Pelotização

Consiste na aglomeração de finos, ou seja, partículas de diâmetro inferior a 0,15mm, em de esferas de 10 a 15mm de diâmetro.

O crescimento das partículas se dá através da geração contínua de núcleos que crescem até o tamanho desejado devido ao poder de aglomeração do material associado á água. A coesão das partículas se dá através da força capilar do conjunto no qual a água atua como ligante. O poder de aglomeração depende, então, da molhabilidade do material uma vez que a força de coesão provém das pontes de hidrogênio formadas entre as moléculas de água que constituem o filme líquido ao redor das partículas sólidas.

4.5.2.3 - Redução do Minério

O processo de produção de ferro-gusa ocorre nos alto-fornos, equipamentos de grande porte onde ocorre a redução do minério de ferro e a separação do metal das impurezas. Tais impurezas correspondem aos demais compostos químicos componentes do minério, dos fundentes e do carvão ou coque utilizados no processo.

A Figura 4.9 representa, de maneira simplificada, um alto-forno, o gradiente de temperatura e as regiões de carregamento do mesmo, entrada e saída de gases.

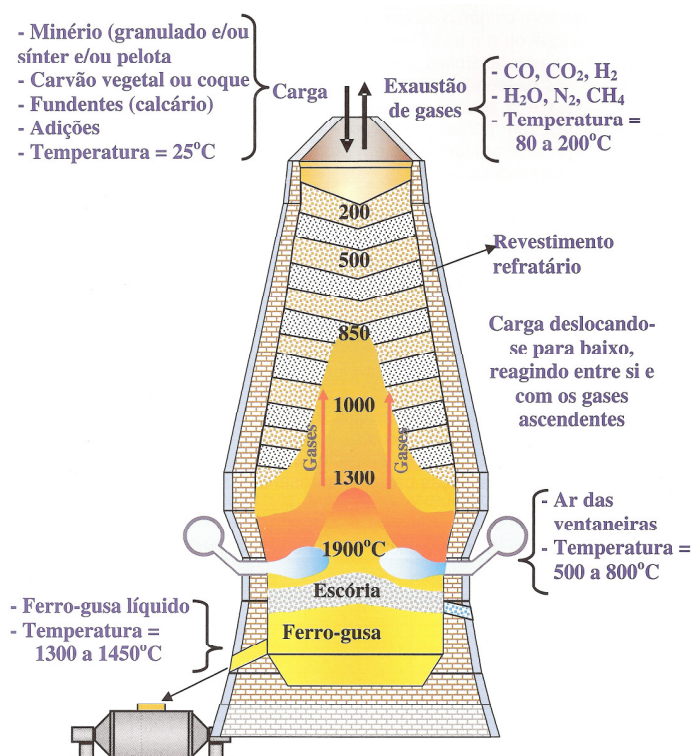


Figura 4.9 - Representação simplificada da produção de ferro-gusa em alto-forno (RIZZO, 2005).

4.5.2.4 - Efeito da Presença de Álcalis no Alto-forno

A reciclagem de resíduos, mais especificamente no mesmo processo que o gerou, é, por questões de logística, cada vez mais interessante ao gerador, uma vez que há obrigação legal de destinação enfatizada com a aprovação da Lei nº. 12.305/2010, a qual institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS.

Segundo Figueira (2002) é crescente o desenvolvimento de pesquisas sobre reciclagem de resíduos siderúrgicos, alguns deles afirmam que a presença de elementos voláteis, como zinco e álcalis (Na e K), é muito prejudicial à redução, ou seja, ao rendimento dos processos químicos no alto-forno. Por exemplo, a carga do alto-forno contém, cerca de, 0,1% de zinco, já a poeira produzida na aciaria pode conter até 7% do mesmo elemento. Deste modo a reciclagem de resíduo no alto-forno, mesmo que seja este resíduo oriundo do próprio processo siderúrgico, pode acarretar em alterações significativas na composição da carga.

Ainda segundo Figueira (2002), o zinco presente naturalmente no minério de ferro está, em geral, na forma de silicato ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$), já os compostos voláteis presentes nos resíduos siderúrgicos são encontrados predominantemente na forma de óxidos por terem sido previamente processados. Tal óxido de zinco encontra-se sob forma de ferrita de zinco, ou seja, uma solução sólida de FeO e ZnO, na qual os óxidos têm menor estabilidade termodinâmica que os silicatos diante das condições às quais estão submetidos no interior do alto-forno.

A Tabela 4.1 apresenta as temperaturas mínimas de redução dos óxidos e silicatos de zinco, potássio e sódio no interior do alto-forno.

Tabela 4.1 - Temperaturas mínimas de redução dos óxidos e silicatos de zinco, potássio e sódio no interior do alto-forno.

	Silicato	Óxido	Δt (°C)
Zinco	830°C	730°C	-100
Potássio	1310°C	550°C	-760
Sódio	1370°C	710°C	-660

O comportamento dos elementos zinco, sódio e potássio quando sob forma de óxidos restringe a reciclagem de resíduos que os contenham no alto-forno, apesar do elevado teor de ferro que os mesmos podem trazer.

Estudos realizados em alto-fornos industriais mostram a circulação de quantidades de zinco até cinco vezes maiores que aquela existente na carga. Isto ocorre porque o elemento recircula no sistema, isto é, os compostos de zinco depois de reduzidos vaporizam-se e sobem junto aos gases, mas por diminuição da solubilidade destes no gás se condensam no refratário e/ou na própria carga. Os

depósitos de zinco nos refratários originam compostos de baixo ponto de ebulição levando à formação de cascões que comprometem a vida útil dos mesmos. A existência dos elementos sódio e potássio na forma de óxidos produzem efeitos similares aos do óxido de zinco quando acrescentados á carga pela adição de resíduos siderúrgicos diversos.

Em decorrência das dificuldades de reciclar resíduos siderúrgicos, conforme relato acima, estão sendo realizados estudos na busca da identificação dos efeitos do PPE no comportamento de cerâmica vermelha.

4.6 - Resíduos

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT (2004), a classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

A segregação dos resíduos na fonte geradora e a identificação da sua origem são partes integrantes dos laudos de classificação, onde a descrição de matérias-primas, de insumos e do processo no qual o resíduo foi gerado devem ser explicitados.

A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem.

A Figura 4.10 ilustra a classificação dos resíduos sólidos quanto ao risco à saúde pública e ao meio ambiente de acordo com a NBR 10004/2004 da ABNT. Os resíduos sólidos são classificados em dois grupos - perigosos e não perigosos, sendo ainda este último grupo subdividido em não inerte e inerte.

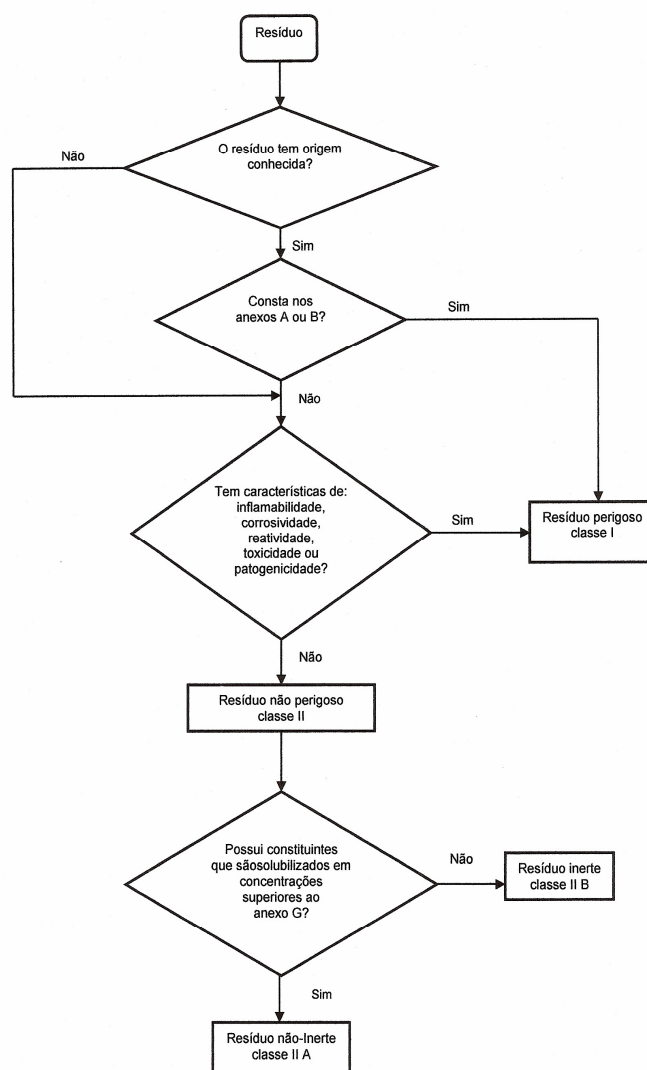


Figura 4.10 - Esquema simplificado para classificação dos resíduos sólidos de acordo com a NBR 10004.

4.6.1 - Resíduos Sólidos

De acordo com a ABNT NBR 10004/2004 (Resíduos Sólidos: Classificação), 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 o seu lançamento

na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

De acordo com a Lei 12.305/2010 a definição de resíduo sólido torna-se mais abrangente. Passa a incluir também substâncias gasosas desde que contidas em recipiente fechado.

4.6.2 – Emissões Atmosféricas

Segundo Blasco *et al.* (1992) as emissões atmosféricas industriais podem ser constantes e contínuas, constantes e descontínuas, variáveis contínuas e variáveis descontínuas se consideradas em função da vazão no decorrer do período. Com base na temperatura de emissão estas podem ser frias ou quentes se, respectivamente, estiverem em temperaturas em torno da ambiente ou superiores.

A umidade é outro parâmetro de classificação das emissões, sendo de grande importância, pois, quanto maior for maior será a temperatura de condensação da mistura. A importância do controle da umidade está relacionada à possibilidade de condensação da água que pode causar ou agravar problemas como corrosão do equipamento ou obstruções em equipamentos para trabalho seco.

O quantitativo de contaminantes presentes na emissão gasosa pode ser expresso por:

- concentração: relação entre a massa do material emitido e seu volume, expresso geralmente em mg/m^3 ;
- quantidade máxima: massa do material emitido por unidade de tempo, expresso geralmente em g/h ;
- fator de emissão: massa do material emitido por unidade de produto, expresso em g/kg ou g/m^2 .

4.6.2.1 - Sistemas de Depuração de Efluentes Gasosos

Após estudos sobre a viabilidade de reduzir ou eliminar a liberação de contaminantes emitidos pelos processos de produção de modo a adequar o seu quantitativo ao limite máximo estabelecido para as emissões, a implantação de sistemas de depuração é alternativa para minimizar o impacto ambiental gerado pelas substâncias ou compostos contaminantes presentes nas emissões gasosas.

Os contaminantes constituem-se de partículas sólidas provenientes da combustão de gases ou substâncias no estado gasoso.

Quando o contaminante está na forma de partículas sólidas, os principais mecanismos de separação são:

- força gravitacional;
- força centrífuga;
- queda aerodinâmica.

Este último mecanismo está associado a:

- a. impacto inercial;
- b. interceptação;
- c. difusão;
- d. atração eletrostática;
- e. sedimentação;
- f. força do fluxo;
- g. força eletrostática;
- h. força térmica;
- i. força de difusão;
- j. força magnética.

Segundo Navarro (2001), a opção por um dos possíveis sistemas de separação de partículas depende de detalhes relativos ao processo, como características das partículas, características da corrente gasosa e fatores de operação.

As principais características das partículas a serem consideradas na escolha pelo sistema adequado são tamanho, densidade, forma, tendência de aglomerar-se, aderência, higroscopicidade e condutividade elétrica.

Com relação às características da fase gasosa, são importantes temperatura, pressão, viscosidade, umidade, densidade, condutividade elétrica, composição química, etc.

Quanto aos fatores do processo e da operação do processo especificamente, são importantes, respectivamente, a concentração das partículas e o controle, o espaço disponível, a corrosão dos materiais e as interferências sobre o processo produtivo.

A Figura 4.11 a seguir apresenta as possibilidades de sistemas de depuração que podem ser aplicados em função do tamanho das partículas dispersas no efluente gasoso.

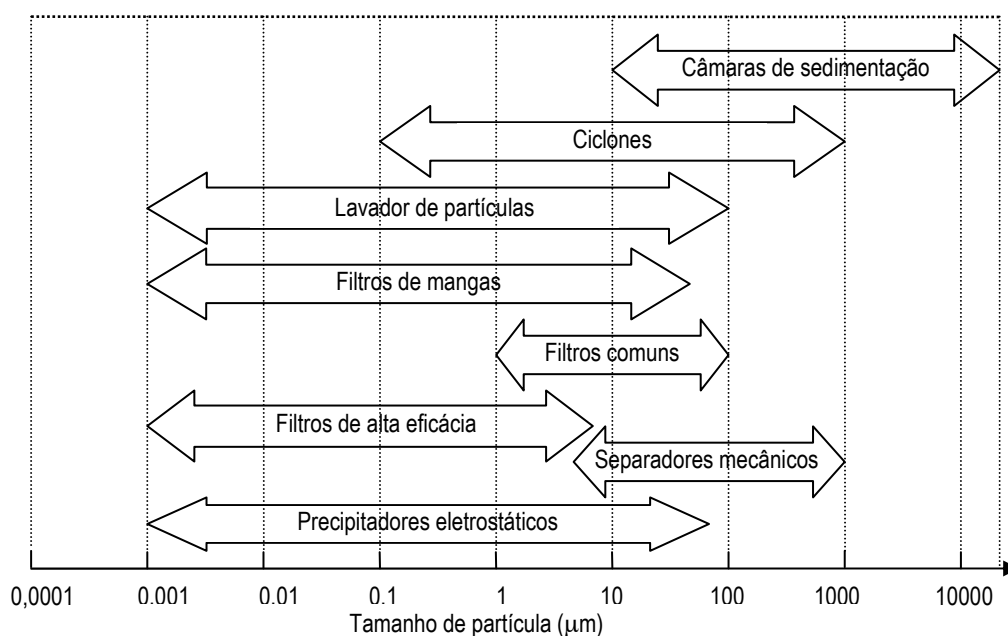


Figura 4.11 - Sistemas de depuração em função do tamanho de partícula (NAVARRO, 2001).

Além da classificação dos sistemas de separação de partículas em função do tamanho de partículas, estes são classificados também em dois grandes grupos, de acordo com o mecanismo de funcionamento. São eles: via seca e via úmida.

4.6.2.2 - Sistemas de Separação Via Seca

4.6.2.2.a - Ciclones

O mecanismo de funcionamento dos ciclones baseia-se em submeter partículas presentes na mistura sólido-gás, a uma força centrífuga. Assim as partículas colidem com a superfície do ciclone, separam-se da corrente gasosa e são recolhidas pela parte inferior do equipamento.

4.6.2.2.b - Filtros de Manga

A utilização dos filtros de manga é um dos métodos mais antigos, simples e eficientes para separar componentes de misturas sólido-gás por filtração. Trata-se da passagem do fluido por um leito poroso e permeável que retém as partículas sólidas.

Tais filtros são formados por uma série de tecidos filtrantes (mangas) apoiados em estrutura rígida, situados em uma câmara de forma geralmente cilíndrica, com um coletor na parte inferior.

4.6.2.2.c - Precipitadores Eletrostáticos

São equipamentos capazes de depurar misturas gasosas dos tipos sólido-gás ou líquido-gás. O emprego dos mesmos é indicado nos casos de necessidade de tratamento de grandes quantidades de mistura gasosa contendo partículas muito pequenas (entre 0,001 e 85 μm) quando seja requerida alta eficiência.

O princípio de funcionamento do equipamento consiste na aplicação de elevada diferença de potencial, de 40 a 120kV, entre placas entre as quais o fluido é forçado a passar. Tal diferença de potencial aplicada é suficiente para ionizar o gás. As partículas presentes, carregadas eletricamente, são atraídas pelo eletrodo coletor sobre o qual é formada uma camada resultante da deposição do sólido. Periodicamente, as placas coletoras são submetidas a procedimentos de limpeza por vibração.

A Figura 4.12 a seguir mostra o esquema e a fotografia de um precipitador eletrostático.

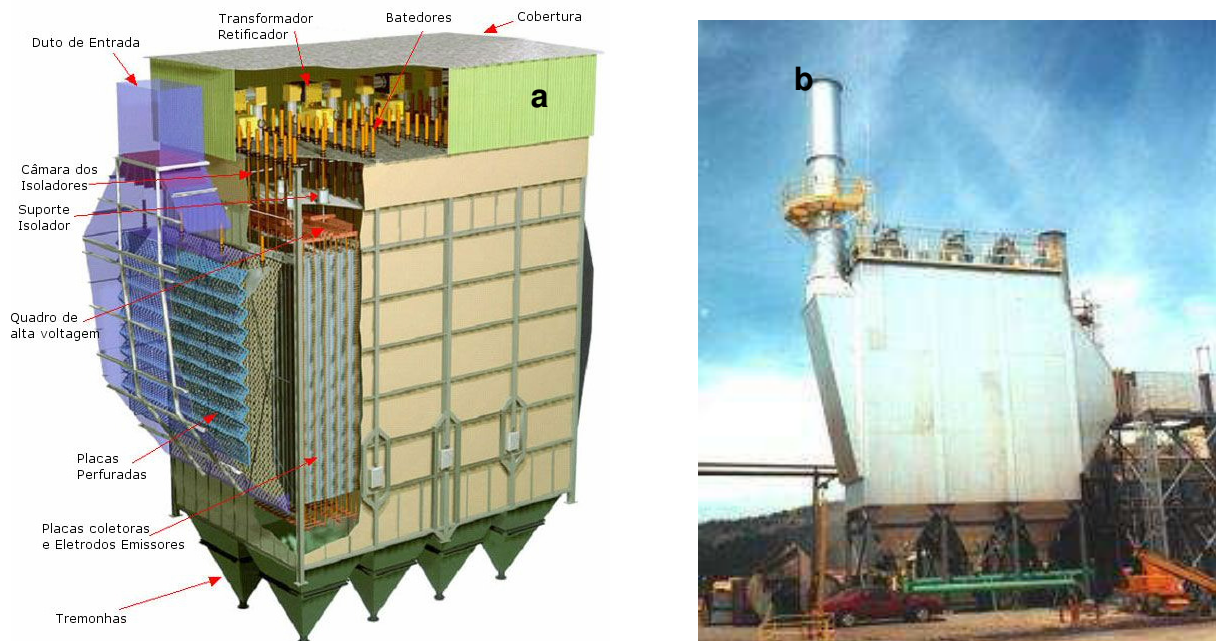


Figura 4.12 - (a) Esquema de um precipitador eletrostático;
(b) fotografia do equipamento instalado (BARRETO NETO, 2008).

Na Figura 4.12.a pode ser observado que o precipitador eletrostático é constituído por várias partes das quais são consideradas principais:

- eletrodos de descarga ou emissão de corrente elétrica e o coletor de sólidos, bem como as estruturas de entrada e saída de gases;
- dispositivos de geração e controle da diferença de potencial, como transformador, retificador, elementos condutores e dispositivos de controle; e
- elementos externos, como ventiladores e dispositivos de limpeza do eletrodo coletor.

Os parâmetros de construção do precipitador eletrostático são: o rendimento desejado e as características da emissão como a vazão do efluente, a temperatura, a concentração das partículas no fluido, a composição, o tamanho médio e as propriedades elétricas das mesmas.

A equação mais utilizada para calcular o rendimento do processo de separação das partículas sólidas através de um precipitador eletrostático baseia-se

na relação entre a área específica da placa coletora e a velocidade de deslocamento das partículas. A referida equação é mostrada a seguir.

$$\eta = 1 - \exp\left(\frac{-AW_p}{Q}\right) \quad \text{equação 4.1}$$

onde: η é o rendimento médio do sistema

A é a área total das placas coletoras (m^2)

Q é a vazão dos gases (m^3/s)

W_p é a velocidade de deslocamento das partículas (m/s)

O rendimento dos precipitadores é bastante afetado pela resistividade elétrica das partículas dispersas no fluido a ser tratado. Uma baixa resistividade permite que as partículas se descarreguem rapidamente e sejam arrastados pela corrente gasosa e não fiquem depositadas sobre a placa. Por outro lado, resistividade muito elevada torna difícil o carregamento elétrico das partículas comprometendo também a eficiência do processo. Para um bom rendimento, a resistividade das partículas deve ter valor intermediário, ou seja, entre 10^4 e $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$.

O subproduto gerado é particulado e seco e a manutenção do equipamento é importante para manter a rendimento do processo próximo a valores ótimos e aumentar sua vida útil. Para tanto é importante também evitar condensações ácidas que podem causar corrosão nas placas ou eletrodos danificando-os.

Outra vantagem dos precipitadores eletrostáticos é a possibilidade de trabalho em temperaturas relativamente elevadas, de no máximo 500°C , o que torna desnecessário o gasto para resfriar o efluente gasoso entre sua emissão da operação ou processo no qual é gerado até sua entrada no separador.

O material sólido particulado separado no precipitador eletrostático durante o tratamento da emissão gasosa proveniente da planta de sinterização de uma indústria siderúrgica é objeto de estudo do presente trabalho.

O enfoque mais detalhado sobre o funcionamento do precipitador eletrostático se deve ao fato de que o PPE, material aqui avaliado é obtido neste equipamento.

4.6.2.3 - Sistemas de Separação Via Úmida

Os sistemas de depuração de efluentes gasosos por via úmida consistem em proporcionar contato entre a fase gasosa e um leito líquido. Empregam-se tanto na separação de partículas sólidas dispersas em fase gasosa quanto de substâncias em fase gasosa presentes no efluente.

De modo geral um separador por via úmida é constituído basicamente por 2 partes que podem estar combinadas fisicamente ou separadas. São elas:

1. Zona de contato – onde ocorre contato entre as fases.
2. Zona de separação – onde o líquido e o material arrastado se separam da fase gasosa.

Com este sistema deve-se adotar temperatura máxima de trabalho inferior à temperatura que permita vaporização do solvente empregado, para evitar a perda do mesmo e/ou aumento de pressão no interior do equipamento.

Normalmente o líquido empregado é recirculado com o objetivo de reduzir o consumo do mesmo, podendo, em alguns casos requerer resfriamento para reduzir a possibilidade de arraste de vapor.

Existe grande variedade de sistemas de depuração de efluentes gasosos por via úmida, cuja diferença básica está na forma como as fases líquida e gasosa são postas em contato. São apresentados abaixo os 3 tipos conhecidos:

1. Torres de recheio e de pratos;
2. Torres de pulverização;
3. Lavadores tipo Venturi.

4.6.2.3.a - Torres de Recheio e Pratos

Neste tipo de depurador o contato entre as fases líquida e gasosa se dá através da ascensão da fase gasosa em sentido contrário ao da entrada do líquido pela parte superior da torre.

Para partículas sólidas de tamanho mínimo maior que $10\mu\text{m}$, o rendimento deste processo aproxima-se de 70%, porém há risco de obstrução da torre por

acúmulo de sólidos se as correntes gasosas possuírem elevada concentração de sólidos em suspensão.

4.6.2.3.b - Torres de Pulverização

Nas torres de pulverização o contato entre a fase líquida e o efluente gasoso se dá pela dispersão do líquido, de forma homogênea, sobre a fase gasosa que entra na torre em sentido ascendente. Para evitar que frações da fase gasosa passem pelo sistema sem contato com o líquido, na base da torre há um distribuidor de gás.

4.6.2.2.c - Lavadores Tipo *Venturi*

Nestes lavadores o contato entre a fase líquida e o efluente gasoso se dá pela dispersão do líquido sobre a fase gasosa. Porém, ambas as fases são forçadas através de um estreitamento denominado *Garganta Venturi*, que promove um aumento de velocidade com formação de turbulência e aumento de contato entre as fases.

Além de todos os métodos citados anteriormente para tratamento de emissões gasosas existem aqueles destinados a separar componentes gasosos de uma mistura na mesma fase. Para este fim podem ser utilizados condensadores, absorvedores, adsorvedores, incineradores com chama direta, incineradores catalíticos ou ainda processos especiais (ANGELIS, 2008).

4.6.3 - Co-processamento de Resíduos

4.6.3.1 - Aspectos Legais

A Constituição Federal de 1988, em seu art. 225, parágrafo 3º, estabelece que: “As condutas e atividades consideradas lesivas ao meio ambiente sujeitarão os infratores, pessoas físicas ou jurídicas, a sanções penais e administrativas, independentemente da obrigação de reparar os danos causados”.

A Lei 9.605 de 1998, Lei de Crimes Ambientais, em seu art. 54, a seguir, estabelece sanções para quem praticar condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, o que engloba o gerenciamento inadequado de resíduos sólidos. As multas previstas podem chegar a R\$ 50 milhões e as penas de prisão a cinco anos.

Art. 54. Causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora: ...

§ 2º Se o crime: ...

- V - ocorrer por lançamento de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, ou detritos, óleos ou substâncias oleosas, em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou regulamentos:

– Pena - prisão, de um a cinco anos.

4.6.3.2 - Métodos Térmicos de Destinação de Resíduos

De acordo com Maroun (2006) existe uma grande variedade de técnicas de tratamento baseadas na aplicação de calor aos resíduos, os chamados processos térmicos. Os produtos resultantes do emprego dessas técnicas dependem da quantidade de calor utilizada.

Os processos térmicos mais usuais incluem:

- Incineração;
- Co-processamento;
- Pirólise;
- Plasma.

O co-processamento consiste no reaproveitamento de resíduos nos processos de fabricação de cimento. O resíduo é utilizado como substituto parcial de combustível ou matéria-prima e as cinzas resultantes são incorporadas ao produto final, o que deve ser feito de forma controlada e ambientalmente segura.

O tempo de residência e a temperatura do forno de cimento (normalmente entre 1400 e 1500°C) são adequados para destruir termicamente a matéria orgânica. Esses fornos também devem ter mecanismos de controle de poluição atmosférica para minimizar a emissão de particulados, SO_x e NO_x para a atmosfera.

Esta é uma alternativa de baixo custo freqüentemente utilizada para tratamento térmico de grande variedade de resíduos.

O co-processamento é o mais viável economicamente, pois utiliza um processo já existente e potencialmente aproveita o conteúdo energético do resíduo, e ambientalmente, pois não gera cinzas, exigindo apenas o monitoramento das emissões gasosas.

O co-processamento é o método térmico utilizado neste estudo, através do qual se busca a destinação final do PPE com seu aproveitamento no sentido da obtenção de melhorias na produção e propriedades da cerâmica vermelha.

O co-processamento tem como desvantagens os fatos de que alguns resíduos perigosos não podem ser co-processados devido à sua composição e a necessidade de controle da emissão atmosférica. De acordo com a Resolução Conama 264/1999, é proibida a destinação via co-processamento dos resíduos: “domiciliares brutos, os resíduos de serviços de saúde, os radioativos, explosivos, organoclorados, agrotóxicos e afins”.

A Tabela 4.2 apresenta seqüência de normas legais emitidas pelo Conama que visam o controle dos procedimentos que geram efluentes gasosos no Brasil.

Tabela 4.2 - Seqüência cronológica das normas sobre emissões atmosféricas no Brasil

Resolução	Assunto
Conama nº18 06/05/1986	Institui o Proconve – Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores.
Conama nº05 15/06/1989	Institui o PRONAR – Programa Nacional de Controle de Qualidade do ar.
Conama nº03 28/06/1990	Estabelece novos padrões de qualidade do ar e os níveis de qualidade do ar para elaboração do plano de emergência para episódios críticos de poluição do ar.
Conama nº08 06/12/1990	Estabelece limites máximos de emissão de poluentes do ar (padrões de emissão) para processos de combustão externa em fontes fixas por faixa de potência térmica nominal.
Conama nº264 06/08/1999	Estabelece, para o co-processamento em fornos rotativos de clínquer, critérios para utilização de resíduos, limites máximos de emissão e requisitos sobre monitoramento ambiental.
Conama nº316 29/10/2002	Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos e cadáveres, estabelecendo procedimentos operacionais, limites de emissão e critérios de desempenho, controle tratamento e disposição final de efluentes.

Somente as três últimas resoluções apresentadas na Tabela 4.2 definem limites máximos de emissão, sendo que a 264/1999 estabelece limites para a fonte co-processamento em fornos rotativos de clínquer.

Os limites máximos de emissão definidos pela Resolução Conama 264/1999, que trata do co-processamento de resíduos em fornos de clínquer no processo de produção de cimento estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Concentrações máximas dos poluentes nas emissões atmosféricas em operações de co-processamento.

Poluente	Limites máximos (Conama 264/99)
Cd	0,10mg/m ³ (7% de O ₂)
CO*	100ml/m ³ (7% de O ₂)
HCl	1,8kg/h
HF	5mg/m ³ (7% de O ₂)
Hg	0,05mg/m ³ (7% de O ₂)
Material Particulado	70mg/m ³ (11% de O ₂)
Pb	0,35mg/m ³ (7% de O ₂)
THC**	20ml/m ³ (7% de O ₂)
TI	0,10mg/m ³ (7% de O ₂)
Total de As, Be, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Zn	7,0mg/m ³ (7% de O ₂)
Total de As, Be, Co, Ni, Se, Fe	1,4mg/m ³ (7% de O ₂)
SO _x	A serem fixados pelos órgãos ambientais competentes
NO _x	A serem fixados pelos órgãos ambientais competentes

*As concentrações de CO na chaminé não poderão exceder 100ml/m³ em termos de média horária.

** THC – 6, 6, 9-trimetil-3-pentil-6H-dibenzo[b,d]piran-1-ol mais conhecida como *d*-9-tetrahidrocanabinol.

4.7 - Geração de Resíduos Siderúrgicos

A produção de aço bruto no Brasil em janeiro de 2010 foi da ordem de 2,7 milhões de toneladas, segundo mostra a Figura 4.2. De acordo com dados divulgados pela Firjan em 2009, para cada tonelada de aço produzida são gerados 613kg de resíduos dos quais 13% são finos e pós. Então, só em janeiro de 2010 foram gerados cerca de 1,6 milhões de toneladas de resíduos siderúrgicos dentre os quais cerca de 200 mil toneladas são finos e pós, classe onde se encontra o PPE cujo aproveitamento é objeto de estudo deste trabalho.

4.8 - Reciclagem de Resíduos

4.8.1 - Na Indústria Siderúrgica

A reciclagem de resíduos siderúrgicos já é amplamente empregada nas indústrias do ramo não apenas pela forte disseminação da necessidade crescente de atitudes ambiental e socialmente corretas, mas também por questões econômicas.

A Figura 4.13 abaixo retrata uma das formas de reciclagem realizada na indústria siderúrgica. São necessários ainda estudos visando utilização dos resíduos ainda não destinados, como é o caso do PPE aqui avaliado. A recuperação do óxido de ferro contido no PPE, em mais de 60% em massa, é tecnicamente inviável.

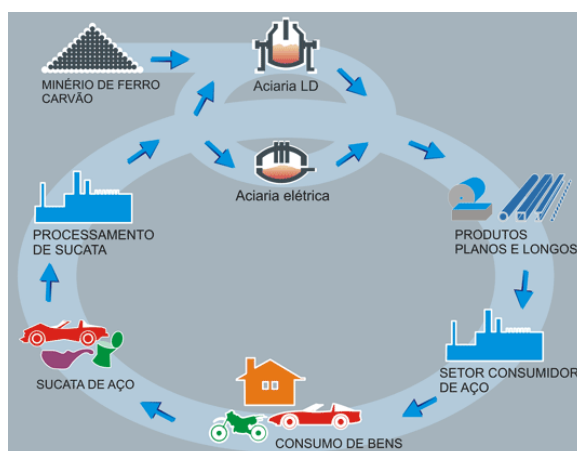


Figura 4.13 - Ciclo de aproveitamento de sucata (IBS, 2003).

4.8.2 - Aplicações Alternativas

A Tabela 4.4 traz, comparativamente, as composições dos resíduos siderúrgicos já caracterizados. São eles: pó do balão, minério de ferro, lama de alto-forno e lama de aciaria. Além destes a Tabela contém ainda composição da lama vermelha resíduo do processamento de alumínio, que apresenta também elevado teor de óxidos de ferro.

Tabela 4.4 – Composição química dos principais resíduos industriais com elevado teor de Fe. (OLIVEIRA e MARTINS, 2003; SOUZA, 2007; VIEIRA *et al.*, 2007; FREITAS, 2003; HILDEBRANDO *et al.*, 2006; VIEIRA *et al.*, 2007; AMORIM, 2000)

Constituintes	Resíduos				
	Pó do balão	Minério de ferro	Lama de alto forno	Lama vermelha	Lama de aciaria
SiO ₂	12	4,78	4,94	16,57 / 19,9	1,86 / 2,99
Al ₂ O ₃	2,0	3,81	2,22	14,36 / 19,1	0,12 / 0,47
Fe ₂ O ₃	57	83,55	57,91	46,60 / 40,02	74,03 / 84,5 (Fe total)
TiO ₂	-	-	0,12	4,34 / 3,07	0,90 / -
CaO	3,0	0,20	2,97	2,62 / 1,23	16,50 / 5,51
MgO	0,1	-	0,77	0,08 / 0,04	3,42 / 2,66
K ₂ O	-	-	0,29	- / 0,12	0,16 / -
Na ₂ O	-	-	1,18	2,43 / 9,01	0,33 / 0,11
ZnO	-	-	0,51	- / -	2,78 / -
MnO ₂	-	-	0,54	- / -	-
P ₂ O ₅	0,05	-	0,15	- / -	- / 0,78
SO ₃	-	-	1,89	- / -	- / -
PF	-	7,17	26,22	- / 9,12	- / -

A utilização de resíduos industriais ricos em ferro tem sido investigada como fonte de matéria-prima alternativa para confecção de produtos em indústrias

diferentes daquelas que os gerou. Para exemplificar, pode-se citar o aproveitamento destes resíduos em indústria de cimento, cerâmica argilosa e, em alguns casos, como corretivo de solo em função de seus elevados teores de micronutrientes.

É importante ressaltar que para o aproveitamento destes resíduos, deve-se levar em conta sua classificação de acordo com a ABNT NBR 10004/2004 (perigoso ou não perigoso) e também as etapas pelas quais os mesmos passarão durante a sua utilização.

4.8.2.1 - Agricultura

A produtividade de algumas culturas vem sendo seriamente limitada pela deficiência de micronutrientes em determinadas regiões. O problema é agravado em virtude da baixa fertilidade dos solos, pela remoção de elementos essenciais nas colheitas e pelo uso crescente, e provavelmente incorreto, de calcário e adubos fosfatados, que contribuem para uma menor solubilidade dos micronutrientes (BATAGLIA e RAIJ, 1989).

Resíduos com pH acima de 6 têm tido boa aceitação, para aplicação no solo, pelas suas propriedades de tamponamento que resultam em boa eficiência na correção da acidez.

Os resíduos lama vermelha, pó de balão e lama de alto-forno têm sido utilizados como corretivos, fertilizantes, condicionadores de solo, dentre outras aplicações de uso agrícola. Esses resíduos apresentam, geralmente, teores elevados de micronutrientes (MALAVOLTA, 1994), e possuem pH entre 10 e 12,4 (CICCU *et al.*, 2003; SUMMERS *et al.*, 2002) para a lama vermelha e de aproximadamente 8 para o pó de balão e lama de alto-forno (SILVA, 2007). O emprego, como insumos agrícolas, tem-se mostrado uma alternativa viável para o aproveitamento destes resíduos. Entretanto, na utilização desses materiais é necessário considerar-se, também, o teor de metais pesados dentre outras características, que, em níveis elevados, podem tornar-se tóxicos e limitar seu uso na atividade agrícola.

O teor de carbono fixo total e a presença de alguns elementos importantes para os vegetais, como o Fe, Mn, Si, K e o S, entre outros, associados a uma granulometria favorável à aplicação, rápida degradação e mineralização no solo possibilitam a utilização destes materiais na agricultura (HIND *et al.*, 1999).

Outra característica importante de um dado material a ser considerada quando da aplicação do mesmo no solo é a sua reatividade. Materiais de granulometria mais fina são mais reativos que os de granulometria mais grossa, ou seja, os elementos nele contidos se tornam disponíveis em menor tempo.

Estudo realizado mostrou que, após aplicação no solo dos resíduos, pó de balão e lama de alto-forno, não foram observadas alterações na qualidade das águas superficiais e subterrâneas (SILVA, 2007). Os teores dos elementos no solo não sofreram alterações em função da aplicação dos resíduos. A aplicação dos resíduos não alterou significativamente os teores de metais pesados estando estes em quantidades consideradas como de ocorrência natural nos solos.

Em Minas Gerais, o Copam - Conselho Estadual de Política Ambiental, em 23 de abril de 2008, deliberou sobre o uso do resíduo pó de balão como insumo agrícola informando que, o uso agrícola desse resíduo siderúrgico, de forma ordenada, permite um bom desenvolvimento agrônomo da espécie *Eucalyptus sp*, mostrando-se uma alternativa economicamente viável para disposição adequada do resíduo.

A aplicação agrícola do pó de balão será admitida em áreas de plantio de florestas homogêneas de *Eucalyptus sp* com a devida regularização ambiental junto ao Conselho Estadual de Política Ambiental ou às unidades que compõe o Sistema Estadual de Meio Ambiente. O resíduo siderúrgico pó de balão não será objeto de licenciamento ambiental específico, sendo que os aspectos técnicos serão avaliados no contexto das atividades de licenciamento e fiscalização ambiental da atividade de silvicultura.

A taxa máxima, por operação, de aplicação agrícola do resíduo siderúrgico pó de balão em áreas de plantio de *Eucalyptus sp* deverá ser de 50 t/ha, em base seca, e o período para reaplicação do resíduo em cada área selecionada deverá corresponder a cada ciclo de exportação de nutrientes, ou seja, a cada 7 anos.

Não será permitida a aplicação do resíduo siderúrgico pó de balão em algumas áreas definidas como inadequadas pelas legislações: ambiental, florestal e da agricultura, entre as quais, áreas de preservação permanente – APP's e de reserva legal; e áreas de proteção aos mananciais – APM's definidas por legislações estaduais e municipais, ou em áreas de captação de água para abastecimento público, a critério do órgão ambiental competente.

A lama vermelha é utilizada como corretivo para solos ácidos, enriquecimento de solos pobres em ferro (HIND *et al.*, 1999), no aumento da retenção de fósforo pelo solo (SUMMERS *et al.*, 2002) e na imobilização de metais pesados em solos contaminados (LOMBI *et al.*, 2002).

A aplicação de lama vermelha aumenta a produção de pastagem quando aplicada em taxas entre 5 e 80 t/ha (SUMMERS *et al.*, 2002), apresentando um maior benefício quando comparada a taxas equivalentes de calcário agrícola tradicional. Além disso, sua aplicação contribuiu para redução significativa de lixiviação de fósforo da área estudada. Esta contribuição é muito importante, já que o fósforo é um micronutriente essencial para o desenvolvimento das plantas. Sua aplicação não mostrou alterações dos elementos do solo e nem na qualidade das águas, indicando que este resíduo apresenta potencial de ser utilizado como insumo agrícola sem causar contaminação do solo e da água.

A utilização de resíduos na agricultura se mostra alternativa viável e adequada, desde que o tipo de resíduo seja adequado para tal fim, e deve ser monitorada regularmente, a fim de evitar eventuais problemas.

4.8.2.2 - Indústria Cimenteira

A construção civil é um dos setores industriais que mais consome matérias-primas e graças a sua tolerância quanto aos materiais usados em alguns de seus componentes, aparece como uma alternativa para reciclagem de resíduos de outras fontes industriais.

Matrizes alcalinas como as de cimento *Portland* são comumente usadas no acondicionamento de resíduos por serem relativamente baratas, serem bastante conhecidas e de tecnologia facilmente acessível. Além disso, sua elevada alcalinidade reduz a solubilidade de muitos resíduos inorgânicos tóxicos e perigosos, inibe os processos microbiológicos e, por necessitarem de água para a hidratação, podem incorporar resíduos líquidos e semi-sólidos (GLASSER, 1997), como o resíduo gerado no processo de produção de alumínio.

Vários estudos já avaliaram a utilização da lama vermelha como incorporação ao processo de clínquerização na fabricação de cimento (SINGH *et al.*, 1997;

TSAKIRIDS *et al.*, 2004) além da adição a argamassas e concretos (CABEZA *et al.*, 2003).

Pesquisa foi realizada sobre a utilização de lama vermelha como agregado para concreto (DANTAS e SBRIGHI, 1986). Para obtenção do agregado, a lama vermelha é aglomerada em disco pelotizador. As pelotas são levadas ao aparelho de sinterização onde ocorre a aglomeração à temperatura de 1200°C, obtida pela queima do carvão contido nas pelotas. O sinter obtido é então britado, estabilizado em tambor rotativo e classificado granulometricamente. Em função do poder de absorção de água de agregados fabricados por sinterização, os ensaios foram realizados após a saturação do material, com o objetivo de torná-lo estável no processo de mistura, dando condições para correção da relação água/cimento. Nestes termos, procuraram-se dar garantias para que o agregado de lama vermelha sinterizada nem fornecesse nem retirasse água do sistema.

Analizando o desempenho de corpos-de-prova confeccionados com estes agregados e os confeccionados com agregados graníticos, comumente utilizados na grande São Paulo, verificou-se a viabilidade do uso do material e a possibilidade de atender à faixa de resistência à compressão compreendida entre 10 MPa e 25 MPa, à idade de 28 dias.

Em outro estudo (RIBEIRO e MORELLI, 2008) foi avaliada a influência da adição da lama vermelha na pasta de cimento *Portland*. Para tal, observou-se a influência desta adição no tempo de pega do cimento *Portland*, além do índice de pozolanicidade do resíduo. Observou-se que os comportamentos dos tempos de início e de fim de pega são bastante semelhantes. A presença do resíduo faz com que haja uma diminuição gradativa do tempo de pega até os teores estudados, saindo de 345 min para a pasta de cimento puro, até 300 min para a pasta contendo 20% de resíduo adicionado (redução de cerca de 13%).

Na segunda situação, a água de consistência normal foi corrigida em função do teor de resíduo adicionado. Foi observado que o comportamento é o inverso da situação anterior, havendo um aumento do tempo de pega em função do resíduo adicionado de até 40% (de 345min a 485min). Este comportamento pode ser justificado pela maior quantidade de água adicionada que, coincidentemente, teve o mesmo aumento de 40% (158g para 222g) para que fosse mantida a consistência “normal” solicitada.

Os autores concluíram que para uma mesma quantidade de água de mistura, a adição do resíduo de bauxita tende a diminuir o tempo de pega do cimento *Portland* devido ao seu elevado teor de compostos de alumínio. A variação da quantidade de água em função da presença de resíduo de bauxita, com o objetivo de manter a consistência constante, diminui o tempo de pega do cimento *Portland* em função do teor de resíduo adicionado, uma vez que os compostos de alumínio são melhor hidratados e a presença dos álcalis do resíduo (Na_2O , CaO e K_2O), retardadores naturais de pega, torna-se mais efetiva.

A lama vermelha não pode ser considerada um material pozolânico por não apresentar resistência com cal aos 7 dias que atenda às exigências de norma. Ela apresenta índice de atividade pozolânica que satisfaz às exigências das normas e a candidata à substituição parcial do cimento em aplicações secundárias (assentamento, emboço e reboco).

A lama de aciaria é um resíduo cuja granulometria muito fina, que leva a grandes problemas ambientais para sua destinação, seja pelo volume gerado, seja pela significativa agressividade ao meio ambiente. Um estudo avaliou o reaproveitamento de lama de aciaria como agregado graúdo e miúdo para a construção civil (ASTM C 373, 1972). Os resultados obtidos, avaliando-se as substituições de areia pela lama de aciaria em 10, 20 e 30%, permitem concluir que, até as substituições executadas, o resíduo não alterou o comportamento das argamassas, apenas conferindo cor e um pequeno campo magnético, da intensidade do campo magnético terrestre.

Os ensaios de lixiviação e solubilização das argamassas permitem concluir que a presença do resíduo pouco influenciou na concentração dos elementos analisados nos extratos lixiviados ou solubilizados, quando comparados com argamassa convencional.

A lama de alto forno também encontra aplicações na indústria cimenteira. A grande vantagem de sua utilização pelas cimenteiras, se deve ao fato de sua composição química ter elevada porcentagem de óxido de ferro, podendo substituir o minério de ferro que é usado para corrigir a deficiência de Fe_2O_3 (óxido de ferro) da argila usada no cru - mistura de calcário moído e argila que entra no forno rotativo na produção do clínquer. A lama é inserida no processo misturada na pilha de calcário ou junto com o combustível sólido no bico injetor (CST, 2010).

4.9 - Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos em Cerâmica Vermelha

Alguns estudos foram realizados sobre a incorporação de resíduos diversos de siderurgia em cerâmica vermelha com bons resultados em relação à melhoria de propriedades tecnológicas dos corpos confeccionados e testados em laboratório.

Vieira *et al.* (2006) estudou os efeitos da incorporação de até 20% de lama fina de aciaria, um material com 74% em massa de ferro total, em argila caulinítica usada na confecção de telhas e tijolos. Corpos de prova foram confeccionados por prensagem uniaxial a 18MPa e queimados a 900°C. Resultados obtidos revelaram aumento no teor de hematita do material com intensificação da cor avermelhada e interferência na microestrutura do material com criação de região de falhas que contribuem para reduzir a resistência mecânica. Entretanto os ensaios de lixiviação e solubilização apresentaram resultados satisfatórios o que faz da incorporação um procedimento viável quando se objetiva a inertização. Além disso, não foram realizados mais testes com variações na temperatura e tempo de queima, por exemplo.

Andrade (2006) estudou a incorporação de lama fina de aciaria contendo cerca de 74% de ferro total em massa argilosa. Foram confeccionados corpos de prova com teores de 0, 5, 10, 20 e 30% em massa do resíduo e a queima foi realizada nas temperaturas de 700, 900 e 1100°C após secagem em estufa a 110°C por 24h, em forno de laboratório com taxa de aquecimento/resfriamento de 3°C/min e 1h na temperatura de patamar. Como resultado observou-se redução na AA do material e ligeiro aumento na TRF até 10% de resíduo incorporado nas peças queimadas a 1100°C, o que caracteriza uma sinterização mais eficiente. Os ensaios de lixiviação e solubilização realizados apresentam resultados satisfatórios indicando o potencial da massa cerâmica de inertizar os íons metálicos presentes.

Vieira *et al.* (2007) realizou a adição de 5, 10, 20 e 30% em massa de resíduo de minério de ferro contendo elevado teor de hematita em cerâmica da região de Campos dos Goytacazes. Corpos de prova medindo 11,5 x 2,5 x 1,0 cm foram confeccionados por prensagem uniaxial a 20 MPa. Os corpos após secagem em estufa a 110°C por 24h foram queimados a 700, 900 e 1100°C em forno de laboratório com taxa de aquecimento/resfriamento de 3°C/min e 1h na temperatura de patamar. Os resultados obtidos revelaram aumento quantitativo de hematita com

alteração na coloração que se tornou mais avermelhada. Adições de 5 e 10%, provocaram redução na porosidade pelo fato de que o resíduo incorporado atua como preenchimento dos poros.

Souza (2007) avaliou a incorporação de resíduo do processo de pelotização de minério de ferro em cerâmica vermelha para fabricação de tijolos e telhas. Foram confeccionados corpos de prova com teores de 0, 5, 10, 20 e 30% em massa do resíduo, que contém cerca de 85% de hematita, em argila caulínica da região de Campos dos Goytacazes, por prensagem uniaxial a 20 MPa. A queima foi realizada nas temperaturas de 700, 900 e 1100°C após secagem em estufa a 110°C por 24h, em forno de laboratório com taxa de aquecimento/resfriamento de 3°C/min e 1h na temperatura de patamar. Como resultado foi observado que a incorporação de 10 a 30% de resíduo posiciona as massas em região do Diagrama de Winkler favorável à conformação de telhas, enquanto que a massa com 0% estava fora de qualquer das regiões de interesse para sua utilização por facilitar a conformação das peças. A AA também sofreu alteração positiva com adição do resíduo, principalmente com teores de 5 e 10% e com a maior das temperaturas de queima usadas, apesar de ter aumentado consideravelmente a RLQ nesta temperatura. Adições de 5 e 10% do resíduo elevaram o TRF.

Para verificar o efeito da incorporação de resíduo de minério de ferro na microestrutura de uma cerâmica argilosa, foram preparadas formulações, com percentuais de resíduo de 0, 5, 10, 20 e 30% em massa, usadas na confecção de corpos-de-prova por prensagem uniaxial para queima nas temperaturas de 700, 900 e 1100°C. Os resultados mostraram que a adição do resíduo à massa argilosa altera significativamente a microestrutura da cerâmica. A diferença mais significativa é o aumento na intensidade dos picos de difração da hematita. A maior presença de hematita na cerâmica contribui para enaltecer sua coloração avermelhada. Em excesso, a hematita, material refratário, pode dificultar as reações de sinterização acarretando um aumento da porosidade na cerâmica. A incorporação de até 10% em massa do resíduo de minério de ferro reduz tanto a porosidade aberta da cerâmica quanto o tamanho máximo de poros. Por outro lado, maiores quantidades de resíduo aumentam sua porosidade. Estes resultados, associados ao MEV, indicam que pequenas quantidades de resíduo atuam como um material de preenchimento, contribuindo para a redução da porosidade tanto durante a etapa de compactação quanto na queima, pois o resíduo apresenta uma perda de massa inferior à massa

argilosa. Por outro lado, quantidades maiores de resíduo devem dificultar a sinterização das lamelas do mineral argiloso, que ocorre por formação de fase líquida e por difusão no estado sólido. Uma excessiva quantidade de resíduo, fornecedor de hematita e de quartzo, que são materiais refratários, cria pontos de descontinuidade na cerâmica que sobressaem o efeito de material de enchimento (SOUZA, 2007).

Monteiro *et al.* (2007) realizou estudo adicionando 0, 5, 10 e 20% de lama de alto-forno em massa argilosa. Os corpos de prova, confeccionados por compressão uniaxial a 18MPa foram queimados a 900°C durante 24h. A taxa de aquecimento foi de 3°C/min e o resfriamento ocorreu por desligamento do forno. O resíduo em estudo apresenta aproximadamente 58% de óxido de ferro III e traz efeitos indesejáveis como aumento na AA e redução na TRF, podendo ser reciclado em cerâmica vermelha, apenas em baixas quantidades.

Como descrito anteriormente, diversos resíduos siderúrgicos já foram incorporados em cerâmica vermelha. Foram obtidos resultados significativamente positivos tanto no sentido de redução de consumo de matéria prima e melhoria da qualidade dos produtos de cerâmica vermelha por alteração em algumas propriedades do material, quanto no sentido da destinação de resíduos das indústrias do ramo siderúrgico.

Entretanto não foram encontrados resultados sobre os efeitos da incorporação do pó separado no precipitador eletrostático da planta de sinterização, etapa que necessariamente precede a obtenção do ferro gusa e cujo material sólido resultante apresenta-se como resíduo por não ter finalidade ainda nos dias de hoje.

4.10 - Cerâmica Vermelha

Segundo Motta *et al.* (2001), este segmento da indústria cerâmica caracteriza-se pela cor vermelha de seus produtos. Do ponto de vista da matéria-prima, este setor utiliza basicamente argila comum, em que a massa é monocomponente – só argila.

A relação quantitativa entre materiais plásticos, principalmente argilominerais, e materiais não plásticos como o quartzo e o feldspato deve ser tal que confira à

massa cerâmica a plasticidade necessária para a conformação e dê à peça confeccionada resistência mecânica estando esta úmida ou seca. Além disso, a massa cerâmica deve possuir adequada composição química e mineralógica de modo que as transformações químicas que ocorrem durante a queima, confirmem ao produto acabado as propriedades desejadas (BARBA *et al.*, 2002).

Ainda de acordo com Motta *et al.* (2001), essa formulação de massa busca, na maioria das vezes de forma empírica, uma associação entre plasticidade e fusibilidade, que proporcionem trabalhabilidade e resistência mecânica após queima. A preparação da massa consiste na mistura de uma argila de elevada plasticidade, granulometria fina composta essencialmente de argilominerais; com uma argila menos plástica, rica em quartzo.

Observa-se que, na prática ceramista, a utilização da classificação granulométrica da massa é empírica, baseada na experiência prática, desconsiderando as especificações normatizadas para os diversos produtos. Tais especificações dependem da caracterização das matérias-primas utilizadas, já que a composição destas direciona a formulação da mistura que resulta na massa cerâmica para confecção dos produtos finais. A composição granulométrica das massas e seus respectivos campos de aplicação são previstos no diagrama de Winkler, apresentado na Figura 4.14.

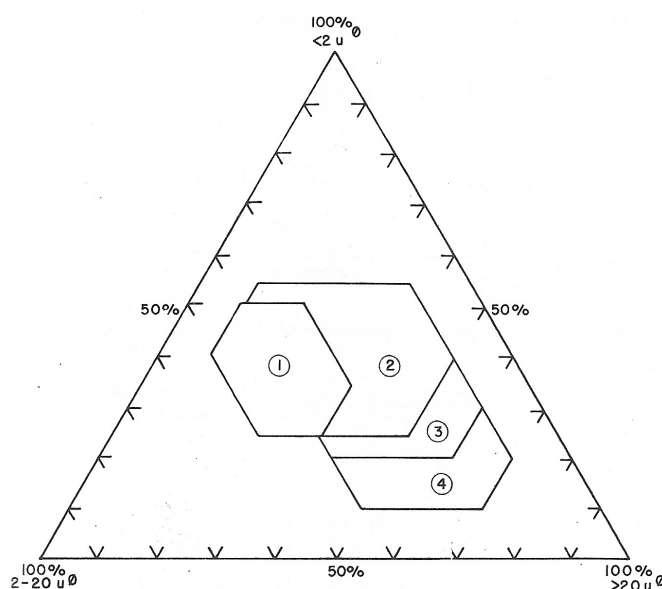


Figura 4.14 - Aptidão das massas de cerâmica vermelha segundo a composição granulométrica, conforme diagrama de Winkler (SANTOS, 1989).

A exigência técnica dos produtos de cerâmica vermelha é mais rigorosa para telhas e blocos estruturais, requerendo maior sinterização das peças. Para esses materiais as argilas devem ser mais ilíticas ou conter outros fundentes como filitos.

Para tijolos aparentes são seguidas as normas para tijolos maciços da ABNT, a norma NBR 7170 (recebimento de tijolo maciço) e as normas complementares NBR 6460 (resistência à compressão) e NBR 8041 (forma e dimensões de tijolo maciço). A resistência a compressão deve ser de, no mínimo, 1,5 MPa de acordo com a NBR 7170. Não são estabelecidos valores mínimos e máximos de resistência à flexão para tijolos maciços ou aparentes. Também não estão definidos pela ABNT faixas esperadas de percentual de absorção de água para tijolos maciços. Para blocos cerâmicos estruturais a NBR 7171 aponta os limites inferior e superior, respectivamente, como 8 % e 22% para absorção de água e um mínimo de 1,0 MPa em testes de resistência a compressão.

Segundo Monteiro e Vieira (2002) as argilas do Município de Campos dos Goytacazes são predominantemente cauliníticas. Entretanto, a indústria cerâmica regional produz principalmente blocos de vedação, o que evidencia a necessidade de estudos que viabilizem a obtenção das peças de acordo com os parâmetros estabelecidos pelas normas vigentes.

Diante da necessidade de investigações visando adequar as massas cerâmicas utilizadas às características e propriedades desejadas ao produto final é importante conhecer detalhadamente o comportamento do material argiloso predominante frente ao processamento ao qual é submetido. Vieira *et al.*, (2005) estudou o comportamento das argilas da região submetidas a temperaturas de queima entre 400 e 1200°C e descreveu uma seqüência de conversões, como descritas a seguir.

O material avaliado após queima a 400°C apresentou óxido de alumínio, produzido pela decomposição da gibsita (263°C); após queima a 600°C houve formação de fase amorfa de metacaulinita; após queima a 900°C foram identificados no material minerais micáceos e quartzo originalmente presentes no material além de hematita proveniente da decomposição térmica do hidróxido correspondente; após queima a 1000°C foram identificados espinélio (composto de SiO_2 e Al_2O_3 em solução sólida) e mulita provenientes da metacaulinita; 1100°C foram identificados minerais micáceos, quartzo, hematita, espinélio, mulita e feldspato plagioclásio com redução do quantitativo de minerais micáceos; e a 1200°C os picos de mulita são

mais evidentes porém as quantidades de minerais micáceos, feldspato e quartzo apresentam redução provavelmente por fusão parcial do material micáceo e do feldspato e dissolução do quartzo.

A incorporação de resíduos na massa cerâmica pode alterar significativamente as reações descritas acima e com isso, promover mudanças na qualidade do produto. Desta forma, a utilização de outros tipos de materiais como complemento da massa cerâmica implica na necessidade de investigação aprofundada do ponto de vista da engenharia e ciência dos materiais.

Neste sentido, este trabalho justifica-se pela utilização de um material, ainda não investigado em cerâmica vermelha, embora resíduos com características similares já tenham sido incorporados em nível laboratorial.

4.10.1 - Defeitos da Composição e Preparação da Massa Cerâmica

4.10.1.1 - Elevado Teor de Carbonato

Segundo Alberio (1991) um dos problemas conhecidos na composição de massas usadas na produção de cerâmica vermelha é a quantidade excessiva de carbonatos. Os carbonatos presentes nas argilas produzem fases cristalinas como consequência de reações durante a queima. As peças queimadas até 980-1100°C apresentam porosidade aberta e retração linear praticamente inalteradas, mas queimas acima de 1100°C produzem significativos queda da porosidade e aumento na retração. Este comportamento, entretanto, não é observado nas massas argilosas isentas de carbonatos.

Estas mudanças de comportamento se devem a:

- Decomposição da calcita (CaCO_3) na faixa de 800-900°C em óxido de cálcio com liberação de dióxido de carbono.
- Reação consecutiva à anterior do óxido de cálcio com sílica e alumina e com quartzo e feldspato de pequena granulometria formando silicatos e aluminossilicatos de cálcio.

O elevado teor das fases cristalinas, quartzo residual e fases contendo cálcio e a escassez de fases vítreas obtidas após queima em temperaturas de até 1100°C,

conferem às peças elevada porosidade. Temperaturas de queima superiores a 1100°C originam intensa formação de fase vítrea de baixa viscosidade e conseqüentes deformidades nas peças.

A presença de carbonatos de alcalino-terrosos mesmo em massas contendo óxidos de ferro exerce função clareadora nas peças cuja queima se dá em temperaturas superiores a 1000°C. A tonalidade passa pelo rosa claro tendendo ao amarelo pálido com aumento da temperatura até que tenha início a fusão a aproximadamente 1140°C. Tal clareamento é conseqüência da decomposição da hematita responsável pela coloração vermelha da cerâmica e pela formação de silicatos e aluminossilicatos de cálcio de cor branca.

A utilização de materiais contendo carbonato de cálcio na confecção de cerâmica vermelha só se justifica como regulador de porosidade quando ao produto final tal propriedade seja vantajosa, sendo desastrosa na confecção de vitrificados e demais produtos que exijam baixas porosidade e absorção de água.

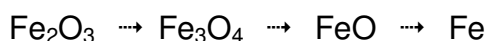
4.10.1.2 - Coração Negro

Como conseqüência da decomposição térmica de matéria orgânica contida de materiais argilosos durante os processos de queima para obtenção da cerâmica vermelha, primeiro é desprendida água reticular, e em seguida, a partir de 550-600°C, uma mistura gasosa constituída por H₂O, CO₂, CO e H₂.

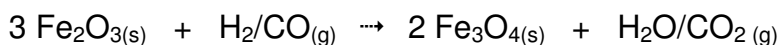
Materiais argilosos podem apresentar também ferro, sob forma de hematita (Fe₂O₃) ou sob forma de oxi-hidróxidos como o FeO(OH) (goetita), ou ainda como carbonato, sendo este último em menor proporção.

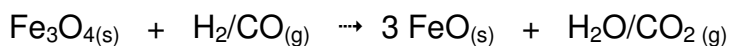
Durante a queima, o carbonato de ferro II (FeCO₃), decompõe-se a cerca de 460°C produzindo FeO_(s) e CO_{2(g)}.

Em ausência de oxigênio a hematita (Fe₂O₃) pode reduzir-se em reações consecutivas até originar ferro metálico, de acordo com a equação seguinte.



A presença de CO e H₂ formados por decomposição de matéria orgânica pode promover a redução do ferro da hematita (Fe³⁺) até ferro metálico (Fe⁰) em temperaturas superiores a 560°C. Seguem equações químicas que descrevem a redução do Fe₂O₃.





Com base no exposto acima devem ser evitadas argilas ou massas argilosas que contenham simultaneamente compostos orgânicos e compostos inorgânicos de ferro em teores elevados, sob pena do aparecimento do defeito de queima denominado coração negro.

Entretanto, o emprego de aditivos que aumentem a permeabilidade da massa cerâmica durante especialmente o início da queima. A permeabilidade das peças pode ser aumentada com adição de argilas calcinadas, chamote, calcita ou cinzas vulcânicas, além da possibilidade da massa ser obtida pela mistura de tipos diferentes de argila resultando em massa final com permeabilidade, pelo aumento no tamanho dos poros. Assim é facilitada a liberação dos gases produzidos e o acesso do gás oxigênio ao interior da peça.

Sais que sofrem decomposição e produzem compostos gasosos nas condições do forno, podem ser adicionados à massa. Estes ao decomporem-se provocam aumento na pressão interna da peça facilitando a saída dos produtos gasosos das reações de queima.

Outro procedimento que pode ser adotado, além do redimensionamento do forno, é o aumento da quantidade de ar fornecida nos queimadores (ALBERO *et al.*, 1991).

4.10.1.3 - Eflorescência

Segundo Menezes *et al.*, (2006), os sais solúveis do solo contêm principalmente os cátions sódio, cálcio e magnésio e os ânions cloreto e sulfato. Em menor quantidade, ocorrem potássio, bicarbonatos e carbonatos. Geralmente 98% dos sais solúveis dos solos são formados por esses íons. Esses são transferidos para peças de cerâmica utilizadas na construção civil podendo afetar as alvenarias por deposição nas paredes internas ou externas das construções. Tal deposição de sais ocorre pela cristalização dos mesmos a partir de soluções aquosas como consequência da evaporação do solvente.

A solução aquosa é formada no interior da peça cerâmica devido ao contato da água com sais solúveis presentes, ou é oriunda de fontes externas e movimenta-se de uma parte a outra da estrutura através da rede capilar do material. Assim, as condições necessárias para a formação de depósitos salinos em alvenarias são a coexistência de: água, sais solúveis em água e condições que proporcionem a percolação e evaporação da água.

Os depósitos salinos que se formam na superfície das peças são denominados eflorescências.

As florescências podem ser divididas em dois grandes grupos: subflorescências (criptoflorescências) e eflorescências. As subflorescências são florescências não visíveis, porque os depósitos salinos se formaram sob a superfície da peça, enquanto que nas eflorescências os depósitos salinos se formam na superfície dos produtos cerâmicos (MENEZES *et al.*, 2006).

Na alvenaria, as florescências podem originar da argila, serem provenientes do enxofre contido no combustível ou serem provocados por sais solúveis existentes nas argamassas ou nos materiais incorporados durante a fabricação do material (ALVES *et al.*, 2003).

Segundo Verduch e Solana (2000), chamamos eflorescências aos depósitos salinos que se formam nas argilas e nos tijolos crus. Estas eflorescências se formam em cru pela intervenção da água como agente mobilizador dos sais, e podem se consolidar e se tornar permanentes por cocção a temperatura elevada. As eflorescências são defeitos dos tijolos que se originam durante sua fabricação, e que permanecem depois praticamente inalterados, durante toda sua vida. As eflorescências são, portanto, anomalias permanentes da superfície das peças. Do ponto de vista do processo de produção, há 3 tipos de eflorescência:

1. Eflorescência de secagem

Formam-se por secagem ao ar livre nas argilas sem moldar e após conformação com secagem natural. Chamam-se “véus de secagem”.

2. Eflorescências de secador

Como a secagem se dá pela ação do ar industrial – possivelmente contaminado - sobre argilas que foram tratadas mecanicamente. Nelas ficaram impressas as características geométricas e texturais impostas pelas máquinas.

3. Eflorescências de forno

As eflorescências de secador ou de secagem, formadas na superfície das peças verdes, se consolidam no forno por diversas reações, e se transformam nas denominadas eflorescências de forno. Estas são tornadas permanentes pela queima no ambiente e nas condições térmicas específicas de um forno determinado. A mesma eflorescência de secador pode dar origem a diferentes eflorescências de forno, quando usadas atmosferas e ciclos térmicos também distintos.

A Figura 4.15 mostra visualmente blocos cerâmicos revestidos parcial ou totalmente de sais, cobrindo área superior a 5cm².



Figura 4.15 – Blocos apresentando eflorescência (ALVES *et al.*, 2003).

Segundo Alves *et al.* (2003) a Norma Brasileira não estabelece limites para o teor total de sais solúveis em cerâmica vermelha. Para efeito de padronização de peças em cerâmica vermelha pode ser usada a norma portuguesa NP 80 (1964) que estabelece para teor de sais solúveis o limite máximo de 0,5% em massa.

Segundo Menezes *et al.* (2006) vários estudos tentaram correlacionar o teor de sais nas matérias-primas e nos produtos cerâmicos com sua aptidão a eflorescência. Esses estudos observaram haver certa relação entre a aptidão à eflorescência e o teor de magnésio no extrato aquoso (possivelmente associado a grande solubilidade do sulfato de magnésio em água). Além disso, foi mostrado que concentrações de sulfatos superiores a 0,05% - limite de eflorescência de Lipinski - é indicativo de aptidão a eflorescência.

Vale salientar que a formação de eflorescências está relacionada a fatores muito complexos. Por isto, não é possível estabelecer um percentual de sais solúveis como um limite único para todas as peças cerâmicas e para todas as

circunstâncias. Entretanto, o limite de Lipinski demonstrou ser um ótimo valor orientador (MENEZES *et al.*, 2006).

Consequências

As fluorescências causam degradação microestrutural apenas nas zonas próximas à superfície, bem como degradação estética no produto cerâmico. Os danos na aparência das construções intensificam-se quando há um contraste de cor entre os depósitos de sais e o material. Enquanto que as subfluorescências podem causar sérios danos à durabilidade e resistência das peças (MENEZES *et al.*, 2006).

Sais que intervêm na formação das eflorescências de secador

Os sulfatos de cálcio e de magnésio são as impurezas das argilas que com mais freqüência formam sais de secador. Estas são facilmente transformadas em eflorescências permanentes e, portanto, são das mais indesejadas.

A água das peças em estado plástico, ao evaporar, transporta até a superfície parte dos sais solúveis que a argila contém. Os sais mais solúveis são carregados com maior facilidade. Assim, por exemplo, o sulfato de magnésio hepta-hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) cuja solubilidade é de 71g/100 ml de água, produz eflorescências de secador com mais facilidade que o sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) cuja solubilidade é de apenas 0,241g/100 ml de água fria.

Os sais de alcalino-terrosos são os mais indesejáveis porque tem pontos de fusão mais elevados. Eles originam, pela reação com os componentes da argila, produtos não fusíveis na temperatura de queima. Estes produtos constituem eflorescências permanentes de forno, perfeitamente visíveis. Os sulfatos de alcalino-terrosos que constituem as eflorescências habituais de secador, já existem na massa argilosa ou se formam no secador pela reação com gases sulfurosos. A presença de apenas 5ppm de SO_2 na atmosfera de secagem já produz um acentuado aumento da quantidade de eflorescência formada.

As argilas com maior conteúdo de calcários, são as mais sensíveis à presença de gases sulfurosos na atmosfera de secagem. Não formam eflorescências quando secas com ar limpo, mas formam eflorescências intensas quando secas em ar contendo 5ppm do anidrido sulfuroso. Isso acontece pela formação de sulfatos de cálcio ou de magnésio, capazes de migrar até a superfície e ali formar eflorescências de secador.

Para que se formem eflorescências de secador por este mecanismo devem coincidir 3 circunstâncias:

1. deverão existir gases sulfurosos na atmosfera do secador;
2. a argila deverá conter carbonatos de metais alcalino-terrosos, tais como calcita, magnesita ou dolomita;
3. o teor de água da argila deverá ser superior ao do ponto crítico, isto é, a massa deverá estar ainda no estado em que a perda de água se desenvolve em regime linear.

A reação dos carbonatos de alcalino-terrosos com os gases sulfurosos acontece facilmente, inclusive em presença de umidades inferiores à crítica. Por este motivo, sempre aparecerão eflorescências de sulfatos após secagem em secador, embora sutis. Contudo, caso as reações de sulfatação ocorram quando os tijolos ainda contenham água livre, aparecerá uma maior concentração de sais na superfície, já que as camadas formadas in loco se acrescentarão àquelas que chegam por migração desde o interior da peça.

Quando a argila contém carbonatos de alcalino-terrosos, os tijolos devem ser secos completamente em atmosfera limpa. Por outro lado, caso isto não seja possível, devem secar em atmosfera limpa, pelo menos até que percam toda água livre.

Os sais de alcalinos por serem bastante solúveis são muito mobilizáveis pela água. Durante a queima fundem com facilidade e não acusam problemas de eflorescências de forno, embora a camada vítrea formada possa modificar ligeiramente o brilho, a cor ou a textura superficial.

Experimentos com adição de diversos sais a um grupo de argilas que, espontaneamente, não apresentavam tendência para formação de eflorescências mostraram que a solubilidade e o ponto de fusão dos sais são fatores determinantes para a formação de eflorescências. A solubilidade é importante porque governa a dinâmica do transporte salino. A fusibilidade é importante porque determina as reações superficiais e o aspecto final da superfície (VERDUCH e SOLANA, 2000).

Influência da água de formação das peças cerâmicas

Segundo Verduch e Solana (2000) o transporte dos sais até a superfície das peças durante a secagem, requer continuidade capilar. A massa plástica de argila passa por distintas configurações texturais durante a secagem (Figura 4.16). A

gradativa eliminação da água faz com que as partículas argilosas, primeiro separadas por grossas películas de água, fiquem mais próximas, até o contato.

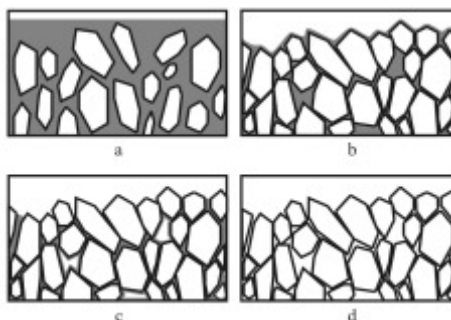


Figura 4.16 - Visão esquemática de uma massa de argila. Água em diferentes estágios da secagem: (a) maior teor de água; (d) menor teor de água.

Com a perda de água a massa argilosa se contrai proporcionalmente à quantidade de água eliminada. Por outro lado, a água que se elimina após o fim da retração, corresponde essencialmente ao esvaziamento da rede capilar. Durante esta fase a água já não se evapora na superfície da peça, mas sim no interior dos poros (Figura 4.17).

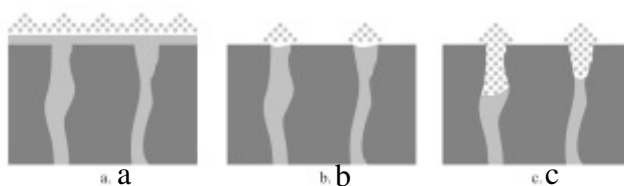


Figura 4.17 - Evaporação de água de uma massa argilosa úmida. (a) evaporação de água na película líquida superficial. (b) evaporação na boca dos poros. (c) evaporação no interior dos poros e transporte de vapor de água até a superfície.

Quando é atingido determinado estágio de secagem no qual esta continuidade se rompe, a água que resta evapora no interior das peças e não mais contribui para transportar sais até a superfície.

Estudos realizados por com sulfato de cálcio marcado com enxofre radioativo (^{35}S) indicaram que a quantidade total de água que contém uma massa argilosa plástica pode se dividir em duas frações. A primeira eficaz para transportar sais até a superfície, porque chega até ela em forma líquida. A segunda não transporta sais porque evapora no interior da peça e chega à superfície em forma de vapor.

Influência da velocidade de secagem

A velocidade de secagem afeta a quantidade de eflorescência formada e também sua distribuição sobre a superfície dos tijolos.

Experimento de secagem em duas velocidades diferentes, com sais marcados com isótopos radioativos, demonstrou que para uma maior velocidade de secagem, menor resulta o nível de radiatividade que atinge finalmente a superfície. Isto evidentemente indica que a quantidade de sal transportado até a superfície da peça é tanto menor quanto maior a velocidade de secagem (VERDUCH e SOLANA, 2000).

4.11 - Tratamento Estatístico de Dados Experimentais

4.11.1 - Critério de Chauvenet

Segundo Dally e Riley (1991) classicamente a medida do erro é representada por função de distribuição normal e o desvio padrão da média (S_x) é estimado e pode ser reduzido pelo aumento do número de medições. Na maioria das vezes o custo limita o número de medições a ser realizada. Além disso, deve-se lembrar que o erro sistemático não é uma variável aleatória; portanto, procedimentos estatísticos não podem servir como substitutos para instrumentos precisos, cuidadosamente calibrados e zerados.

Procedimentos estatísticos são usados com muita eficácia para dados experimentais que apresentem de erros de medida. Frequentemente, pontos questionáveis aparecem quando comparados a outros dados coletados, e o pesquisador pode decidir se o desvio no valor é devido a algum evento relacionado com a medida (podendo ser rejeitado) ou devido a alguma condição não usual, porém real. Um destes procedimentos estatísticos é conhecido como Critério de Chauvenet e estabelece uma base consistente para gerar a decisão de rejeitar ou reter certo valor de uma amostra com várias medidas.

A aplicação do Critério de Chauvenet requer determinação da razão do desvio (DR) para cada dado seguido da comparação deste com a razão do desvio padrão

(DR_0). O DR_0 depende do número de medições, enquanto que DR para cada ponto é dado pela equação:

$$DR = \frac{x_i - \bar{x}}{s_x} \quad \text{equação 4.2}$$

A medida é rejeitada quando $DR > DR_0$ e retido quando $DR \leq DR_0$.

Valores de DR_0 são listados na Tabela 4.5.

Se o teste com a equação 4.2 indicar que um único dado na seqüência de n pontos deve ser rejeitado, neste caso o dado deverá ser removido da seqüência e a média $\bar{x}$ e o desvio padrão s_x deverão ser recalculados.

O Critério de Chauvenet somente deve ser aplicado desde que haja um dado questionável em uma seqüência de pontos. Se diversos pontos indicarem $DR > DR_0$ então é provável que este instrumento seja inadequado ou que o processo sob investigação é extremamente variável (DALLY e RILEY, 1991).

Tabela 4.5 - DR_0 usado para condicionamento estatístico de dados

Número de medidas (n)	<i>Razão de desvio (DR_0)</i>
4	1,54
5	1,65
7	1,80
10	1,96
15	2,13
25	2,33
50	2,57
100	2,81
300	3,14
500	3,29

Fonte: Dally, J. W. e Riley, W. F. (1991).

Após construção da curva com os dados da Tabela 4.5, determinou-se a equação 4.3 através da qual foram calculados os valores de DR_0 para lotes contendo até 25 amostras, ou seja, para cálculos envolvessem até 25 medições, conforme utilizado neste trabalho.

Segue Figura 4.18 com a referida curva:

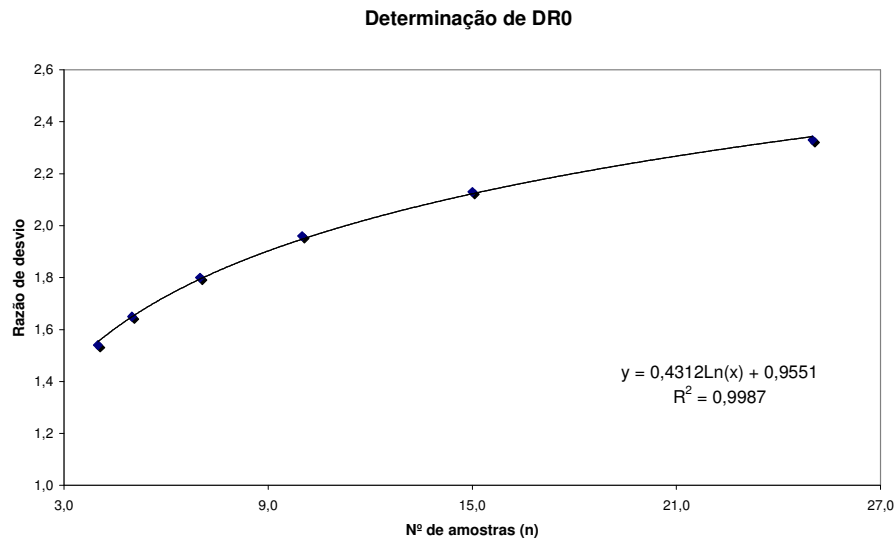


Figura 4.18 - Regressão linear para determinação dos valores de DR_0 não tabelados.

Da Figura 4.18, temos:

$$DR_0 = 0,4312\ln(n) + 0,9551 \quad \text{equação 4.3}$$

Da equação 4.3, foram determinados os valores de DR_0 necessários à aplicação do Critério de Chauvenet a lotes com até 25 amostras, como segue na Tabela 4.6. A diferença entre os valores das ultimas colunas da referida tabela são desprezíveis, conforme valores percentuais que representam a diferença entre os valores tabelado e calculado. Tal diferença foi calculada através da diferença entre os valores DR_0 tabelado e calculado sobre DR_0 tabelado e posterior conversão do resultado para porcentagem.

Tabela 4.6 - DR_0 usado para condicionamento estatístico de dados para lotes usados neste trabalho.

Número de medidas (n)	Razão de desvio tabelado (DR_{0t})	Razão de desvio calculado (DR_{0c})	Diferença entre os valores de DR_0 tabelado e calculado (%)
4	1,54	1,55	-0,84
5	1,65	1,65	0,06
6		1,73	
7	1,80	1,79	0,32
8		1,85	
9		1,90	
10	1,96	1,95	0,61
11		1,99	
12		2,03	
13		2,06	
14		2,09	
15	2,13	2,12	0,34
16		2,15	
17		2,18	
18		2,20	
19		2,22	
20		2,25	
21		2,27	
22		2,29	
23		2,31	
24		2,33	
25	2,33	2,34	-0,56

4.11.2 - Função de distribuição estatística

Com o aumento do tamanho do lote de amostras, é possível, durante a tabulação dos dados, aumentar o número de intervalos e diminuir a amplitude dos mesmos. O diagrama de freqüência relativa ilustrado na Figura 4.19 tem inclinação suavizada aproximando-se da curva teórica de distribuição conhecida como função de distribuição (DALLY e RILEY, 2005).

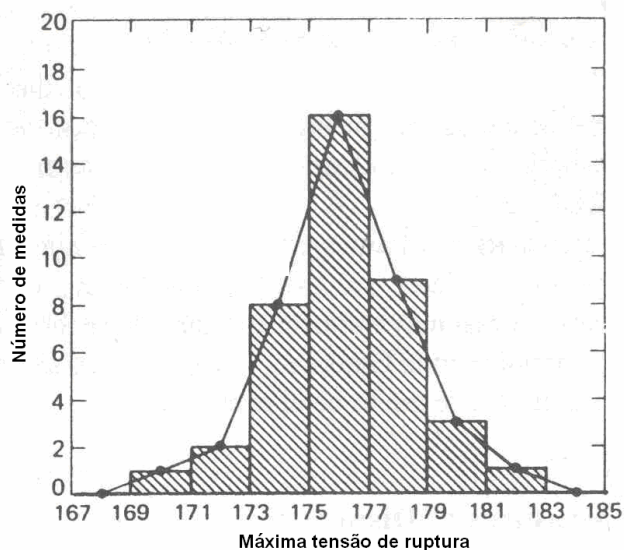


Figura 4.19 - Diagrama de freqüência.

Segundo Dally e Riley (2005), diversas funções de distribuição diferentes são usadas em análises estatísticas. A função mais conhecida e mais amplamente usada em experimentos é a distribuição Normal ou Gaussiana. Esta distribuição é extremamente importante por que descreve erros aleatórios em medidas e variações observadas em determinações de tensão. Outras funções de distribuição úteis são Binomial, Polinomial, Exponencial, Hipergeométrica, Chi-quadrada χ^2 , F, Gumbel, Poisson, Student e Weibull.

Será dada ênfase à distribuição de Weibull por causa de sua ampla faixa de aplicação em experimentos mecânicos, como o de determinação de tensão de ruptura a flexão também realizada neste trabalho.

4.11.2.1 - Distribuição de Weibull

De acordo com Dally e Riley (2005) em investigações de resistência dos materiais com fratura frágil, pesquisas frequentemente constataam que a distribuição de Weibull estabelece a mais adequada aproximação com os dados disponíveis para análises estatísticas.

A função de distribuição de Weibull $p(x)$ é definida como:

$$p(x) = 1 - e^{-[(x-\delta)/\theta]^\beta} \quad \text{para} \quad x > \delta \quad \text{equação 4.4}$$

$$p(x) = 0 \quad \text{para} \quad x < \delta \quad \text{equação 4.5}$$

onde δ, θ e β são três parâmetros que definem esta função de distribuição.

Em estudos de resistência $p(x)$ é tomada como a probabilidade de falha quando uma tensão x é empregada sobre um corpo de prova. O parâmetro δ é a resistência zero onde $p(x) = 0$ para $x < \delta$. As constantes θ e β são conhecidas como parâmetros de escala e de forma, respectivamente.

Se aplicada tensão menor que δ a probabilidade de falha é zero. Segundo, as curvas de distribuição de Weibull não são simétricas e a inclinação da curva de formato “S” é determinada pelo parâmetro β .

A utilização da distribuição de Weibull requer conhecimento dos parâmetros. Nas investigações experimentais é necessário para condução dos ensaios e obtenção de séries de dados com precisão relativamente elevada, determinar δ, θ e β .

Será apresentado a seguir um dos diversos métodos de estimar os parâmetros de distribuição de Weibull. Para a determinação de tais parâmetros constrói-se uma curva na qual, no eixo das abscissas está o logaritmo neperiano da propriedade em estudo, e no das ordenadas resultados da expressão:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \quad \text{equação 4.6}$$

onde F é a função rank mediano, uma entre diversas opções para determinação deste estimador de probabilidade (PERES *et al.*, 2004; DUARTE e CARVALHO, 2000).

$$F = \frac{j - 0,3}{n + 0,4} \quad \text{equação 4.7}$$

onde j é a ordem de falha e n é o tamanho da amostra.

O rank mediano é preferido por diversos autores para estimar a probabilidade de falha e, conseqüentemente, os parâmetros de Weibull (PERES *et al.*, 2004).

O Módulo de Weibull é definido como a inclinação da reta que melhor represente os pontos definidos como descrito anteriormente.

É empregado o método dos mínimos quadrados que consiste no traçado de uma reta cuja distância de cada ponto até ela seja a menor possível (PERES *et al.*, 2004).

A resolução do sistema abaixo permite a determinação das variáveis a e b .

$$\begin{cases} an + b \sum x = \sum y \\ a \sum x + b \sum x^2 = \sum xy \end{cases} \quad \text{equação 4.8}$$

onde $x = \ln \delta$, $y = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right]$ e n é o número de amostras;

$a = y_0$ (coeficiente linear da reta) e $b = \beta$ (Módulo de Weibull). O parâmetro de escala (θ) é determinado por:

$$\theta = e^{\left(\frac{y_0}{\beta} \right)} \quad \text{equação 4.9}$$

De acordo com Carvalho (2007), o valor de β (Módulo de Weibull) deve estar compreendido no intervalo entre 0,5 e 15 para corpos de cerâmica vermelha. Se β aumenta, a média μ se aproxima do parâmetro de escala θ e a variância tende a zero. Nos casos em que o parâmetro de localização δ é igual zero, θ é a grandeza característica, isto é, em um estudo de tensão de ruptura, por exemplo, θ é a tensão de ruptura característica da amostra. Isto significa que 62,3 % das amostras sofrerão rompimento sob tensões inferiores a θ , independente do valor de β .

Segundo Carvalho (2007), nos materiais frágeis, lotes contendo 20 a 25 amostras, apresentam valor de θ entre os limites de confiabilidade. Neste trabalho optou-se pela confecção de 24 peças por lote.

4.11.3 - Medidas de Dispersão – Coeficiente de Variação

Segundo Dally e Riley (2005), é possível para diferentes distribuições de dados a existência da mesma média, mas, dispersões diferentes, conforme o diagrama de frequência relativa da Figura 4.20 abaixo.

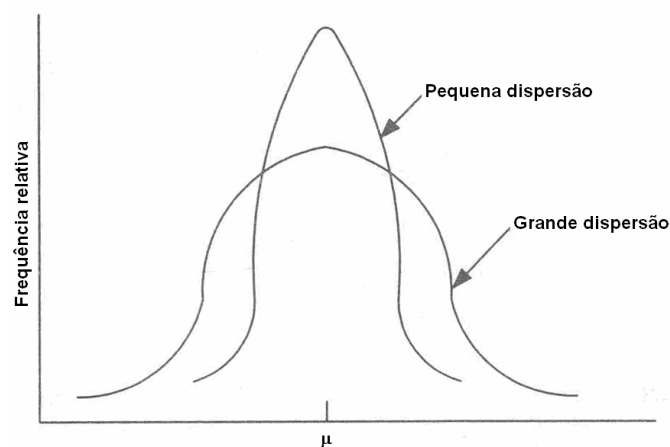


Figura 4.20 - Diagrama de frequência relativa.

Diferentes medidas de dispersão são as diferentes distâncias que cada medida tem da média. O desvio padrão é a medida de dispersão mais comum definida como:

$$Sx = \left[\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{equação 4.10}$$

Expressões para outras medidas de dispersão, a saber, *range* (R), desvio da média d_x e variância S_x^2 são dados por:

$$R = x_L - x_s \quad \text{equação 4.11}$$

$$d_x = \sum_{i=1}^n \frac{|x_i - \bar{x}|}{n} \quad \text{equação 4.12}$$

$$S_x^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad \text{equação 4.13}$$

onde x_L é o maior valor e x_s o menor valor entre todas as medidas.

A equação 4.13 indica que o desvio entre cada leitura quando cada uma dessas médias é determinada e somada. A média de n desvios é o desvio da média d_x . O valor absoluto da diferença $(x_i - \bar{x})$ deve ser usado para evitar cancelamento entre os desvios positivos e negativos de mesmo valor absoluto.

A variância da população σ^2 é estimada através de S_x^2 onde o denominador $(n-1)$, nas equações 4.10 e 4.13, reduz o erro por aproximar a média real μ da média estimada $\bar{x}$.

Finalmente, a medida conhecida como coeficiente de variação C_v , é usada para expressar o desvio padrão como uma porcentagem da média. Assim:

$$C_v = \frac{S_x}{\bar{x}}(100) \quad \text{equação 4.14}$$

O coeficiente de variação C_v é um parâmetro de normalização que indica a variabilidade dos dados medidos em relação ao valor médio.

Capítulo 5 – MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão descritos os materiais utilizados e a metodologia empregada para caracterização das matérias primas, confecção dos corpos de prova e determinação de aspectos microestruturais e propriedades da cerâmica produzida.

5.1 - Materiais Utilizados

Nesse trabalho foram utilizados como matérias-primas uma massa cerâmica argilosa e o resíduo particulado do precipitador eletrostático usado no tratamento das emissões atmosféricas da planta de sinterização de uma indústria siderúrgica integrada. A Figura 5.1 mostra o precipitador eletrostático em funcionamento na ArcelorMittal Tubarão desde 1997 e a torre de emissão gasosa.

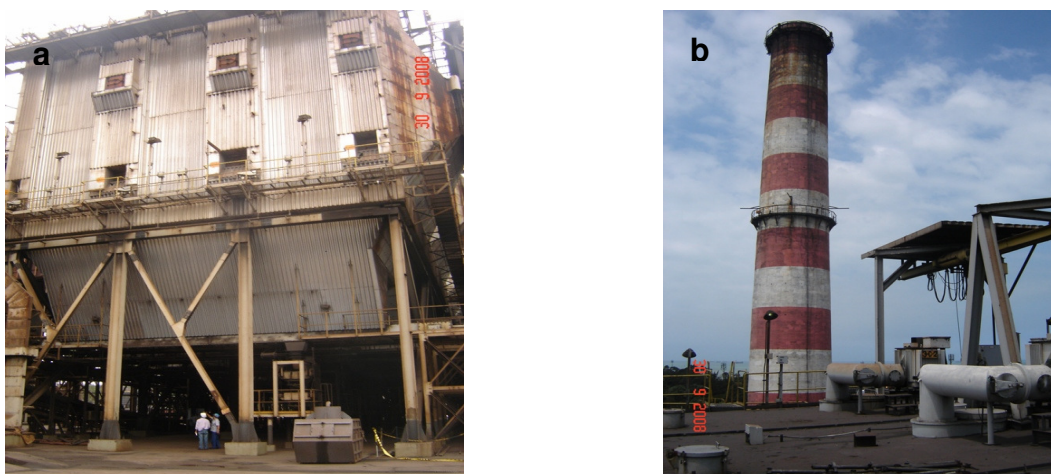


Figura 5.1 - Precipitador eletrostático (a) e torre de emissão atmosférica (b) da planta de sinterização da indústria siderúrgica ArcelorMittal Tubarão.

O material particulado é proveniente do tratamento da emissão atmosférica da planta de sinterização da indústria ArcelorMittal Tubarão. A Figura 5.2 mostra o aspecto do material aqui denominado PPE.



Figura 5.2 – PPE.

A massa cerâmica estudada é composta por argila amarela caulinítica (AAC) e é rotineiramente utilizada na confecção de blocos de vedação e de telhas no município de Campos dos Goytacazes/RJ.

A Figura 5.3 mostra a argila amarela caulinítica, aqui denominada AAC.

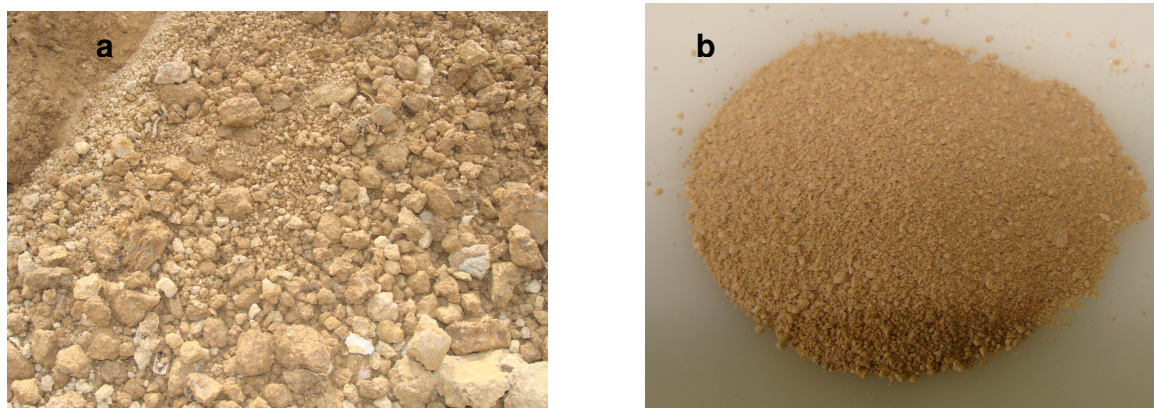


Figura 5.3 – AAC. (a) no pátio da cerâmica; (b) após secagem, moagem e peneiramento a 20 mesh.

5.2 - Metodologias Empregadas

O procedimento experimental envolveu:

- caracterização do resíduo a ser incorporado à massa cerâmica;
- caracterização da massa cerâmica 0%;
- conformação de corpos de prova por compressão uniaxial em matriz metálica;
- queima dos corpos de prova;
- caracterização da cerâmica;
- determinação de propriedades físicas e mecânicas da cerâmica;
- conformação de corpos de prova por extrusão em escala industrial;
- avaliação dos aspectos ambientais.

5.2.1 - Caracterização do material particulado decorrente do processo de sinterização

O PPE foi secado em estufa a 110°C durante 24h. Após essa etapa a matéria-prima será submetida aos ensaios de caracterização descritos a seguir.

Outra parte do material seco foi separada em duas frações através de contato com fase líquida não solvente com densidade 2,89g/cm³. Para a separação, o PPE foi misturado com bromofórmio PA e a mistura agitada manualmente com bastão de vidro. O material foi transferido para funil de decantação suspenso em argola metálica acoplada a um suporte universal, conforme Figura 5.4. A mistura é transferida para a ampola e durante o escoamento controlado por uma torneira localizada abaixo dela, é permitida a saída de parte do material, inicialmente o mais denso, ou seja, aquele com densidade superior à do bromofórmio, maior que 2,89. Em seguida troca-se o recipiente coletor, geralmente um Becker, e permite-se a continuidade do escoamento, agora da fração mais densa da mistura (LUZ *et al.*, 2004).



Figura 5.4 – Esquema para separação de materiais em fase líquida com diferentes densidades.

Após a separação, as misturas bromofórmio e frações do PPE são filtradas em Buckner com vácuo e lavadas com álcool etílico. Sobre o papel de filtro, no interior de uma capela, as frações do material secaram naturalmente por evaporação do álcool.

5.2.1.1 - Difração de raios-X (DRX)

Nesta análise foram utilizadas amostras em forma de pó, após redução de tamanho de partículas para 250 mesh para identificar as fases cristalinas presentes no material.

A amostra bruta e as frações de densidades superior e inferior à do bromofórmio também foram analisadas por DRX.

O equipamento utilizado foi um difratômetro marca Shimadzu, modelo DRX 7000, operando com radiação Cobalto (Co-K α) e 2θ variando de 0 a 100°, passo de 0,02° e tempo de 5s por passo.

O resíduo do extrato aquoso do PPE também foi submetido a ensaios por DRX. Esse resíduo, de aspecto salino e higroscópico, foi obtido por solubilização de 10g do PPE em 25 ml de água deionizada na temperatura ambiente, seguida de

agitação manual por 1 min e de filtração em papel quantitativo de elevada pureza, faixa azul, filtragem lenta (140s/100mL) e 2 μ m de porosidade. Este procedimento foi adotado por ser utilizado para determinação de pH em resíduos insolúveis da fabricação de alumina (RUTZ *et al.*, 2008). Após evaporação da água em chapa aquecedora elétrica, o material seco foi analisado. A Figura 5.5 mostra a formação do sal durante a vaporização do solvente.

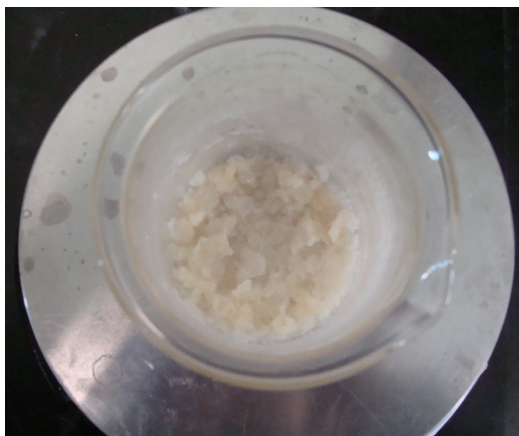


Figura 5.5 – Vaporização do solvente do extrato aquoso do PPE (vista superior).

5.2.1.2 - Composição Química

A composição química das amostras foi determinada por espectrometria de FRX, em espectrômetro marca Philips, modelo PW 2400.

5.2.1.3 - Análises Térmicas (ATD/TG)

O PPE após secagem em estufa a 110°C foi triturado em almofariz de porcelana até 250mesh, em seguida foram realizadas análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), com taxa de aquecimento de 10°C/min com atmosfera de ar a uma temperatura máxima de 1100°C. A análise foi realizada em equipamento com módulo de análise simultâneo, modelo SDT2960 da TA Instrumentos.

5.2.1.4 - Morfologia do Particulado

A morfologia do material foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos equipamentos Jeol, Modelo JSN 6460LV e Shimadzu SSX 550 Superscan, e por microscopia ótica (MO). Para obtenção das imagens através de MEV foram utilizadas a amostra bruta e as frações após separação de fases de diferentes densidades com uso do bromofórmio, além do resíduo do extrato aquoso. Foram obtidas ainda imagens de MO, do PPE bruto e das frações mais e menos densa em relação ao bromofórmio.

5.2.2 - Preparação das Formulações e Corpos de Prova

Foram preparadas formulações utilizando massa argilosa com adições de 0, 5, 10, 15 e 20% em massa de PPE em AAC. As formulações foram homogeneizadas a seco em um moinho de porcelana lisa e bolas conforme apresenta a Figura 5.6.

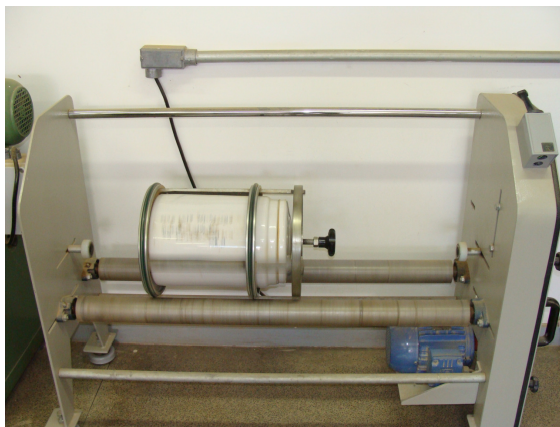


Figura 5.6 – Moinho de porcelana lisa e bolas.

A Tabela 5.1 mostra a composição das formulações de massa cerâmica com resíduo particulado que serão investigadas.

Tabela 5.1 – Formulação das massas estudadas.

Massa	Composição		Nº de corpos confeccionados
	Massa	Resíduo	
M0	100%	-	120
M5%	95%	5%	120
M10%	90%	10%	120
M15%	85%	15%	120
M20%	80%	20%	120

As formulações preparadas foram umedecidas com spray de água, até 10%, de modo a possibilitar a conformação por prensagem dos 600 corpos de prova. Os corpos de prova confeccionados foram secos em estufa a 110°C por 24 horas. Posteriormente, queimados em temperaturas de 650, 750, 850, 950 e 1050°C em forno laboratorial com taxa de aquecimento de 3°C/min, até atingir a temperatura de patamar, mantida por 120min. O resfriamento se deu também a de 3°C/min até a temperatura ambiente.

A Figura 5.7 ilustra a etapa de queima dos corpos de prova.

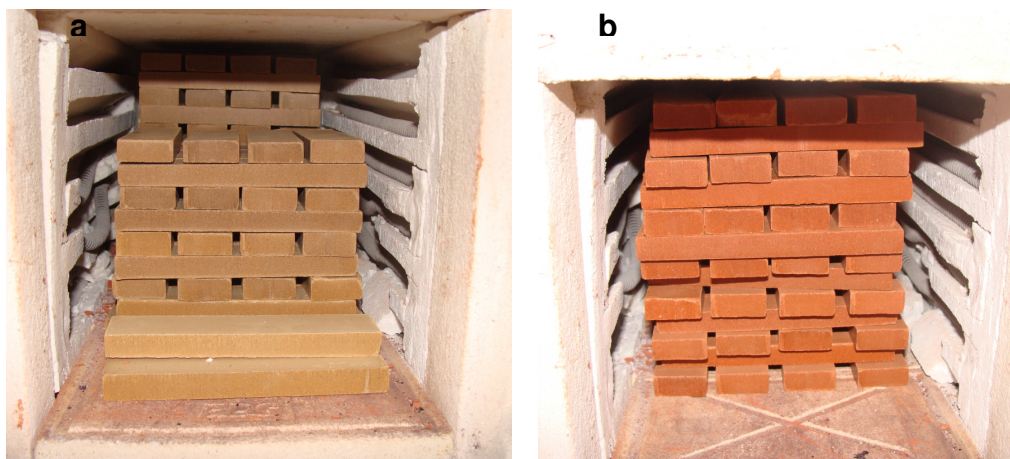


Figura 5.7 – Corpos de prova no interior do forno (a) antes da queima e (b) depois da queima.

5.2.3 - Plasticidade

Foi determinada de acordo com as normas da ABNT NBR-7180 (ABNT, 1984a) e ABNT NBR-6454 (ABNT, 1984b), através da determinação dos limites de Atterberg. O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado por:

$$IP = LL - LP \quad \text{equação 5.1}$$

Onde o limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em %, ou seja, o percentual da massa de pasta seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa permite ser moldada em cilindros, com 3 a 4 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento.

O limite de liquidez (LL) é o teor de água, expresso em %, ou seja, o percentual da massa da pasta seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa, ensaiada no aparelho de Casagrande, ao receber 25 golpes, consegue juntar os dois lados do sulco formado na massa.

5.2.4 - Ensaios Físicos e Mecânicos dos Corpos de Prova

5.2.4.1 - Massa Específica

Para a determinação da massa específica das peças secas e queimadas foi utilizado o método dimensional, de acordo com a norma ASTM C373-72 (1997). As medidas de comprimento foram realizadas com auxílio de um paquímetro digital marca Mitutoyo (resolução $\pm 0,01$ mm); as massas foram determinadas através de balança digital Shimadzu Modelo S3000 (precisão 0,01g). De posse das medidas de massa das peças e medidas das dimensões comprimento, largura e altura, a massa específica foi calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\rho_{ap} = \frac{m}{v} \quad \text{equação 5.2}$$

Onde ρ_{ap} é a massa específica da peça seca ou queimada (g/cm³); m é a massa (g) e v é o volume (cm³) dos corpos de prova, secos ou queimados, respectivamente.

5.2.4.2 - Densidade Relativa

A densidade relativa será calculada utilizando-se a seguinte expressão:

$$\rho_r = \frac{\rho_{aps}}{\rho_{real}} \quad \text{equação 5.3}$$

Onde ρ_r é a densidade relativa da composição, ρ_{aps} é a massa específica a (g/cm³) e ρ_{real} é a densidade real da composição (g/cm³).

5.2.4.3 - Retração Linear de Queima

A RLQ foi determinada com o auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução $\pm 0,01$ mm), através da seguinte expressão:

$$RL(\%) = \frac{(L_s - L_q).100}{L_s} \quad \text{equação 5.4}$$

Onde L_s e L_q representam os comprimentos dos corpos de prova após secagem a 110 °C e após a queima, respectivamente.

5.2.4.4 - Tensão de Ruptura à Flexão

A TRF em três pontos (σ) foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (1977) em Máquina Universal de Ensaios, de acionamento mecânico, marca Instron, modelo 5582. A carga aplicada pelo cutelo superior tem velocidade de 1 mm/min. A distância entre os cutelos de apoio é de 90 mm. A tensão foi calculada pela seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{3.P.L}{2.b.d^2} \quad \text{equação 5.5}$$

Onde σ é a TRF, (MPa); P é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura, (Newton); L é a distância entre os cutelos de apoio, (mm); b é a largura do corpo de prova, (mm); e d é a espessura do corpo de prova, (mm).

4.2.4.5 - Absorção de Água

O ensaio de absorção de água de acordo com a norma ASTM C373-72 (1977), foi realizado após o ensaio descrito no item anterior. Os corpos de prova secos em estufa a 110°C durante 24 horas, resfriados em dessecador e cujas massas já haviam sido determinadas, foram colocados em recipiente com água destilada em ebulição branda e mantidos por 2 horas, conforme mostra a Figura 5.8.



Figura 5.8 – Peças durante ebulição para determinação da absorção de água.

Após a remoção da água superficial de cada peça, foi registrada a massa. A absorção de água (AA) foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$AA = \frac{(P_u - P_s).100}{P_s} \quad \text{equação 5.6}$$

Onde P_u e P_s são as massas (g) das peças saturadas em água (úmidas) e secas, respectivamente.

5.2.5 - Análise Microestrutural

A microestrutura das cerâmicas queimadas foi analisada por MEV e MO após seleção das amostras. A investigação das fases formadas durante a queima foi realizada por DRX, já a composição dos óxidos de ferro presentes foi determinada por espectroscopia Mössbauer.

5.2.5.1 - Espectroscopia Mössbauer

Uma amostra de PPE bruto foi submetida à espectroscopia Mössbauer em espectrômetro Halder MCA 3/1 (Figura 5.9). O ensaio foi realizado em temperatura ambiente, ou seja, aproximadamente 300K, para investigações qualitativa e quantitativa dos óxidos de ferro.



Figura 5.9 – Espectrômetro Mössbauer Halder MCA 3/1 do CBPF.

5.2.5.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície da cerâmica queimada foi analisada por meio de MEV, em amostras previamente preparadas com lixa nº. 1200, apropriada para superfícies molhadas. Depois do preparo da superfície com lixa, a amostra – seção de cerca de 5mm de espessura – foi seca e metalizada com ouro em metalizador Shimadzu modelo IC-50.

5.2.5.3 - Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para determinação das fases presentes nas cerâmicas queimadas através do equipamento Shimadzu DRX 7000. Foram submetidas ao ensaio amostras queimadas a 650 e 1050°C nas composições M0, M10% e M20%, após serem trituradas até 250 mesh.

5.2.5.4 - Microscopia Óptica (MO)

Para avaliar a superfície das amostras queimadas selecionadas foi usada, além do MEV, a MO. A superfície da cerâmica queimada foi preparada com lixa nº. 1200, apropriada para superfícies molhadas. Depois do preparo da superfície com lixa, a amostra – seção de cerca de 5mm de espessura – foi seca a temperatura ambiente e observada em microscópio ótico da marca Tecnival, modelo CGA. As peças foram selecionadas em função da TRF, ou seja, em cada lote foi escolhida a peça cuja TRF fosse a mais próxima da tensão média do lote. Foram obtidas imagens dos lotes queimados a 650, 850 e 1050°C nas composições M0, M10% e M20%.

5.2.5.5 – Porosimetria de Mercúrio

Para determinar a porosidade das peças através do volume de mercúrio intrudido, foi selecionado 1 exemplar de 9 dos 25 lotes confeccionados. Foram ensaiados corpos de prova das massas M0, M10% e M20% queimados a 650, 850 e 1050°C. O ensaio foi realizado em equipamento Quantachrome modelo Autoscan 33.

5.2.6 - Teste Industrial

5.2.6.1 - Confecção das Peças

Foram produzidos tijolos maços e blocos de vedação em escala industrial contendo 10% em massa de PPE. A massa cerâmica obtida foi preparada com a mesma argila AAC com a qual foram prensados dos corpos de prova. A Figura 5.10 ilustra esta etapa.



Figura 5.10 – Produção de (a) blocos de vedação e (b) maços com 10% em massa de PPE.

5.2.6.2 - Determinação das Propriedades Físicas e Mecânicas

Os blocos de vedação foram submetidos a ensaios físicos e mecânicos para determinação da AA, RLQ e resistência à compressão.

As medidas dimensionais foram realizadas com trena de dimensão máxima 2m da marca Tramontina, as medidas de massa foram realizadas em balança eletrônica Marte modelo AC 10K e a resistência à compressão determinada com auxílio de máquina universal de ensaios EMIC.

5.2.7 - Avaliação Ambiental

5.2.7.1 – Ensaio de Lixiviação e Solubilização

Os blocos de vedação queimados foram triturados e submetidos à determinação de ensaios de lixiviação e solubilização de acordo com as normas ABNT NBR 10005 e 10006, respectivamente.

Capítulo 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 - Caracterização das matérias-primas

6.1.1 - Caracterização da argila

6.1.1.1 - Caracterização mineralógica

Difratometria de raios-X da argila

A Figura 6.1 apresenta o difratograma de raios-X da argila. Pode ser observado que os picos de difração predominantes são correspondentes à caulinita - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ao quartzo - (SiO_2) . Outros minerais identificados são a montmorilonita - $(\text{Al}_{1,67} \cdot \text{Na}_{0,33} \cdot \text{Mg}_{0,33}) \cdot (\text{SiO}_5)_2(\text{OH})_2$; gibsita - $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$; goetita - $(\text{FeO}(\text{OH}))$ e mica muscovita - $(\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

As argilas cauliníticas, predominantes em Campos dos Goytacazes/RJ (VIEIRA e MONTEIRO, 2004; VIEIRA *et al.*, 2005), são caracterizadas por apresentarem comportamento de queima refratário. Temperaturas máximas em torno de 1200 °C a 1350 °C são consideradas normais para estas argilas, em aplicações específicas de materiais refratários e porcelanas (ABAJO, 2000). O quartzo constitui a principal impureza presente. A gibsita contribui para o aumento da refratariedade das argilas e da perda de massa durante a queima. Portanto, sua presença é indesejável. A mica muscovita é um mineral com textura lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. Desde que apresente tamanho de partícula reduzido, a mica muscovita pode atuar como fundente devido à sua composição rica em óxidos alcalinos. Na argila utilizada neste trabalho foram identificados picos de difração de baixa intensidade, que indicam traços de montmorilonita nas argilas da região. A montmorilonita é um argilomineral altamente plástico e que apresenta uma grande tendência de re-hidratação, o que pode acarretar problemas no processamento.

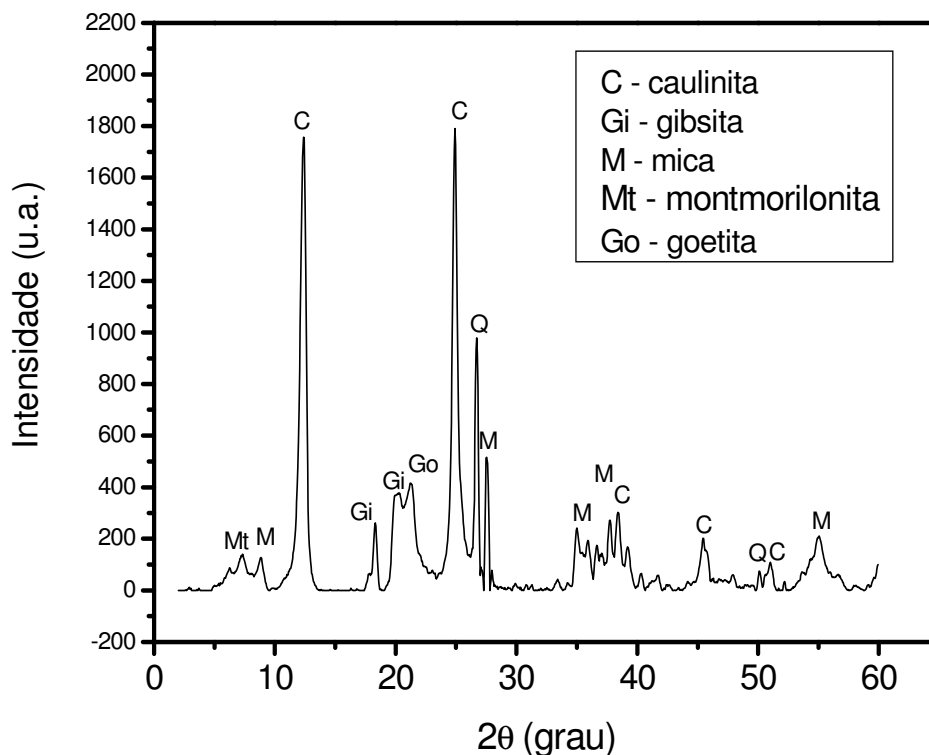


Figura 6.1 - Difratoograma de raios-X da argila.

Análise termogravimétrica da argila

A Figura 6.2 apresenta as curvas ATD/TG/DTG da argila. Pode-se observar que a argila tem uma perda de massa total de 15,2%. A maior das perdas de massa, 8,9%, está associada à desidroxilação da caulinita, representada por pico endotérmico a 489,3°C. A 266,3°C ocorre outra reação endotérmica devido à eliminação de água dos hidróxidos. A perda de massa desta reação é de 3,3%. Nas temperaturas iniciais de aquecimento ocorre perda de massa de 3,0% devido à eliminação de água de umidade. Finalmente, a 954,4°C ocorre uma suave reação exotérmica, que de acordo com a literatura (SANTOS, 1989) deve-se à decomposição da metacaulinita e a conseqüente formação de novas fases.

A elevada perda de massa é típica das argilas de Campos dos Goytacazes/RJ e constitui um dos principais fatores que conferem à cerâmica após queima, elevada porosidade, conforme demonstrado por Vieira e Monteiro (2003). De acordo com o referido trabalho, uma perda de massa típica de cerâmicas de qualidade situa-se entre 5 e 7%.

O resíduo investigado neste trabalho não contribui para melhorar esta deficiência da argila, já que sua perda de massa é considerável, conforme será apresentado mais adiante.

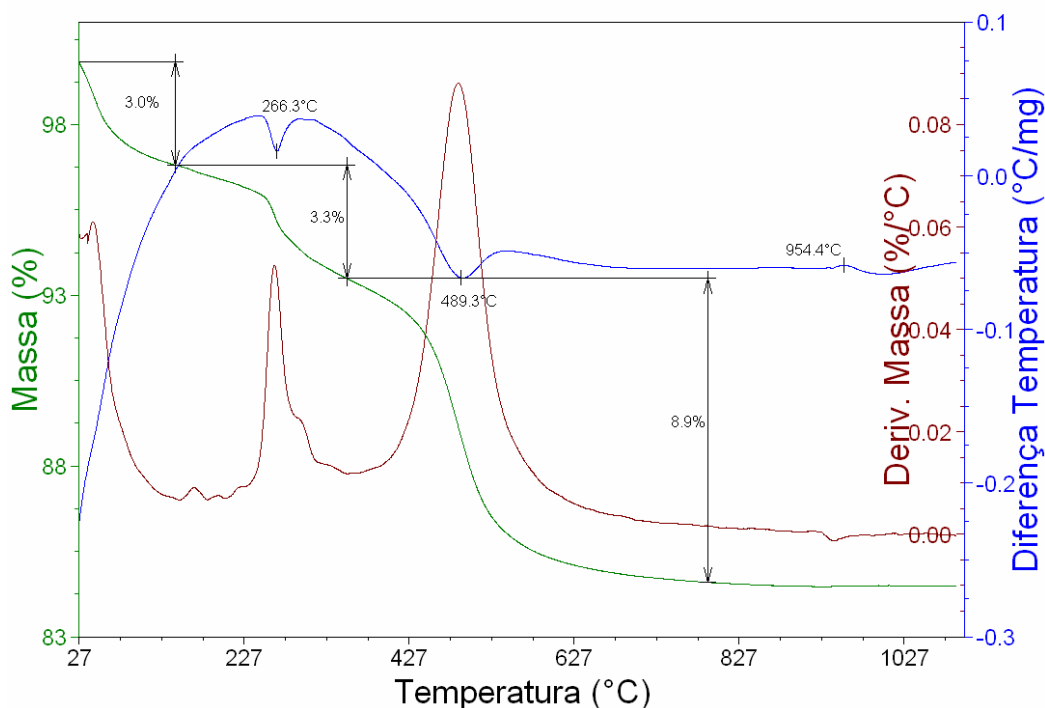


Figura 6.2 - Curvas de ATD/TG/DTG da argila.

6.1.1.2 - Caracterização química

Fluorescência de Raios-X da argila

A Tabela 6.1 apresenta a composição química da argila. É possível observar que a argila é predominantemente constituída dos óxidos SiO_2 e Al_2O_3 , os quais estão em sua maioria combinados formando os aluminosilicatos como a mica muscovita e a caulinita.

O elevado teor de óxido de ferro confere uma coloração avermelhada ao produto após a queima. Os óxidos alcalino-terrosos CaO e MgO estão presentes na estrutura da mica muscovita e eventualmente na montmorilonita. Os óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) são fundentes muito ativos e têm como finalidade a formação de fase líquida, necessária para uma densificação acentuada da cerâmica após a queima com boa consolidação das partículas. Nas argilas de Campos dos Goytacazes/RJ, estes óxidos encontram-se na composição, por exemplo, de mica muscovita. Traços

de feldspatos, mineral que dá origem à argila, são eventualmente identificados nas argilas da região. A perda ao fogo (PF) ocorre principalmente devido à perda de água de constituição dos argilominerais, desidratação de hidróxidos, oxidação de matéria orgânica e decomposição de carbonatos. A elevada perda ao fogo desta argila está associada, sobretudo, à perda de água de constituição da caulinita e à desidratação da gibsita. Este fato será comprovado através das análises termogravimétrica (TG) e termodiferencial (ATD).

Tabela 6.1. Composição química da argila.

Argila amarela caulinítica (AAC)										
Componente	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	PF
%	0,66	25,64	43,59	1,55	0,25	1,63	0,15	0,11	10,38	15,20
Traços	Na, Cr, Rb, Sr									

6.1.1.3 - Caracterização física

Distribuição de tamanho de partículas da argila

A Figura 6.3 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partículas da argila após destorroamento e peneiramento em malha de 14 mesh (abertura de 1,2 mm). Nota-se que o teor de argilomineral ou “fração argila” é de 53,8% em massa. A “fração argila” representa tamanho de partícula inferior a 2 µm e confere à massa cerâmica plasticidade em mistura com água, possibilitando assim uma consistência plástica que possibilita conformar as peças por extrusão. Isto ocorre porque os argilominerais, responsáveis pelo aporte de plasticidade, estão associados a este intervalo de tamanho de partícula (ABAJO, 2000; SANTOS, 1989).

O teor de silte, partículas com tamanhos compreendidos entre 2 e 20 µm, é de 34,3%. Já o teor de areia, que corresponde às partículas maiores que 20 µm é de 11,9%.

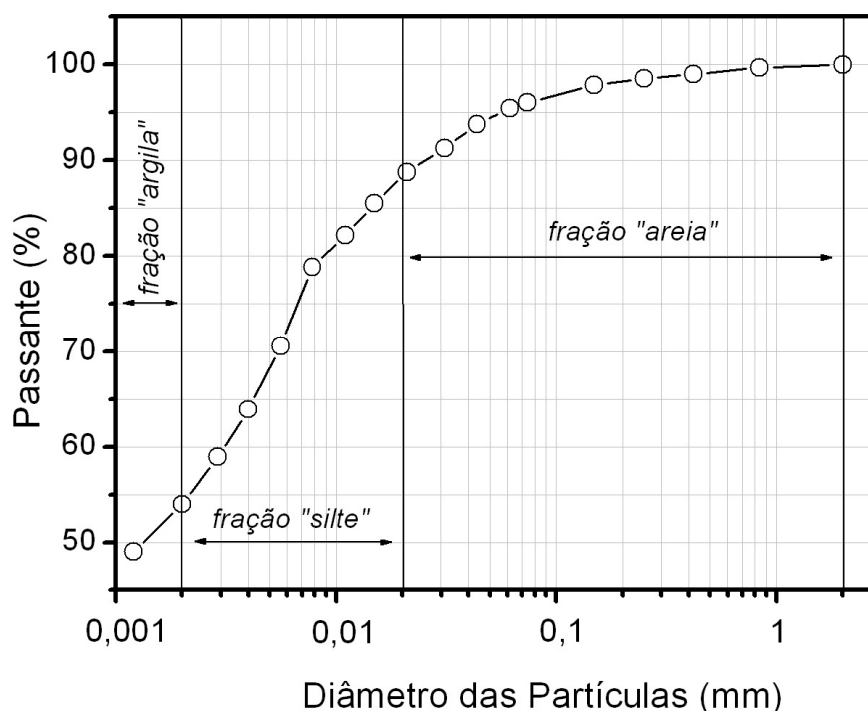


Figura 6.3 - Curva de distribuição de tamanho das partículas da argila.

A Figura 6.4 mostra a localização da argila AAC no Diagrama de Winkler (SANTOS, 1989). Este diagrama baseia-se na granulometria das argilas para delimitar regiões apropriadas à fabricação de determinados produtos tais como tijolo maciço, região **1**; blocos vazados, região **2**; telhas, região **3** e produtos de difícil produção, região **4**. Como pôde ser observado, a argila AAC localiza-se na região **3**, apropriada para a fabricação de telhas. A incorporação do resíduo PPE, com granulometria mais grosseira, conforme será mostrado, vai deslocar a argila para uma posição mais inferior no diagrama de Winkler. Entretanto, como a argila encontra-se no limite superior da região **3**, este deslocamento não vai interferir na sua trabalhabilidade.

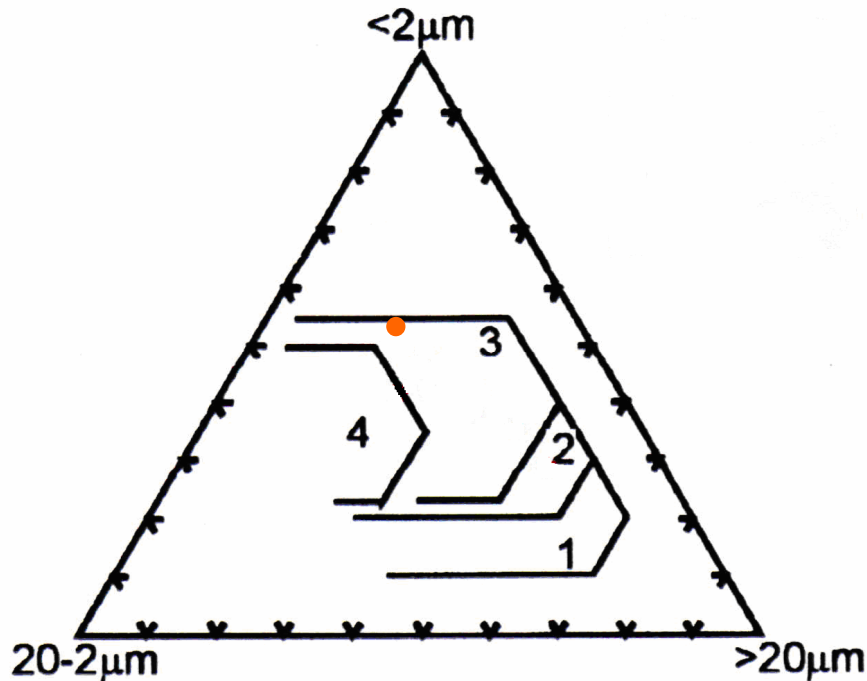


Figura 6.4 - Diagrama de Winkler com a localização da argila AAC.

6.1.2 - Caracterização do PPE

6.1.2.1 - Caracterização mineralógica

Difratometria de Raios-X do PPE

A Figura 6.5 apresenta o difratograma de raios-X do resíduo PPE. Suas principais fases cristalinas estão associadas aos compostos de ferro e de cálcio. Os compostos de ferro identificados são óxidos nas fases α , β e γ . A fase α corresponde à hematita. A fase β é metaestável e se converte à fase α em temperaturas acima de 500°C. Já a fase γ , também metaestável, converte-se à fase β em temperaturas elevadas. A fase γ ocorre naturalmente como maguemita, que apresenta propriedades magnéticas. Os compostos de cálcio identificados apresentam-se na forma de sulfato (Sf) e de carbonato (Cc). Notam-se ainda picos de difração associados ao quartzo (Q). Deve ser ressaltado que, devido à composição química complexa, que será apresentada mais adiante, podem existir outras fases cristalinas minoritárias como silicatos complexos. Devido a esta composição mineralógica, o resíduo se constitui como um material não plástico. Como as argilas de Campos dos Goytacazes, dentre elas a AAC, são de elevada plasticidade, o resíduo pode

contribuir para ajustar a trabalhabilidade da argila, conforme será mostrado adiante. Durante a queima, espera-se um comportamento inerte do resíduo, pois, nas temperaturas típicas de queima de cerâmica vermelha e em condições oxidantes, os óxidos de ferro apresentam-se como Fe^{3+} , de caráter refratário (ABAJO, 2000). Já a presença de compostos de Ca, pode ser um fator limitante à quantidade a ser incorporada do resíduo, já que pode acarretar problemas de eflorescência, abordados mais adiante. Além disso, a calcita, carbonato de cálcio, durante decomposição, apresenta significativa perda de massa que contribui para aumentar a porosidade da cerâmica. Neste caso, o resíduo deve ser incorporado em argila que seja submetida a temperaturas de queima inferiores à de decomposição da calcita.

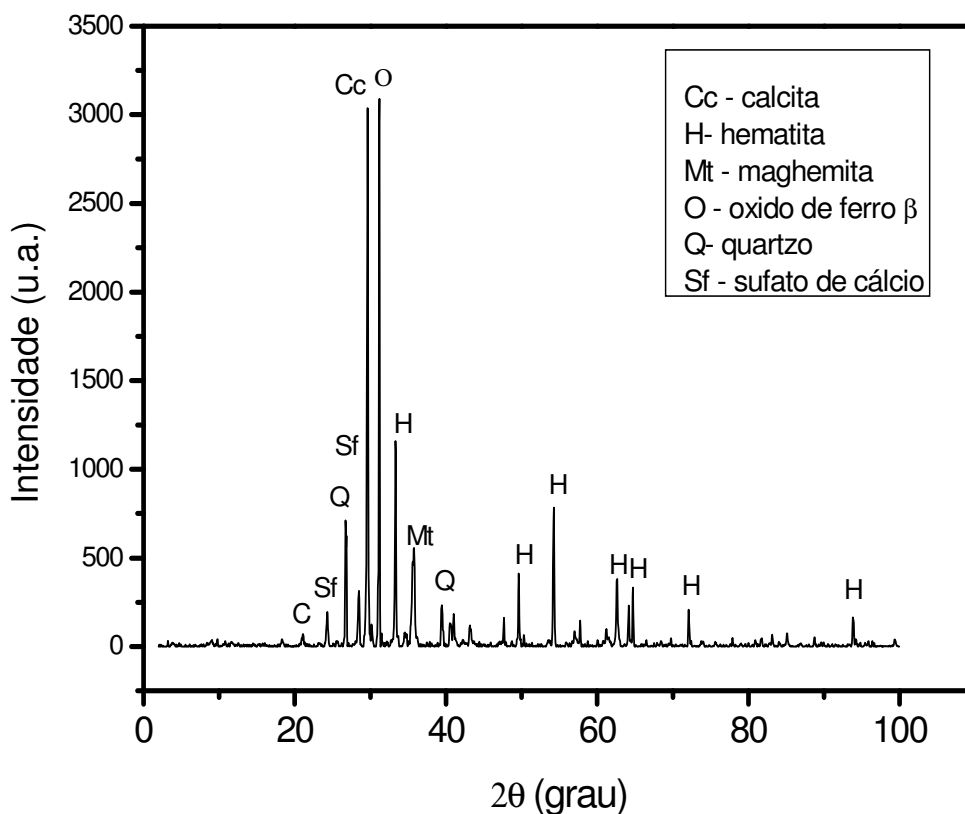


Figura 6.5 - Difratograma de raios-X do PPE.

Análise termogravimétrica do PPE

A Figura 6.6 mostra as curvas de ATD/TG/DTG do resíduo. Esta análise possibilita a complementação da caracterização mineralógica por DRX e ainda conhecer o comportamento térmico do resíduo. As principais reações são: a $328,0^{\circ}\text{C}$

ocorre uma reação exotérmica que pode ser atribuída à oxidação de matéria orgânica presente. Na temperatura de 548,5°C ocorre um pico exotérmico bastante pronunciado que corresponde à combustão de finos de coque. A perda de massa desta reação é de 4,50%. Já a 695,6°C ocorre reação endotérmica que pode ser atribuída à decomposição da calcita, cuja perda de massa é de 4,42%. A partir daí ocorre uma perda de massa de 2,66% que pode estar associada à fusão da silvita (cloreto de potássio – KCl) e à decomposição da dolomita. Estes dois minerais não foram identificados por DRX, possivelmente devido à sobreposição de picos de difração ou ainda à pequena quantidade no resíduo PPE. Tais resultados evidenciam que o resíduo não é estável termicamente, ocorrendo reações com liberação de gases, sobretudo, CO₂. Do ponto de vista cerâmico, a hematita, principal constituinte do resíduo, permanece inalterada após o processo de queima nas temperaturas típicas de fabricação de cerâmica vermelha.

Do ponto de vista ambiental, a emissão de CO₂ deve ser avaliada e comparada com a emissão em condições industriais sem o resíduo na massa argilosa.

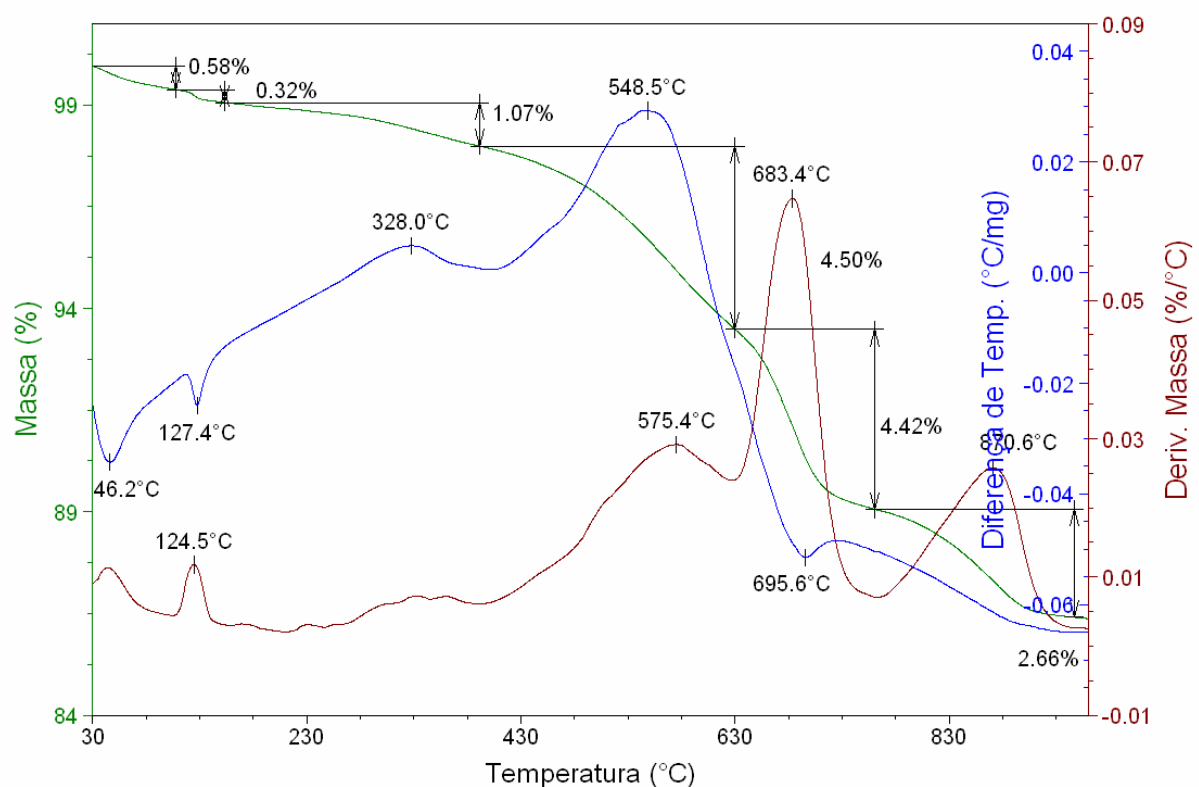


Figura 6.6 - Curvas de ATD/TG/DTG do resíduo PPE.

6.1.2.2 - Caracterização química

Fluorescência de raios-X do PPE bruto

A Tabela 6.2 mostra a composição química do resíduo. O PPE é constituído predominantemente de Fe_2O_3 , 61,26%. Observa-se também uma considerável perda ao fogo, 10,40%, associada, sobretudo, à decomposição da calcita e à combustão dos finos de coque, conforme indicado na Figura 6.6. O CaO , segundo maior constituinte, encontra-se principalmente na forma de carbonato, mas o cálcio pode estar ainda como sulfato, conforme já discutido na Figura 6.5. Já a sílica, SiO_2 , está na forma de quartzo livre e possivelmente formando silicatos complexos.

Do ponto de vista cerâmico, a predominância de Fe_2O_3 pode contribuir para enaltecer a coloração avermelhada dos produtos. Por outro lado, impossibilita a utilização do resíduo para a fabricação de cerâmicas de coloração clara.

A possibilidade de surgimento de eflorescência, deposição salina na superfície da peça cerâmica, devido à presença de calcita é minimizada pelo uso deste resíduo, pois o carbonato de cálcio causa eflorescência considerada de baixa magnitude.

Tabela 6.2. Composição química do PPE.

Resíduo (PPE)										
Componente	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	PF
%	2,050	1,156	5,527	1,639	0,183	1,527	13,68	0,970	61,26	10,40
Traços	Na, P, V, Cr, Ni e Rb									

Espectroscopia Mössbauer do PPE

A Figura 6.7 apresenta o espectro Mössbauer do PPE. Tal espectro apresenta um dubleto (linha rosa) e três sextetos (linhas marron, verde e azul), indicando a existência de compostos superparamagnéticos e magnéticos, respectivamente.

A Tabela 6.3 apresenta os parâmetros determinados através da técnica espectroscopia Mössbauer. Os parâmetros de maior importância para efeito da determinação qualitativa e quantitativa dos compostos existentes na amostra são: o

deslocamento isomérico (ISO), o campo hiperfino (B_{hf}) e o momento quadrupolar (QUA) mostrados a seguir.

Tabela 6.3 – Principais parâmetros da espectroscopia Mössbauer (300K)

Espectro	ISO	ISO (corrigido para ^{57}Co)	QUA	B_{hf}	Composto	%
Sexteto 1 (marron)	0,26	0,37	-0,21	51,75	Hematita	72,80%
Dubleto 1 (rosa)	0,18	0,29	0,78	--	Regime superparamagnético não identificado a 300K	10,38%
Sexteto 2 (verde)	0,12	0,23	0	50,00	Maguemita (sítio A)	9,53%
Sexteto 3 (azul)	0,24	0,35	0	50,00	Maguemita (sítio B)	7,29%

De acordo com Cornell e Schwertmann (2003) e com os parâmetros apresentados acima, na amostra de PPE analisada os 3 sextetos representam os compostos magnéticos: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maguemita). Já o composto representado no espectro por um dubleto pode ser um sítio paramagnético, talvez um hidróxido, ou nanopartículas magnéticas muito finas no regime superparamagnético. Nesta última hipótese, corresponderia a uma ampla distribuição de tamanho de partículas. Para sua determinação há que se fazer um ensaio em baixas temperaturas, da ordem de 4K.

Pode-se afirmar que cerca de 73% dos óxidos de ferro presentes no resíduo são hematita e cerca de 17% são maguemita.

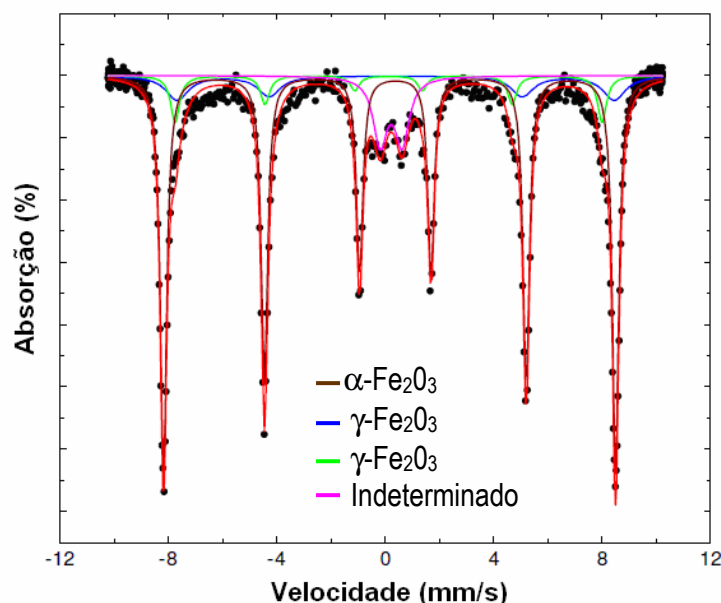


Figura 6.7 - Espectro Mössbauer a 300K em ar atmosférico do PPE.

6.1.2.3 - Caracterização física

Distribuição de tamanho de partículas do PPE

A Figura 6.8 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partícula do resíduo PPE. Observa-se distribuição de tamanho de partícula bastante apropriada para a fabricação cerâmica que geralmente utiliza material laminado abaixo de 2-3 mm. Todas as partículas do resíduo apresentam tamanho inferior a 1 mm. Aproximadamente 50% das partículas apresentam-se com tamanho inferior a 0,1 mm. Com esta distribuição de tamanho as partículas do PPE conseguem preencher os espaços entre os aglomerados de partículas constituintes da argila, apesar de mais de 50% da argila apresentar-se como “fração argila”, ou seja, de tamanho inferior a 2 μ m. Além disso, esta característica do resíduo, além de facilitar sua incorporação, minimiza eventuais problemas que possam ocorrer na cerâmica devido à presença de carbonato de cálcio e ainda a atuação da hematita como concentrador de tensão.

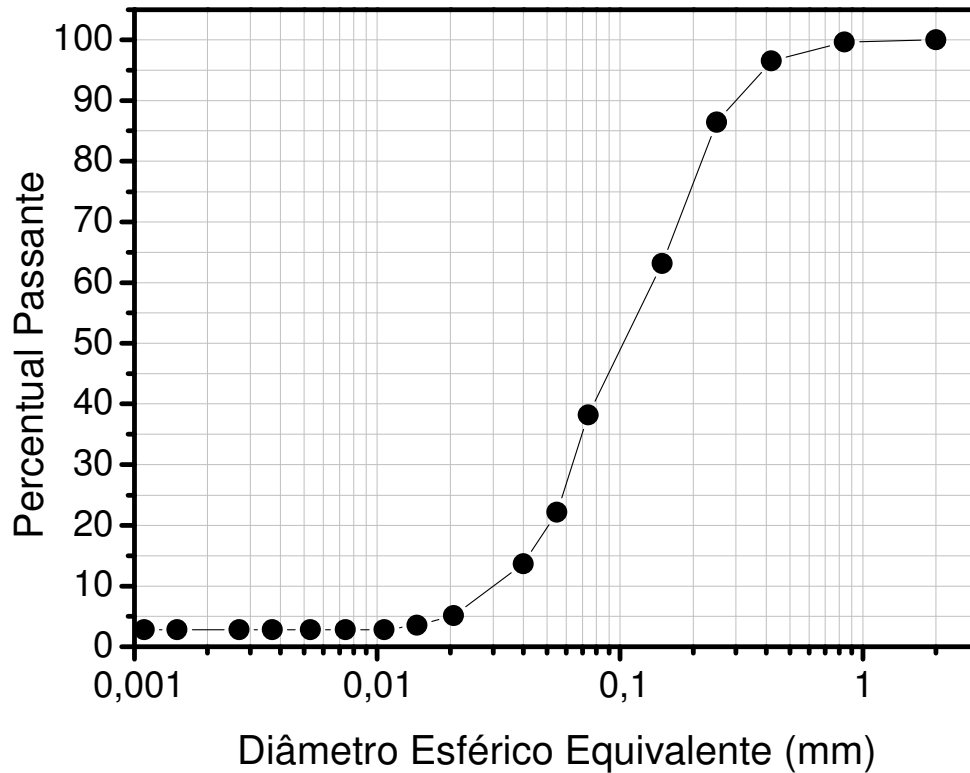


Figura 6.8 - Curva de distribuição do tamanho de partícula do resíduo PPE.

6.1.2.4 - Caracterização morfológica

Microscopia ótica do PPE

As micrografias apresentadas na Figura 6.9 correspondem ao resíduo PPE investigado na forma de pó. Nota-se uma variedade de tamanhos de partículas que estão de acordo com a curva granulométrica apresentada na Figura 6.8. A limitação da técnica de MO dificulta a identificação das partículas. Entretanto, é possível notar com certa clareza a presença de partículas de quartzo, indicada por seta vermelha e de partículas de compostos de ferro, por seta branca.

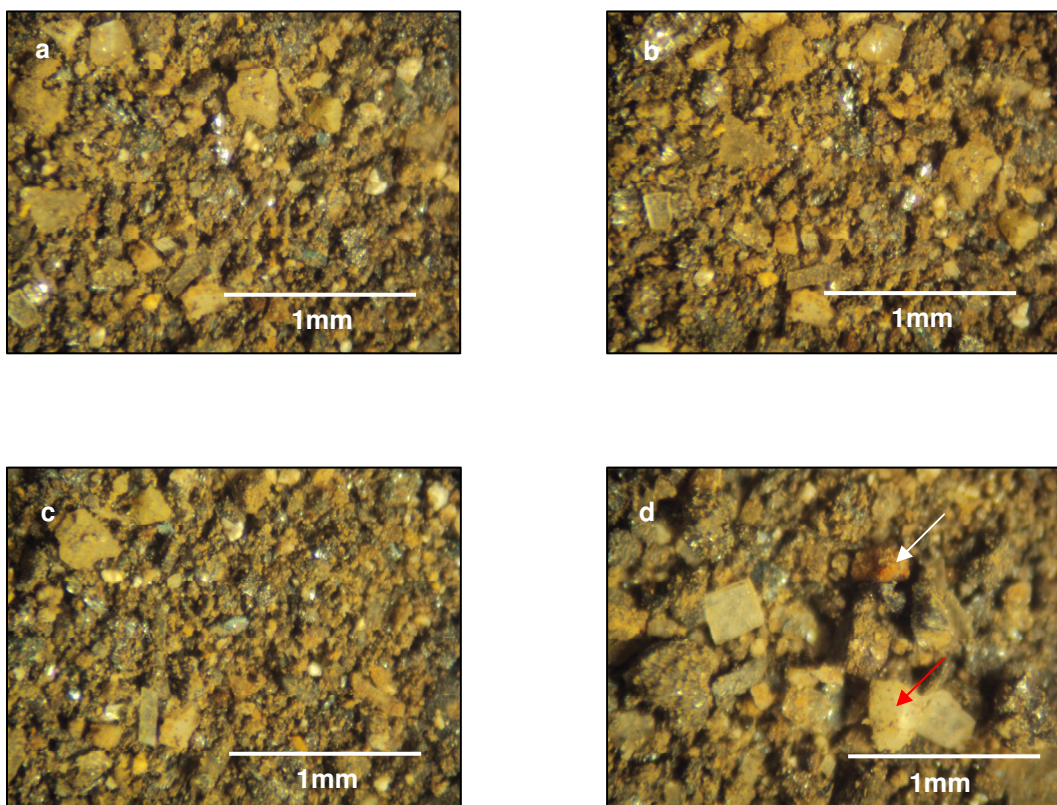


Figura 6.9 – a, b, c e d, micrografias de MO do PPE.

A Figura 6.10 mostra imagens de diferentes partículas do PPE. Nas micrografias destas figuras é possível observar partículas com variados tamanhos e de diferentes morfologias. A Figura 6.10.a apresenta um aglomerado de partículas constituído, sobretudo, de Ca, Mg e S. É possível notar que em sua superfície existem outras partículas menores, possivelmente agregadas por fracas forças de ligação química.

Já as Figuras 6.10.b e 6.10.c mostram partículas constituídas basicamente de carbono, C, que estão associadas aos finos de coque existentes no resíduo PPE.

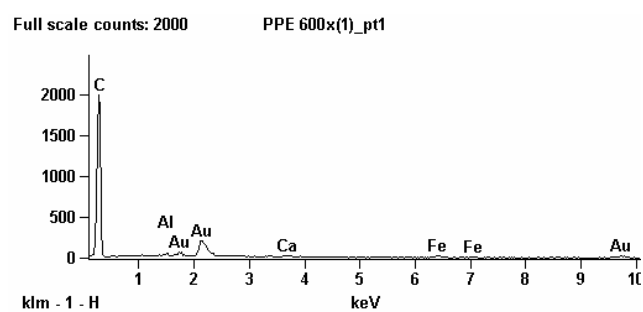
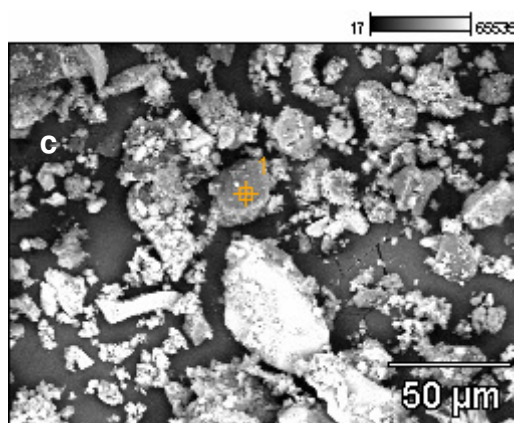
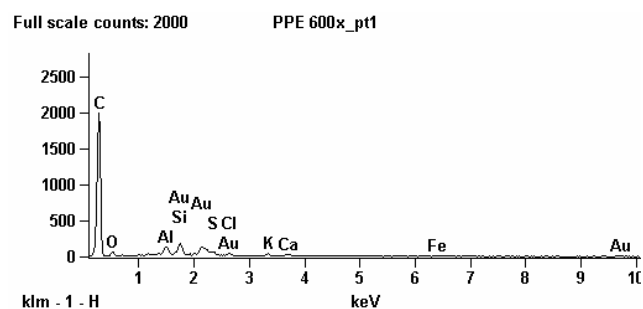
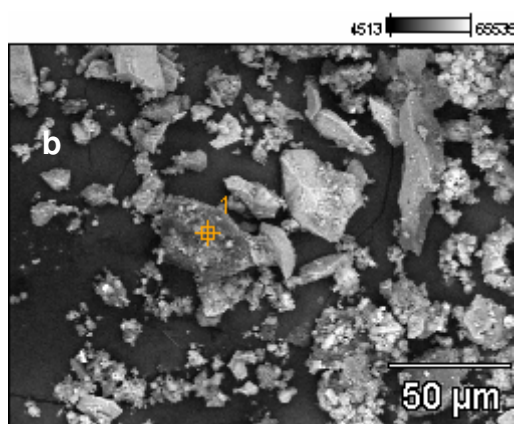
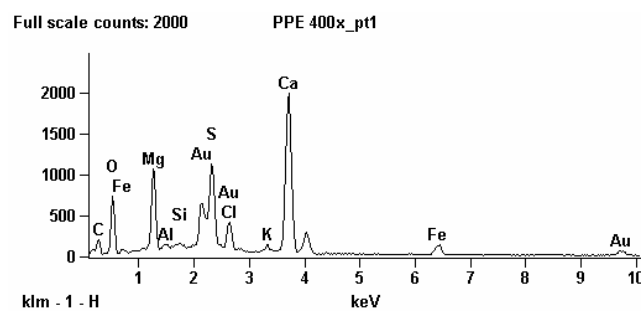
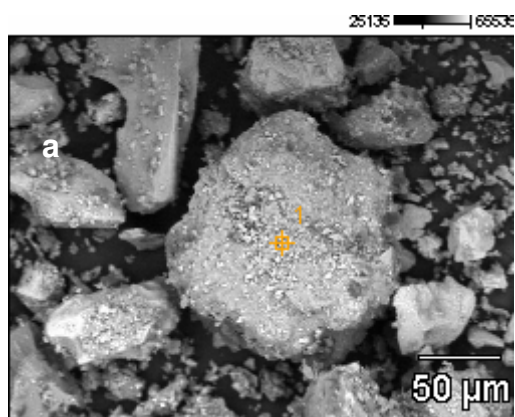


Figura 6.10 - Micrografias de MEV do PPE com análise química pontual por EDS.

As Figuras 6.11 e 6.12 apresentam micrografia de MEV do PPE com mapeamento por EDS de Ca e S e de Fe, respectivamente. Nota-se na Figura 6.11 a associação de Ca e de S em algumas partículas do PPE, conforme indicação de seta branca. Estas partículas evidenciam a presença de sulfato de cálcio. Já a Figura 6.12 mostra um predomínio de partículas de Fe, conforme já indicado por DRX e FRX.

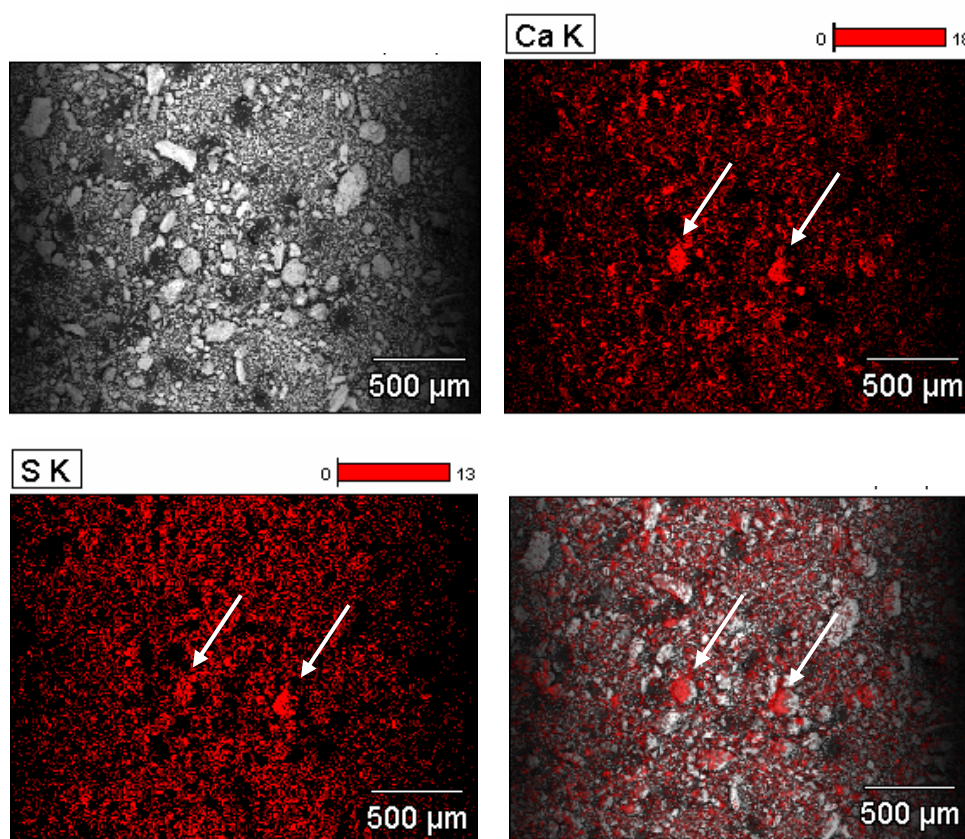


Figura 6.11 - Micrografia de MEV do **PPE** com mapeamento por EDS de Ca e S.

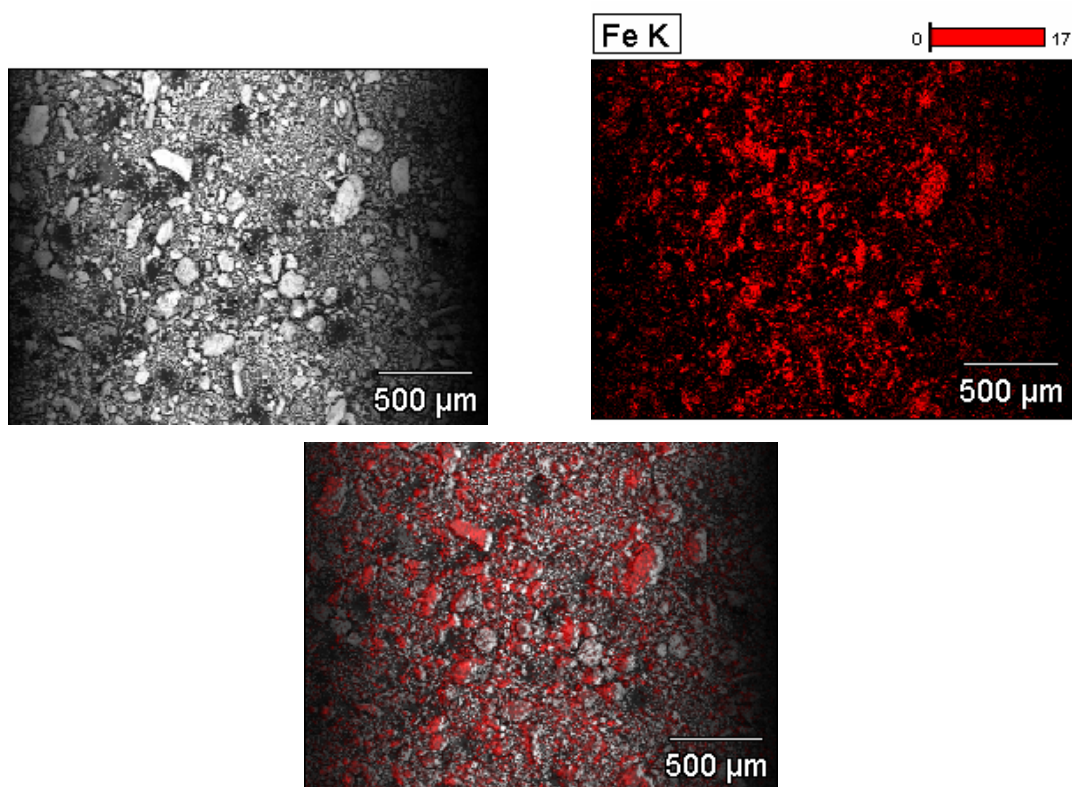


Figura 6.12 - Micrografia de MEV do PPE com mapeamento por EDS de Fe.

As Figuras 6.13 e 6.14 apresentadas a seguir correspondem a micrografias de MEV de frações do resíduo PPE separadas por diferença de densidade, obtidas após dispersão do resíduo PPE em bromofórmio PA, cuja densidade é $2,89 \text{ g/cm}^3$. O fracionamento do resíduo foi realizado com a finalidade de separar os minerais e assim possibilitar caracterização mais detalhada. Entretanto, conforme será mostrado, o resíduo apresenta-se como aglomerado o que acarretou a presença dos mesmos compostos nas frações de maior e menor densidade.

A Figura 6.13 apresenta micrografias de MEV da fração do resíduo PPE, com densidade inferior a $2,89 \text{ g/cm}^3$, com espectros EDS dos três pontos indicados sobre a imagem. As partículas correspondentes aos pontos 1 e 3 apresentam constituição química similar com a presença de Ca, S e Si. Já a partícula correspondente ao ponto 2 apresenta uma composição química mais complexa com a presença de Ca, Cl, Fe, K, S e Si. Na verdade, estas partículas são aglomerados dos minerais constituintes do resíduo. A presença de Cl e K na partícula do ponto 2 indica a presença do mineral silvita, KCl.

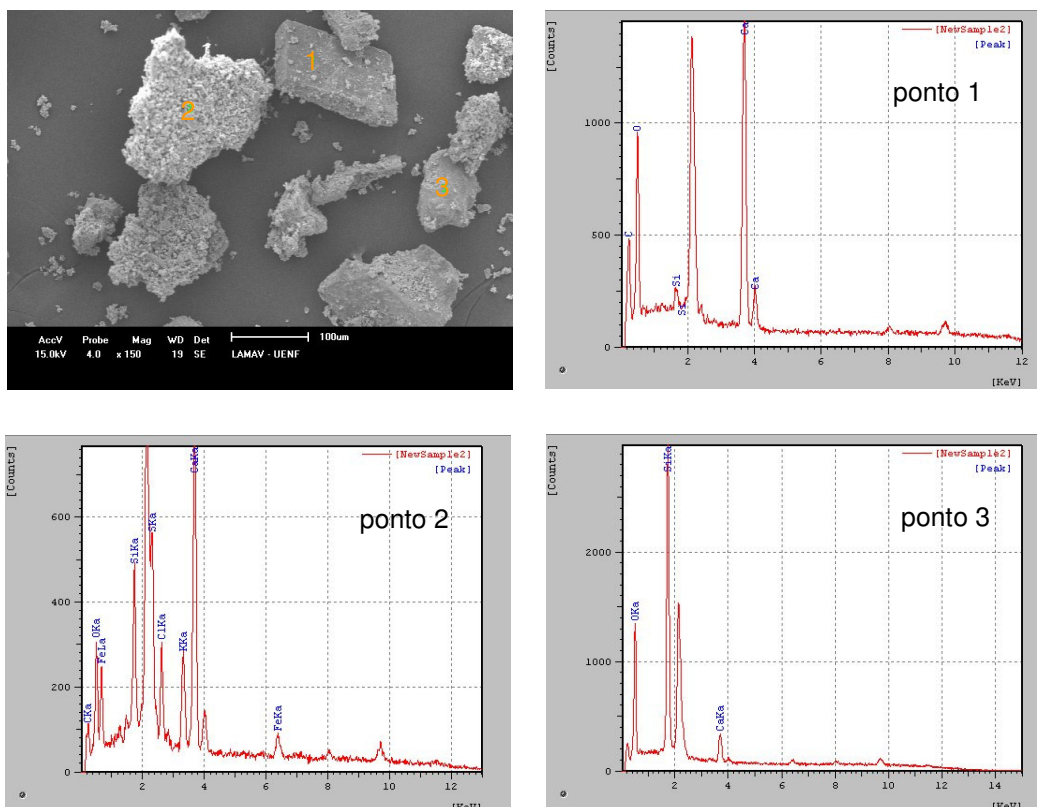


Figura 6.13 - Micrografia de MEV do PPE com densidade inferior a 2,89 g/cm³ com espectros de EDS.

A Figura 6.14 apresenta micrografias de MEV da fração do resíduo com densidade superior a 2,89 g/cm³ com espectros EDS dos quatro pontos indicados sobre a imagem. Em todas as quatro partículas avaliadas ocorre a presença de Fe e de S. Na partícula correspondente ao ponto 1 foi notada ainda a presença de Ca, Cl, Mg e Si. Na partícula correspondente ao ponto 2 foi notada ainda a presença de Ca, Mg e Si. Já nas partículas correspondentes aos pontos 3 e 4 foi notada ainda a presença de Ca, Cl, K e Si.

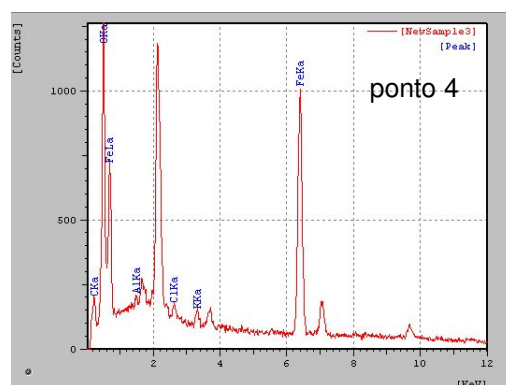
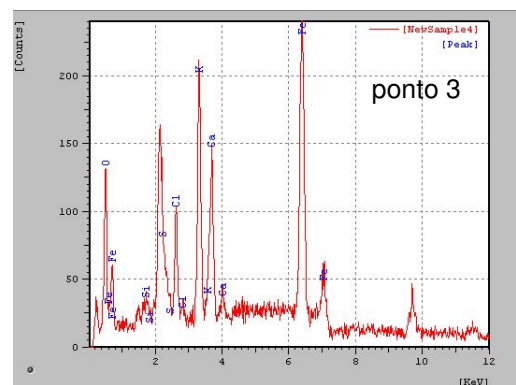
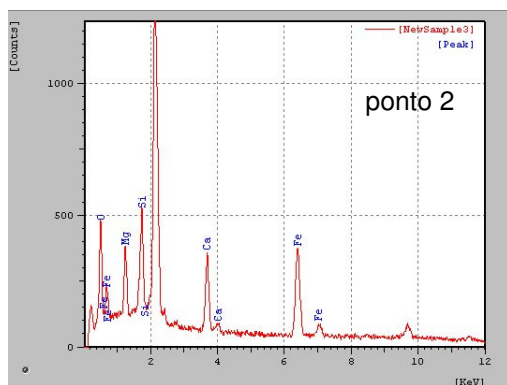
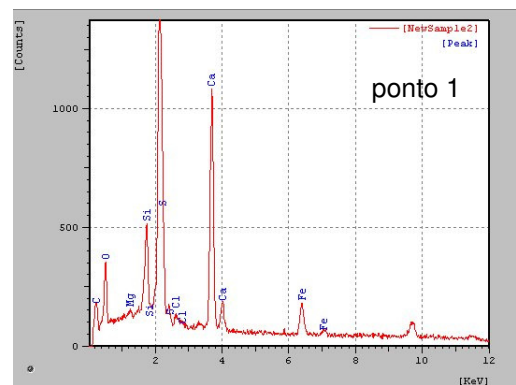
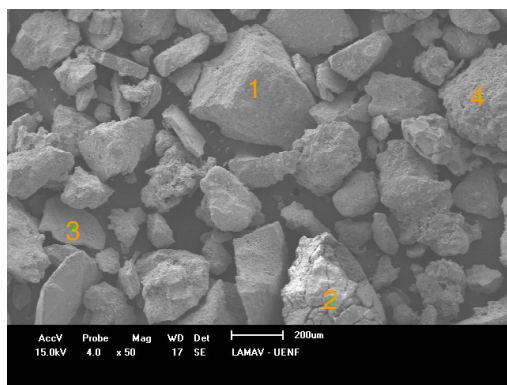


Figura 6.14 - Micrografia de MEV do PPE com densidade superior a 2,89 g/cm³ com espectros de EDS.

6.2 - Propriedades Físicas e Mecânicas

6.2.1. Plasticidade

A Figura 6.15 apresenta a localização das composições, em função do teor de PPE, num gráfico elaborado a partir dos limites de Atterberg que indica regiões de extrusão ótima e aceitável (MARSIGLI, 1997). O limite de plasticidade (LP) indica a quantidade de água mínima que a argila ou massa cerâmica devem conter para serem conformadas. O limite de liquidez (LL) corresponde à máxima quantidade de água que a argila ou massa cerâmica possam conter para ainda serem moldáveis. Já o índice de plasticidade (IP) representa a diferença entre o LL e LP, indicando a faixa de consistência de plástica. O limite de plasticidade é um parâmetro de grande interesse tecnológico já que apresenta a quantidade de água mínima necessária para que a argila ou a mistura de argilas alcance a consistência necessária para sua conformação no estado plástico. A água adicionada à massa cerâmica atua de duas maneiras. Primeiramente, atua no preenchimento dos poros das partículas, sendo chamada de água intersticial. Em seguida a água localiza-se entre as partículas, facilitando a conformação das peças, sendo esta denominada água lubrificante. Sua eliminação na etapa de secagem é responsável pela retração da peça.

Os números na Figura 6.15 representam a quantidade de resíduo PPE incorporado na argila. É possível observar que a argila pura, 0, localiza-se fora da região de extrusão aceitável, indicando que a argila investigada é de excessiva plasticidade. Com a incorporação de 5% do resíduo ocorre redução tanto do IP quanto do LP da argila, possibilitando sua localização no limite da região de extrusão aceitável. Com o aumento da quantidade de resíduo incorporado a argila desloca-se em direção à região de extrusão ótima. Entretanto, devido à elevada plasticidade da argila, nem a incorporação de 20% de resíduo possibilitou alcançar esta região.

Estes resultados mostram que o resíduo atua como um material não plástico o qual ajusta a plasticidade da argila, sendo altamente benéfico quando adicionado a argilas de excessiva plasticidade. Desta forma, o resíduo possibilita melhora na etapa de conformação da cerâmica com redução na quantidade de água de extrusão e redução na retração de secagem, minimizando eventual surgimento de trincas.

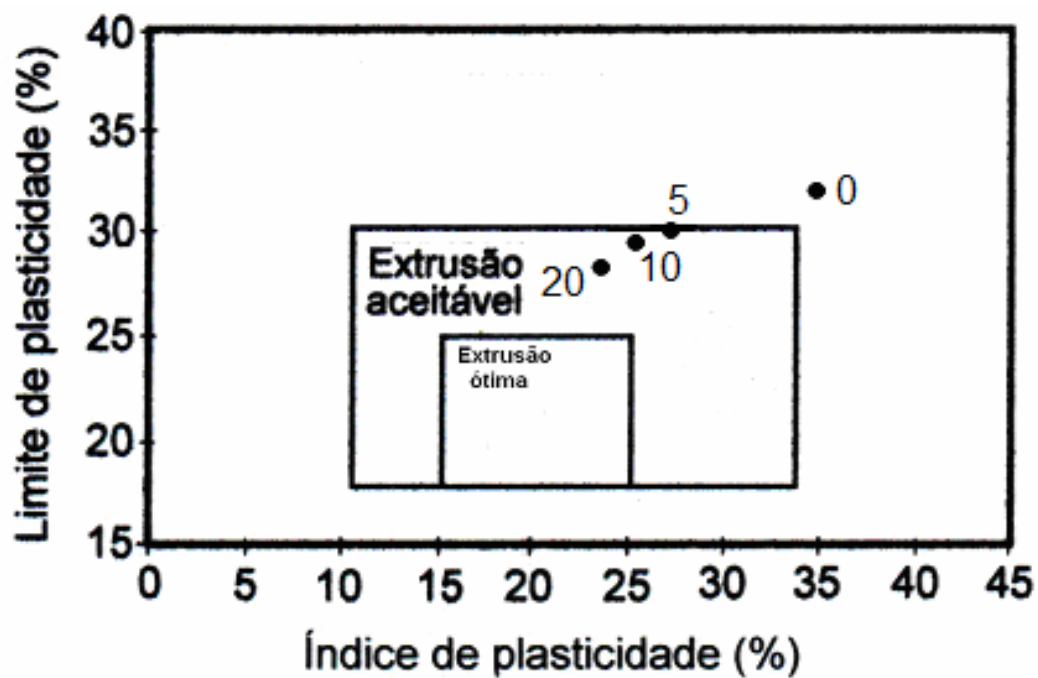


Figura 6.15 - Prognóstico de extrusão por meio dos limites de Atterberg.

6.2.2 - Densidade a Seco/Densidade Relativa à Seco

A Tabela 6.4 apresenta a densidade a seco, a densidade teórica e a densidade relativa a seco das composições. A densidade a seco foi determinada pelo método geométrico com auxílio de paquímetro e balança. A densidade teórica foi calculada a partir da densidade real da argila, $2,70 \text{ g/cm}^3$, e do resíduo, $3,86 \text{ g/cm}^3$, determinados por picnometria. Como as matérias-primas apresentam densidades reais diferentes, somente por meio da densidade relativa é possível verificar o efeito do resíduo no empacotamento da argila. Nota-se que a densidade relativa para as massas com 0, e 5% de resíduo foi de 0,64. Nota-se que para incorporações de mais de 10% em massa de PPE ocorreu ligeiro aumento da densidade relativa a seco, indicando um melhor empacotamento das partículas durante a etapa de conformação. Isto é benéfico no sentido de reduzir a retração de secagem e de queima e ainda favorecer a consolidação das partículas durante a queima.

Tabela 6.4 - Densidade a seco, densidade teórica e densidade relativa a seco das composições.

Composição / Teor de Resíduo	Densidade a seco (g/cm³)	Densidade teórica (g/cm³)	Densidade relativa à seco
M0	1,74	2,70	0,64
M5%	1,77	2,76	0,64
M10%	1,85	2,82	0,66
M15%	1,89	2,87	0,66
M20%	1,96	2,93	0,67

As Figuras 6.16 a 6.18 apresentam as propriedades absorção de água (AA), retração linear (RLQ) e tensão de ruptura à flexão (TRF) das cerâmicas em função da temperatura de queima, respectivamente. Será observado que a temperatura de queima exerce uma significativa influência nas propriedades das cerâmicas acarretando redução da absorção de água e incremento da retração linear e da resistência mecânica.

6.2.3 - Absorção de Água

A Figura 6.16 apresenta a AA das cerâmicas queimadas, bem como o coeficiente de variação para cada temperatura. Nota-se que nas temperaturas de 650, 750 e 850°C há redução da absorção de água das composições com o incremento de PPE. As curvas são similares, mostrando que nestas temperaturas praticamente não ocorre variação significativa da porosidade aberta da cerâmica para a mesma composição. As reduções na AA da cerâmica com incorporação de 10 e 20% de PPE na temperatura de 750°C foram de 10,9 e 16%, respectivamente. Na temperatura de 950°C, inicialmente ocorre uma redução da absorção de água da cerâmica com até 15% de incorporação de PPE. Já com 20% de PPE ocorre um incremento da absorção de água, sem, entretanto, alcançar o valor correspondente ao da cerâmica de argila pura. Este resultado ocorre em função da decomposição da calcita com eliminação de CO₂ que acarreta porosidade na cerâmica. Este

comportamento será confirmado por ensaio de porosimetria de mercúrio apresentado adiante. A 1050°C, praticamente não ocorre variação da absorção de água da argila com a incorporação do PPE. A decomposição da calcita, bem como o caráter inerte do resíduo, dificulta o fechamento da porosidade aberta da argila numa temperatura em que a formação de fase líquida ocorre de maneira abundante nas argilas de Campos dos Goytacazes/RJ (VIEIRA *et al.*, 2004; VIEIRA *et al.*, 2005). Com relação ao coeficiente de variação (CV), nota-se que os valores são mais significativos para as composições queimadas a 1050°C. Isto ocorre devido às reações de sinterização mais pronunciadas que facilitam a dispersão de dados. A linha tracejada corresponde a 22%, limite superior para AA definido em norma.

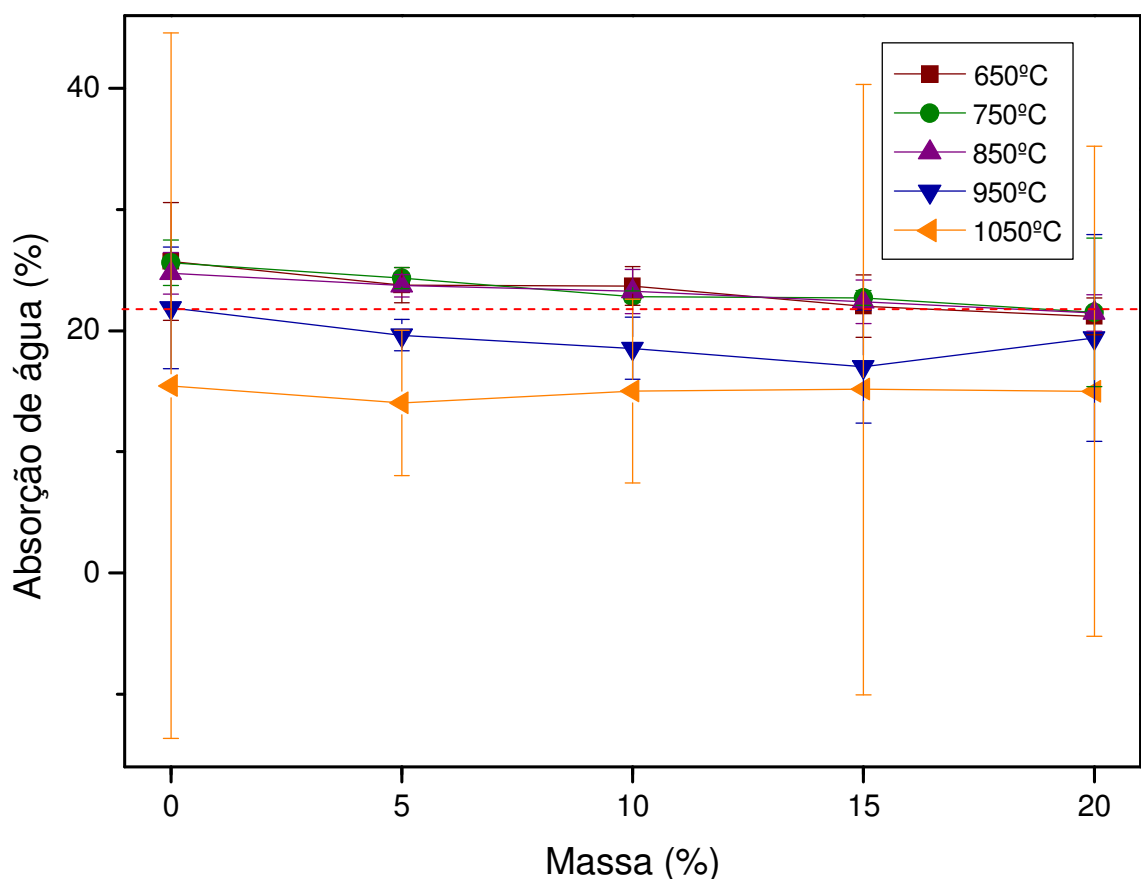


Figura 6.16 - Absorção de água das composições em função da temperatura de queima. As barras de erro representam os coeficientes de variação.

6.2.4 - Retração Linear

A Figura 6.17 apresenta a retração linear de queima (RLQ) das cerâmicas queimadas, bem como o CV para cada temperatura. Nota-se que nas temperaturas iniciais, 650 e 750°C, há variação insignificante da RLQ da argila com a incorporação do resíduo PPE. Na temperatura de 850°C há maior redução da propriedade RLQ da argila com o acréscimo do teor de PPE, sobretudo, com 20%. Na temperatura de 950°C, a RLQ da cerâmica aumenta até 15% de PPE e posteriormente reduz com adição de 20% do resíduo. Finalmente, a 1050°C, ocorre redução significativa da RLQ da cerâmica com o incremento de PPE incorporado. O caráter inerte do PPE durante a queima, bem como o aumento do grau de empacotamento são os principais fatores responsáveis pela redução da RLQ da argila contendo o resíduo. Em altas temperaturas, acima de 850°C, a decomposição da calcita e a consequente geração de CO₂ também contribuem para a redução da retração. Então, como explicar o aumento da retração com 10 e 15% de PPE na temperatura de 950°C? Observando o comportamento do CV associado à retração na temperatura de 850°C, nota-se uma dispersão significativa, sobretudo, com 0 e 20% de PPE. Isto significa que a curva da RLQ das composições queimadas a 850°C pode não ser representativa do real comportamento dos materiais nesta temperatura. Eventuais defeitos dimensionais nas peças e variação da temperatura no interior do forno podem também ter contribuído para a elevada dispersão nos dados obtidos.

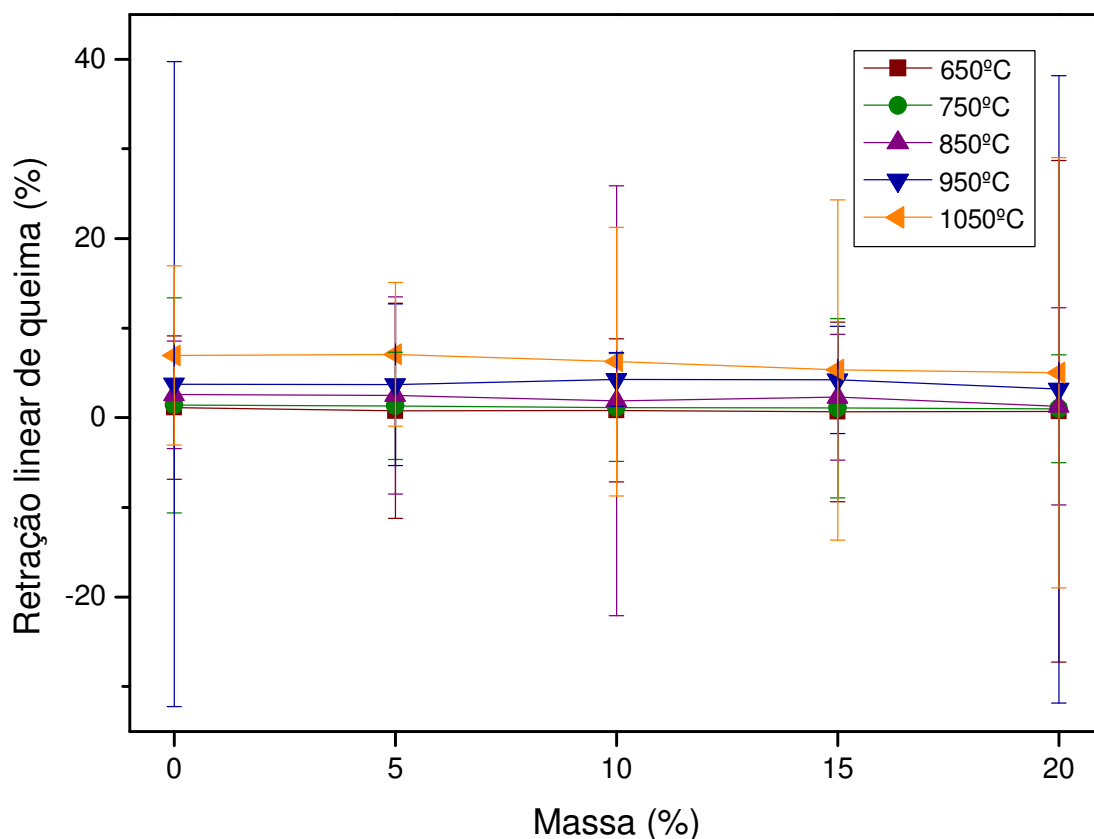


Figura 6.17 - Retração linear das composições em função da temperatura de queima. As barras de erro representam os coeficientes de variação.

6.2.5 - Tensão de Ruptura à Flexão

A Figura 6.18 apresenta a tensão de ruptura à flexão (TRF) das cerâmicas queimadas, bem como o CV para cada temperatura. Nota-se que nas temperaturas iniciais, 650 e 750°C, há pequena variação da resistência mecânica da argila com a incorporação do resíduo PPE. Na temperatura de 850°C todas as composições apresentam redução da resistência mecânica em comparação com a argila pura, sobretudo, com 20% de PPE. Na temperatura de 950°C ocorre redução da resistência mecânica da argila com 5% de PPE. Já com 10 e 15% ocorre um incremento desta propriedade. Com 20% de PPE, a resistência sofre brusca redução para praticamente retornar ao patamar inicial. Finalmente, a 1050°C, ocorre redução significativa da resistência mecânica para qualquer teor de PPE incorporado. Isto ocorre devido ao caráter inerte do resíduo que dificulta as reações de sinterização na argila, e ao aparecimento da porosidade proveniente da decomposição da calcita.

Avaliando o CV dos dados de resistência mecânica, pode-se concluir que, de modo geral, o resíduo não altera de forma significativa a TRF da argila, embora a porosidade apresente variação, conforme será mostrado na discussão dos resultados de porosimetria de mercúrio.

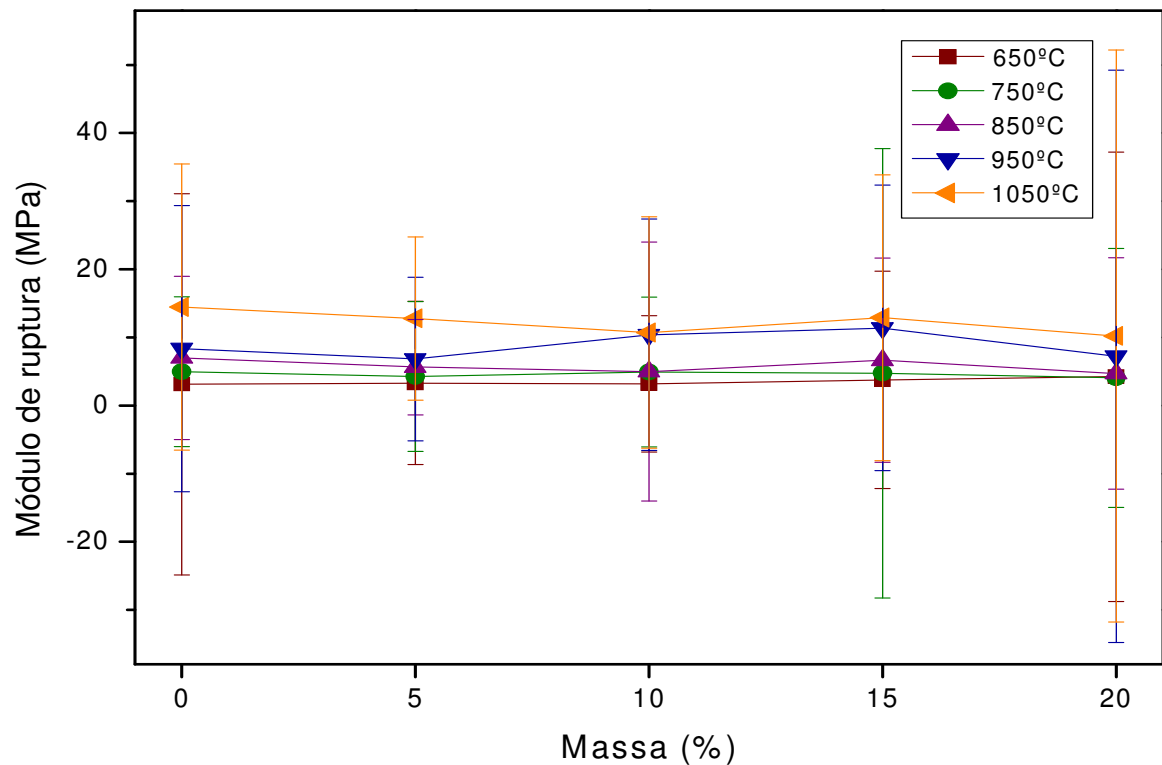


Figura 6.18 - Tensão de ruptura à flexão das composições em função da temperatura de queima. As barras de erro representam os coeficientes de variação.

6.3 - Microestrutura das Cerâmicas Queimadas

6.3.1 - Microscopia Ótica

A Figura 6.19 apresenta micrografias, obtidas por MO das cerâmicas sem resíduo, queimadas a 650, 850 e 1050°C. A cor avermelhada predominante das cerâmicas é devido à presença de cerca de 10% de compostos de ferro na argila, conforme indicado na composição química, Tabela 6.1. Podem ser observadas nas cerâmicas queimadas a 1050°C, partículas de quartzo (setas pretas) e partículas avermelhadas, possivelmente hematita (setas brancas), proveniente da desidratação do hidróxido de ferro, goetita, comum nas argilas de Campos dos Goytacazes/RJ (VIEIRA e MONTEIRO, 2002).

Partículas inertes como o quartzo e a hematita, podem atuar como pontos de concentração de tensão ocasionando o aparecimento de trincas, conforme mostradas na Figura 6.19. Nesta figura é possível notar trincas ao redor das partículas de hematita. Deve-se ressaltar que trincas com esta magnitude não foram observadas nas temperaturas mais baixas. Isto evidencia que a temperatura exerce uma influência significativa para o aparecimento deste tipo de trincas devido aos diferentes coeficientes de dilatação térmica das fases presentes.

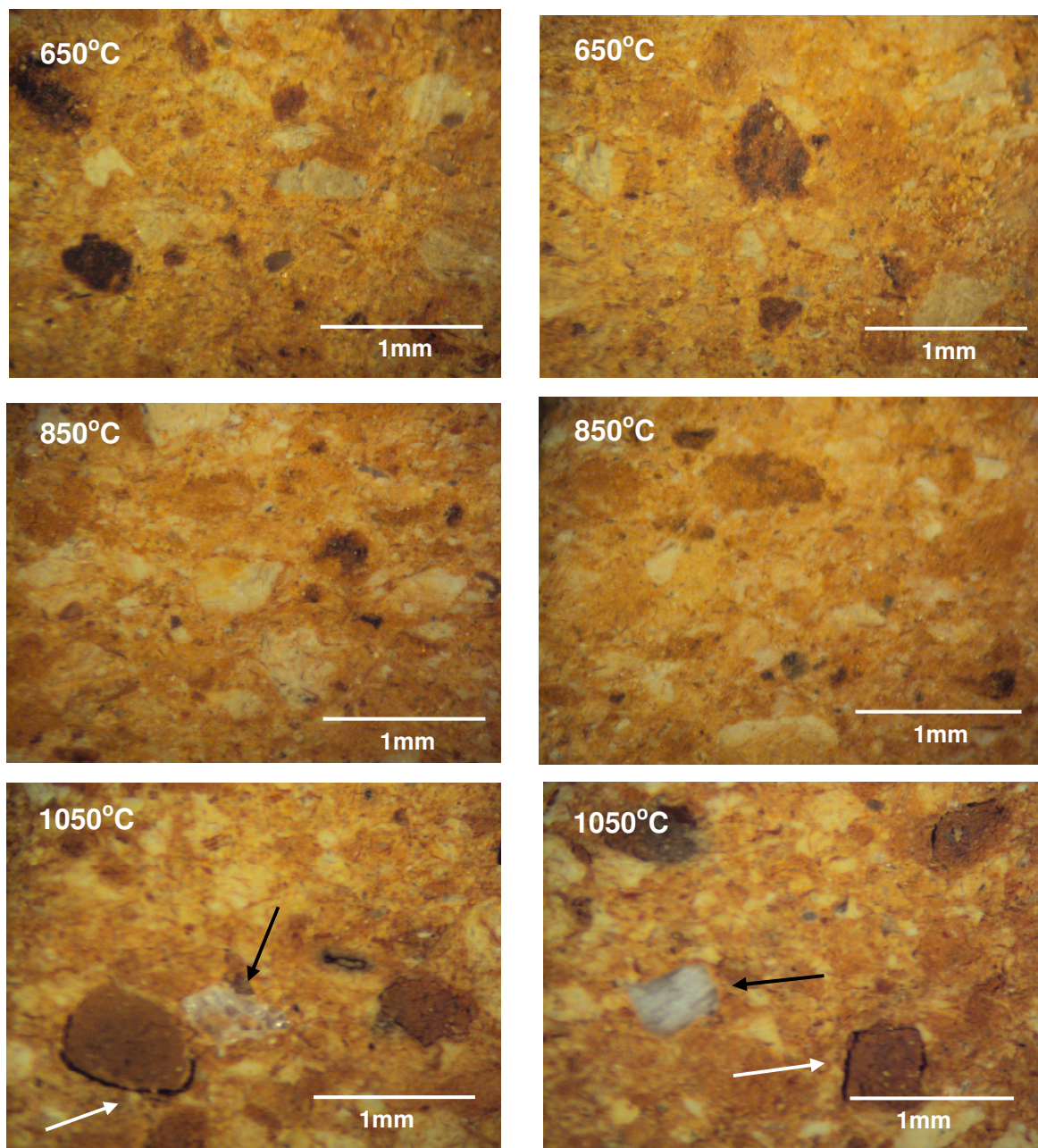


Figura 6.19 - Micrografias de MO da cerâmica sem PPE queimada a 650, 850 e 1050°C.

As Figuras 6.20 e 6.21 apresentam micrografias de MO das cerâmicas com 10% e 20% de PPE queimadas a 650, 850 e 1050°C, respectivamente. As diferenças mais significativas entre estas micrografias e as micrografias da cerâmica sem resíduo, Figura 6.19 são: presença de partículas de coloração escura, circundados em vermelho, fases claras, indicadas por setas vermelhas e poros esféricos isolados. As partículas de cor preta são constituídas de compostos de ferro provenientes do PPE. As fases brancas estão associadas ao cálcio, podendo ser

sulfato de cálcio, óxido de cálcio ou ainda silicato de cálcio, conforme indicam as curvas de ATD/TG e difratogramas de raios-X do resíduo. Já os poros esféricos e isolados podem ser resultantes da decomposição da calcita, bem como da evaporação da silvita, KCl.

As micrografias de MO revelam que o resíduo PPE acarreta defeitos na cerâmica quando queimada em temperaturas mais elevadas, possivelmente acima de 850°C.

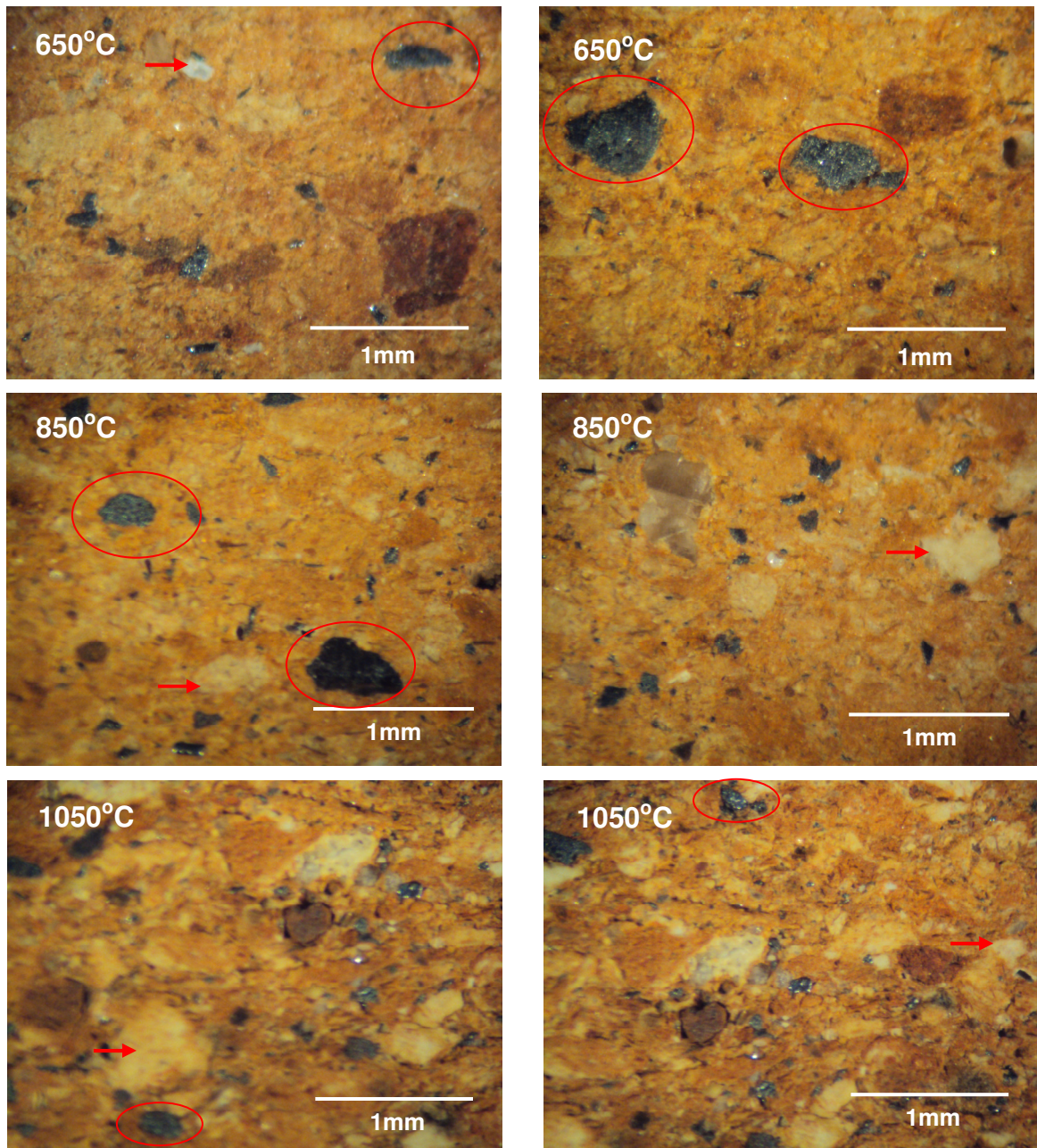


Figura 6.20 - Micrografias de MO da cerâmica com 10% de PPE queimada a 650, 850 e 1050°C.

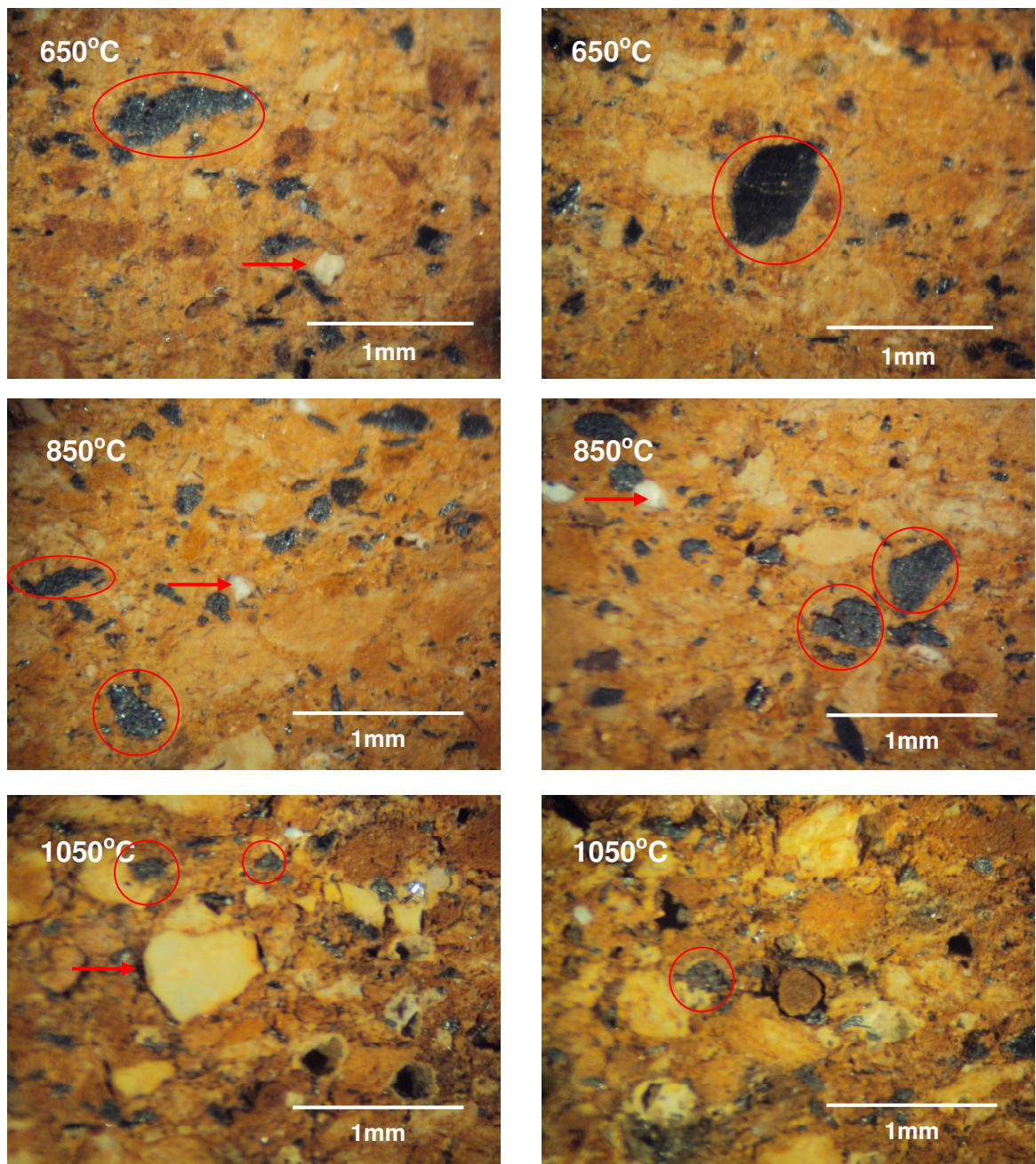


Figura 6.21 - Micrografias de MO da cerâmica com 20% de PPE queimada a 650, 850 e 1050°C.

6.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 6.22 apresenta micrografias de MEV da cerâmica sem PPE queimada a 650°C com mapeamento por EDS de regiões selecionadas. Nota-se na micrografia superior que o ponto 1 é constituído de Si, o qual está associado a uma partícula de quartzo dispersa numa matriz amorfa de aluminosilicato. Já na micrografia inferior, nota-se que a região indicada é constituída de Si, Al e Fe. Possivelmente trata-se de um aglomerado de aluminosilicato, metacaulinita, com hematita proveniente da decomposição do hidróxido de ferro, a goetita. Em ambas as micrografias, é possível observar lamelas e porosidade. Estas lamelas estão associadas ao argilomineral caulinita, que nesta temperatura apresenta uma estrutura amorfa denominada de metacaulinita. Esta textura lamelar com falhas é um indicativo de pouca consolidação das partículas, características típicas de argilas cauliníticas queimadas em baixa temperatura (VIEIRA *et al.*, 2004).

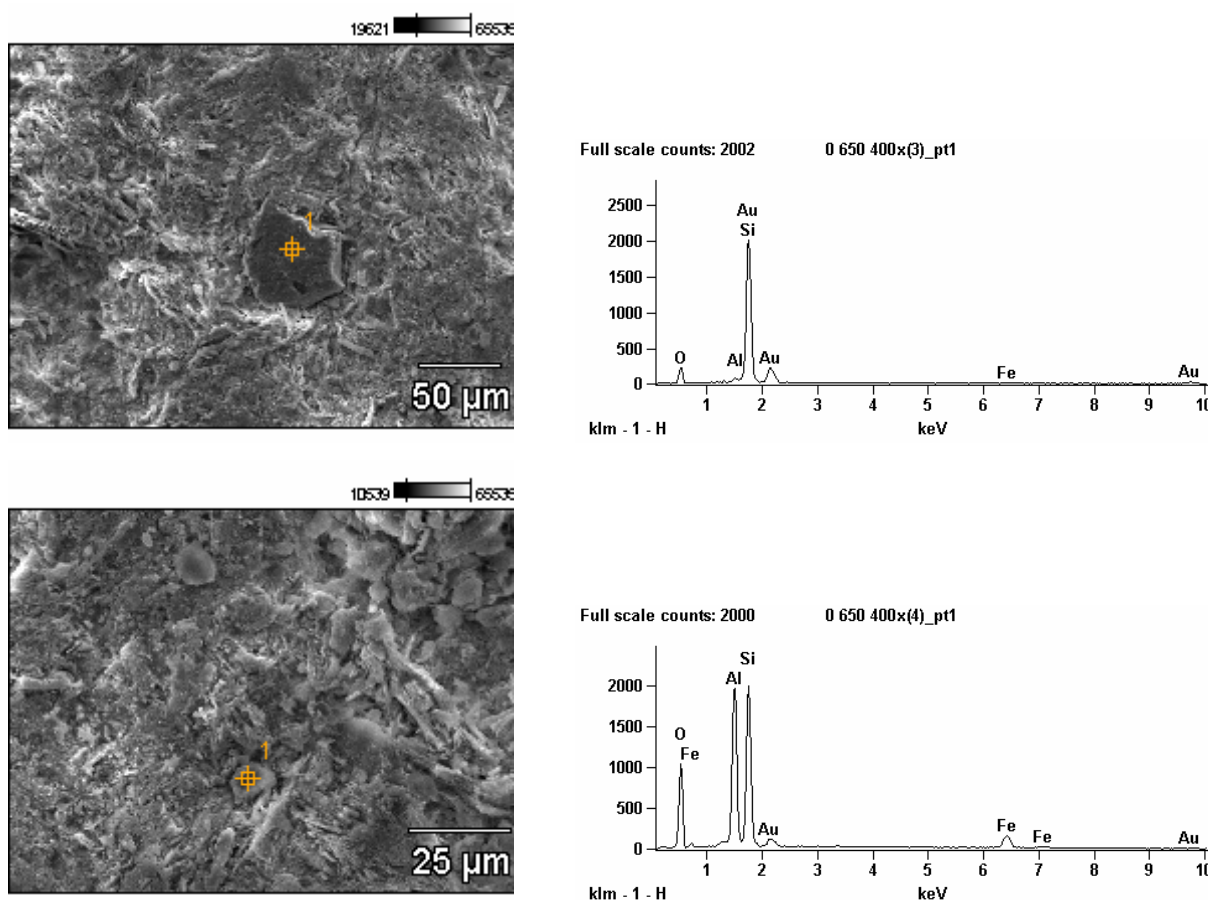


Figura 6.22 - Micrografias de MEV da cerâmica sem PPE queimada a 650°C com mapeamento por EDS.

As Figuras 6.23 e 6.24 mostram micrografias de MEV da cerâmica sem PPE queimada a 1050°C com mapeamento por EDS de regiões selecionadas. Nota-se em ambas as micrografias muita porosidade. Esta porosidade é resultante da etapa de compactação e gerada no próprio processo de queima, seja pela perda de massa, seja como consequência dos diferentes coeficientes de dilatação térmica das fases presentes na cerâmica. Mesmo na temperatura de 1050°C, a cerâmica apresenta esta porosidade em função também do caráter refratário de argilas caulínicas. Em ambas as micrografias são observadas regiões brancas, **1**, constituídas de Zr e Si, que possivelmente estão combinados formando um silicato de zircônio. As regiões **2** e **3** da micrografia da Figura 6.23 são constituídas basicamente de Si, Al e Fe, principais constituintes da argila, conforme mostrado na Tabela 6.1. Conforme já discutido, Si e Al formam predominantemente a matriz amorfa de aluminossilicato.

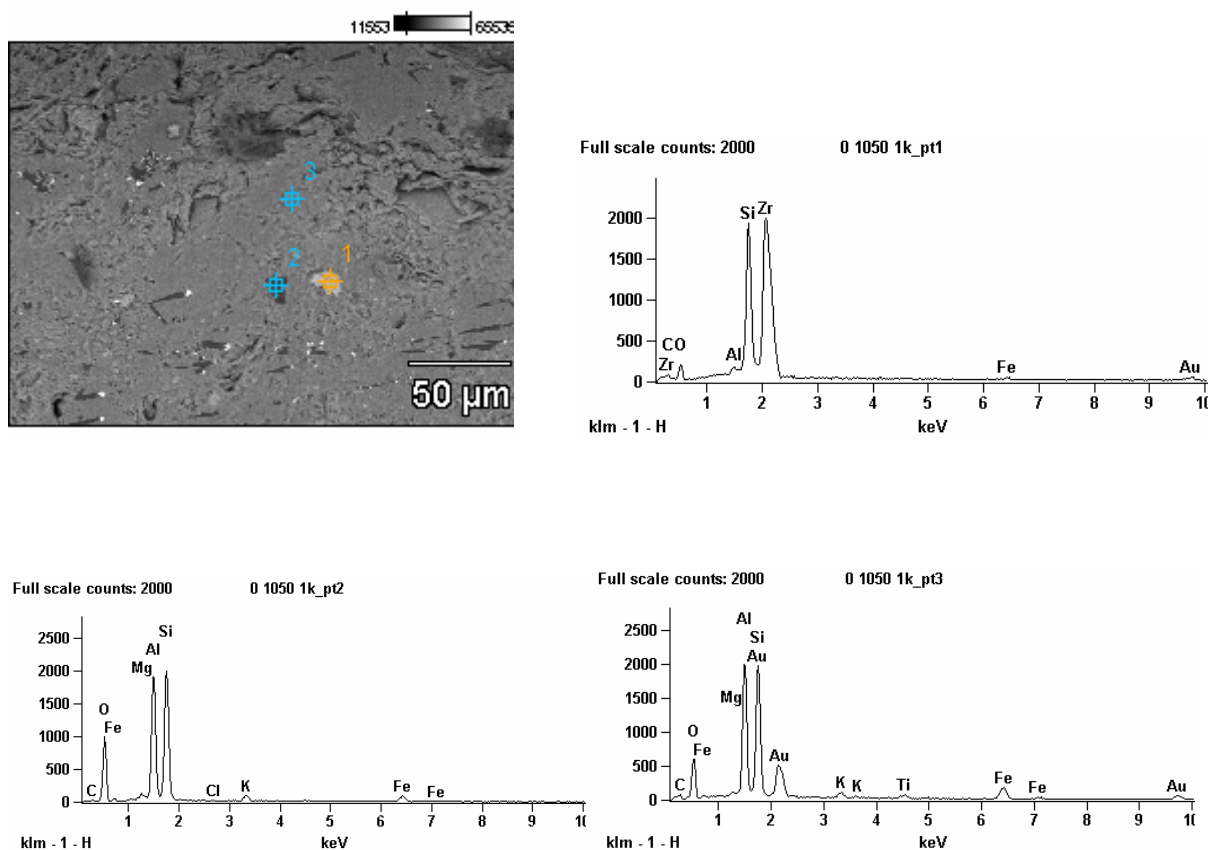


Figura 6.23 - Micrografias de MEV da cerâmica sem PPE queimada a 1050°C com mapeamento por EDS.

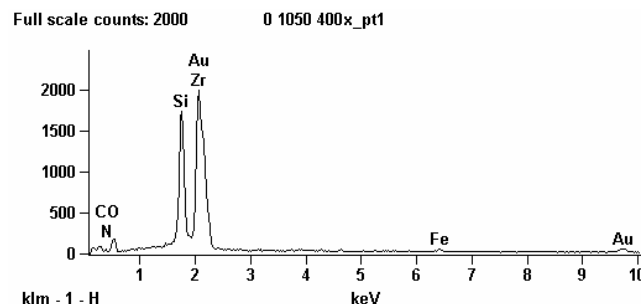
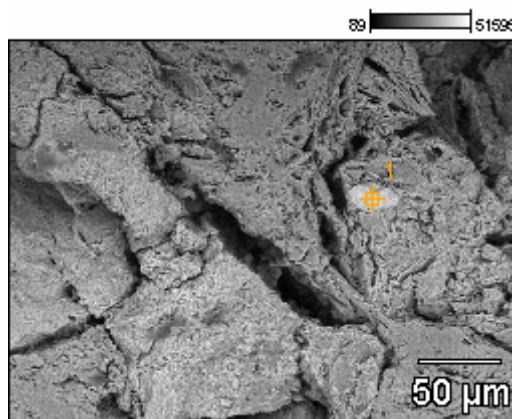
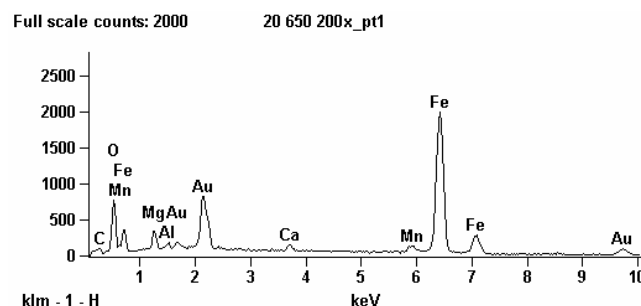
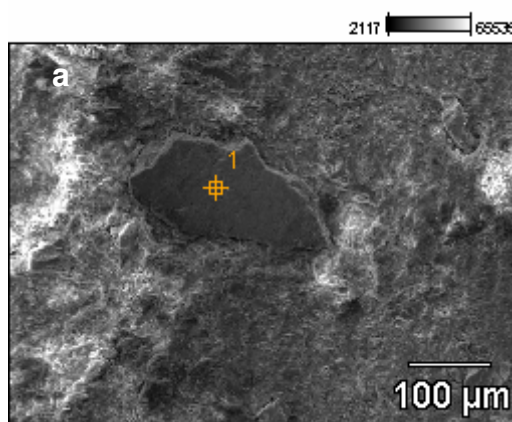


Figura 6.24 - Micrografia de MEV da cerâmica sem PPE queimada a 1050°C com mapeamento por EDS.

A Figura 6.25 mostra micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 650°C com mapeamento por EDS de regiões selecionadas. Nota-se nas micrografias **a** e **c** regiões predominantemente constituídas de Fe. Possivelmente estas regiões são partículas de compostos de ferro provenientes do resíduo com tamanho ao redor de 200 μm. Já a micrografia **b** mostra uma partícula de quartzo, constituída de Si, conforme espectro de EDS. Esta partícula é possivelmente proveniente da própria argila, embora o resíduo também apresente quartzo em sua constituição mineralógica. Observa-se também uma textura lamelar com muitos defeitos. Alguns destes defeitos são provenientes do próprio resíduo conforme mostrado nas micrografias óticas apresentadas na Figura 6.21.



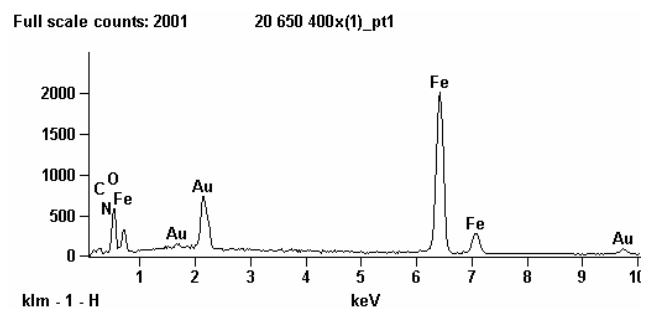
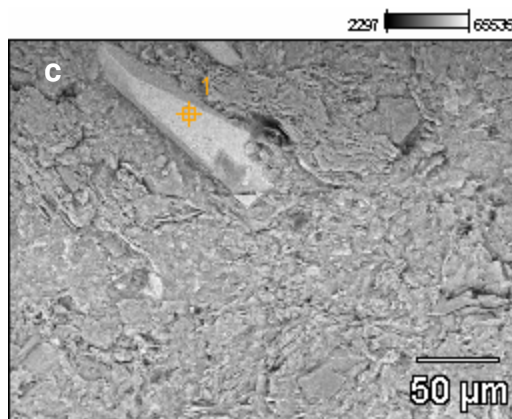
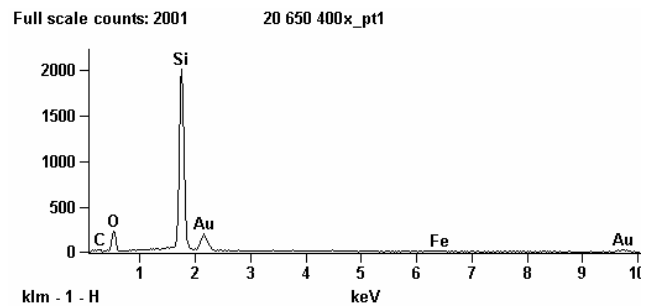
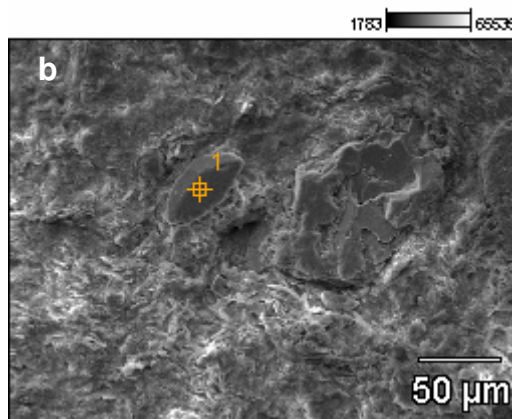


Figura 6.25 - Micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 650°C.

A Figura 6.26 mostra outras micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 650°C com mapeamento por EDS de regiões selecionadas. A micrografia **a** evidencia uma microestrutura porosa e pouco consolidada. A região 1 representa a matriz, constituída de uma fase amorfa de aluminossilicato com quartzo, mica muscovita e hematita como principais fases dispersas, conforme será apresentado mais adiante nos difratogramas de raios-X das cerâmicas queimadas. Nota-se que a região **1** da micrografia **b** é constituída de metais de terras raras. A presença de P sugere a existência do mineral monazita na argila.

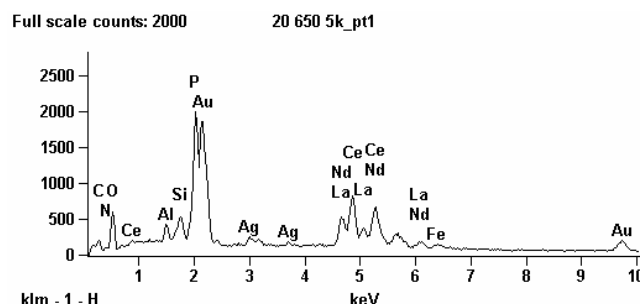
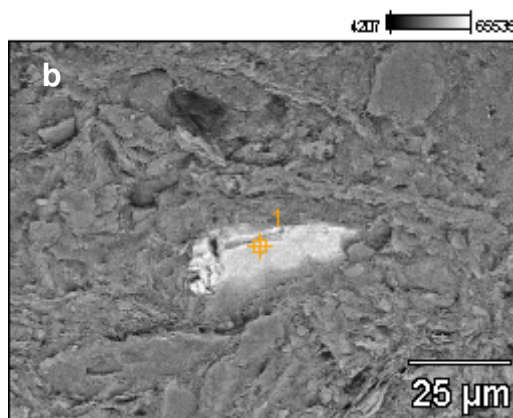
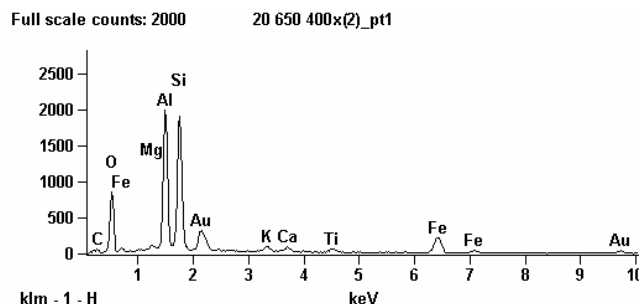
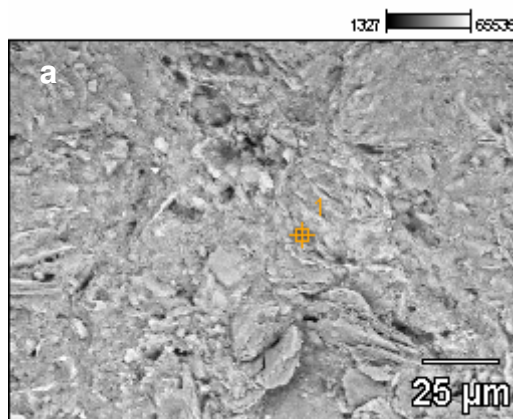


Figura 6.26 - Micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 650°C.

As Figuras 6.27 a 6.29 mostram micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 1050°C com mapeamento por EDS de regiões selecionadas. Em todas as micrografias é possível observar muitos defeitos. Conforme já mencionado, estes defeitos são intrínsecos da etapa de conformação da cerâmica juntamente com a perda de massa durante a etapa de queima, mas, sobretudo, como consequência da RLQ. A comparação da microestrutura das cerâmicas, com e sem resíduo, queimadas a 1050°C e a 650°C confirma esta afirmação. Nota-se ainda que as regiões selecionadas nas micrografias das Figuras 6.27 e 6.28 são aglomerados constituídos predominantemente de compostos de Ca e Fe provenientes do resíduo PPE. É possível observar falhas entre estes aglomerados e a matriz, indicando que o resíduo acarreta defeitos na cerâmica e que estes aglomerados atuam como um material inerte e de preenchimento. Nas temperaturas mais baixas de queima, devido à baixa retração, estes aglomerados não interferem de forma significativa para o aparecimento de defeitos na cerâmica. Por outro lado, a 1050°C, tais

aglomerados inertes acarretam estas falhas em virtude dos diferentes coeficientes de dilatação térmica. Já na Figura 6.29 é possível observar uma partícula de quartzo que também acarreta os mesmos defeitos na cerâmica que os aglomerados do resíduo descritos anteriormente. Entretanto, é mais provável que esta partícula de quartzo seja proveniente da própria argila.

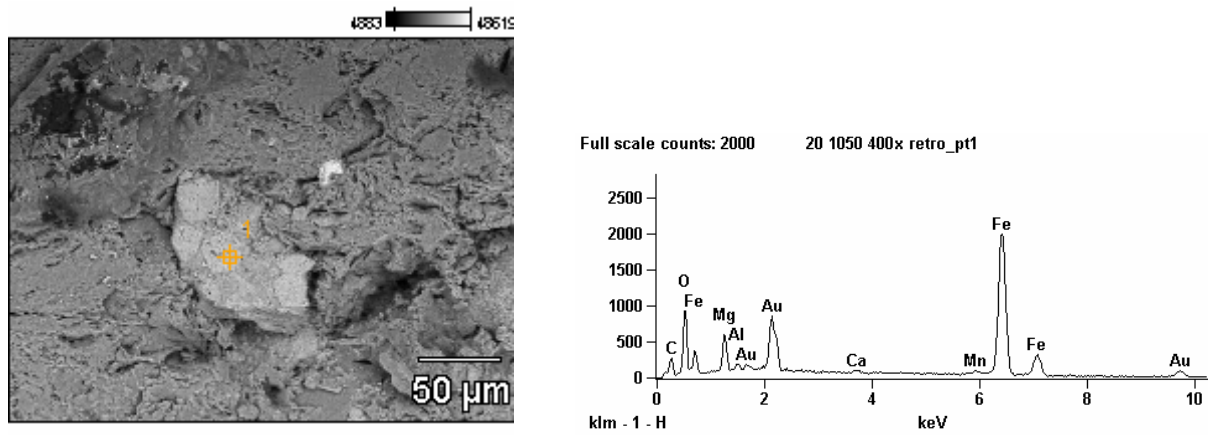


Figura 6.27 - Micrografia de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 1050°C.

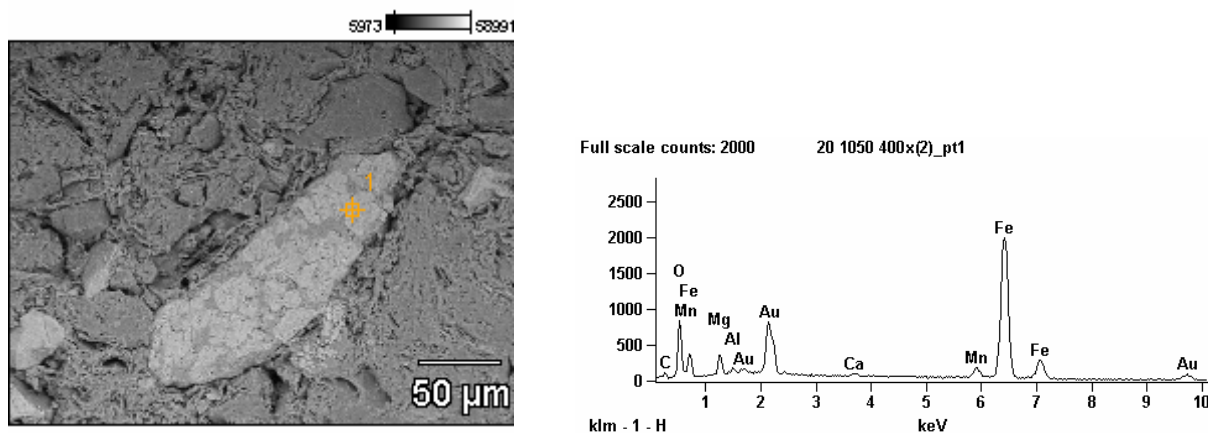
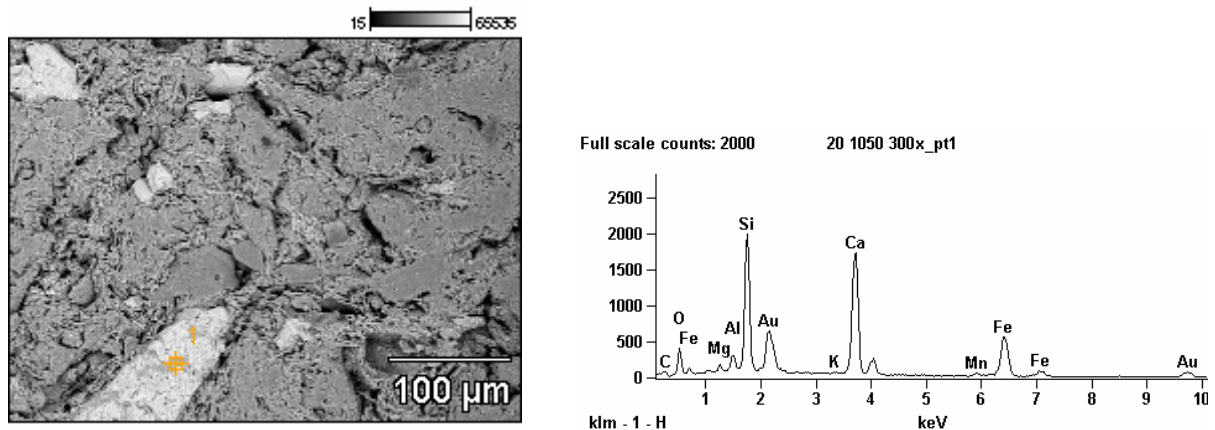


Figura 6.28 - Micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 1050°C.

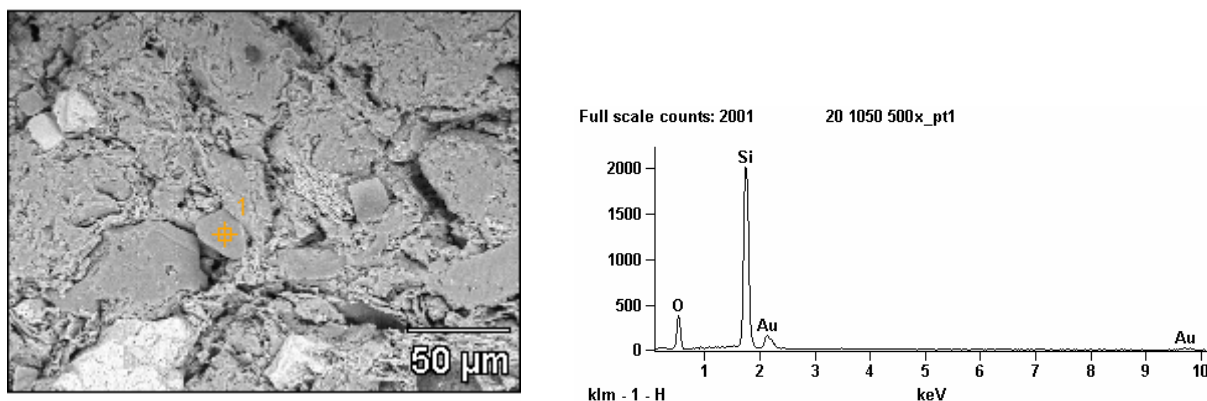


Figura 6.29 - Micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 1050°C.

6.3.3 - Porosimetria de Mercúrio

As Figuras 6.30 a 6.32 mostram as curvas de distribuição de tamanho de poros das composições com 0, 10 e 20% de PPE, respectivamente, queimadas a 650, 850 e 1050°C. É possível observar que a temperatura exerce influência significativa na porosidade aberta da cerâmica. Com o incremento da temperatura, ocorre uma redução no volume intrudido na cerâmica, ou seja, ocorre uma redução da porosidade aberta.

Com relação ao efeito do PPE, nota-se que na temperatura de 650°C, o resíduo reduz a porosidade aberta da argila. Já a 850°C, o resíduo aumenta a porosidade da cerâmica, já que há incremento no volume de mercúrio intrudido. Isto é devido à decomposição da calcita que gera porosidade pela formação de CO₂. Na temperatura final investigada, 1050°C, o resíduo na quantidade de 10% reduz ligeiramente a porosidade da argila. Já com 20% acarreta um pequeno incremento desta porosidade. A pequena variação da porosidade não permite afirmar se realmente o resíduo interfere de maneira inversa na porosidade da argila quando sua quantidade aumenta de 10 a 20%. De acordo com as medidas de AA da cerâmica, propriedade associada à porosidade aberta, mostradas na Figura 6.16, a porosidade da cerâmica na temperatura de 1050°C praticamente não varia com a incorporação do PPE. Um outro resultado interessante observado nesta última temperatura é o aumento do tamanho máximo de poros das cerâmicas em comparação com as temperaturas inferiores. De acordo com a literatura, nos

estágios intermediários de sinterização ocorre preferencialmente o fechamento de poros de pequeno tamanho o que pode acarretar o aumento de poros de maior tamanho.

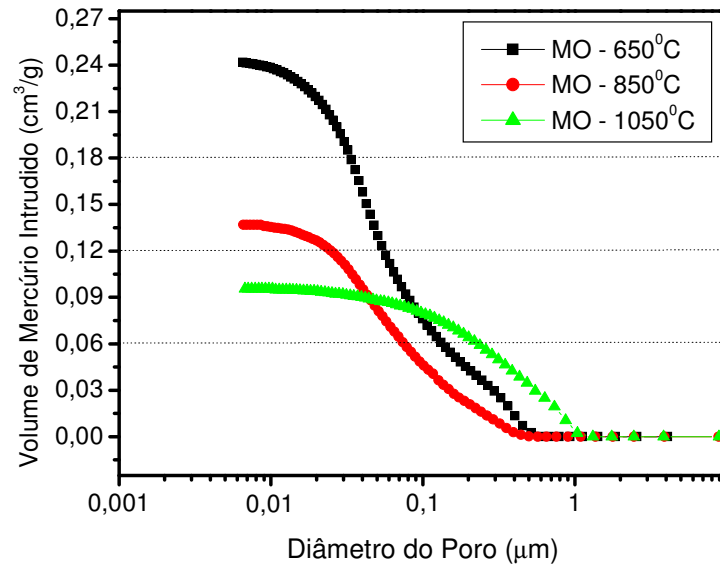


Figura 6.30 - Curvas de porosimetria de mercúrio da composição com 0 (M0) de PPE queimada a 650, 850 e 1050°C.

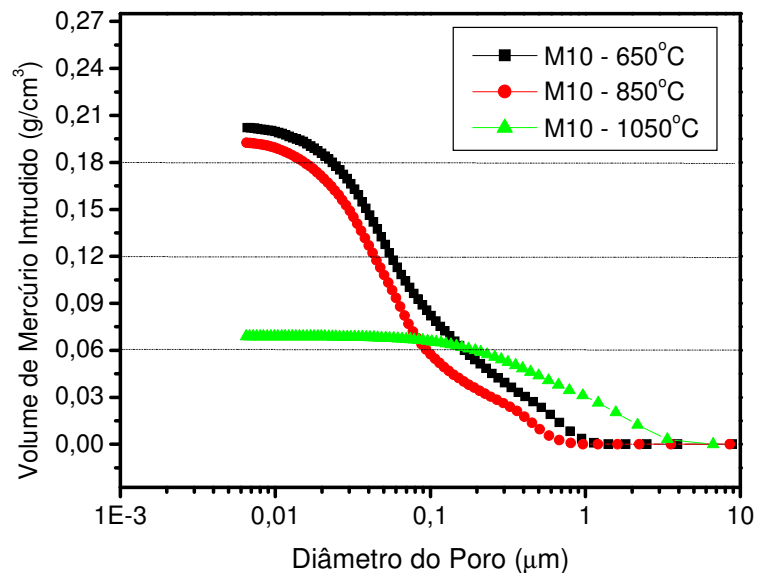


Figura 6.31 - Curvas de porosimetria de mercúrio da composição 10% de PPE queimada a 650, 850 e 1050°C.

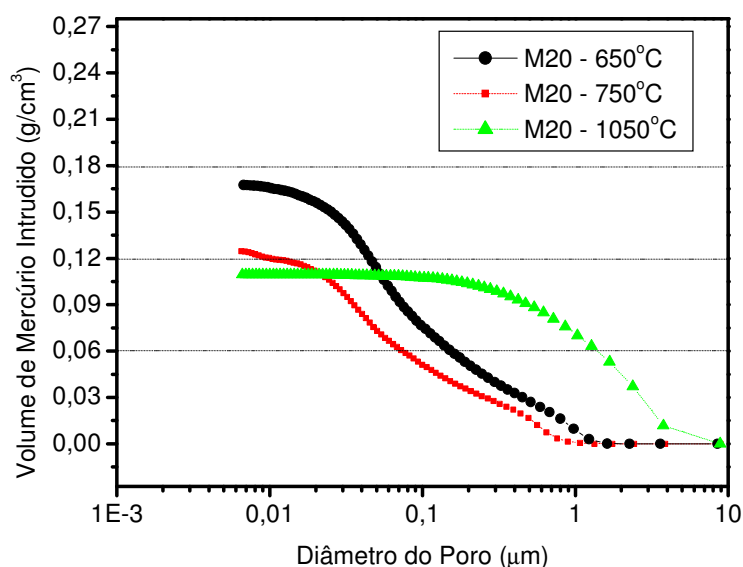


Figura 6.32 - Curvas de porosimetria de mercúrio da composição 20% de PPE queimada a 650, 850 e 1050°C.

6.3.4 - Difração de Raios-X

A Figura 6.33 mostra difratogramas de raios-X da massa cerâmica argilosa sem resíduo queimada nas temperaturas de 650, 850 e 1050°C. Observa-se a 650°C a presença de três fases cristalinas predominantes: a mica muscovita, o quartzo e a hematita. A mica e o quartzo são fases ditas residuais, ou seja, provenientes da matéria-prima no seu estado natural. Já a hematita é proveniente da desidratação de hidróxidos de ferro, eventualmente presentes nas argilas de Campos dos Goytacazes/RJ (MONTEIRO e VIEIRA, 2002). A 850°C não ocorre alteração nas fases cristalinas de queima, observando-se apenas redução nos picos de difração da mica muscovita, devida à sua fundência e/ou amorfização. Entretanto, a 1050°C, observa-se a presença de mulita e cristobalita. A mulita é proveniente da decomposição da metacaulinita, fase amorfa formada a partir da eliminação de água de constituição da caulinita. Já a cristobalita é uma das formas polimórficas da sílica (SiO₂).

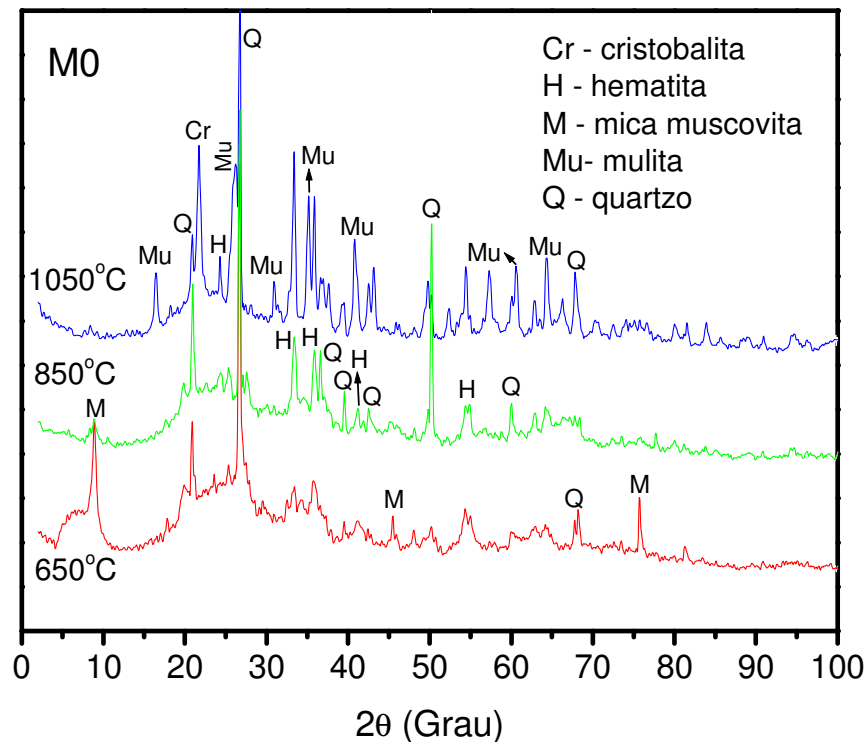


Figura 6.33 - Difratomogramas de raios-X da cerâmica sem PPE queimada a 650, 850 e 1050°C. Cr = cristobalita; H = hematita; M = mica muscovita; Mu = mulita; Q = quartzo.

A Figura 6.34 mostra os difratogramas de raios-X da massa cerâmica incorporada com 20% de PPE queimada nas temperaturas de 650, 850 e 1050°C. Em comparação com o difratograma da Figura 6.33, a diferença mais significativa é o aumento na intensidade dos picos de difração da hematita. A maior presença de hematita na cerâmica contribui para enaltecer sua coloração avermelhada. Conforme já discutido, a hematita em excesso, por ser um material refratário, pode dificultar as reações de sinterização acarretando um aumento da porosidade na cerâmica.

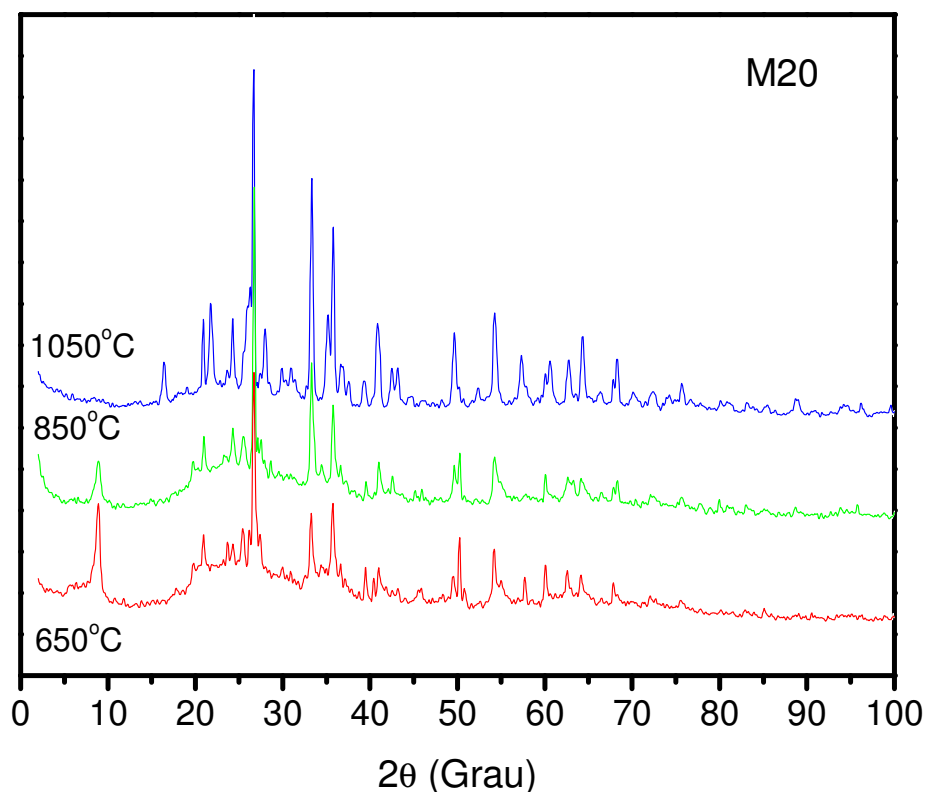


Figura 6.34 - Difrátogramas de raios-X da cerâmica com 20% de PPE queimada a 650, 850 e 1050°C. Cr = cristobalita; H = hematita; M = mica muscovita; Mu = mulita; Q = quartzo.

6.4 - Tratamentos Estatísticos dos Dados Experimentais

6.4.1 - Critério de Chauvenet

Foram realizados ensaios para determinação da AA e da TRF de todos os lotes além de medidas as massas e as dimensões dos corpos antes e depois da queima, o que permitiu o cálculo da retração linear de queima (RLQ), da massa específica a seco (MES) e massa específica após queima (MEQ).

O primeiro tratamento realizado foi o Critério de Chauvenet, pelo qual, valores máximos e mínimos do lote são avaliados e possivelmente excluídos a fim de reduzir a dispersão. A Tabela 6.5 mostra as médias e desvios antes e após a realização das exclusões das medidas muito dispersas.

Tabela 6.5 – Valores de média e desvio padrão do lote M0 (sem resíduo) antes e depois da aplicação do Critério de Chauvenet.

Lote	Propriedades									
	MES		MEQ		RLQ		AA		TRF	
	M	DP	M	DP	M	DP	M	DP	M	DP
M0	1,69	0,03	1,56	0,04	1,06	0,22	25,73	1,25	3,11	0,89
650°C	1,69	0,03	1,56	0,04	1,12	0,09	25,73	1,25	3,11	0,89
M0	1,71	0,02	1,60	0,02	1,38	0,20	25,62	0,49	4,97	0,58
750°C	1,71	0,02	1,60	0,02	1,40	0,17	25,62	0,49	4,97	0,58
M0	1,77	0,03	1,64	0,02	2,57	0,20	24,74	0,43	7,08	0,79
850°C	1,77	0,03	1,64	0,02	2,57	0,20	24,74	0,43	6,98	0,66
M0	1,72	0,03	1,68	0,04	3,74	0,37	21,88	1,10	8,52	1,60
950°C	1,73	0,02	1,68	0,04	3,74	0,37	21,88	1,10	8,34	1,37
M0	1,69	0,03	1,84	0,13	6,96	1,94	15,46	4,50	13,91	5,43
1050°C	1,69	0,03	1,84	0,13	6,96	1,94	15,46	4,50	14,78	4,79

Todos os 25 lotes foram tratados igualmente, entretanto a Tabela 6.5 mostra apenas os 5 lotes confeccionados com a massa 0% como exemplo. Em cada lote apresentado na tabela acima os valores originais estão na primeira linha e os valores após tratamento dos dados, na segunda linha. As alterações resultantes da aplicação do Critério de Chauvenet estão sobre fundo em cinza.

Para construção dos gráficos e análise dos resultados são considerados os valores mostrados na segunda linha correspondente a cada lote, ou seja, os valores determinados após a aplicação do Critério de Chauvenet.

6.4.2 - Parâmetros de Weibull

Conforme estudo realizado por Carvalho (2007), o Módulo de Weibull para materiais frágeis encontra-se no intervalo entre 0,5 e 15. Segundo Thurler (1999), tais valores para as argilas de Campos dos Goytacazes/RJ são relativamente altos situando-se na faixa de 8,8 a 13,8. Os resultados de TRF obtidos neste trabalho foram submetidos à estatística de Weibull cujos resultados são coerentes com as referências acima.

Para os resultados de MES, MEQ, RLQ e AA o Módulo de Weibull determinado é muito superior aos valores encontrados na bibliografia, o que indica que esta análise estatística não se aplica a tais casos.

As Tabelas 6.6 e 6.7 seguintes mostram os parâmetros obtidos inclusive o Módulo de Weibull β que justifica o abandono desse método para MES, MEQ, RLQ e AA e os mesmos parâmetros para TRF para a qual a estatística de Weibull se aplica, respectivamente.

Tabela 6.6 – Parâmetros de Weibull para MES, MEQ, RLQ e AA

Lote/ Propriedade		Módulo de Weibull (β)				
		650°C	750°C	850°C	950°C	1050°C
M0	MES	75,68	79,47	68,37	90,74	77,77
	MEQ	47,78	105,10	82,46	49,19	16,31
	RLQ	13,94	9,89	14,51	11,45	3,09
	AA	22,17	62,34	64,27	22,84	3,90
M5%	MES	158,10	79,56	35,56	56,3	110,3
	MEQ	146,10	127,30	114,00	58,03	77,67
	RLQ	9,73	18,20	19,61	11,91	19,53
	AA	79,66	127,30	132,20	93,20	18,82
M10%	MES	198,70	113,00	46,66	129,20	137,20
	MEQ	139,30	91,03	95,87	77,04	53,85
	RLQ	18,63	10,84	4,41	16,09	10,13
	AA	71,41	252,00	58,94	43,85	14,89
M15%	MES	181,10	83,59	55,95	65,73	17,50
	MEQ	40,64	77,41	10,39	53,40	18,93
	RLQ	1,99	13,29	44,22	19,72	2,12
	AA	43,95	170,80	65,12	24,40	4,29
M20%	MES	182,80	85,17	136,70	37,78	111,90
	MEQ	88,92	70,13	190,40	43,04	31,24
	RLQ	10,17	14,08	7,77	5,33	3,84
	AA	74,21	17,81	73,14	11,80	5,64

Tabela 6.7 – Parâmetros de Weibull para TRF.

Lote		Módulo de Weibull (β)				
		650°C	750°C	850°C	950°C	1050°C
TRF	M0	3,61	9,62	11,96	6,74	3,14
	M5%	9,88	10,53	10,55	3,46	6,10
	M10%	9,12	15,33	5,81	7,48	6,81
	M15%	5,15	9,85	6,78	5,19	2,47
	M20%	5,21	6,16	5,22	6,37	2,88

De acordo com os valores constantes na Tabela 6.7 acima, os quais variam entre 0,5 e 15, aplica-se a estatística de Weibull. As Figuras 6.35 a 6.43 seguintes correspondem aos diagramas de Weibull para os lotes confeccionados a partir das massas M0, M10% e M20% queimados a 650°C, 850°C e 1050°C e mostram tendência linear para M0 e M10% e tendência não linear (bi e trimodal) para M20% em função da elevação do teor de carbonatos resultante da adição de PPE.

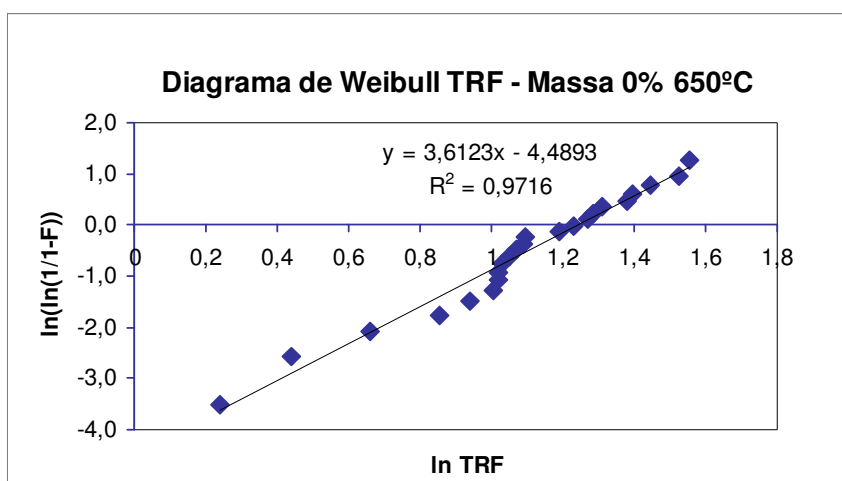


Figura 6.35 - Diagrama de Weibull referente ao lote M0 650°C

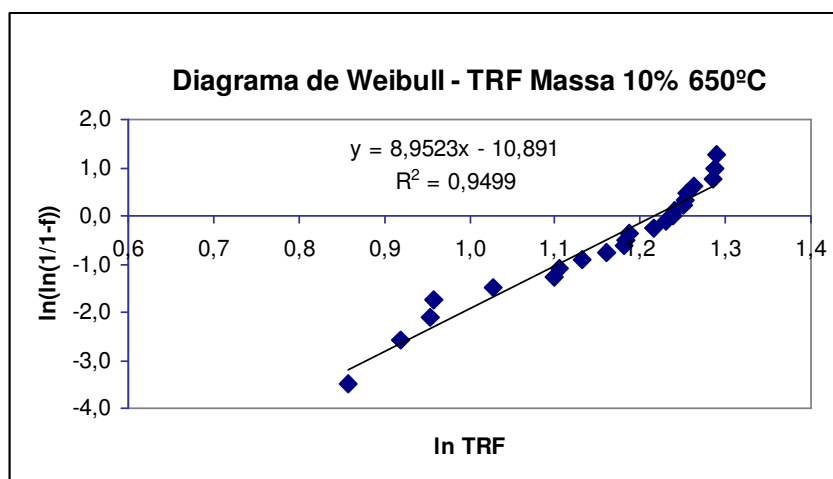


Figura 6.36 - Diagrama de Weibull referente ao lote M10% 650°C

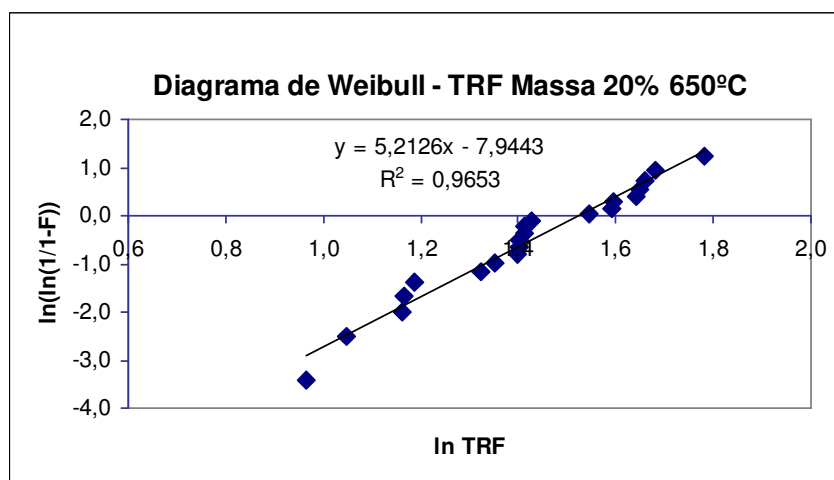


Figura 6.37 - Diagrama de Weibull referente ao lote M20% 650°C

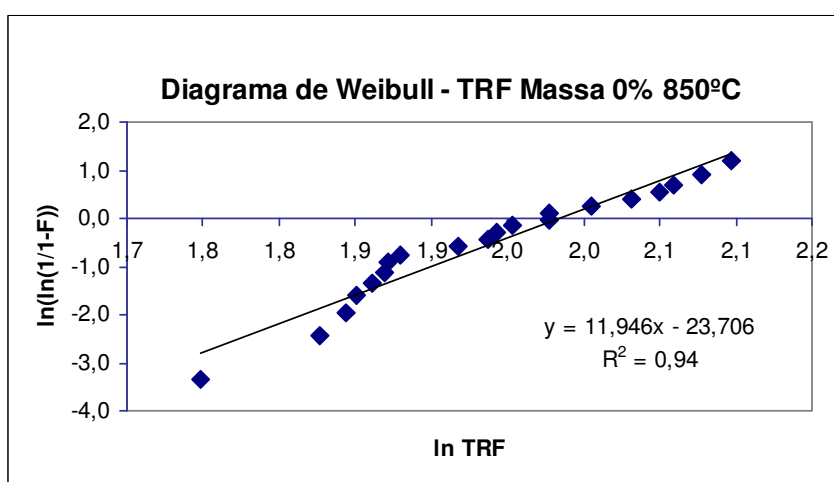


Figura 6.38 - Diagrama de Weibull referente ao lote M0 850°C

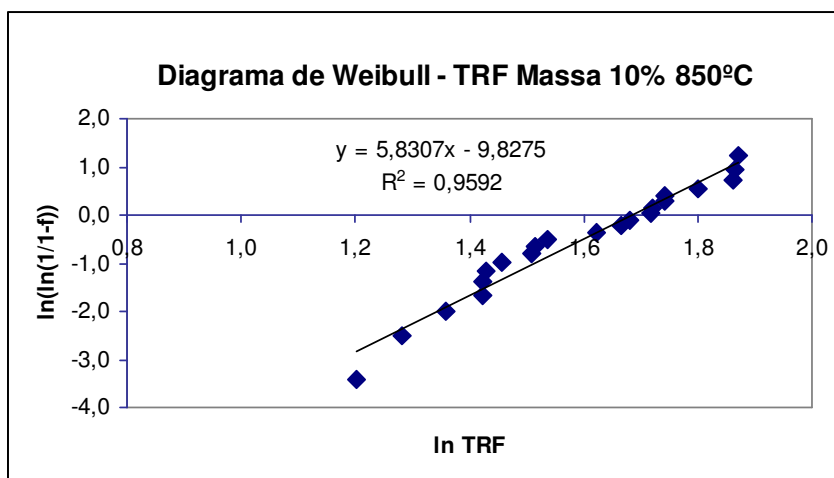


Figura 6.39 - Diagrama de Weibull referente ao lote M10% 850°C

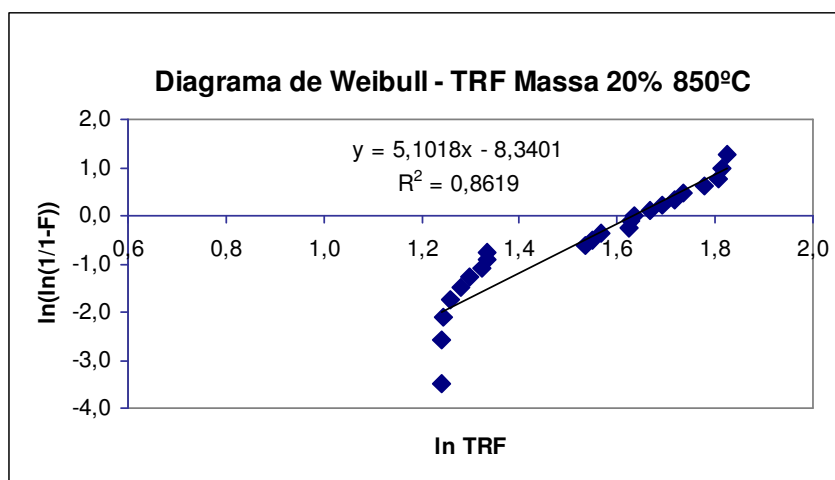


Figura 6.40 - Diagrama de Weibull referente ao lote M20% 850°C

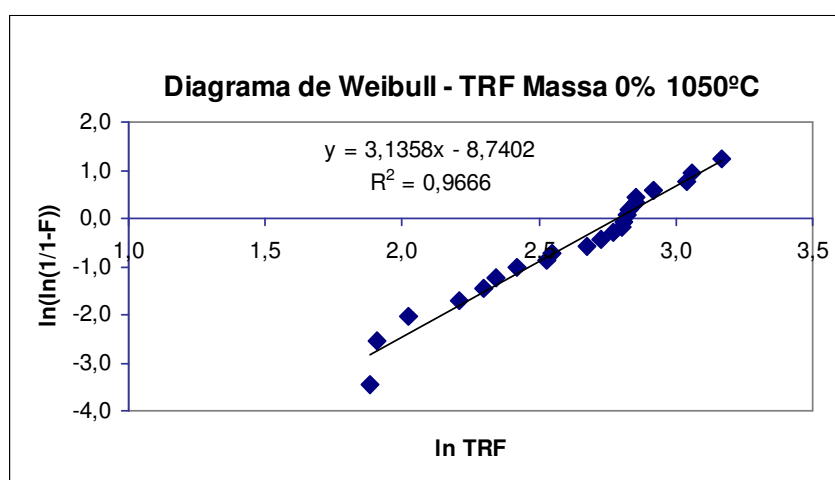


Figura 6.41 - Diagrama de Weibull referente ao lote M0 1050°C

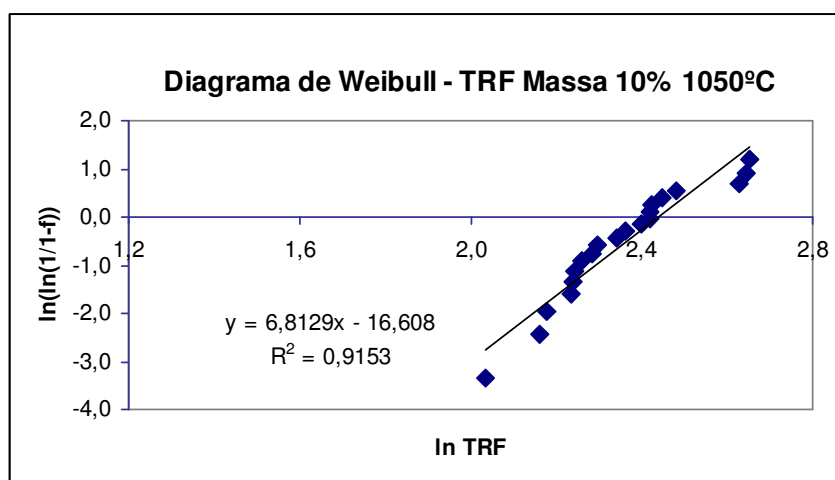


Figura 6.42 - Diagrama de Weibull referente ao lote M10% 1050°C

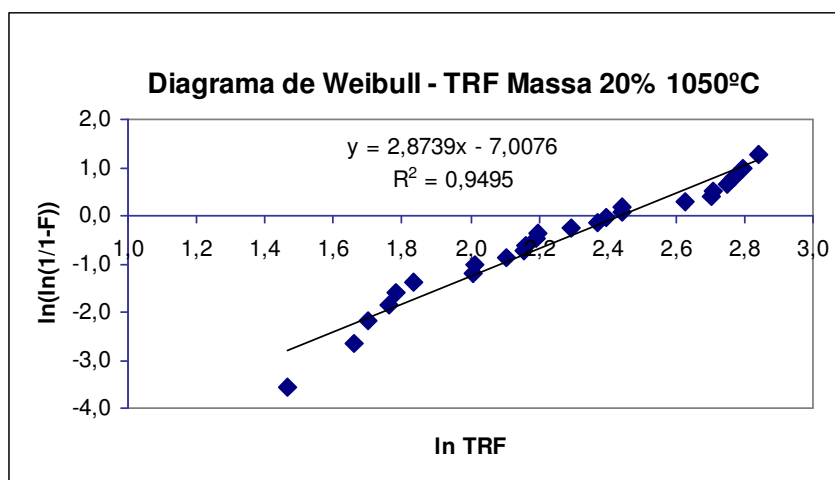


Figura 6.43 - Diagrama de Weibull referente ao lote M20% 1050°C

6.5 - Teste Industrial

6.5.1 - Aspectos Visuais e de Processamento

Devido à composição mineralógica do resíduo PPE, sua ação durante a etapa de conformação é como um material não-plástico. Como as argilas da região de Campos dos Goytacazes/RJ são altamente plásticas, tal característica do resíduo foi benéfica à referida etapa, conforme já discutido. Embora o resíduo apresente uma granulometria fina e adequada para a fabricação de cerâmica vermelha, aglomerados do resíduo eventualmente podem causar defeitos pontuais na cerâmica, conforme mostrado na Figura 6.44. Esta figura mostra tijolos maciços recém-conformados em processo de secagem. Já a Figura 6.45 apresenta outro tipo de produto, os blocos de vedação, também em processo de secagem.



Figura 6.44 - Tijolos maciços em processo de secagem.



Figura 6.45 - Blocos de vedação em processo de secagem.

Durante a etapa de secagem foi observado que os tijolos maciços confeccionados com o resíduo PPE, codificados como CR, apresentaram uma superfície com manchas esbranquiçadas. Nos blocos de vedação contendo o resíduo estas manchas foram quase imperceptíveis. Isto ocorre porque a relação volume/superfície de secagem no tijolo maciço é bem maior que nos blocos de vedação, acarretando a concentração de sais na face onde há evaporação mais intensa.

No caso dos tijolos maciços e blocos de vedação sem resíduo, codificados como SR, tal defeito não foi observado. Após a etapa de queima estas manchas ficaram mais evidentes, conforme mostrado na Figura 6.46.

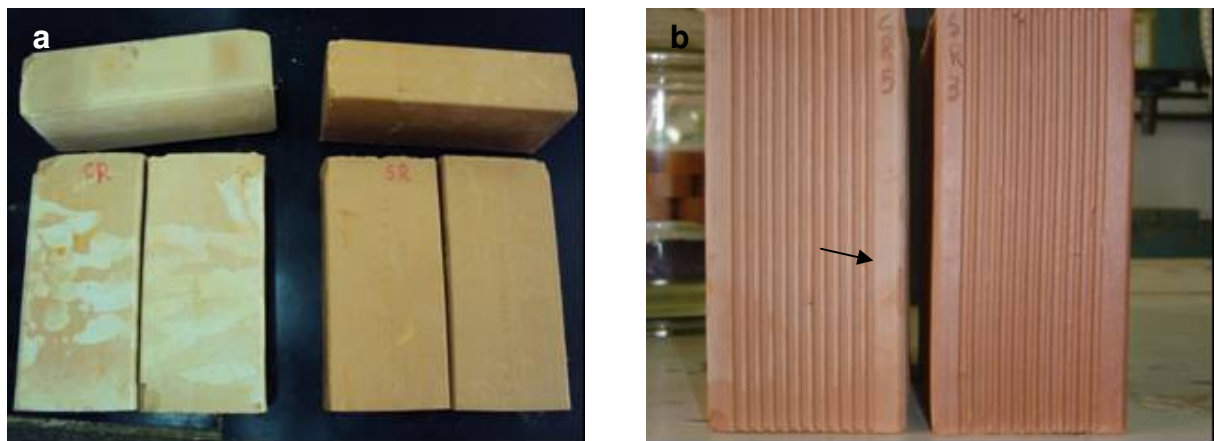


Figura 6.46 - Peças queimadas: (a) tijolos maciços; (b) blocos de vedação.

Este tipo de defeito denomina-se de eflorescência (ABAJO, 2000; VERDUCH e SOLANA, 2000). A eflorescência é definida como depósitos salinos que se formam nas argilas ou nas peças cruas. Esta formação é devida à ação da água como agente mobilizador dos sais, os quais podem consolidar e se tornar permanente após a etapa de queima.

Eventualmente as eflorescências são provenientes das próprias argilas ou da água utilizada no processo de fabricação. Entretanto, como as peças elaboradas sem resíduo não apresentaram este defeito e devido à composição do resíduo que contém carbonatos e sulfatos, foi realizada uma investigação mais aprofundada sobre a origem da eflorescência.

Um teste bem simples mostrou a deposição salina do resíduo. Uma pequena quantidade do resíduo foi colocada em recipiente e misturada com água. Após

secagem notou-se a presença dos depósitos salinos na superfície do resíduo, conforme ilustra a Figura 6.47.



Figura 6.47 – Resíduo da vaporização do extrato aquoso do PPE: (a) na superfície do PPE; (b) e (c) por MO.

6.5.2 - MEV do Resíduo da Evaporação do Extrato Aquoso do PPE

A Figura 6.48 apresenta uma micrografia do resíduo da evaporação do extrato aquoso do PPE (deposição salina) e espectros EDS dos cinco pontos indicados sobre a imagem. Este resultado indica que a eflorescência observada é resultante de cloretos e sulfatos de alcalinos e alcalino-terrosos já que foi notada a presença de Ca, Cl, K, Na, S. Mais adiante será confirmada também a presença de carbonatos e de fosfatos.

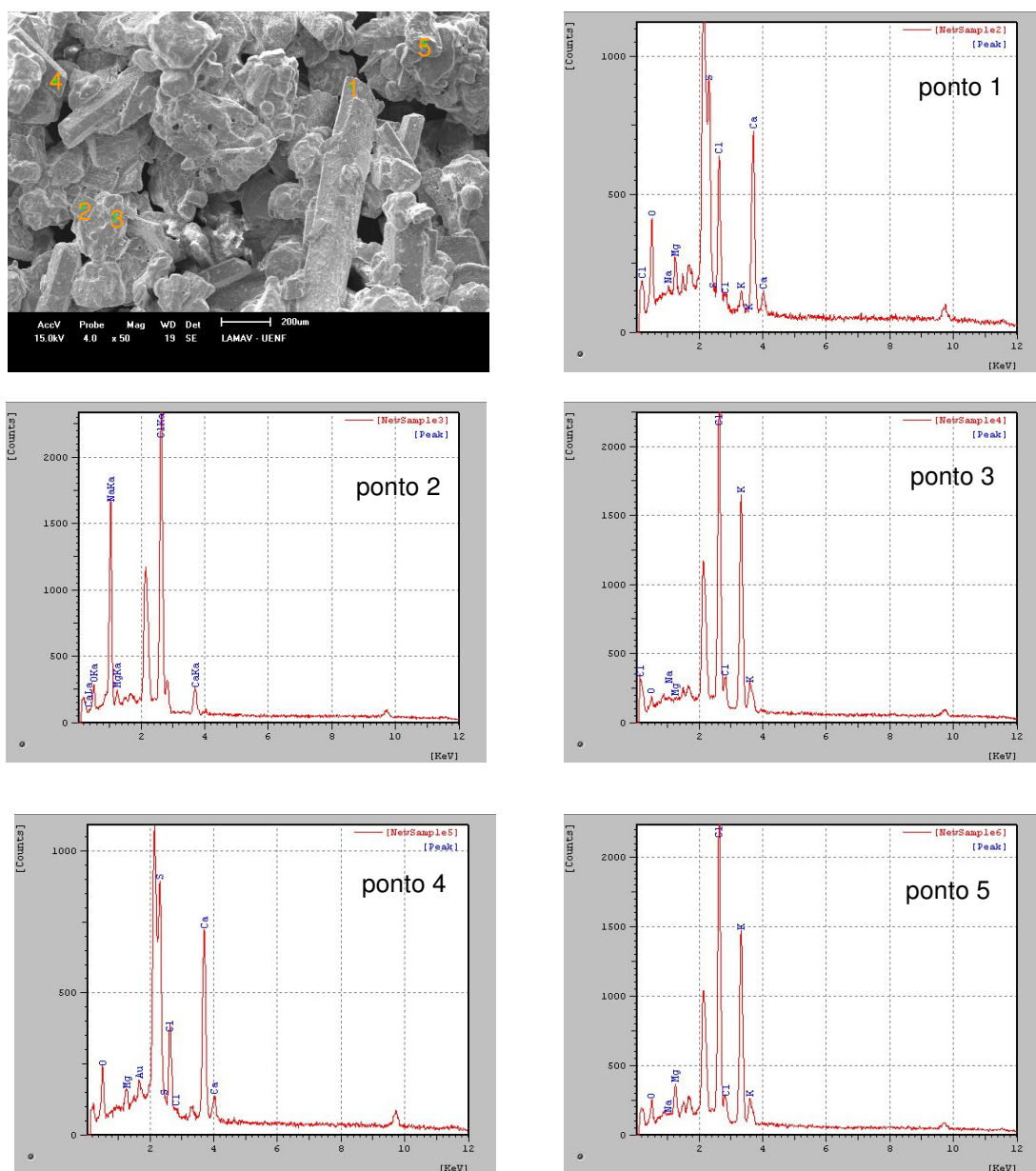


Figura 6.48 - Micrografia de MEV do resíduo da evaporação do extrato aquoso do PPE e espectros EDS dos pontos indicados sobre a imagem.

A Figura 6.49 mostra o difratograma de raios-X do resíduo da evaporação do extrato aquoso do PPE. Este sal foi extraído com água à temperatura ambiente. Os picos de difração estão associados, sobretudo, ao carbonato de cálcio, sulfato de cálcio hidratado, sulfato de magnésio, fosfato de cálcio e fosfato de magnésio. Picos de difração de menor intensidade podem estar associados a cloretos, conforme indicado na composição química do resíduo, Tabela 6.2. Dentre esses sais, os que

6.5.3 - Propriedades Físicas e Mecânicas

A Tabela 6.8 apresenta valores de AA, RLQ e resistência à compressão dos blocos de vedação sem resíduo e com 10% de resíduo adicionado.

Com relação à AA, o valor máximo permitido por norma para este parâmetro é de 22% (ABNT NBR 15270-3, 2005). É possível observar que os blocos de vedação sem resíduo apresentam valor médio um pouco abaixo do limite máximo de 22%. Já os blocos de vedação com resíduo apresentam valores de absorção de água 0,6% acima do valor máximo e, cerca de, 5,6% acima do valor médio obtido para os blocos de vedação sem resíduo. No teste laboratorial o resultado foi ao contrário, ou seja, a cerâmica com 10% de resíduo, queimada a 850°C apresentou um valor de absorção de água 6,1% menor que a cerâmica sem resíduo incorporado. A explicação para este resultado pode ser a variação dos parâmetros de processamento do teste industrial, sobretudo, a água de conformação. Quanto mais água, maior a tendência de aumento na porosidade e de defeitos provenientes da maior retração.

Para as peças sem resíduo, a água de conformação foi de 22,3%. Já durante a fabricação dos blocos de vedação com resíduo a água de conformação utilizada foi de 28,9%. Este parâmetro é de difícil controle numa fábrica de cerâmica vermelha já que a argila vem da jazida com certa umidade, a qual pode ser considerável dependendo da jazida e do clima. Além disso, operários geralmente não qualificados fazem correção da umidade desejável de extrusão por meio de parâmetros empíricos.

A RLQ dos blocos de vedação com resíduo foi ligeiramente superior em comparação aos blocos de vedação sem resíduo. Este resultado deve ser consequência da maior porosidade dos blocos com resíduo em função da maior quantidade de água de conformação.

É possível observar que a resistência mecânica à compressão média dos blocos de vedação sem resíduo foi de 1,19 MPa, valor inferior ao estipulado por norma que é de 1,5 MPa (ABNT NBR 15270-3, 2005). Por outro lado, a incorporação do resíduo PPE, possibilitou um incremento de, cerca de, 35% na resistência mecânica dos blocos de vedação, superando o valor mínimo de 1,5 MPa. Embora a absorção de água dos blocos de vedação com resíduo tenha apresentado valor superior aos blocos de vedação sem resíduo, conforme já discutido anteriormente,

possivelmente as partículas do resíduo tenham atuado como inibidores de propagação de trincas, contribuindo assim, para o incremento da resistência mecânica dos blocos de vedação.

Tabela 6.8 - Propriedades físicas e mecânicas dos blocos de vedação.

Propriedades	Blocos de vedação sem resíduo		Blocos de vedação com 10% de resíduo	
	Média	CV	Média	CV
Retração linear (%)	1,40	0,14	1,70	0,18
Absorção de água (%)	21,40	0,02	22,60	0,00
Resistência à compressão (MPa)	1,19	0,48	1,61	0,34

6.5.4 - Solubilização e Lixiviação das Cerâmicas Queimadas

As Tabelas 6.9, 6.10 e 6.11 apresentam os resultados dos testes de massa bruta, lixiviação e solubilização, respectivamente. Nestas Tabelas estão indicados os valores obtidos e limite aceitável dos parâmetros inorgânicos correspondente aos blocos de vedação sem resíduo e com 10% de resíduo PPE incorporado.

É possível observar que tanto no teste de massa bruta, Tabela 6.6, quanto no teste de lixiviação, Tabela 6.10, todos os parâmetros apresentam-se em concentrações dentro do limite máximo aceitável para os dois lotes, blocos de vedação sem resíduo e blocos de vedação com resíduo.

Nota-se que os blocos de vedação com resíduo PPE (CR) apresentam uma concentração excessiva de sulfatos, cerca de, 81% acima do valor máximo estipulado por norma (ABNT NBR 10006, 1987) e quase 5 vezes superior ao valor obtido para os blocos de vedação sem resíduo. As alternativas para enquadrar este parâmetro dentro da norma seriam reduzir a quantidade incorporada na massa argilosa ou retirar os sais antes do emprego do resíduo em cerâmica vermelha.

Tabela 6.9 - Resultados da análise de massa bruta.

Parâmetros	Resultado (mg/L)		VMP*
	Cerâmica SR	Cerâmica CR 10% de resíduo	
Cianeto Total	ND	ND	250 mg/kg
pH 1:1	5,8 a 25°C	6,4 a 25°C	Entre 2,0 e 12,5
Sulfeto	3,65	2,81	500,00 mg/kg
Líquidos livres	ND	ND	Sem referência
Óleos e graxas	403,00	372,00	NA

*VMP = valor máximo permitido; ND = não detectável.

Tabela 6.10 - Resultados do ensaio de lixiviação.

Parâmetros	Resultado (mg/L)		VMP (mg/L)
	Cerâmica sem resíduo	Cerâmica com 10% de resíduo	
Arsênio	0,013	0,011	1,000
Bário	0,767	0,353	70,000
Cádmio	ND	ND	0,500
Chumbo	ND	ND	1,000
Cromo Total	0,173	0,205	5,000
Fluoreto	28,080	46,860	150,000
Mercúrio	ND	ND	0,100
Prata	ND	ND	5,000
Selênio	ND	ND	1,000

Tabela 6.11 - Resultados do ensaio de solubilização.

Parâmetros	Resultado (mg/L)		VMP* (mg/L)
	Cerâmica sem resíduo	Cerâmica com 10% de resíduo	
Alumínio	0,080	ND	0,200
Arsênio	ND	0,006	0,010
Bário	0,114	ND	0,700
Cádmio	ND	ND	0,005
Chumbo	ND	ND	0,010
Cianeto Total	ND	ND	0,070
Cloretos	ND	1,430	250,0
Cobre	ND	ND	2,000
Cromo Total	ND	ND	0,050
Ferro total	ND	0,159	0,300
Fluoreto	ND	0,870	1,500
Manganês	ND	ND	0,100
Mercúrio	ND	ND	0,001
Nitrato	ND	ND	10,00
Prata	ND	ND	0,050
Selênio	ND	ND	0,010
Sódio	1,921	3,664	200,0
Sulfato	77,69	452,2	250,0
Surfactantes	ND	ND	0,500
Zinco	0,037	ND	5,000

Capítulo 7 – CONCLUSÕES

Neste trabalho de caracterização do material particulado da planta de sinterização da ArcelorMittal Tubarão e de avaliação da sua incorporação nas propriedades físicas e mecânicas de cerâmica argilosa queimada a 650, 750, 850, 950 e 1050°C, chegou-se às seguintes conclusões:

- O resíduo apresenta características adequadas à utilização pelo segmento de cerâmica vermelha, como granulometria fina e composição predominante de óxidos de ferro.
- O resíduo melhora a trabalhabilidade/plasticidade da argila, possibilitando assim ajuste na etapa de conformação da cerâmica com redução na quantidade de água de extrusão e, conseqüentemente, da retração de secagem.
- O resíduo contribui para melhorar a absorção de água da argila. Na média de três temperaturas investigadas, 750, 850 e 950°C, a redução da absorção de água para 10% de resíduo incorporado foi de 11%.
- O resíduo praticamente não alterou a resistência mecânica da argila para incorporações de até 15% em massa. Porém, com 20% de resíduo, ocorreu uma redução da tensão de ruptura à flexão da cerâmica queimada nas temperaturas iguais a 650, 750 e 850°C.
- O resíduo adicionado até 15% não alterou significativamente a retração linear da argila durante a etapa de queima. Com 20% de resíduo, entretanto, ocorreu redução nesta propriedade da massa argilosa.
- Os resultados indicam que o resíduo investigado apresenta grande potencial de uso pelo segmento de cerâmica vermelha, sobretudo, devido à possibilidade de ajuste da plasticidade e de redução da absorção de água.
- No teste industrial, com conformação por extrusão e, portanto, com o emprego de elevada quantidade de água de conformação, o resíduo acarretou o aparecimento de uma forte eflorescência nos tijolos maciços. Por outro lado, devido à maior área de secagem por volume de material, nos blocos de vedação o aparecimento da

eflorescência foi mais suave e pouco perceptível. Esta eflorescência é causada basicamente pela presença de sulfato de cálcio, sulfato de magnésio e carbonato de cálcio no resíduo.

- Os ensaios ambientais de massa bruta, lixiviação e solubilização, mostraram que o resíduo PPE incorporado na quantidade de 10% em peso altera uma eventual classificação da cerâmica argilosa quando esta se tornar um resíduo da construção civil, ou seja, o entulho de demolição, de resíduo não-perigoso inerte para não-perigoso não-inerte, devido ao parâmetro sulfato.
- Diferente do teste laboratorial, o resíduo incorporado na massa argilosa no teste industrial, na quantidade de 10% em peso, aumentou em 5,6%, a absorção de água da cerâmica. Este resultado pode ser atribuído à excessiva quantidade de água de conformação utilizada durante o teste industrial.
- Por outro lado, ocorreu um aumento significativo, cerca de 35%, da resistência à compressão dos blocos cerâmicos com a incorporação do resíduo.
- Do ponto de vista econômico, como o resíduo está disponível num grande centro de consumo de cerâmica vermelha, região da Grande Vitória, os caminhões que levam os produtos e voltariam vazios podem ser carregados de resíduo, minimizando assim, o custo de transporte do PPE.
- Finalmente, os resultados indicaram que este tipo de resíduo tem potencial para o uso em cerâmica vermelha. O efeito deletério do resíduo na absorção de água da cerâmica no teste industrial pode ser invertido com ajuste de alguns parâmetros de conformação, sobretudo, da quantidade de água de conformação. O problema gerado pela eflorescência pode ser minimizado simplesmente reduzindo a quantidade de resíduo incorporada e direcionando a fabricação para blocos furados, tanto os de vedação quanto os blocos estruturais. O problema de excesso de sulfato no extrato solubilizado da cerâmica incorporada com 10% de resíduo também pode ser evitado reduzindo a quantidade incorporada para, por exemplo, 5% em massa. A adição de até 5% em massa do PPE à argila, situa o parâmetro sulfato no extrato solubilizado inferior ao limite máximo normatizado.

Capítulo 8 – SUGESTÕES

Verificar a possibilidade de tratamento prévio do resíduo PPE de forma a reduzir a quantidade de sais solúveis antes da sua comercialização, o que evitaria o aparecimento de eflorescência nas peças e de excesso de sulfato no solubilizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAJO, M. F. **Manual Sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos**. Ed.Beralmar S.A., Espanha, 2000.

ABNT NBR 10005. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT NBR 10006. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT NBR 10007. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT NBR 10701. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação de pontos de amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias**. Rio de Janeiro, 1989.

ABNT NBR 15270-1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos**. Rio de Janeiro, 2005.

ABNT NBR 15270-3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Componentes Cerâmicos – Parte 3: Bloco Cerâmico para Alvenaria Estrutural e de Vedação – Métodos de Ensaio; Determinação das características geométricas – anexo A; Determinação massa seca e do índice de absorção de água – anexo B; Determinação da resistência à compressão – anexo C**, Rio de Janeiro, 2005.

ABNT NBR 6454. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação do limite de liquidez: método de ensaio.** Rio de Janeiro, 1984.

ABNT NBR 7171. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Bloco Cerâmico para Alvenaria: NBR 7171.** Rio de Janeiro, 1992.

ABNT NBR 7180. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação de limites de plasticidade: método de ensaio.** Rio de Janeiro, 1984c.

ALBERO, J. L. A.; PORCAR, V. B.; FUENTES, A. B.; NAVARRO, J. E. E.; BENLLOCH, A. E.; MEDALL, F. N. **Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerâmicos.** Impiva (Instituto de la mediana y pequena industria valenciana). 1991. 169 p.

Alves, M. R. F. V. **Reciclagem de borra oleosa: uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo em Sergipe.** São Cristóvão, Se. UFS, 2003. Dissertação de Mestrado em Meio Ambiente e Desenvolvimento. 191 p. 2003.

AMORIM, A. S. **Alternativas de reciclagem de lama de aciaria em concretos e argamassas.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 129p. 2000.

ANBT NBR 10004. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Classificação de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

ANDRADE, P. M. **Reciclagem de lama fina de aciaria em cerâmica vermelha.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2006.

ANGELIS, D. A. **Controle da poluição do ar.** Unicamp. Disponível em: <<http://www.ceset.unicamp.br>>. Acesso em 09 dezembro, 2008.

ASTM C373-72 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products.** 1977a.

ASTM C674-77 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Flexural properties of ceramic whiteware Materials.** 1977b.

BARBA, A. et al. **Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas.** 2ª ed. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica, 2002.

BARRETO NETO, A. A. **Equipamentos de controle de poluição atmosférica.** Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e ambiental. Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo. Disponível em: <<http://www.cefetes.br>>. Acesso em 20 nov. de 2008.

BATAGLIA, O. C.; RAIJ, B. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo.** Campinas, v. 13, n. 2, pp. 205-212, 1989.

BLASCO et al. **Tratamiento de emisiones gaseosas, efluentes líquidos y residuos sólidos de la industria cerâmica.** Valência: Instituto de la mediana y pequena industria valenciana – IMPIVA, 1992. 191p.

Boletim econômico Sinmetal. **Aquecimento da demanda do aço contribui para elevação do preço.** Vol. 64, 04/2007. Disponível em: <http://www.sinmetal.com.br/sinmetal/informacoes_lista.asp>. Acesso 20 novembro de 2008.

BRASIL (1988). Casa Civil. **Constituição da República Federativa do Brasil.** Disponível em: <www.planalto.gov.br>. Acesso 20 novembro de 2010.

BRASIL (1988). Casa Civil. **Lei nº. 9.605: Sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.** Disponível em: <www.planalto.gov.br>. Acesso 20 novembro de 2010.

BRASIL (2010). Casa Civil. **Lei nº. 12.305: Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <www.planalto.gov.br>. Acesso 20 novembro de 2010. Brasília, 1989.

CABEZA, M.; COLLAZO A.; NOVOA, X. R.; PÉREZ, M. C. Red mud as a corrosion inhibitor for reinforced concrete. **The Journal of Corrosion Science and Engineering**. v. 6, p.1-4, 2003.

CARVALHO, E. A. Avaliação da influência do fator de localização e rank mediano no valor do Módulo de Weibull em materiais frágeis. **Anais: 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, 23 a 27 de julho de 2007. Vitória/ES. p. 1175-1185.

CICCU, R.; GHIANI, M.; SERCI, A.; FADDA, S.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. **Minerals Engineering**, n. 16, pp. 187–192, 2003.

CNTM. CONFEDERAÇÃO NACIONAL DOS TRABALHADORES METALÚRGICOS. **Informe setorial: Produção siderúrgica janeiro de 2010**. Disponível em: <www.cntm.org.br>. Acesso 08 de dezembro de 2010.

CONAMA RESOLUÇÃO 003. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre Padrões de Qualidade do Ar Previstos no PRONAR**. Brasília, 1990.

CONAMA RESOLUÇÃO 005. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR**. Brasília, 1989.

CONAMA RESOLUÇÃO 008. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre Padrões de Qualidade do ar, Previstos no PRONAR**. Brasília, 1990.

CONAMA RESOLUÇÃO 018. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição o Ar por Veículos Automotores – PROCONVE.** Brasília, 1986.

CONAMA RESOLUÇÃO 264. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos.** Brasília, 1999.

CONAMA RESOLUÇÃO 316. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos.** Brasília, 2002.

CONAMA RESOLUÇÃO 382. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Limites máximos de emissão para fontes fixas.** Brasília, 2006.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: properties, reactions, occurrences and uses.** 2ª edição Wiley-vch: 2003 Weinheim. 664p.

DALLY, J. W.; RILEY, W. F. **Experimental Stress Analysis.** Fourth Edition. USA: College House Enterprises, LCC, 671p. 2005.

DALLY, J. W.; RILEY, W. F. **Experimental Stress Analysis.** Third Edition. USA: McGraw-Hill, Inc, 639p. 1991.

DANTAS, F. A. S.; SBRIGHI, C. N. Aproveitamento de Rejeito de Produção de Alumínio a partir da Bauxita como agregado para concreto. **In: SIMPÓSIO NACIONAL DE AGREGADOS.** São Paulo, SP: julho, 1986.

DAS, B., PRAKASH, S., REDDY, P. S. R., MISRA, V. N. **An overview of utilization of slag and sludge from steel industries.** Resources, Conservation and Recycling, v. 50, n. 1, p. 40-57, 2007.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. **Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review (part 2)**. *Tile & Brick Int.*, v. 13, n. 4, p. 302-309, 1997.

DUARTE, E. T. V. Estudo da aplicabilidade do Modelo de Weibull na determinação de ponto de iniciação de trinca em materiais frágeis. In: Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 57, 2002, São Paulo/SP. **Anais: Congresso Anual da ABM**, 2002, p.3002-3014.

FERREIRA, G. M. L. **Atlas Geográfico: espaço mundial**. 1ª ed.- São Paulo: Moderna, 1998.

FIGUEIRA, R. M. Comportamento termodinâmico de alguns metais contidos em resíduos siderúrgicos quando recirculados no alto-forno: parte 1. Coleção Cadernos Tecnológicos ABM: Redução de Matérias Primas nº2. **Metalurgia e Materiais**, v. 58, n. 526, outubro 2002.

FIRJAN. **Rio Ambiente Tecnologia e Soluções Ambientais: Sustentabilidade Ambiental na Siderurgia Brasileira**. Rio de Janeiro: 1 a 3 de junho de 2009.

FREITAS, R. A. S. **Comportamento de geotêxteis como filtros em resíduos – Fosfogesso e lama vermelha**. Dissertação de Mestrado. COPPE-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

GIL, V. M. A. Eflorescências: definição, origem e composição. **Terracota**, Edição 02 julho 2002.

GLASSER, F.P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. **Journal of hazardous Materials**. v. 52, p.151-170, 1997.

HILDEBRANDO, E. A.; SOUZA, J. A. S.; NEVES, R. F. Influência do tipo de argila nas propriedades físico-mecânicas de corpos cerâmicos obtidos com lama vermelha do processo bayer. In.: CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências

dos Materiais, , 17, 2008, Porto de Galinhas/PE. **Anais:** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, p.1574-1583, 2006.

HIND, R. A.; BHARGAVA, S. K.; GROCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. Colloids and surfaces A: **Physicochemical and engineering aspects**. n. 146, pp.359-374, 1999.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. **Ferro**. Disponível em: <www.ibram.org.br>. Acesso em 09 de setembro de 2008.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. Informações e análises da economia mineral brasileira. 5ª edição. Disponível em: < www.ibram.org.br>. Acesso em 06 de dezembro de 2010.

IBS – Instituto Brasileiro de Siderurgia. **Seminário Escória de Aciaria: Ações Institucionais da Siderurgia Brasileira para Disseminação do Uso das Escórias de Aciaria**, 2003, Maria Cristina Yuan. Disponível em: <<http://www.cst.com.br/aplicacoes/documento/02sqp07/custom/inc/imagem>>. Acesso em 20 de novembro de 2008.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª edição inglesa. – São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1999.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de minérios**. 4ª edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 867p.

M. Marsigli, M. Dondi, **Plasticità delle Rgille Italiane per Laterizi e Previsione del Loro Comportamento in Foggatura**, L'Industria dei Laterizi 46 (1997) 214.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos**. Piracicaba: ProduQuímica, 153p., 1994.

Maroun, C. A. **Manual de Gerenciamento de Resíduos: Guia de procedimento passo a passo**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: GMA, 2006.

MÁS, E. **Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha**. Editora Pólo Produções Ltda, São Paulo, (Apostilas), 2002.

MASTERTON, L. W.; SLOWINSKI; STANITSKI, C. L. **Princípios de Química**. 1990. Traduzido por Peixoto, J. S. 6ª ed, Rio de Janeiro: LTC, 681 p.

MENEZES, R. R., FERREIRA, H. S., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. Sais solúveis e eflorescência em blocos cerâmicos e outros materiais de construção – revisão. **Cerâmica**, v. 52, n. 321, p.37-49. São Paulo, jan/mar. 2006.

MONTEIRO, S. N. Incorporation of Fine Steel Sludge into Red Ceramics. **Materials Science & Engineering A**, Structural Materials: properties, microstructure and processing. , v. 427, p.142-147, 2006.

MONTEIRO, S. N.; DIAS, C. A. C. M.; MOTHÉ, A. V.; VIEIRA, C. M. F. **RECYCLING OF BLAST FURNACE SLUDGE INTO CLAYEY CERAMICS**. TMS, 2007, p.21-27

MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. **Characterization of Clays from Campos dos Goytacazes, North Rio de Janeiro State**. Tile & Brick Int. v. 18, n. 3, p.152-157, 2002.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; JUNIOR, M. C. **As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos**. Cerâmica Industrial, v. 6, n. 2, p 28-38, 2001.

MOURÃO, M. B. **Siderurgia para não Siderurgistas**. São Paulo: ABM, 2004. National Geographic Society. Atlas: Brasil. Abril Coleções 2ª Ed, v. 2, 2008.

MOURÃO, M. B., et al. **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p.428, 2007.

NAVARRO, F. J. L. et al. **Depuración de los gases de combustión em la industria cerâmica**. 2ª edição. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica, 2001. p. 240.

NP 80 (1964) “Tijolos para alvenaria. Características e ensaios.” Edição out.1975, IPQ, Lisboa.

OLIVEIRA, M. R. C.; MARTINS, J. Caracterização e classificação do resíduo sólido “pó do balão”, gerado na indústria siderúrgica não integrada a carvão vegetal: Estudo de um caso na região de Sete Lagoas – MG. **Química Nova**. v. 26, n. 1, pp. 5-9, 2003.

PERES, P. I. S.; CARVALHO, E. A.; DUARTE, E. T. V.; RANGEL, A. F. A influência da escolha do rank mediano e lote mínimo no valor do Módulo de Weibull. In: Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 59, 2004, São Paulo/SP. **Anais**: Congresso Anual da ABM, 2004. p. 3002-3014.

RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Estudo de viabilidade da utilização do resíduo de bauxita como adição ao cimento portland. In.: CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 17, 2008, Porto de Galinhas/PE. **Anais**: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, pp. 2364-2376, 2008.

RIZZO, E. M. S. **Introdução aos processos siderúrgicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

Rutz, E. G. *et al.* Adsorção do corante têxtil amarelo remazol usando um dos rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, 61(4): 443-448, out/dez. 2008.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª edição revista e ampliada – Editora Edgard Blucher Ltda – São Paulo, v. 1, p.408, 1998.

SILVA, C. S. W. **Avaliação ambiental decorrente do uso agrícola de resíduos do sistema de limpeza de gases de uma indústria siderúrgica a carvão vegetal**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG, 98p., 2007.

SINGH, M.; UPADHAYAY, S. N.; PRASAD, P. M. Preparation of iron rich cements using red mud, **Cement and Concrete Research**. v. 27, n 7, pp.1037-1046, 1997

SOBRINHO, P. J. N.; TENÓRIO, J. A. S. Geração de Resíduos Durante o Processo de Fabricação de Ferro e Aço, In: Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 55, 2000, Rio de Janeiro, **Anais:** Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2000. p. 2607-2617.

SOUZA, C. C. **Efeito da incorporação de resíduo de resíduos de minério de ferro nas propriedades e na microestrutura de cerâmica argilosa do município de Campos dos Goytacazes**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, p.76, 2007.

SOUZA, C. C.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com resíduo de minério de ferro. **Matéria**. v. 3, n. 1, pp.194-202, 2008.

SUMMERS, R. N.; RIVERS. M. R.; CLARKE, M. F. The use of bauxite residue to control diffuse phosphorus pollution in Western Australia: a win-win-win outcome. **In:** 6th International Alumina Quality Workshop, pp. 262-269, Brisbane. Australia, 2002.

THURLER, L. M., SOUZA, G. P. e HOLANDA, J. N. F. Avaliação do Módulo de Weibull para argilas de Campos/RJ. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43, Florianópolis/SC, 1999. **Anais:** Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1999, p.11401-11408.

TSAKIRIDS, P. E.; AGATZINI-LEONARDOU, S.; OUSTADAKIS, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. **Journal of Hazardous Materials**. B116, p.103-110, 2004.

VERDUCH, A. G.; SOLANA, V. S. Formação de Eflorescências na superfície dos tijolos. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, Set/out. 2000, p.38-46.

VIEIRA, C. M. F. et al. Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com resíduo de minério de ferro. In: Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 62, 2007, Vitória/ES. **Anais:** Congresso Anual da ABM, 2007, p.493-500.

VIEIRA, C. M. F. et al. Reciclagem de resíduo da planta de sinterização de siderurgia em cerâmica argilosa. In: Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 63, ANO. **Anais:** Congresso Anual da ABM, São Paulo, ANO, p 545-552.

VIEIRA, C. M. F.; DIAS, C. A. C.; MOTHÉ, A. V.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Incorporação de lama de alto forno em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 53, pp. 381-387, 2007.

VIEIRA, C. M. F.; INTORNE, S. C.; VERNILLI JÚNIOR, F.; MONTEIRO, S. N. Cerâmica vermelha incorporada com lama fina de aciaria. **Matéria**. v. 12, n. 2, pp. 269-275, 2007.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Incorporation of solid wastes in red ceramics – an updated review. **Matéria**, v.14, p.881-905, 2009.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Influência da Temperatura de Queima na Microestrutura de Argilas de Campos dos Goytacazes/RJ. **Cerâmica**. v. 49, p.6-10, 2003.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Solid state sintering of red ceramics at lower temperatures. **Ceramics International**. v.30, p.381-387, 2004.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Use of Steel Slag into Clayey Ceramics. **Materials Science Forum**. v. 660-661, pp 686-691, 2010.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; VERNILLI JÚNIOR, F. Microstructure of Red Ceramic Incorporated with Steel Sludge. **Brazilian Journal of Morphological**

Sciences. v.1, p.316-317, 2005.

VIEIRA, C. M. F.; SALES, H. F.; MONTEIRO, S. N. Efeito da adição de argila fundente íltica em cerâmica vermelha de argilas cauliníticas. **Cerâmica**. v. 50, p.239 - 246, 2004.

VIEIRA, C. M. F.; SÁNCHEZ, R. J.; MONTEIRO, S. N. Microstructure Evolution in Kaolinitic Clay as a Function of Firing Temperature. **Interceram**. v. 24, p.268-271, 2005.

VIEIRA, C. M. F.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Microstructure evolutins in kaolinitic clay as a function of firing temperature. Interceram, 2005, **Building Materials**, p.268-271, 2005.

VIEIRA, C. M. F.; SOUZA, E. T. A.; MONTEIRO, S. N. Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**. v. 50, p.254-260, 2004.