

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIAS - UNACET  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ANDRÉ LUÍS LUZA**

**OBTENÇÃO DE CERÂMICAS QUIMICAMENTE LIGADAS A  
PARTIR DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo  
Co-Orientador: Prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira

**CRICIÚMA  
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

L979o Luza, André Luís.

Obtenção de cerâmicas quimicamente ligadas a partir de resíduos industriais / André Luís Luza. - 2017.

102 p. : il.; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2017.

Orientação: Oscar Rubem Klegues Montedo.

Coorientação: Fabiano Raupp-Pereira.

1. Resíduos industriais - Reaproveitamento. 2. Sistema ligante (Cerâmica). 3. Cerâmica quimicamente ligada. 4. Porosidade. 5. Cerâmica - Permeabilidade. I. Título.

CDD 23. ed. 620.140287

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

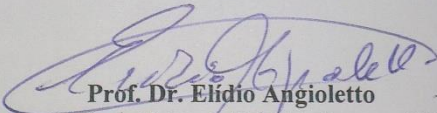
André Luís Luza

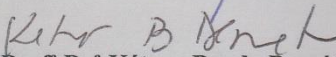
Obtenção de cerâmicas quimicamente ligadas a partir de resíduos industriais.

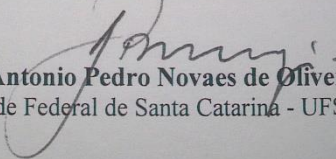
Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 31 de março de 2017.

**Banca Examinadora:**

  
**Prof. Dr. Elídio Angioletto**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

  
**Prof. Dr. Kétner Bendo Demétrio**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

  
**Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira**  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



Aos meus pais,  
Rosalino e Geni.



## **AGRADECIMENTOS**

Em especial aos meus pais, Rosalino Luza e Geni Luza, que mesmo longe sempre me apoiaram e incentivaram nos momentos mais difíceis, aos meus irmãos Adriana Luza, Andréia Luza e Leandro Luza. Aos meus sobrinhos Lisiane Luza Dias e Rafael Luza Fontana. E ao meu cunhado Carlos Henrique Cardoso Dias sempre disposto a ajudar;

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e à UNESC por disponibilizar toda a estrutura para realização do projeto;

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo e Prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira, pelo apoio, dedicação e conselhos durante a elaboração do trabalho;

Ao Prof. Dr. Murilo Daniel de Mello Innocentini, da UNAERP, pela disponibilidade de realização dos ensaios de permeabilidade deste trabalho;

Aos professores do PPGCEM, juntamente com a Vivian Souza, pelo apoio sempre que necessário;

Aos colegas de laboratório CERTEC e de mestrado, em especial Radamez Darolt.





“Nós não herdamos o mundo de  
nossos antepassados, nós o  
pegamos emprestado dos nossos  
filhos.”

(Provérbio Chinês)



## RESUMO

O estudo sobre obtenção de cerâmicas quimicamente ligadas a partir de resíduos industriais pelo método de cimento ácido-base vem demonstrando ser um processo funcional. Porém, deve-se estudar as influências de cada tipo de material a ser incorporado na reação do sistema ligante. Assim, se investigou um mesmo sistema ligante para quatro diferentes resíduos industriais: areia de fundição; casca cerâmica; escória de níquel e tijolo refratário MgO-C. O sistema é composto por 17% (em massa) de fosfato monopotássico e 12% (em massa) de magnésia cáustica, incorporando 71% (em massa) de resíduo. Este sistema é também conhecido como cerâmica quimicamente ligada (*ceramicrete*). Foram obtidos corpos de prova variando o tipo de resíduo incorporado nas composições com três intervalos de tempo de cura (1, 7 e 28 dias). Difratogramas dos corpos de prova mostraram o surgimento da fase K-estruvita, responsável pela formação da matriz cerâmica, confirmada por imagens de MEV. A resistência à compressão das composições aumentou com o tempo de cura, variando entre 7 e 17 MPa. Testes substituindo-se o MgO comercial por resíduos ricos em óxido de magnésio em sua composição química foram realizados. O melhor resultado foi obtido utilizando-se somente resíduo de tijolo MgO-C e fosfato monopotássico, gerando uma cerâmica porosa quimicamente ligada. Investigou-se razões entre 0,17 e 0,33 de fosfato monopotássico e resíduo para o sistema ligante e duas variações de granulometria do resíduo,  $D_{50}=20,5$  e  $D_{50}=29,5$   $\mu\text{m}$ . O resíduo incorporado tornou-se parte do sistema ligante. Foi possível alterar a porosidade das amostras, variando entre 60 e 85%. Foram realizados ensaios de resistência à compressão das amostras porosas obtidas, alcançando-se máxima resistência de 1,4 MPa. Ensaios de permeabilidade mostraram haver poros interligados, com fluxo de ar seco aumentando conforme o aumento da porosidade. Ensaio de lixiviação realizado para o resíduo e para a amostra da composição B3 mostraram que ambos não são: reativos, tóxicos e perigosos – classe II, de acordo com a NBR 10004.

Palavras chave: Incorporação; Valorização; Resíduos; *Ceramicrete*; Ácido-base; Porosidade; Permeabilidade.



## ABSTRACT

The study of obtaining ceramics chemically bonded from industrial residues by the acid-base cement method has been shown to be a functional process. However, one should study the influences of each type of material to be incorporated into the binder system reaction. Thus, the same binder system was investigated for four different industrial residues: foundry sand; ceramic shell; nickel slag and MgO-C refractory brick. The system consists of 17 wt% of monopotassium phosphate and 12 wt% of caustic magnesia, incorporating 71 wt% of the residue. This system is also known as chemically bonded ceramic (ceramicrete). Test specimens were obtained by varying the type of residue incorporated into the compositions with three cure time intervals (1, 7 and 28 days). X-ray diffractograms of the specimens showed the appearance of the phase, K-struvite, responsible for the formation of the ceramic matrix, confirming by SEM images. The compressive strength of the compositions increased with the cure time, ranging from 7 to 17 MPa. Tests replacing the commercial MgO by residues rich in magnesium oxide in its chemical composition were performed. The best result was to use only MgO-C brick residue and monopotassium phosphate, generating a chemically bonded porous ceramic. Ratios of 0.17 to 0.33 monopotassium phosphate and residue for the binder system and two particle size variations of the residue,  $D_{50}=20.5$  and  $D_{50}=29.5$   $\mu\text{m}$ , were investigated. The residue, previously incorporated, has now become part of the binder system. It was possible to change the porosity of the samples varying between 60 and 85%. Compressive strength tests of the obtained porous samples were obtained, obtaining maximum resistance of 1.4 MPa. Permeability tests showed to contain interconnected pores, with dry air flow increasing as porosity increased. Leaching test performed for the residue and the sample of composition B3 showed that both are not: reactive, toxic and hazardous - class II, according to NBR 10004.

Keywords: Incorporation; Appreciation; Waste; Ceramicrete; Acid-base; Porosity; Permeability.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo de microfusão.....	29
Figura 2 – Imagem de MEV do resíduo de casca cerâmica. ....	29
Figura 3 – Difratoograma do resíduo da casca cerâmica.....	30
Figura 4 – Fotografia área de um depósito de escória de níquel. ....	32
Figura 5 – Representação da hidroxilação da magnésia.....	38
Figura 6 – Solubilidade de alguns óxidos em função do pH. ....	41
Figura 7 – Etapas da formação da CELF de potássio e magnésio: a) molhabilidade da magnésia; b) dissociação da magnésia; c) formação dos complexos $Mg(H_2O)_6^{2+}$ ; d) saturação e cristalização do gel em cerâmica. ....	43
Figura 8 – Representação de alguns poros encontrado em cerâmicas: (a) rugosidade da superfície, (b) cilíndricos, (c) afunilados, (d) interconectados, (e) irregulares, (f) fechados ou isolados e (g) gargalo de garrafa. ....	45
Figura 9 – Fluxograma das principais etapas do trabalho. ....	48
Figura 10 – Moldes em silicone para obtenção de corpos de prova. ....	50
Figura 11 – Moldes para obtenção das amostras porosas.....	53
Figura 12 – Dispositivo adaptado para leitura da temperatura.....	57
Figura 13 – Vistas superior, lateral e inferior das amostras centrais de cada composição. ....	58
Figura 14 – Distribuição de tamanho de partícula para o resíduo de areia de fundição e para a areia padrão. ....	62
Figura 15 – Distribuição de tamanho de partícula para a escória de níquel e para o resíduo de casca cerâmica.....	63
Figura 16 – Distribuição de tamanho de partícula para o resíduo de tijolo MgO-C passados em peneiras 32 e 48 mesh. ....	63
Figura 17 – Densidades geométrica ( $\rho_g$ ), real ( $\rho_{real}$ ) e relativa ( $\rho_{relativa}$ ) das amostras densas.....	65
Figura 18 – Relação entre absorção de água e porosidade das amostras densas.....	66
Figura 19 – Difratoogramas dos resíduos estudados. ....	67
Figura 20 – Difratoogramas das composições F1, F2, F3, F4 e F5. ....	68
Figura 21 – Propriedades mecânicas conforme o tempo de cura. ....	69
Figura 22 – Fractografia (MEV) da composição F1. ....	70
Figura 23 – Fractografia (MEV) da composição F2. ....	71
Figura 24 – Fractografia (MEV) da composição F3. ....	72
Figura 25 – Fractografia (MEV) da composição F4. ....	73
Figura 26 – Fractografia (MEV) da composição F5. ....	73

Figura 27 – Temperatura de reação pelo tempo das composições densas F1, F2, F3, F4 e F5.....	75
Figura 28 – Porosidade das composições A e B em função de relações KDP/resíduo.....	77
Figura 29 – Curvas dos difratogramas de raios X da composição B3 em comparação ao do resíduo de tijolo MgO-C. ....	79
Figura 30 – Comparação entre as resistências à compressão das composições B1, B2, B3, B4 e B5 e suas densidades relativas ( $\rho_{relativa}$ ). .....	80
Figura 31 – Comparação das temperaturas de reação das composições F5 e B3 em função do tempo. ....	81
Figura 32 – Fractografia (MEV) da composição B3.....	82
Figura 33 – Parâmetros de permeabilidade para as composições A e B. .....	83
Figura 34 – Comportamento das permeabilidades das composições A1, A2, A3, A4 e A5. ....	84
Figura 35 – Comportamento das permeabilidades das composições B1, B2, B3, B4 e B5. ....	85
Figura 36 – Localização dos coeficientes de permeabilidade obtidos neste trabalho em comparação com os obtidos em outras estruturas. ...	86



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do resíduo da casca cerâmica.....	31
Tabela 2 – Classificação dos poros de acordo com a IUPAC. ....	45
Tabela 3 – Formulações das composições estudadas (% em massa). ...	50
Tabela 4 – Análise química em óxidos do MgO comercial (% em massa).....	52
Tabela 5 – Formulação do teste (% em massa). ....	52
Tabela 6 – Formulação das cerâmicas porosas quimicamente ligadas (% em massa).....	53
Tabela 7 – Parâmetros do teste de permeabilidade. ....	59
Tabela 8 – Análise química dos resíduos estudados (% em massa). ....	61
Tabela 9 – Valores obtidos para os ensaios de corrosividade e reatividade da cerâmica quimicamente ligada e do resíduo de tijolo MgO-C. ....	87
Tabela 10 – Valores obtidos para os ensaios de lixiviação da cerâmica quimicamente ligada e do resíduo de tijolo MgO-C. ....	87



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>25</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	25
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>27</b>
3.1 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS .....	27
3.2 RESÍDUO DE CASCA CERÂMICA .....	28
3.3 ESCÓRIA DE NÍQUEL .....	31
3.4 RESÍDUO DE AREIA DE FUNDIÇÃO .....	34
3.5 REFRATÁRIOS MAGNÉSIA-CARBONO .....	35
3.6 HIDROXILAÇÃO DA MAGNÉSIA .....	37
3.7 CERÂMICAS QUIMICAMENTE LIGADAS .....	39
3.8 CERÂMICAS POROSAS .....	44
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>47</b>
4.1 MATERIAIS .....	47
4.2 MÉTODOS .....	47
<b>4.2.1 Caracterização dos materiais</b> .....	<b>48</b>
<b>4.2.2 Obtenção de cerâmica densa quimicamente ligada</b> .....	<b>49</b>
4.2.2.1 Formulação e preparação .....	49
4.2.2.2 Obtenção de corpos de prova .....	50
<b>4.2.3 Obtenção de cerâmica porosa quimicamente ligada</b> .....	<b>51</b>
4.2.3.1 Formulação e preparação .....	51
4.2.3.2 Obtenção de corpos de prova .....	53
<b>4.2.4 Caracterização dos corpos de prova</b> .....	<b>55</b>
4.2.4.1 Ensaio de resistência à compressão .....	55
4.2.4.2 Análise mineralógica .....	55
4.2.4.3 Densidade real .....	55
4.2.4.4 Densidade geométrica .....	55
4.2.4.5 Densidade relativa .....	56
4.2.4.6 Porosidade .....	56
4.2.4.7 Absorção de água .....	56
4.2.4.8 Temperatura de reação .....	57
4.2.4.9 Análise microestrutural .....	57
4.2.4.10 Permeabilidade .....	58
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>61</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	61
<b>5.1.1 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)</b> .....	<b>61</b>
<b>5.1.2 Distribuição granulométrica</b> .....	<b>62</b>

<b>5.2 CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA DENSA QUIMICAMENTE LIGADA .....</b>	<b>64</b>
<b>5.2.1 Densidades .....</b>	<b>64</b>
<b>5.2.2 Absorção de água .....</b>	<b>65</b>
<b>5.2.3 Análise cristalográfica .....</b>	<b>66</b>
<b>5.2.4 Resistência mecânica dos cp's densos.....</b>	<b>69</b>
<b>5.2.5 Análise microestrutural.....</b>	<b>70</b>
<b>5.2.6 Temperatura de reação .....</b>	<b>74</b>
<b>5.3 CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA POROSA QUIMICAMENTE LIGADA .....</b>	<b>76</b>
<b>5.3.1 Porosidade das composições A e B .....</b>	<b>76</b>
<b>5.3.2 Análise cristalográfica .....</b>	<b>78</b>
<b>5.3.3 Resistência mecânica das composições B .....</b>	<b>79</b>
<b>5.3.4 Temperatura de reação .....</b>	<b>80</b>
<b>5.3.5 Análise microestrutural.....</b>	<b>82</b>
<b>5.3.6 Permeabilidade.....</b>	<b>83</b>
<b>5.3.7 Ensaios de lixiviação .....</b>	<b>86</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>89</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>91</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>93</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável mundial tem impulsionado uma crescente preocupação por processos industriais mais eficientes, de modo a garantir a eliminação de possíveis empasses ambientais originados pela geração de resíduos sólidos. Assim, tem estimulado pesquisas sobre processos e técnicas para reutilização desses materiais, assim, perdendo o rótulo de resíduo para uma nova classe conhecida como subprodutos. Raupp-Pereira (2006) ressalta a avaliação de alguns fatores para que o processo de valorização seja viável. Portanto, a atividade de recuperação de subprodutos se tornou indispensável em face da necessidade da proteção ambiental e em termos energéticos.

Entre diversos processos produtivos, podemos especialmente destacar as indústrias siderúrgicas, aciarias, metalúrgicas e fundições, por serem geradoras de grandes quantidades de resíduos sólidos.

Dados do Instituto Aço Brasil (2014), mostram que para cada tonelada de aço produzido, são gerados em torno de 600 kg de resíduos. Dentro desse valor incluem-se as escórias e os materiais refratários cujos quais possuem características termomecânicas, químicas e estruturais seguras para o processo.

Para o refino do aço, uma quantidade considerável de resíduo de tijolos magnésia-carbono (MgO-C) são geradas. Silva e Bragança (2012) estudaram as características deste resíduo e seu reaproveitamento em substituição em parte na massa refratária comercial, empregada como revestimento e reparos. Os autores mostraram que é possível substituir em até 30% em peso da massa comercial por resíduo de tijolo MgO-C, apresentando pequena perda de plasticidade e também de resistência à compressão.

Kwong e Bennett (2002) também tentaram reaproveitar resíduos de tijolos MgO-C para avaliar a espumação da escória e o ganho de vida do refratário em trabalho nos fornos, devido a saturação da escória. O desempenho e energia também foram avaliadas.

Takahashi et al. (2000) utilizaram resíduos de tijolo MgO-C para formular massas e aplicá-las em juntas de tijolos. O principal objetivo foi avaliar a utilização na estrutura de painéis e no sistema de forno painel. Neste trabalho também foram discutidas formas de aplicação deste concreto.

Peças metálicas que necessitam excelente acabamento superficial e/ou que tenham geometrias complexas, são obtidas pelo processo de fundição de precisão por cera perdida, onde são gerados resíduos sólidos

conhecido como casca cerâmica. Este processo confere alto valor agregado às peças obtidas e seu resíduo se destaca de forma crescente para possíveis formas de reutilização, visando eliminar o descarte em aterros sanitários.

Para Carvalho et al. (2015) tais empresas são grandes geradoras deste resíduo cujas propriedades refratárias valorizam sua reutilização. Aproximadamente 30 a 40 t deste resíduo são geradas mensalmente, variando de acordo com o porte da empresa.

Propostas de valorização foram investigadas, utilizando o resíduo de casca cerâmica como fonte alternativa de matéria-prima para produção de espuma cerâmica, com objetivo na utilização em filtros na fundição de metais (CARVALHO et al., 2015).

Machado (2013) utilizou o resíduo de casca cerâmica como adição mineral em substituição ao cimento nas proporções de 10% e 15% em peso, concluindo ser extremamente promissora tal substituição, devido às características pozolânicas do resíduo.

Adamatti et al. (2014) avaliaram a potencialidade da substituição do agregado miúdo natural, em concretos, por resíduo de casca cerâmica para uso na construção civil. Testes de resistência à compressão com cinco substituições, em massa, do resíduo cerâmico em relação ao agregado miúdo natural foram realizados, demonstrando a viabilidade da reutilização deste material.

Um processo bastante difundido de obtenção de peças metálicas é o método de fundição por gravidade em moldes de areia. Dependendo da composição do molde e do processo de fundição, o resíduo de areia de fundição (RAF) pode conter substâncias que impeça seu descarte direto ao ambiente. Essa areia é reutilizada no próprio processo, porém existe um ciclo limitado, sendo necessário sua substituição, tornando-se um resíduo sólido. O RAF corresponde a aproximadamente 70% do total de resíduos gerados em empresas de fundição (SANTURDE et al., 2012).

No Brasil, este resíduo é classificado de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004b) como um resíduo classe II (não inerte).

Mastella et al. (2014) investigaram o efeito do uso de RAF na fabricação de artefatos de cimento, tais como blocos de alvenaria para paredes, blocos de alvenaria estrutural e blocos de pavimentação. O estudo mostrou que a utilização de RAF na produção de blocos de concreto é viável tanto do ponto de vista mecânico quanto ambiental.

Klinsky et al. (2014) analisaram o reaproveitamento de RAF em misturas do tipo areia-asfalto usinada a quente, para emprego em bases

de pavimentos. O emprego de ligante asfáltico mais consistente produziu misturas com melhor desempenho, concluindo que as misturas de areia-asfalto usinada a quente são uma boa alternativa para reaproveitar grandes quantidades de RAF.

Polli (2014) estudou a incorporação de RAF calcinada em substituição a sílica pura na fabricação de vidros e vitrocerâmicos pertencentes ao sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ .

Folmann (2012) avaliou a possibilidade da reciclagem de RAF em tijolos de solo-cimento. A adição combinada de RAF e de pó de brita eleva a resistência mecânica a níveis aceitos pelas normas de solo-cimento atestando a viabilidade técnica e ambiental para a reutilização de RAF em tijolos de solo-cimento para alvenaria de vedação.

No processo de refino de níquel gera-se grandes quantidades de resíduo chamado escória de níquel. Grandes volumes deste material são depositados em aterros próximos às empresas geradoras, o que têm levado a uma preocupação ambiental. A escória de níquel é um material ainda pouco estudado de acordo com as bibliografias pesquisadas, podendo ser encontrada em alguns estudos sobre sua aplicação em concreto e material cerâmico (FRANCKLIN JUNIOR e ALMEIDA, 2010; INNOCENTINI, KALLAS e MONTEDO, 2016; LIMA e ZAMPIERON, 2009).

Santos (2013) avaliou misturas asfálticas contendo escória de níquel. O autor relatou valores não satisfatórios para mistura areia-asfalto-escória conformado a quente e satisfatórios para uma mistura concreto asfáltico conformado a quente, quando comparados aos da literatura.

Os cimentos ácido-base são materiais desenvolvidos por meio de reações entre um componente ácido e outro básico. Este tipo de cimento pertence à família das cerâmicas especiais ligadas a fosfato (CELLF), novos tipos de materiais inorgânicos que têm propriedades físicas e químicas especiais, e que, em contraste com a maioria das cerâmicas avançadas, são produzidas processando o material em temperatura ambiente (RIBEIRO, AGNELLI e MORELLI, 2013; DING et al., 2012).

As preocupações crescentes com o meio ambiente têm estimulado a investigação e o desenvolvimento de novos tipos de materiais cimentícios. Nesta linha, a CELLF aparece como um dos candidatos mais promissores, especialmente no campo do reparo rápido e encapsulamento de resíduos (CHAU, QIAO e LI, 2011).

Singh et al. (1998) desenvolveram uma CELF para estabilizar e solidificar vários resíduos mistos de baixo nível, pois tal aglutinante é extremamente forte, denso e impermeável à água, mostrando que a CELF simples e de baixo custo é um excelente sistema para a macroencapsulação de resíduos.

Singh et al. (2006) utilizaram CELF de potássio e magnésio para encapsular resíduos radioativos tecnécio-99, sugerindo que a contenção destes resíduos seja devido a uma apropriada combinação de meio redutor e microencapsulação numa matriz densa.

A estabilização das cinzas contaminadas do complexo do Departamento de Energia dos EUA por CELF de potássio e magnésio, ao contrário do cimento Portland, não é afetada pelo carbono não queimado contido na cinza ou por quaisquer íons Cl, e assim uma ampla variedade de produtos de combustão pode ser incorporada para desenvolver esta cerâmica (WAGH, JEONG e SINGH, 1997).

Portanto, este trabalho apresentou um estudo sobre valorização de resíduos sólidos industriais, caracterizando-os e obtendo CELF de potássio e magnésio como matriz para encapsulamento, investigando a possível substituição da matéria-prima dos ligantes por elementos contidos nos resíduos estudados, produzindo amostras densas e porosas.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver cerâmicas quimicamente ligadas a partir de resíduos industriais para aplicação em elementos construtivos não-estruturais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral da proposta, foram estabelecidos os seguintes estudos específicos:

- Investigar as características e métodos de processamento necessários para a obtenção de cerâmicas quimicamente ligadas;
- Caracterizar e avaliar a possível interação dos resíduos industriais (areia de fundição, casca cerâmica, escória de níquel e tijolo refratário MgO-C) no sistema ligante;
- Avaliar a potencialidade de reutilização de resíduos em substituição a matéria-prima (comercial) do sistema ligante.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS

Um grande problema para o meio ambiente vem sendo a extração de matérias-primas para os mais diversos setores produtivos industriais, gerando grande impacto ambiental em todo planeta. Conseqüentemente, grandes quantidades de resíduos industriais são geradas na produção e transformação destes materiais, os quais nem sempre tem destinação adequada.

Para Raupp-Pereira (2006) as alternativas de reutilização e reciclagem dos resíduos industriais são muito importantes e interessantes do ponto de vista energético, contando com os ganhos ambientais e econômicos que envolvem este processo.

Portanto, o aproveitamento destes rejeitos como matéria-prima em outros processos industriais se torna extremamente viável, perdendo o rótulo de resíduo e criando novas rotas de processamento com valor agregado em suas aplicações.

O processo de valorização deve avaliar fatores para sua viabilidade, como: disponibilidade contínua, quantidade produzida, grau de pureza, condições de mercado, custos e disponibilidade de transporte, custos inerentes ao processo de transformação, custos de deposição de resíduos e ainda os impactos ambientais envolvidos (RAUPP-PEREIRA, 2006).

É evidente que tal desenvolvimento proporcione o aumento das riquezas do país. Assim, espera-se que a qualidade de vida de uma nação melhore. O crescimento econômico traz muitos benefícios, porém analisando o outro lado, observa-se o surgimento de uma preocupação relevante, a produção desenfreada de resíduos causadores de enormes danos ao meio ambiente.

Dentre as formas de reutilizar os resíduos gerados em grandes quantidades e/ou que sejam perigosos para o meio ambiente, destaca-se a utilização em cimentos para inertização/estabilização destes materiais, principalmente em cimentos ácido-base com fosfato de potássio e magnésio (*ceramicrete*), também denominados de cerâmica quimicamente ligada (JEONG e WAGH, 2002).

Ribeiro et al. (2013) estudou o encapsulamento de pó de moagem (resíduos de uma indústria automobilística) por meio de CELF de potássio e magnésio, adicionando às matrizes cerâmicas percentuais variando de 0 a 40% (em massa) de resíduo. Foi estudada a resistência

mecânica em diferentes tempos de cura, a influência do resíduo na formação de fase e a aceleração do envelhecimento para avaliar as condições a longo prazo gerando resultados satisfatórios.

Viani e Gualtieri (2013) empregaram resíduos contendo amianto em sua formulação de CELF de potássio e magnésio. Calcinaram duas composições (1100 e 1300 °C) contendo o resíduo de amianto juntamente com o carbonato de magnésio (magnesita), destruindo o mineral amianto e obtendo o MgO para reação ácido-base com fosfato de potássio, obtendo resistências compatíveis com a literatura. Portanto, a destruição dos minerais de amianto e formação de MgO reativo simultaneamente durante o tratamento térmico, trazem benefícios energéticos e oportuniza a viabilidade de reciclagem desta classe de resíduo.

### 3.2 RESÍDUO DE CASCA CERÂMICA

O setor de fundição pelo processo de cera perdida (microfusão, fundição de precisão) ganhou destaque nos últimos anos no mercado nacional. Para Machado (2013), o Brasil se encontra como sétimo produtor mundial no ramo de microfusão, com mais de 30 empresas nas regiões Sudeste e Sul do país.

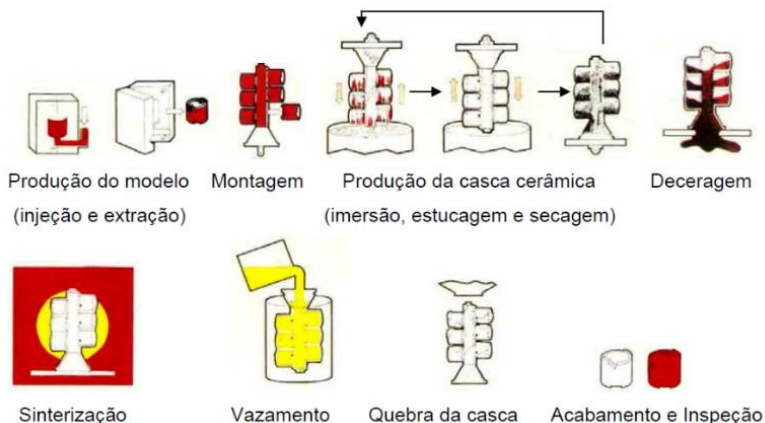
Este processo é conhecido pela precisão dimensional, excelente acabamento superficial, obtenção de formatos complexos e aplicação para diversos tipos de liga, fornecendo peças com qualidade, que atendem vários setores industriais.

Lacerda, José e Bordin (2011) ressaltam que a microfusão gera um valor agregado muito superior às peças, permitindo a exportação da maioria da produção nacional. A Figura 1 mostra, de forma simplificada, o processo de obtenção de peças por microfusão, destacando a produção do molde cerâmico.

Do processo da microfusão gera-se um tipo de resíduo, denominado de casca cerâmica ou casca refratária.

Machado (2013) cita que o volume gerado no Brasil chega em média de 50 a 100 t mensais por empresa. Todo esse resíduo gerado acarreta problemas ambientais, de transporte, manutenção dos depósitos, uma vez que esses resíduos estão destinados a aterros sanitários ou são acondicionados na própria empresa, sem qualquer tipo de tratamento.

Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo de microfusão.

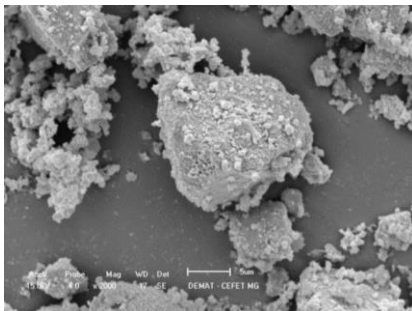


Fonte: Adaptado de Machado, 2005.

Lacerda, José e Bordin (2011) investigaram a adição da casca cerâmica na forma de pó no processo de fabricação de materiais refratários, obtendo excelentes resultados para o comportamento mecânico para tais materiais cerâmicos com a adição deste resíduo.

Em estudos de Machado (2013), a caracterização do resíduo de casca cerâmica, apontou que a mesma, tem propriedades pozolânicas, isto é, de composição silicosa ou sílico-aluminosa, que, não sendo por si sós cimentícias, reagem com hidróxido de cálcio à temperatura ambiente resultando em compostos com propriedades cimentícias.

Figura 2 – Imagem de MEV do resíduo de casca cerâmica.

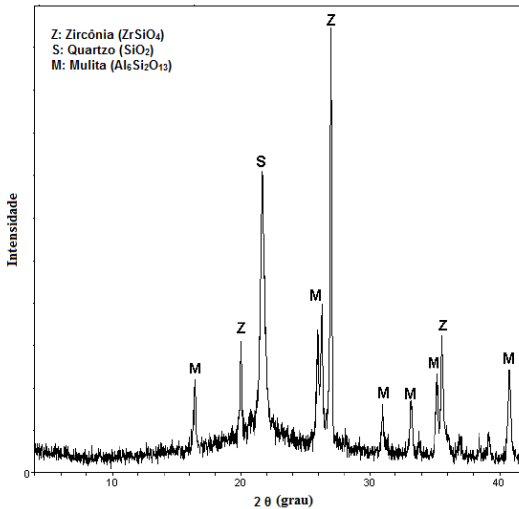


Fonte: Adaptado de Machado, 2013.

A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 2, Machado (2013) afirmou que as partículas com tamanhos variados e formatos arredondados, são característicos de materiais pozolânicos inorgânicos, também verificado por Ghrici et al. (2006), em seu trabalho de pesquisa, ao estudar uma pozolana natural.

O difratograma apresentado na Figura 3 mostra picos bem definidos, que correspondem às fases cristalinas do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), mulita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) e zirconita ( $\text{ZrSiO}_4$ ), resultado compatível com a composição química do resíduo expressa na forma de óxidos na Tabela 1, analisada posteriormente pela autora.

Figura 3 – Difratograma do resíduo da casca cerâmica.



Fonte: Adaptado de Machado, 2013.

Então Machado (2013) definiu que o resíduo de casca cerâmica estudado apresentou características pozolânicas, pois o somatório dos teores dos óxidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apresentado na Tabela 1 correspondeu a 93%, superando o limite mínimo de 70% estabelecido pela NBR 12653 (ABNT, 2015), para que o material seja considerado pozolânico.

Tabela 1 – Composição química do resíduo da casca cerâmica.

Óxido	% em massa
SiO <sub>2</sub>	74,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89
CaO	0,11
K <sub>2</sub> O	0,04
MnO	0,04
MgO	<0,01
ZrO <sub>2</sub>	4,50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,10
BaO	0,53
TiO <sub>2</sub>	0,60

Fonte: Adaptado de Machado, 2013.

Seguindo a mesma linha de reutilização, Carvalho et al. (2015) apresentou resultados de investigação relacionados à valorização de resíduo de casca cerâmica gerado no processo de fundição de precisão por cera perdida. Para os autores este material apresenta características muito interessantes e adequadas à produção de filtros cerâmicos refratários. Foram obtidos cerâmicos porosos por meio do processo de réplica polimérica testado seu desempenho na filtragem de ferro fundido no estado líquido. Os componentes metálicos produzidos apresentaram excelente acabamento superficial.

### 3.3 ESCÓRIA DE NÍQUEL

No processo de refino de níquel é gerado grandes quantidades de resíduo, chamado escória de níquel. Por não se encontrar utilização para esse resíduo, os grandes volumes nos depósitos deste material têm gerado uma preocupação ambiental.

A produção de níquel oscila conforme valores da *commodity*, assim como sua produção, porém estima-se que a quantidade de escória de níquel gerada é de 50:1 níquel produzido. Ou seja, para cada 1 kg de níquel produzido, são gerados 50 kg de escória de níquel (INNOCENTINI, KALLAS e MONTEDO, 2016).

Portanto, torna-se necessário estudar viabilidades para reutilização deste material em outros setores industriais como possível

candidato a substituição de matérias-primas. Assim, se faz necessário caracterizá-lo química, física, reológica e mecanicamente para compreender seu comportamento, qualquer que seja sua reutilização.

No processo para a produção de níquel a partir do minério laterítico, a operação de processamento pirometalúrgico mais importante é a etapa de fusão dos minerais de níquel, fundido em forno a arco elétrico gerando grandes quantidades de escória (RODRÍGUEZ e VILLAMIL, 2007).

Figura 4 – Fotografia área de um depósito de escória de níquel.



Fonte: Adaptado de Santos, 2013.

Alguns pesquisadores têm estudado formas de reduzir a formação da escória investigando os processos para a sua obtenção. Tal estudo permitiu determinar, além de mecanismos, também os fenômenos envolvidos, mostrando que o tamanho das bolhas de gases desprendidos do interior do metal líquido são um parâmetro chave para redução da escória em forno a arco elétrico (GUÉZENEC et al., 2005).

A escória de níquel, diferentemente das escórias de aciaria e alto-forno, ainda é pouco estudada em termos de reutilização ou aplicação em algum setor industrial. Nestes casos, onde poucos estudos existentes encontrados, abordam uma aplicação como agregado alternativo em misturas de concreto, como matéria-prima para pigmento cerâmico e também em substituição de composições de massas cerâmicas.

Francklin Junior e Almeida (2010) verificaram as propriedades do concreto produzidos com agregados de escória de níquel. Os autores executaram um traço de concreto referência com agregados convencionais e outros cinco traços de concreto com substituição do agregado miúdo pela escória de níquel nos teores de 100%, 90%, 80%, 70% e 60%. Obtiveram excelente trabalhabilidade com o traço de



concreto com 60% de escória, devido principalmente à forma esférica das partículas da escória. A resistência mecânica à compressão foi compatível ao do concreto utilizado sem escória, determinando como o melhor traço entre os 5.

Innocentini, Kallas e Montedo (2016) estudaram a incorporação de resíduo de escória de níquel à massa cerâmica de uma indústria de tijolos e telhas. Os resultados obtidos pelos pesquisadores indicaram uma melhora na densidade, na porosidade e nas propriedades mecânicas de telhas cerâmicas após a incorporação de escória de níquel. O melhor resultado foi da composição com 75% de argila e 25% de escória de níquel. O material obtido teve retração linear positiva, maior densidade de sólido, maior densidade aparente, menor índice de absorção de água e maior tensão de ruptura por flexão, comparativamente à mistura sem escória.

Lima e Zampieron (2009) investigaram a incorporação de escória de níquel como pigmento, na indústria cerâmica. Após caracterizarem o resíduo, confeccionaram 10 corpos de prova. Os autores destacaram que na temperatura de 600 °C, foi obtida a fase olivina de composição  $(Mg.FeO)SiO_4$ . Acima de 700 °C ela desaparece, ressaltando a possível utilização em pigmento cerâmico até a temperatura de 600 °C. As fases magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e hematita ( $Fe_2O_3$ ) estão presente em todas as temperaturas trabalhadas. As tonalidades de cores são decorrentes de pequenas variações das fases majoritárias, ou seja, hematita e magnetita com interação com fases como forsterita.

Carvalho, Francklin Junior e Zampieron (2008) realizaram estudos para inclusão dos resíduos na indústria da construção civil, fazendo vista à minimização dos impactos ambientais. A adição de rejeitos mostrou uma boa trabalhabilidade na argamassa e uma baixa porosidade constatando uma interação forte entre partículas aglomerante, o que indica uma possível inclusão de resíduos de escória de níquel na indústria da construção civil.

Em países como a Finlândia, os materiais reciclados e subprodutos são potencialmente inseridos na construção civil. Escórias de alto forno são utilizadas como um dos componentes do concreto, fazendo parte de um programa governamental, que visa critérios de aplicabilidade na indústria da construção civil, onde sua utilização obedece a rígidos aspectos ambientais (MROUEH e WAHLSTROM, 2002).

Portanto, diante da quantidade de escória de níquel gerada e acumulada ao longo dos anos pelas mineradoras, se faz necessário gerar

estudos e resultados para destinação deste material, contribuindo para que novos produtos possam ter ganhos de qualidade por meio da inclusão deste material em sua composição, avaliando-se anteriormente suas características físicas, químicas e mineralógicas e suas implicações ambientais.

### 3.4 RESÍDUO DE AREIA DE FUNDIÇÃO

O processo de fundição é considerado o método mais versátil dentre os de conformação de metais, devido à ampla diversidade de propriedades metalúrgicas, formatos e dimensões aplicadas às peças fundidas. Destaca-se como o método mais simples e econômico, sendo o único método tecnicamente viável para a obtenção de variadas formas sólidas (FAGUNDES, 2010).

Este processo utiliza moldes e machos confeccionados a partir de areia e aglutinante permitindo a produção de peças complexas. As areias podem ser divididas em dois grupos genéricos: as areias a verde e as areias ligadas quimicamente (CARNIN, 2008; STAUDER, KERBER e SCHUMACHER, 2016).

Sigh e Siddique (2012) afirmam que as areias verdes geralmente contêm em sua composição bentonita, aditivo carbonáceo, água e entre 80 a 95% de sílica. Também ressaltam que as quimicamente ligadas utilizam sílica e um baixo teor (1 a 3% em massa) de aglutinante, como resina fenólica.

As areias utilizadas no processo de fundição seguem um ciclo de vida, podendo ser reutilizadas diversas vezes, até que ensaios periódicos de granulometria e impregnação de resina apontem que seja necessário o seu descarte final, o que geralmente ocorre em aterros industriais (GURUMOORTHY e ARUNACHALAM, 2016; SIDDIQUE, KAUR e RAJOR, 2010).

As areias correspondem a aproximadamente 70% do total de resíduos gerados em empresas de fundição (SANTURDE et al., 2012).

Para Fagundes (2010) a proporção entre metal e areia utilizada nos processos de fundição varia de 0,8 a 1,0. Portanto, considerando o valor médio de 0,9, movimentam-se aproximadamente 250.000 t mensais de areias de fundição para suprir a média nacional de produção de metais.

Assim, destaca-se a importância de alternativas ao descarte do RAF, minimizando o impacto ambiental gerado pelo processo de fundição. Neste sentido, muitos estudos com o objetivo de investigar a

viabilidade de aplicar o RAF em produtos como argamassa, concreto, tijolo, asfalto e vidros tem se realizado (ARMANGE, 2005; CHENG et al., 2013; QUIJORNAA et al., 2012; POLLI, 2014; CARNIN et al., 2010; SANTURDE et al., 2012; GURUMOORTHY e ARUNACHALAM, 2016).

Carnin (2008) estudou o desempenho das misturas asfálticas contendo RAF, realizando parte em laboratório e parte experimentalmente, onde afirmou apresentar propriedades adequadas para revestimento asfáltico. A área de revestimento de estradas de rodagens tem sido por anos o celeiro de pesquisadores para reutilização de RAF incorporados em baixos percentuais na base da pista de rodagem e também na massa asfáltica (BONET, 2002; COUTINHO NETO, 2004; KLINSKY et al., 2012).

Chegatti (2004) mostrou a possibilidade em se utilizar cerca de 10% em massa de RAF tanto em massas asfálticas quanto em cerâmica vermelha. Quanto à aplicação de RAF na formulação de fritas cerâmicas, sua utilização está voltada para o uso como aditivo na formulação de fritas cerâmicas opacas em concentrações entre 30 e 60% (em massa), dependendo das exigências estéticas do material a ser produzido.

Alguns pesquisadores investigaram a substituição do agregado miúdo de concreto e argamassas por RAF, em frações e até mesmo em completa substituição. Todos apresentam ser possivelmente reutilizar RAF na área da construção civil, em argamassas e concretos (GURUMOORTHY e ARUNACHALAM, 2016; SINGH e SIDDIQUE, 2012; MASTELLA et al., 2014).

Martin, Ueno e Folgueras (2016) investigaram a substituição parcial da sílica contida na obtenção de um vidro soda-cal por RAF, aplicando tratamentos de agitação mecânica e térmico no RAF, resultando em uma queda discreta do percentual de ferro e alumínio contidos no resíduo, com conseqüente incremento do teor de sílica. Assim, observaram que é possível obter vidros utilizando RAF, entretanto, encontraram dificuldade no controle da cor.

### 3.5 REFRAATÓRIOS MAGNÉSIA-CARBONO

A demanda nacional de consumo interno de magnésia sinterizada em 2014 foi de ~ 1.192.000 t, sendo 80% destinado a revestimento refratário e os demais 20% consumidos pelas indústrias de cimento, fundições, vidro e petroquímicas (DNPM, 2015).

As necessidades industriais metalúrgicas por refratários magnésia-carbono (MgO-C) em seu processo de refino do aço são completamente atendidas a custos compatíveis, sendo um refratário especialmente indicado pelo ótimo desempenho com escórias siderúrgicas, devido as suas excelentes propriedades físicas e químicas (COOPER, 1985; ANEZIRIS, BORZOV e SCHMIDT, 2004). O forno a arco elétrico é o segundo maior consumidor dos refratários magnesianos.

Sua primeira aplicação na forma de tijolos foi no Japão entre 1975 e 1980 (FIGUEIREDO et al., 2001), tornando-se referência na produção de aço devido as suas excelentes características, ressaltando sua baixa molhabilidade por escória, excelente resistência térmica, alta absorção de tensões termomecânicas, entre outras não menos importantes (ALVAREZ, CRIADO e BAUDIN, 1992; JHUNJHUNWALA et al., 1993)

Para Leite (2013), a exigência de aços cada vez mais refinados e de elevada pureza, tem aumentado o grau de corrosão química aos refratários, especialmente na linha de escória, causando erosão e possíveis inclusões indesejadas no processo de refino. Portanto, nessa linha de pensamento, os tijolos de MgO-C ganham destaque devido às suas características citadas anteriormente, frente às atuais solicitações operacionais.

Trommer et al. (2008) afirmaram que os tijolos refratários de MgO-C são geralmente compostos de pequenos grãos de magnésia (50 a 500 µm), agregados de magnésia (1 a 7 mm) e flocos de grafite (50 a 500 µm em comprimento), ligados por uma resina de natureza orgânica. Os teores dos constituintes desses tijolos comerciais giram em torno de 80 a 93% (em massa) de magnésia, entre 7 e 20% de grafite e antioxidantes chegando a 8%.

São amplamente usados em fornos básicos a oxigênio, fornos elétricos a arco e painéis de aço e bastante convenientes para o uso em conversores, onde a severidade na operação é extrema (RODRIGUES e PANDOLFELLI, 2000; GOKCE et al., 2008).

Tada (1998) descreve as diversas formas de erosão ou desgaste dos tijolos MgO-C, citando algumas: a dissolução da magnésia pela escória; oxidação do carbono pelo óxido de ferro na escória líquida e pelo gás ambiente; desgaste direto pelo fluxo de ferro líquido e trincas por impacto com a sucata metálica.

Para Matsuo (1985), o emprego de agregados eletrofundidos de magnésia (MgO) com elevado tamanho de cristais de periclásio, baixo

teor de impurezas, alta razão  $\text{CaO/SiO}_2$  e baixo teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , torna-se desejável para cumprir as características necessárias para enfrentar a severidade do processo empregado.

Portanto, para atender as políticas reguladoras ambientais, fabricantes de tijolos refratários se adequaram a uma tríplice exigência. Primeiro, deve satisfazer os requisitos necessários ao seu transporte e a sua instalação. Segundo, deve resistir às condições de serviço e aperfeiçoar a qualidade do produto. Por fim, deve ser reutilizável ou gerar mínima poluição em seu descarte.

Os resíduos de tijolos refratários MgO-C são materiais post-mortem que apresentam grande potencial de aplicações em categorias menos nobres quanto às de suas aplicações iniciais. Assim, a avaliação de potenciais aplicações desses resíduos deve ser estudada.

Arianpour (2010) estudou as propriedades microestruturais e químicas de tijolos refratários preparados a partir de magnésia sinterizada comercial com substituição de 10 a 30% (em massa) por resíduos de tijolo MgO-C, produzindo novos tijolos. Foram avaliadas propriedades física, mecânica, juntamente com o comportamento de corrosão da escória e a microestrutura corroídas. Os resultados indicaram que a adição de até 30% (em massa) do resíduo, não exerceu efeitos negativos nas propriedades estudadas.

Conejo (2006) utilizou resíduos de tijolo MgO-C para injeção em forno a arco elétrico para saturar o MgO da escória. O resíduo foi moído e injetado nos fornos por meio de lanças de injeção de carbono. Também foi avaliado o impacto deste processo na espumação da escória e a taxa de fusão do aço, assim como o desempenho dos fornos.

### 3.6 HIDROXILAÇÃO DA MAGNÉSIA

A magnésia ( $\text{MgO}$ ) é produzida para fins industriais principalmente por calcinação de magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ). Dependendo das condições térmicas (velocidade e temperatura máxima atingida), a magnésia cáustica ou sinter são obtidas. A magnésia cáustica é obtida a temperaturas relativamente baixas e, comparativamente, é um material mais poroso e reativo. O sinter, produzido em altas temperaturas (1600-1800 °C), é utilizado principalmente pela indústria de refratários (ARRUDA, 2014).

A taxa e a extensão da hidroxilação são fatores que afetam o desempenho funcional de ambos os tipos de magnésia.

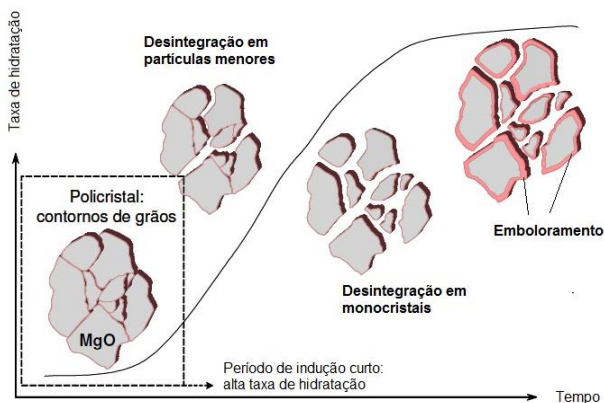
Para Eubank (1951), a atividade e reatividade da magnésia e seu comportamento de hidroxilação estão relacionadas com as condições da calcinação da magnésita, isto é, temperatura do forno e tempo de permanência.

Por exemplo, em temperaturas de calcinação mais baixas, a saída dos gases gera uma estrutura porosa com uma alta área superficial interna e de grande reatividade e alto poder de adsorção (ZETTLEMOYER e WALKER, 1947).

Os mecanismos de hidroxilação do MgO têm sido estudados desde o século XIX. No entanto, foi a partir da década de 1960 que eles se intensificaram (SMITHSON e BAKHSHI, 1969; KITAMURA, ONIZUKA e TANAKA, 1995; ROCHA, 1997).

Devido à sua maior energia livre, a região dos contornos de grão é preferencialmente atacada (Figura 5), formando uma primeira camada de hidróxido. Essa camada causa expansão volumétrica gerando tensões que rompem as ligações no contorno de grão (SALOMÃO, BITTENCOURT e PANDOLFELLI, 2006).

Figura 5 – Representação da hidroxilação da magnésia.



Fonte: Adaptado de Salomão, Bittencourt e Pandolfelli, 2006.

O processo de crescimento de cristais de  $Mg(OH)_2$  durante a hidroxilação interfere nas propriedades mecânicas do material. Portanto, é de grande importância compreender algumas conclusões contidas na literatura (SANTOS et al., 2012).

Para Chatterji (1995; 1997) durante a cristalização, o cristal em formado em solução supersaturada apresenta temperatura maior do que o cristal formado em não solução não saturada. Tal diferença ocorre pela liberação de calor da cristalização, ou seja, quanto maior a velocidade de crescimento do cristal, maior será a temperatura.

As estruturas dos cristais são particularmente formadas pelas taxas de crescimento e pela dissipação do calor. Taxas de crescimento muito lentas, próximo a um equilíbrio isotérmico, leva a formas de placas assimétricas. Em taxas mais altas, formam estruturas acicular e assimétrica, as quais causam danos significativos à matriz (CHATTERJI, 2005).

O comportamento da dissolução do MgO e Mg(OH)<sub>2</sub> em uma variedade de soluções aquosas também demonstram importantes características relacionadas ao processo de hidroxilação do MgO.

Para Vermileya (1969) a dissolução dos cristais de Mg(OH)<sub>2</sub> é inibida por um reação de superfície ou pela incorporação de prótons, atrapalhando a aceleração da difusão dos doadores de prótons, tais como ácidos carboxílicos ou oxiânions inorgânicos. O autor ainda reforça que o MgO se comporta como uma brucita em pH baixo e como Mg(OH)<sub>2</sub> cristalino em pH maior.

### 3.7 CERÂMICAS QUIMICAMENTE LIGADAS

O cimento Portland é o cimento hidráulico mais utilizado no mundo, por suas propriedades atenderem os mais variados tipos de possibilidades e por ser um material barato, produzido em larga escala.

No entanto, outros tipos de cimentos mais específicos vêm sendo estudados, aumentando a gama de aplicações em outros campos da tecnologia, agregando valor. Desses tipos de cimentos desenvolvidos recentemente, destaca-se aqueles conhecidos como cerâmica quimicamente ligada (ROY, 1987).

Cerâmicas quimicamente ligadas possuem características de cimento e, assim, também pode ser considerada como tal. São obtidas a partir de uma reação química ácido-base, em uma fase aquosa contendo um cátion metálico e uma fonte de oxiânion (íon poliatômico que contém um óxido).

Quando os fosfatos são usados como matéria-prima do oxiânion, a cerâmica quimicamente ligada torna-se uma cerâmica especial ligada a fosfato (CELFP) e são frequentemente utilizados para estabilizar/encapsular substâncias perigosas, com alto potencial de

lixiviação e radioativas (BUJ et al., 2009; BORZUNOV, D'YAKOV e POLUEKTOV, 2004).

Além disso, a CELF apresenta tempo de solidificação muito rápido e boas propriedades mecânicas. Por esse motivo, Viani e Gualtieri (2013) sugerem algumas áreas de aplicações, como: reparação rápida em estruturas de concreto, encapsulamento de resíduos, reparação óssea, compósitos de fibras naturais, entre outras cujas propriedades torna esse sistema ligante atraente.

Outros pesquisadores (DING et al., 2012; VIANI e GUALTIERI, 2013; YUE e BING, 2013) classificam a CELF como materiais cimentícios baseados no sistema ligante a base de fosfato de magnésio. Esse sistema ligante proporciona alta resistência, com pouca idade de cura, continuando a longo prazo de sua vida útil, insolubilidade à água, afinidade por materiais celulósicos e excelentes propriedades adesivas.

O sistema ligante a base de fosfato ocorre por meio de uma reação ácido-base formado por uma solução aquosa, onde um óxido metálico bivalente ou trivalente reage com um ácido fosfático ou um ácido fosfórico.

Nesta reação o óxido metálico dissocia e reage com os íons fosfáticos gerando o precursor de uma estrutura sólida. A pasta endurece rapidamente à temperatura ambiente. Diferentes fontes de fosfatos e óxidos metálicos são utilizadas para formação da cerâmica a frio. Alguns exemplos: fosfatos de amônio e de potássio, óxidos de magnésio, alumínio, zinco e de cálcio (WAGH e JEONG, 2003).

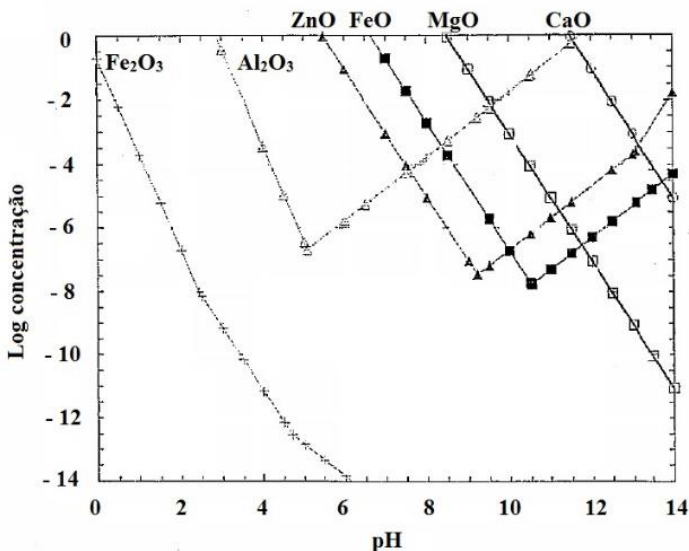
Para Wagh e Jeong (2003), durante o processo de cura química, os fatores que controlam a formação da CELF são: a dissolução e hidrólise de óxidos metálicos. No entanto, as velocidades das reações podem ser controladas por uma seleção adequada de óxidos.

Sabe-se que a solubilidade de óxidos metálicos bivalentes em pH ácidos ou neutros, é superior a óxidos metálicos trivalentes. Além disso, a solubilidade necessária para formar uma CELF está entre estes dois óxidos metálicos (JEONG e WAGH, 2002).

A solubilidade de alguns óxidos representada na Figura 6, tem como destaque o MgO, onde a dissociação cai continuamente, diferente dos óxidos de ferro, zinco e alumínio, que passam por um mínimo de dissociação e depois aumentam, exibindo um caráter anfótero.



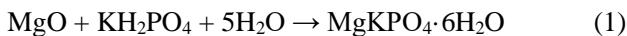
Figura 6 – Solubilidade de alguns óxidos em função do pH.



Fonte: Adaptado de Duarte, 2005.

A reação ácido-base em meio aquoso entre o óxido de magnésio (MgO) e o fosfato monopotássico, resulta na estrutura cristalina K-estruvita ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), conhecida como *ceramicrete* devido ao seu comportamento semelhante ao concreto (JEONG e WAGH, 2002).

Viani e Gualtieri (2013) também empregaram fosfato monopotássico (KDP), de fórmula química  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ocorrendo a cristalização da fase isomorfa da K-estruvita, de acordo com a reação da Equação 1:



Esta reação ácido-base é rápida e exotérmica. Seu mecanismo tem sido explicado por meio da dissolução até a saturação de fosfato monopotássico após a adição de água à mistura (SOUDÉE e PÉRA, 2000).

Soudée e Péra (2000) afirmam que o fosfato monopotássico entra em solução até completa saturação com a adição de água ao sistema, enquanto a magnésia começa a ser molhada. Nessa etapa há uma queda

no pH da solução, fazendo com que ocorra a dissociação da magnésia por meio da reação ácido-base.

Para Ribeiro et al. (2013), os íons  $Mg^{2+}$  dissociados reagem com 6 moléculas de água para formar um complexo  $Mg(H_2O)_6^{2+}$ . Estes complexos impedem que mais moléculas de água sejam adsorvidas na superfície da magnésia.

Íons  $PO_4^{3-}$  e  $K^+$  oriundos da solução saturada, podem então reagir com os complexos de  $Mg(H_2O)_6^{2+}$ . A cristalização destes complexos endurece a pasta formando uma rede monolítica composta pela fase isomorfa da estruvita (VIANI e GUALTIERI, 2013).

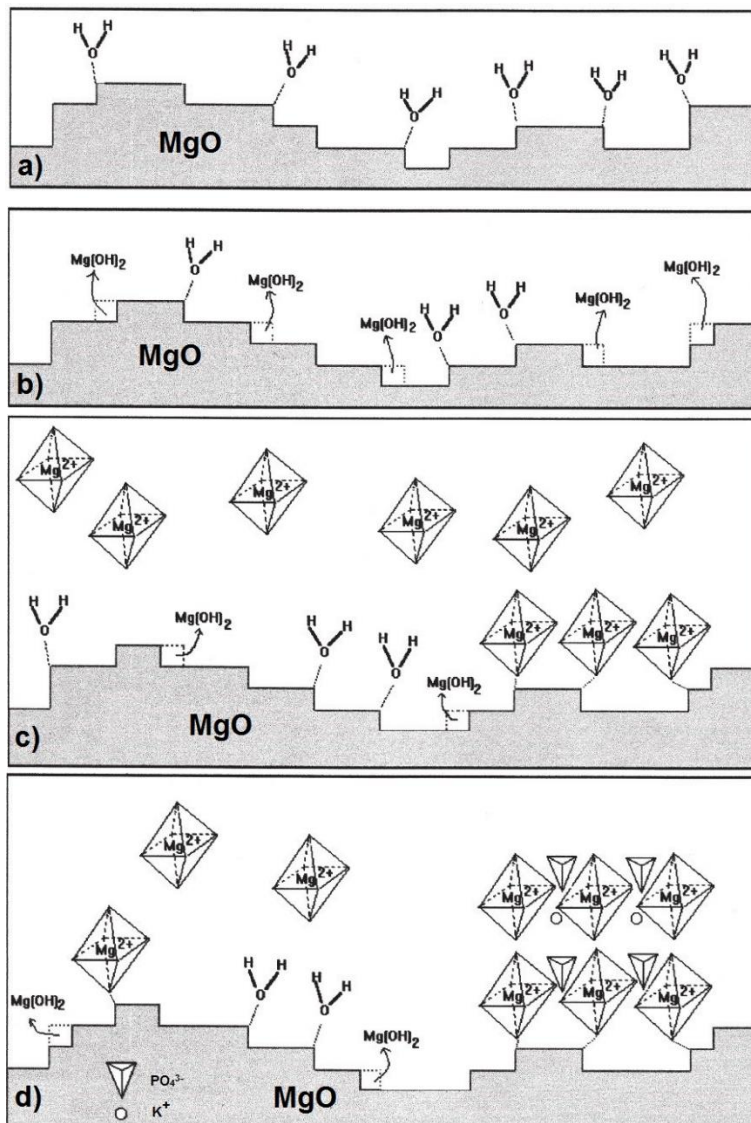
Wagh e Jeong (2003) consideram que a cinética destas transformações é muito semelhante com o processo sol-gel convencional de fabricação de cerâmica.

Para Vinokurov et al. (2009), cerâmicas quimicamente ligadas a base de fosfatos de magnésio cristalino são semelhantes aos minerais de fosfatos naturais, podendo ser utilizadas como encapsulantes de resíduos perigosos, pois tem estabilidade físico-química num meio geológico e são insolúveis em água.

Porém Buj et al. (2009) observaram que a presença de altas concentrações de metais pesados visivelmente influencia a resistência da matriz, independentemente do volume de vazios permeáveis.

A Figura 7 mostra de forma simplificada a sequência de formação de uma cerâmica quimicamente ligada à base de fosfatos.

Figura 7 – Etapas da formação da CELF de potássio e magnésio: a) molhabilidade da magnésia; b) dissociação da magnésia; c) formação dos complexos  $Mg(H_2O)_6^{2+}$ ; d) saturação e cristalização do gel em cerâmica.



Fonte: Adaptado de Soudée e Péra, 2000.

### 3.8 CERÂMICAS POROSAS

Com o aumento da aplicação de cerâmicas avançadas oriundas de materiais quimicamente processados, busca-se formas diferenciadas de caracterizações aos das cerâmicas tradicionais. Essas novas formas devem se aliar ao conhecimento cada vez mais aprofundados das propriedades macroscópicas tais como: porosidade, área superficial, tamanho de partículas e densidade (SCHNEIDER, 1991).

Também se destaca o aumento significativo dos materiais cerâmicos porosos, devido a vasta área de aplicação atual, destacando alguns exemplos, como: membranas, isolantes térmicos, suporte de catalisadores, filtros ambientais, materiais estruturais leves, materiais biocerâmicos, biorreatores e sensores (RING, 1995).

Os poros são considerados uma fase presente nas cerâmicas obtidas de forma tradicional, como por compactação de pós e sinterização. Esta fase porosa é caracterizada por sua fração volumétrica e tamanho de poros, assim como sua forma e distribuição. As propriedades são fortemente dependentes destas características. (KINGERY, 1960).

Bruno e Kachanov (2013) destacam que os defeitos, em particular (vazios ou poros), exercem grande importância em projetos de equipamentos e componentes cerâmicos, devido a tenacidade a fratura ser definida pela proporção de seu maior defeito.

O estudo das técnicas de processamento juntamente com a escolha correta das matérias-primas, permite a obtenção de cerâmicas porosas mecânica e quimicamente resistentes, com elevada refratariedade e estrutura uniforme, tornando as cerâmicas potencialmente apropriadas para substituir materiais poliméricos e metálicos (STUDART et al., 2006).

Estruturas de interconectividade dos poros classificam as cerâmicas porosas em duas categorias gerais: as cerâmicas reticuladas apresentando estrutura de poros ordenada e simétrica e as espumas cerâmicas com poros distribuídos homogeneamente na matriz cerâmica.

Possíveis aplicações destes materiais e suas características (condutividade térmica, permeabilidade, etc.) são determinadas por estas diferentes estruturas (FERREIRA et al., 2007).

Tabela 2 – Classificação dos poros de acordo com a IUPAC.

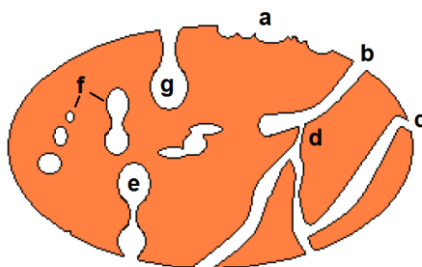
Classificação	Tamanho do poro
Microporos	Diâmetro < 2 nm
Mesoporos	2 nm < Diâmetro < 50 nm
Macroporos	Diâmetro > 50 nm

Fonte: Adaptado de Ferreira, et al., 2007.

Cerâmicas macroporosas (Tabela 2) que apresentam tamanho de poros entre 10  $\mu\text{m}$  e 4 mm e porosidade na faixa de 20 a 97% apresentam aplicações como filtros de metal fundido, para catálise, isolamento refratário e filtragem de gases quentes (STUDART et al., 2006).

A Figura 8 representa esquematicamente os diferentes tipos de poros.

Figura 8 – Representação de alguns poros encontrado em cerâmicas: (a) rugosidade da superfície, (b) cilíndricos, (c) afunilados, (d) interconectados, (e) irregulares, (f) fechados ou isolados e (g) gargalo de garrafa.



Fonte: Adaptado de Ferreira, et al., 2007.

A disponibilidade de processos para conformação e obtenção de cerâmicas porosas descritos por Hong et al. (2009) e também citados por Montanaro et al. (1998) descrevem variados métodos, citando-os: réplica de esponja polimérica por *dip coating*, espumação direta em suspensões cerâmicas, pirólise de precursores pré-cerâmicos, queima de compactos de pós cerâmicos utilizando fase formadora de poros, geração de bolhas em uma suspensão ou em estado verde durante tratamento térmico, sinterização reativa, controle das condições de

sinterização para se obter uma densificação parcial, empilhamento de grânulos ou fibras pré sinterizados, sol-gel e *gelcasting*.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Diferentes resíduos industriais foram testados e incorporados no sistema ligante deste trabalho, isto é: resíduo de areia de fundição proveniente de uma fundição da região de Criciúma (SC); resíduo da casca cerâmica do setor de microfundição oriundo de uma empresa da grande Florianópolis (SC); resíduo de escória de níquel obtidos do refino de níquel oriundo do estado de Minas Gerais; resíduo de tijolo refratário a base de MgO-C utilizados em revestimento de fornos de aciaria e painéis de transporte no refino do aço, fornecido por uma empresa de refratários situada no estado de Minas Gerais.

Para compor o sistema ligante da reação ácido-base necessária para incorporação, foram utilizadas matérias-primas comerciais de elevada pureza: óxido de magnésio cáustico, doado por uma cerâmica da região de Criciúma (SC) e fosfato monopotássico (KDP), comprado de um representante da Dinâmica Química Contemporânea.

Para detectar uma possível interferência dos elementos constituintes dos resíduos na reação ácido-base do sistema ligante, foi utilizado areia normal brasileira fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT para obtenção das amostras padrão, e assim, compará-los com as demais amostras produzidas.

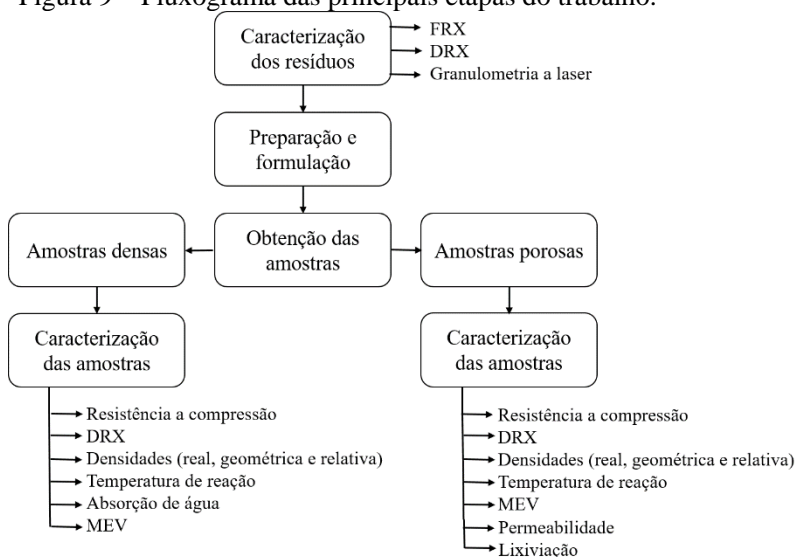
Os resíduos da extração de níquel e tijolo refratário MgO-C possuem grande porcentagem de óxido de magnésio em sua composição química, potencializando sua utilização em substituição a matéria-prima MgO cáustico comercial do sistema ligante.

Também se buscou resíduos ricos em fosfato, para uma completa substituição as matérias-primas nobres, e assim, ter uma cerâmica quimicamente ligada com 100% de rejeitos industriais. Porém, este, não foi possível até o término do trabalho.

### 4.2 MÉTODOS

Os detalhes envolvidos em cada etapa do trabalho são descritos a seguir e resumidos no fluxograma da Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma das principais etapas do trabalho.



Fonte: O autor, 2017.

#### 4.2.1 Caracterização dos materiais

As caracterizações dos materiais foram realizadas nos laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), com exceções da análise química, que foi realizada no SENAI/Criciúma e a permeabilidade, realizada na UNAERP.

Para os resíduos, foram realizadas análises químicas por fluorescência de raios X (FRX, Axios Max Panalytical), difração de raios X (DRX, Shimadzu XRD-6000), distribuição de tamanho de partícula por difração a laser (CILAS 1064). Com o objetivo de classificar o resíduo de tijolo MgO-C, foram realizados testes de lixiviação antes e depois da reação ácido-base. A metodologia utilizada foi baseada na NBR 10004 (ABNT, 2004b) e NBR 10005 (ABNT, 2004a), ensaio de lixiviação.

Para o sistema ligante, o MgO cáustico, a análise química foi fornecida pela empresa doadora do material. O fosfato monopotássico tem a caracterização fornecida pelo fabricante.

As fases cristalinas presentes nas amostras foram determinadas por difratometria de raios X (DRX, Shimadzu XRD-6000), utilizando



um tubo de cobre (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ), em um intervalo de ângulo  $2\theta$  de 10 a  $80^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$ . As amostras foram previamente secas e moídas até passarem em malha de  $0,074\text{ mm}$  (200 mesh).

## **4.2.2 Obtenção de cerâmica densa quimicamente ligada**

### **4.2.2.1 Formulação e preparação**

Para padronizar os materiais a serem incorporados, todos foram secos em estufa laboratorial (CIENLAB – CE 220/100) a  $110 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h para realização da moagem a seco.

A moagem ocorreu em moinho de jarros (CIENLAB – CE-500/D) com velocidade de 300 rpm, por 24 h, com exceção do resíduo de casca cerâmica, que precisou passar por uma etapa de pré-moagem em um britador de mandíbula (Marconi MA4080) para redução do tamanho de partícula. Os materiais foram homogeneizados passando-os em peneira de  $0,5\text{ mm}$  (32 mesh).

Os materiais que compõe o sistema ligante, MgO comercial (cedido por uma cerâmica da região de Criciúma/SC) e fosfato monopotássico (KDP - Dinâmica Química Contemporânea), foram utilizados na forma de pó como se encontram comercialmente.

As composições foram formuladas baseando-se em resultados de trabalhos científicos existentes (FORMOSA et al., 2012 e DUARTE, 2005), buscando-se otimizar o máximo de incorporação dos resíduos obtidos para realização deste trabalho.

Então utilizou-se 29% (em massa) para o sistema ligante e 71% (em massa) para o resíduo a ser incorporado. Porém a adição de água de amassamento citada pelos autores não resultou numa boa mistura para as condições deste trabalho.

Assim, foi necessário realizar testes para definir o percentual de água de amassamento a acrescentar à mistura. O melhor resultado entre os testes, para uma boa mistura dos componentes e boa trabalhabilidade, foi o acréscimo de 27% (em massa) para cada composição. Esse valor deve ser acrescentado em relação a massa total a ser trabalhada.

A formulação estudada está representada pela Tabela 3, onde o percentual de resíduo será substituído pelos materiais já citados anteriormente, obtendo então 5 composições diferentes.

Tabela 3 – Formulações das composições estudadas (% em massa).

Composição	Sistema Ligante		Adicional	
	KDP	MgO	Resíduo	Água de amassamento
F1	17%	12%	71%	27%
F2			Areia Padrão	
F3			A. de Fundição	
F4			C. Cerâmica	
F5			E. de Níquel	
			Tijolo MgO-C	

Fonte: O autor, 2017.

Para um tratamento estatístico simples, foram preparados 3 cp's para cada composição. Também buscou-se comparar os resultados da incorporação dos 5 materiais em diferentes tempos de cura, utilizando intervalos de 1, 7 e 28 dias. Os moldes utilizados para obtenção dos corpos de prova, ilustrados na Figura 10, tinham formato cilíndrico medindo 30 mm de diâmetro interno e 60 mm de altura, produzidos em silicone, adaptados para seguir a NBR 5738 (ABNT, 2016), onde para ensaios de compressão em corpos cilíndricos a altura deve ter o valor de duas vezes o diâmetro.

Figura 10 – Moldes em silicone para obtenção de corpos de prova.



Fonte: O autor, 2017.

#### 4.2.2.2 Obtenção de corpos de prova

Para ensaios de compressão das composições F em diferentes tempos de cura, foi necessário produzir um lote para cada tempo de cura (1, 7 e 28 dias). Cada lote contém 15 amostras, 3 para cada composição.

O preenchimento dos moldes em silicone não necessitava grandes quantidades de material, definindo-se trabalhar com 225 g por composição, mais a adição da água de amassamento, definida em 60,75 g (27% em massa). Essa quantidade foi determinada para obtenção de 3 cp's por composição.

Os materiais foram pesados em balança laboratorial (MARTE, modelo BL 3200H com precisão de  $\pm 0,1$  g) e misturados manualmente com auxílio de uma haste metálica em um béquer plástico de 600 mL.

Tratando-se de pequenas quantidades, não houve preocupação em uso de equipamento para ter controle de velocidade/agitação quanto ao amassamento da pasta.

Primeiramente realizou-se uma pré-mistura por meio de agitação manual dos pós secos dentro de um recipiente fechado já devidamente pesado, logo após adicionou-se no béquer plástico e em seguida a água de amassamento, preocupando-se em misturar homogeneamente com uma haste de metal durante  $\sim 30$  s. O material foi vertido rapidamente em 3 moldes já reservados, pois a pasta formada tinha pega rápida. Não se usou nenhum retardante de pega. O processo foi repetido para as composições F1, F2, F3, F4 e F5, gerando um total de 45 cp's.

Os cp's foram desmoldados após 6 h e reservados para cura ao ambiente. Para corrigir eventuais irregularidades em suas extremidades, todas amostras passaram por um processo de corte em uma cortadora de precisão (BUEHLER – IsoMet 1000), eliminando 2 mm do topo e 2 mm da base, numa velocidade de 350 rpm e somente com o peso da peça. Após 1, 7 e 28 dias, foram determinados a resistência mecânica à compressão (EMIC DL10000) seguindo-se a NBR 5739 (ABNT, 2007).

## **4.2.3 Obtenção de cerâmica porosa quimicamente ligada**

### **4.2.3.1 Formulação e preparação**

Após a produção dos lotes para ensaios mecânicos das amostras densas, foi substituída a matéria-prima MgO cáustico, obtido comercialmente, por resíduo rico em MgO.

O resíduo que apresentou grande potencial foi o de tijolo MgO-C, contendo 56,8% de MgO em sua composição química.

A análise química do MgO comercial utilizado no trabalho, representada na Tabela 4, mostra 90,5% de MgO.

Tabela 4 – Análise química em óxidos do MgO comercial (% em massa).

	Óxidos (%)						P.F.
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Outros	
MgO*	90,51	2,91	2,91	1,17	0,75	< 0,20	1,55

\*Análise cedida pela empresa doadora (cerâmica da região de Criciúma (SC)).

Fonte: O autor, 2017.

Visto a potencialidade de substituição do MgO comercial por resíduo com alto teor de MgO em sua composição química, alguns testes foram realizados. Foram feitos ajustes para manter a mesma proporção química KDP/MgO (sistema ligante), utilizando KDP e resíduo de tijolo MgO-C, sem adição extra de material a ser incorporado.

Uma relação de 0,20 entre KDP e resíduo gerou uma cerâmica porosa somado a resistência mecânica, representada na Tabela 5.

Tabela 5 – Formulação do teste (% em massa).

Composição	KDP	Resíduo de tijolo MgO-C
A	17%	83%

Fonte: O autor, 2017.

No novo teste de substituição mudou-se o percentual de adição de água de amassamento, agora 30% em massa para melhor trabalhabilidade.

Esta nova formulação gerou uma reação inesperada até então, promovendo porosidade aliada de resistência mecânica. Testes seguindo o mesmo raciocínio foram realizados para definir os mínimos e máximos percentuais para que tal reação de porosidade continuasse ocorrendo, variando a relação KDP/resíduo da composição

Com a proposta aparente, de ter controle sob a formação de porosidade, definiu-se trabalhar com 5 composições e duas granulometrias do resíduo de tijolo MgO-C, passando-os em peneira de 0,5 mm (32 mesh) e em peneira de 0,3 mm (48 mesh).

Por meio de alguns testes, foi determinado faixas de mínimo e máximo, apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Formulação das cerâmicas porosas quimicamente ligadas (% em massa).

Composição (0,5 mm)	Composição (0,3 mm)	KDP (%)	Resíduo de tijolo MgO-C (%)
A1	B1	15,0	85,0
A2	B2	17,5	82,5
A3	B3	20,0	80,0
A4	B4	22,5	77,5
A5	B5	25,0	75,0

Fonte: O autor, 2017.

A água de amassamento foi mantida na adição de 30% (em massa).

As composições A, possuem granulometria do resíduo de tijolo MgO-C passante em peneira 0,5 mm (32 mesh). Assim como, as composições B possuem uma granulometria do resíduo um pouco mais fina, passante em peneira 0,3 mm (48 mesh).

Os moldes para essa nova formulação foram produzidos utilizando um tubo de PVC, com diâmetro de 40 mm e 100 mm de altura, Figura 11.

Figura 11 – Moldes para obtenção das amostras porosas.



Fonte: O autor, 2017.

#### 4.2.3.2 Obtenção de corpos de prova

Nos testes em substituição do MgO comercial por resíduo de tijolo MgO-C, os resultados foram positivos e então decidiu-se focar nesse método de obtenção de cerâmicas porosas quimicamente ligadas.

Citadas anteriormente na Tabelas 6, as composições para esse processo são compostas por duas granulometrias de resíduo: composição A passante em peneira 0,5 mm (32 mesh) e composição B passante em peneira 0,3 mm (48 mesh).

Diferente da obtenção em moldes de silicone, o preenchimento dos moldes em tubos de PVC necessitou menores quantidades de material, visto que durante os testes observou-se a expansão da pasta formada, gerando porosidade. Portanto, a quantidade de material deveria respeitar a altura do molde em PVC para que o mesmo não transbordasse. Assim, definiu-se trabalhar com 150 g por composição, respeitando o percentual de adição de água de amassamento, definido nos testes em 30% (em massa), 45 g de adição de água na mistura. Essas quantidades foram determinadas para obtenção de 3 cp's por composição.

Os materiais foram pesados em balança laboratorial (MARTE, modelo BL 3200H com precisão de  $\pm 0,1$  g) e misturados manualmente com auxílio de uma haste metálica em um béquer plástico de 600 mL.

Primeiramente adicionou-se os pós conforme suas proporções em um recipiente plástico fechado onde foi agitado para boa homogeneização e em seguida acomodou-se no béquer plástico. Inseriu-se a água de amassamento, preocupando-se misturar homogeneamente durante aproximadamente 30 s. O material foi vertido nos moldes em PVC.

O processo foi repetido para todas relações KDP/resíduo das formulações contendo resíduo passando em malha 0,5 mm (composições A) e também para todas relações KDP/resíduo das formulações contendo resíduo passante em malha 0,3 mm (composições B), gerando um total de 30 amostras porosas.

Os cp's foram desmoldados após 24 h e reservados para cura ao ambiente. Para corrigir irregularidades em sua extremidade superior, todas amostras passaram por um processo de ajuste em uma cortadora de precisão (BUEHLER – IsoMet 1000), eliminando  $\sim 3$  mm do topo, pois com a reação de expansão volumétrica as amostras ficaram com a superfície superior abaloada. Velocidade de corte de 350 rpm e somente com o peso da peça, adaptando as amostras segundo a NBR 5738 (ABNT, 2016) para corpos de prova cilíndricos, onde a altura deve ter duas vezes o diâmetro.

Houve dificuldade em preparar os cp's das composições A para o ensaio mecânico devido a sua porosidade elevada, quebrando durante o processo de ajuste dimensional na cortadora de precisão. Após 7 dias, as

amostras das composições B foram ensaiadas por resistência mecânica à compressão (EMIC DL10000) seguindo-se a NBR 5739 (ABNT, 2007).

#### **4.2.4 Caracterização dos corpos de prova**

##### 4.2.4.1 Ensaio de resistência à compressão

Todos os ensaios de resistência à compressão foram realizados em uma máquina universal de ensaios (EMIC DL10000), utilizando célula de carga de 1000 kgf com velocidade de 1 mm por min.

##### 4.2.4.2 Análise mineralógica

A fim de identificar possíveis novas fases cristalinas nos cp's densos e porosos após a reação ácido-base, utilizou-se a técnica de difração de raios X. A análise foi realizada em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, utilizando um tubo de cobre de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , em um intervalo de ângulo  $2\theta$  de 10 a 80°, com passo de 0,02°.

As amostras foram moídas até passarem em malha de 0,074 mm (200 mesh). Para identificação das fases cristalinas formadas utilizou-se o banco de dados JCPDS.

##### 4.2.4.3 Densidade real

A densidade teórica ou real ( $\rho_{\text{real}}$ ) foi determinada por picnometria a Hélio (Quantachrome, Ultrapyc 1200e), utilizando os mesmos pós obtidos após moagem das amostras densas e porosas rompidas no ensaio mecânico de compressão.

##### 4.2.4.4 Densidade geométrica

A densidade geométrica ( $\rho_g$ ) foi calculada a partir de medidas de massa e de volume dos cp's densos e porosos após processo de ajustes dimensionais, utilizando a Equação 2, sendo que para cada amostra as medidas de volume foram realizadas com o auxílio de um paquímetro digital (Mitotoyo, precisão de  $\pm 0,01$  mm) e as de massa com o auxílio de uma balança (MARTE, modelo BL 3200H com precisão de  $\pm 0,1$  g).

$$\rho_g = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Onde:  $\rho_g$ : densidade geométrica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $m$  = massa da amostra (g) e  $V$ = volume da amostra ( $\text{cm}^3$ ).

#### 4.2.4.5 Densidade relativa

A razão entre a densidade geométrica e a densidade real define a densidade relativa, Equação 3:

$$\rho_{relativa} (\%) = \frac{\rho_g}{\rho_{real}} \times 100 \quad (3)$$

Onde:  $\rho_g$ : densidade geométrica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e  $\rho_{real}$ : densidade real ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

#### 4.2.4.6 Porosidade

A fração de vazios ou porosidade ( $\epsilon$ ) das amostras produzidas foi calculada utilizando a Equação 4.

$$\epsilon = \left[ 1 - \left( \frac{\rho_g}{\rho_{real}} \right) \right] \quad (4)$$

Onde:  $\epsilon$ : porosidade;  $\rho_g$ : densidade geométrica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e  $\rho_{real}$ : densidade real ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

#### 4.2.4.7 Absorção de água

A absorção de água foi determinada ensaiando 15 cp's densos, 3 de cada composição F, a frio e com tempo de cura de 28 dias ao ambiente.

Primeiramente anotou-se os valores das massas de todas amostras secas. Após coleta dos dados de massa, os cp's foram colocados em um recipiente com água suficiente para submergi-los e reservados por 72 h ao ambiente. Para pesagem foi retirado o excesso de água com um pano umedecido e logo em seguida colocado na balança e anotou-se suas massas. O valor de absorção de água é dado pela Equação 5:



$$A = \frac{m_u - m_s}{m_s} * 100 \quad (5)$$

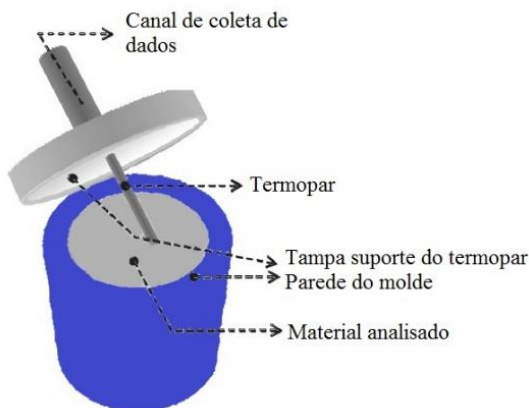
Onde:  $m_u$ : massa úmida (g);  $m_s$ : massa seca (g) e A: absorção (%).

#### 4.2.4.8 Temperatura de reação

Para determinar a temperatura de reação, foram produzidos 5 cp's densos, uma por composição. Para os cp's porosos foi produzido uma única amostra, da composição central B3.

O ensaio consistiu na utilização de um termopar tipo K (sensibilidade  $\sim 41\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) conectado em um multímetro digital portátil, fixando a ponta do termopar no centro do molde a ser vertido o material, como mostrado na Figura 12. As temperaturas foram anotadas manualmente desde o momento inicial até a estabilização à temperatura ambiente.

Figura 12 – Dispositivo adaptado para leitura da temperatura.



Fonte: O autor, 2017.

#### 4.2.4.9 Análise microestrutural

A microestrutura das amostras densas e porosas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se microscópio ZEISS, modelo EVO MA 10. O preparo das amostras

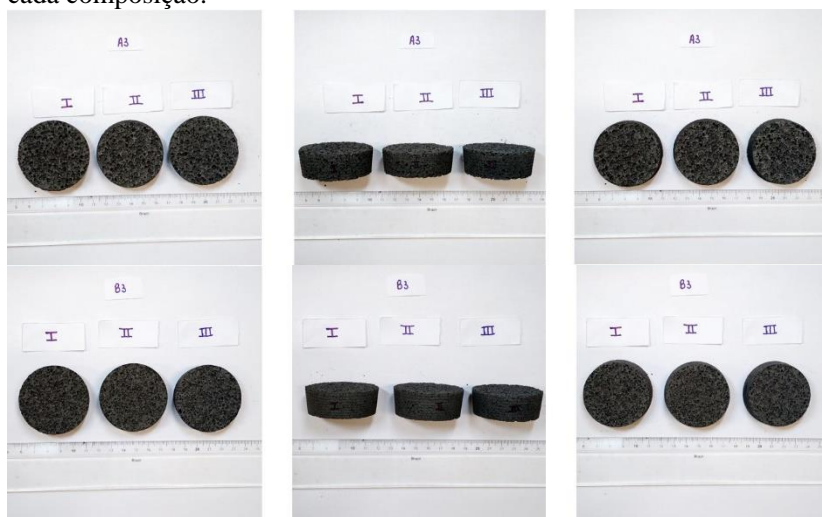
consistiu em utilizar a região fraturada de cada amostra, não optando pela deposição de camada de ouro nas superfícies.

#### 4.2.4.10 Permeabilidade

O ensaio de permeabilidade, foi realizado na Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

Para estudo da permeabilidade das amostras porosas, produziu-se 3 amostras de cada composição A e B. O método de obtenção foi o mesmo utilizado no item 4.2.3, porém vertendo as pastas em copos plásticos descartáveis, produzindo amostras com um diâmetro maior. As mesmas foram ajustadas com auxílio da cortadora de precisão e lixas, produzindo amostras com ~ 50 mm de diâmetro e ~ 20 mm de espessura, apresentadas na Figura 13.

Figura 13 – Vistas superior, lateral e inferior das amostras centrais de cada composição.



Fonte: O autor, 2017.

Os ensaios de permeabilidade ao ar foram efetuados à temperatura ambiente. Três amostras de cada composição foram usadas como forma de verificar a reprodutibilidade das composições analisadas quanto à permeabilidade. Foram realizados pelo método de fluxo ao ar em regime estacionário, onde foram escolhidos 10 conjuntos de valores:

de pressão de ar absoluta na entrada da amostra ( $P_e$ ), pressão de ar absoluta na saída da amostra ( $P_s$ ) e velocidade superficial do ar ( $V_s$ ).

A Equação 5 para o fluxo compressível Forchheimer, foi usada para ajustar a constante de permeabilidade ( $k_1$  e  $k_2$ ) pelo método dos mínimos quadrados:

$$\frac{P_e^2 P_s^2}{2PL} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (5)$$

Onde:  $P_e$  e  $P_s$  são, respectivamente, as pressões absolutas do ar na entrada e na saída da amostra,  $P_e$  é a pressão na entrada,  $P$  é a pressão na qual são obtidos os valores de velocidade ( $v_s$ ), viscosidade ( $\mu$ ) e densidade ( $\rho$ ) do fluido.  $L$  é a espessura da amostra.

Os parâmetros  $k_1$  e  $k_2$  são constantes conhecidos respectivamente como permeabilidades Darciana e não Darciana. As constantes de permeabilidade, propriedades dependentes apenas do meio poroso, foram obtidas neste trabalho por ajuste dos dados experimentais de  $v_s$  versus  $[P_e^2 - P_s^2]/2P_s L$  na Equação 5, por meio do método dos mínimos quadrados. Em cada ensaio, os valores de pressão e vazão foram coletados em tréplica para garantir a confiabilidade da curva.

Os parâmetros para o ensaio de permeabilidade estão representados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros do teste de permeabilidade.

Fluido	Ar seco
Temperatura (T)	~ 27 °C
Pressão Atmosférica ( $P_s$ )	~ 714 mmHg
Densidade do Ar ( $\rho$ )	~ 1,11 kg/m <sup>3</sup>
Viscosidade do Ar ( $\mu$ )	~ 1,86 x 10 <sup>-5</sup> Pa.s
Pressão aplicada	0 a 1 bar
Velocidade ar na superfície ( $v_s$ )	0 a 0,24 m/s
Diâmetro de fluxo (D)	2,58 x 10 <sup>-2</sup> m
Área de fluxo (A)	5,22 x 10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup>

Fonte: O autor, 2017.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 5.1.1 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 8, mostra o resíduo de casca cerâmica composto por um material sílico-aluminoso, chegando a 59,8% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 36,3% de  $\text{SiO}_2$ .

O resíduo de tijolo MgO-C contém 56,8% de MgO, potencializando seu reuso no sistema ligante. Importante destacar a presença de 1,5% de  $\text{SO}_3$  e 3,65% de cloro em sua composição. A grafita está incluída como parte da perda ao fogo.

A escória de níquel se destaca pelo elevado teor de MgO, 34,1%, também potencializando sua utilização como substituto da matéria-prima MgO comercial. O baixo percentual de NiO, 0,04%, mostra o quão eficiente é o processo de obtenção de níquel, já que na escória descartada há mínima quantidade de níquel.

A composição do resíduo de areia de fundição é majoritariamente composta por sílica, mostrando pouca contaminação metálica, representada na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise química dos resíduos estudados (% em massa).

Óxidos	Casca Cerâmica	Tijolo MgO-C <sup>1</sup>	Escória Níquel	Areia Fundição
$\text{Al}_2\text{O}_3$	59,83	9,11	1,21	0,45
CaO	0,07	3,03	1,93	0,08
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,20	1,30	4,49	0,37
$\text{K}_2\text{O}$	0,81	0,72	0,05	<0,05
MgO	0,09	56,88	34,10	0,06
MnO	0,02	0,19	0,20	<0,05
$\text{Na}_2\text{O}$	0,32	0,16	0,08	0,19
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,07	0,22	0,00	<0,05
$\text{SiO}_2$	36,38	4,06	56,90	96,12
$\text{TiO}_2$	1,04	0,05	0,10	0,11
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,00	0,09	0,69	0,00
NiO	0,00	0,00	0,04	0,00
P.F.	0,17	18,99	0,21	2,62

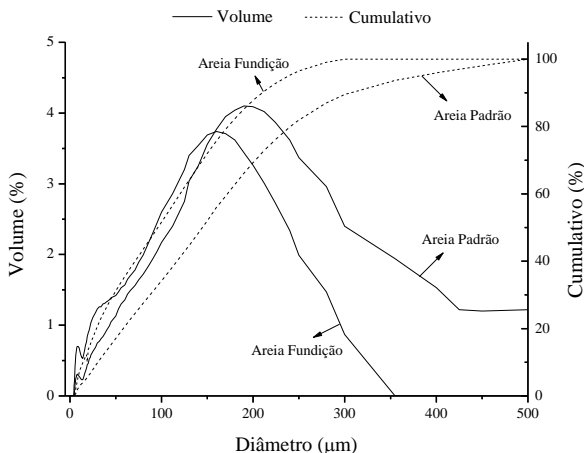
<sup>1</sup>análise com amostra prensada:  $\text{SO}_3$ : 1,50% e cloro: 3,65%.

Fonte: O autor, 2017.

### 5.1.2 Distribuição granulométrica

A Figura 14 mostra que a areia padrão e o resíduo de areia de fundição tiveram uma distribuição com tamanho médio de partículas maior que nos demais materiais, por se tratar majoritariamente de sílica, material extremamente duro e abrasivo. Apresentou  $D_{50}=159\ \mu\text{m}$  para areia padrão e  $D_{50}=104\ \mu\text{m}$  para o resíduo de areia de fundição, um pouco mais fino pelo desgaste sofrido no ciclo do processo de fundição. Os demais materiais apresentaram tamanho médio de partículas bem menores, com as mesmas condições de moagem.

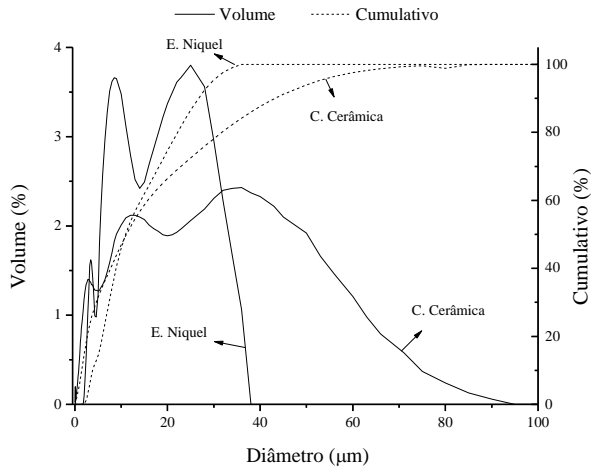
Figura 14 – Distribuição de tamanho de partícula para o resíduo de areia de fundição e para a areia padrão.



Fonte: Do autor, 2017.

Na Figura 15, temos representado a distribuição dos resíduos de casca cerâmica e escória de níquel. Observa-se um  $D_{50}=17,3\ \mu\text{m}$  para o resíduo de casca cerâmica e para a escória de níquel um  $D_{50}=13,6\ \mu\text{m}$ .

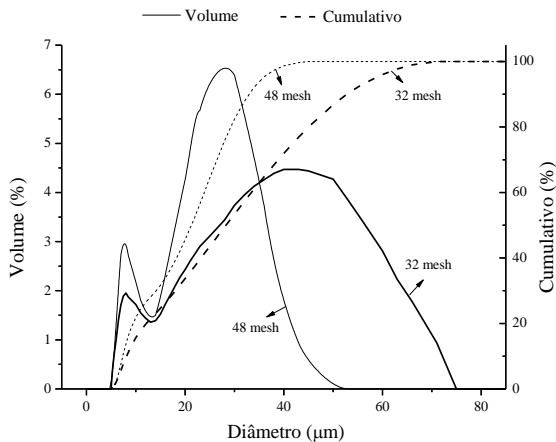
Figura 15 – Distribuição de tamanho de partícula para a escória de níquel e para o resíduo de casca cerâmica.



Fonte: Do autor, 2017.

Observando a Figura 16 temos o resíduo de tijolo MgO-C passado em peneira 0,5 mm (32 mesh) com um  $D_{50}=29,52 \mu\text{m}$  e passado em peneira 0,3 mm (48 mesh) com um  $D_{50}=20,56 \mu\text{m}$ .

Figura 16 – Distribuição de tamanho de partícula para o resíduo de tijolo MgO-C passados em peneiras 32 e 48 mesh.



Fonte: Do autor, 2017.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA DENSA QUIMICAMENTE LIGADA

### 5.2.1 Densidades

A CELF de potássio e magnésio obtida como matriz para incorporação dos resíduos estudados, demonstrou-se densa para todas composições onde o sistema ligante foi composto por matéria-prima comercial. Estudos anteriores já relatavam tal propriedade para este sistema, juntamente com impermeabilidade, características promissoras que ressaltam a viabilidade de tratamento de resíduos, incluindo materiais considerados perigosos ambientalmente (WAGH, JEONG e SINGH, 1997; SINGH et al., 2006).

A Figura 17 mostra as densidades geométrica, real e relativa das 5 composições F. Considerando que o método de obtenção das amostras foi igual para todas composições, podemos relacionar a interação dos componentes de cada composição observando as densidades.

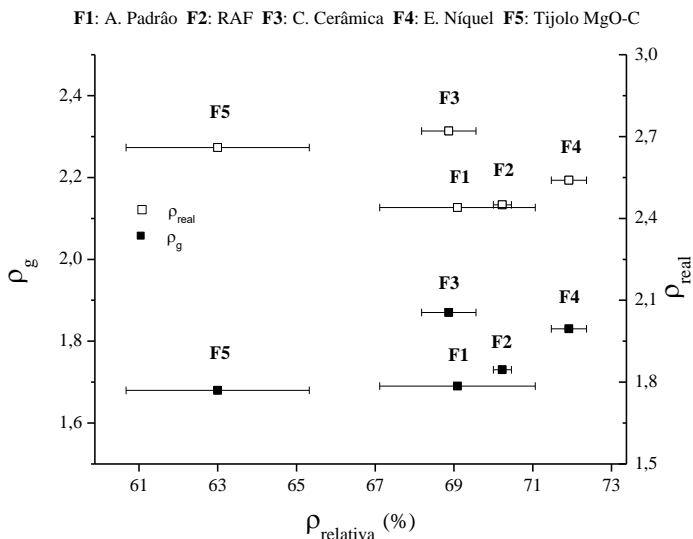
Destaca-se a composição contendo resíduo de tijolo MgO-C (F5) com a menor densidade relativa, 63,1%, podendo ter ocorrido a hidroxilação dos cristais da magnésia excedente. Porém, a reação de pega rápida permitiu apenas uma leve expansão volumétrica, ou também, aprisionamento de pequenas bolhas de ar na superfície das partículas da grafita, contidas no resíduo. Santos et al. (2012) ressaltam que esta expansão volumétrica ocorre devido à diferença de densidade das fases, isto é, quando ocorre a mudança da forma cristalina da magnésia após as reações.

A composição contendo escória de níquel (F4), apresentou a maior densidade relativa, 72%, mesmo contendo alto teor de MgO em sua composição química, podendo este se encontrar estabilizado na forma de silicato. Portanto, podemos relacionar com sua estrutura amorfa, onde há maior área superficial das partículas, propício a uma boa interação com o meio aquoso e com a matriz ligante, ou seja, uma maior reatividade com o sistema ligante, causando uma maior aderência superficial das partículas incorporadas. Observando o tamanho médio de partículas, este resíduo foi o que apresentou menor tamanho de distribuição granulométrica com  $D_{50}$  13,6  $\mu\text{m}$ . Isto pode indicar uma maior compactação das amostras produzidas, aumentando sua densidade.

As demais composições (F1, F2 e F3) resultaram em densidades relativa muito próximas, 69,2%, 70,3% e 68,9%, respectivamente.



Figura 17 – Densidades geométrica ( $\rho_g$ ), real ( $\rho_{real}$ ) e relativa ( $\rho_{relativa}$ ) das amostras densas.



Fonte: O autor, 2017.

## 5.2.2 Absorção de água

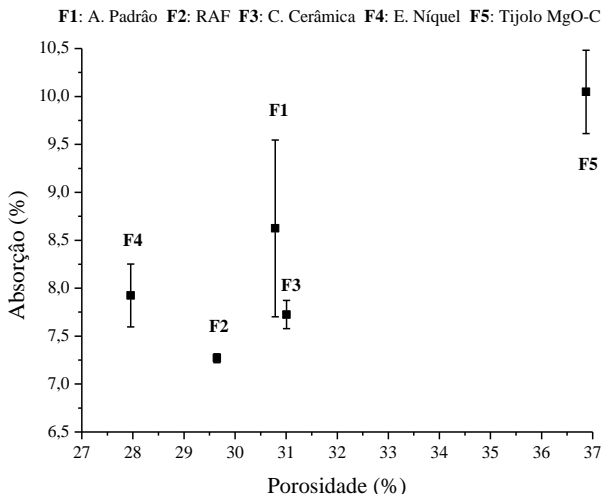
A Figura 18 mostra a absorção de água para as amostras densas, comparando com suas porosidades. Nota-se que a amostra de menor porosidade (F4) não necessariamente apresentou a menor absorção de água. A explicação para isto está relacionada à microestrutura obtida, como será visto mais adiante.

Podemos propor com os valores de absorção de água obtidos que a CELF de potássio e magnésio desenvolvida neste estudo sugerem ter mínima permeabilidade, visto que são consideradas cerâmicas obtidas a frio, características para uma excelente incorporação de resíduos.

O valor mínimo de absorção ficou em 7,2% para composição F2 e o máximo em 10,0% para composição F5. As demais composições ficaram com: F1: 8,6%; F3: 7,7% e F4: 7,9% de absorção de água. Isso comprova que CELF de potássio e magnésio são impermeáveis e insolúveis, apropriadas para encapsular resíduos perigosos

contaminados e/ou que tendem a lixiviar (WAGH, JEONG e SINGH, 1997; SINGH et al., 2006).

Figura 18 – Relação entre absorção de água e porosidade das amostras densas.



Fonte: O autor, 2017.

### 5.2.3 Análise cristalográfica

Os difratogramas apresentados na Figura 19 mostram as fases cristalinas contidas em cada resíduo estudado.

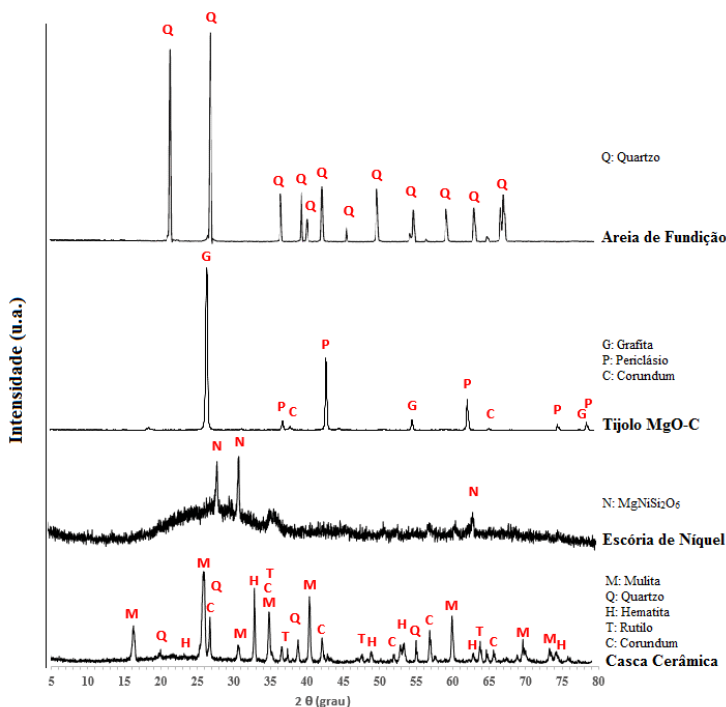
Destaca-se o resíduo de escória de níquel, o qual apresenta caráter amorfo com alguns picos referentes a fase cristalina silicato de magnésio e níquel ( $MgNiSi_2O_6$ ). Isso pode esclarecer o insucesso nos testes realizados em substituição do MgO comercial para obtenção da CELF com o máximo de resíduo possível. Assim, propõe-se que parte do MgO contido no resíduo se encontra estabilizado na forma de silicato, não estando totalmente disponível para a reação ácido-base necessária para o sistema ligante.

O resíduo de areia de fundição apresentou somente picos da fase quartzo, chamando a atenção para pouca, ou quase nenhuma, contaminação de metais do processo de fundição.

O resíduo de tijolo MgO-C apresentou as fases cristalina periclásio, corundum e grafita. Este por conter magnésia sinterizada, tem

potencial para substituição do MgO comercial, aliado da baixa reatividade por ter sofrido tratamento térmico elevado. O resíduo da casca cerâmica apresentou picos das fases cristalinas mulita, quartzo e corundum, já esperados, por se tratar de um molde cerâmico especialmente produzido para se obter alta refratariedade e resistência mecânica, necessários para seu uso (MACHADO, 2005). Nota-se também as fases rutilo e hematita, possíveis contaminações impregnadas nas paredes dos moldes após a obtenção das peças metálicas pelo processo de microfusão. Para identificação das fases cristalinas formadas utilizou-se o banco de dados JCPDS para todas análises.

Figura 19 – Difratomogramas dos resíduos estudados.



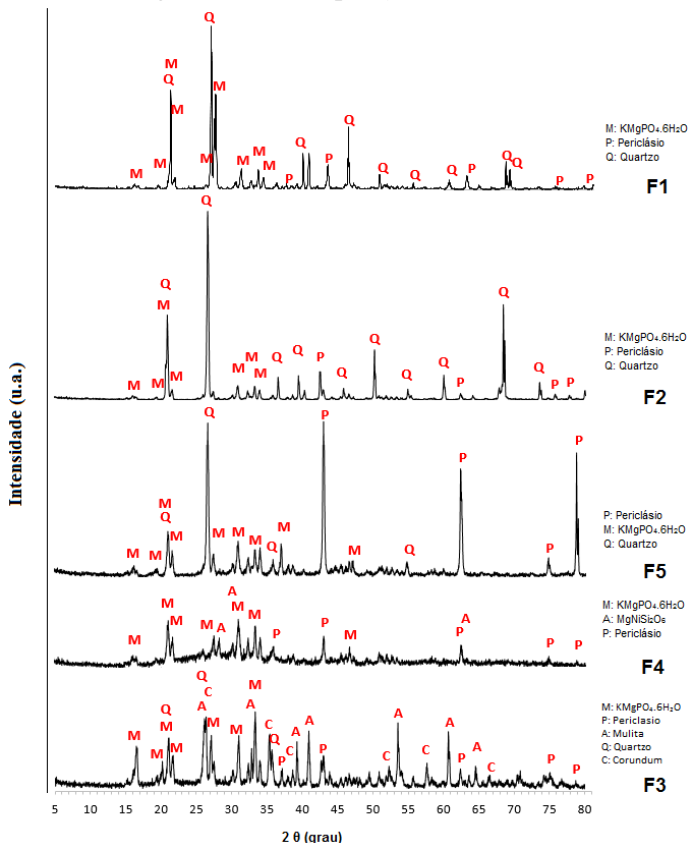
Fonte: O autor, 2017.

Comparando os difratogramas dos resíduos, (Figura 19) com os difratogramas das composições densas obtidas, representados pela

Figura 20, destaca-se o aparecimento da estrutura cristalina K-estruvita ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), conhecida como *ceramicrete* devido ao seu comportamento semelhante ao concreto (JEONG e WAGH, 2002), resultante da cristalização ocorrida entre os íons da dissociação do MgO com os íons de KDP, em solução.

Outra fase cristalina detectada nas composições onde o resíduo não continha nenhum percentual de magnésia foi o periclásio, oriundo da adição do MgO cáustico para reação ácido-base, que não reagiu totalmente devido a velocidade da reação, solidificando a pasta antes da total dissociação. As demais fases cristalinas identificadas são as mesmas contidas nos resíduos, já mostradas anteriormente.

Figura 20 – Difratogramas das composições F1, F2, F3, F4 e F5.



Fonte: O autor, 2017.

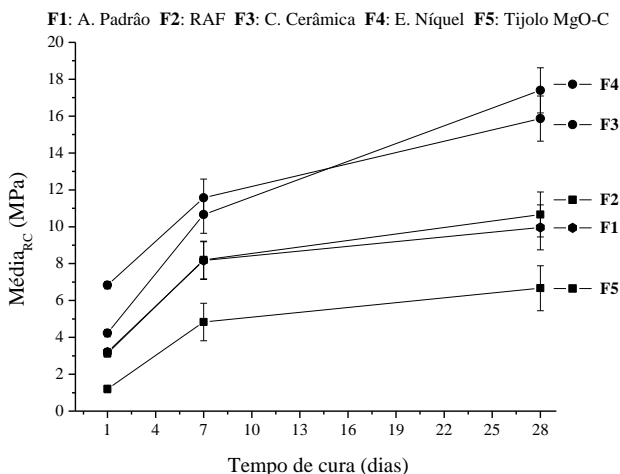
### 5.2.4 Resistência mecânica dos cp's densos

As resistências à compressão para os cp's densos estão representadas na Figura 21, apresentando uma evolução com o tempo de cura. As composições F1 (padrão) e F2 (RAF), apresentaram o mesmo comportamento mecânico, as resistências iniciais próximas a 3 e 8 MPa (1 e 7 dias, respectivamente), aumentando minimamente para valores próximos a 10 MPa com 28 dias de cura.

A composição F5 ficou abaixo da composição padrão F1 em todas as idades. Isto pode ter ocorrido pelo fato da composição ser composta principalmente de resíduo de tijolo MgO-C, onde obteve-se menor densidade relativa pela possível hidroxilação dos cristais da magnésia (SANTOS et al., 2012) junto com a pouca dispersão da grafita em meio aquoso, aprisionando pequenas bolhas de ar e fragilizado a estrutura das amostras. Porém, houve uma evolução com o tempo de cura, aumentando a resistência de 1,2 MPa no primeiro dia, para 6,6 MPa com 28 dias.

Os melhores resultados ficaram com as composições F3 e F4, obtendo valores bem próximos, também evoluindo com o tempo de cura. Destacando a composição F4 que, contém resíduo de escória de níquel, atingindo 17,4 MPa de resistência a compressão com 28 dias de cura.

Figura 21 – Propriedades mecânicas conforme o tempo de cura.



Fonte: O autor, 2017.

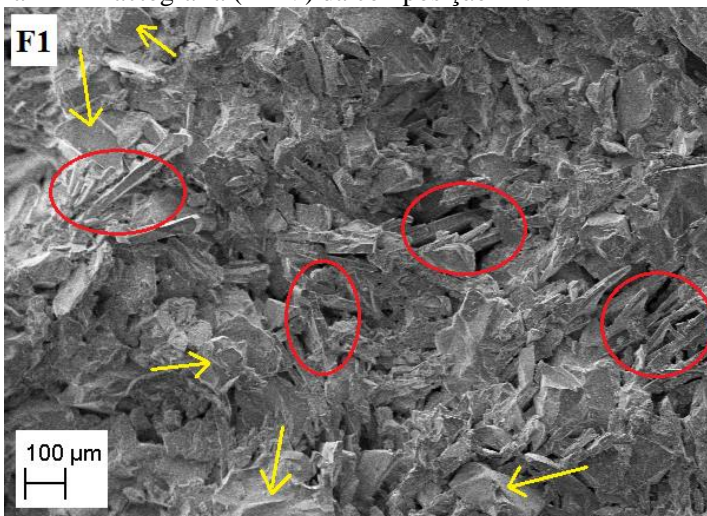
Sabe-se que utilizando aditivo retardador de reação ou substituição do MgO cáustico por MgO sinterizado, podemos obter valores de resistência mecânica muito maiores, porém nas condições trabalhadas, sem uso de aditivos, esses valores foram considerados satisfatórios comparados ao estudo realizado por Duarte (2005), ~ 27 MPa.

### 5.2.5 Análise microestrutural

Observamos nos difratogramas das amostras densas o surgimento da fase K-estruvita, fosfato de potássio e magnésio hidratado ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ) cuja estrutura cristalina formada depende da cinética das reações envolvidas (DING et al., 2012; VIANI e GUALTIERI, 2013). As micrografias apresentadas nas próximas figuras, mostram a cristalização desta fase em todas as composições, algumas mais propícias ao crescimento dos cristais formando placas, outras formando estruturas agulhadas.

Na Figura 22, observamos a superfície de fratura, onde as flechas indicam as partículas de areia padrão encapsuladas pela CELF de potássio e magnésio, ressaltando nas áreas circuladas o crescimento dos cristais da fase K-estruvita.

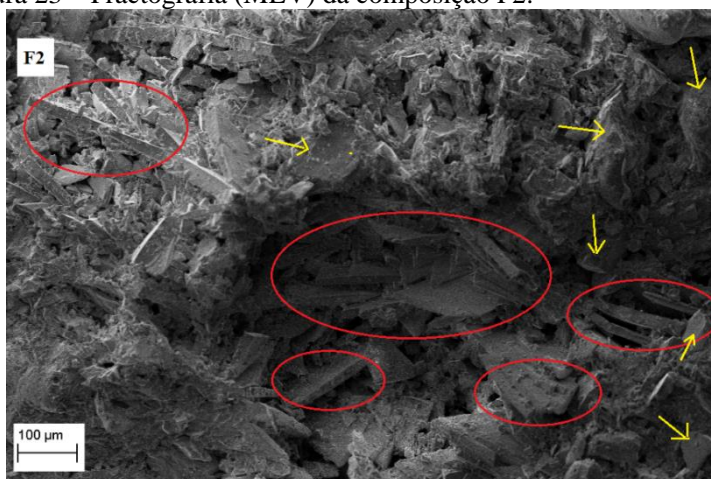
Figura 22 – Fractografia (MEV) da composição F1.



Fonte: O autor, 2017.

Na Figura 23 temos a região fraturada da amostra da composição F2, observando nas áreas circuladas o maior surgimento de placas. Isto pode ter ocorrido por condições favoráveis para o crescimento dos cristais durante a reação do meio. Também podemos destacar que o resíduo encapsulado continuou inerte em relação à matriz, como indicados nas flechas. Observa-se que conforme os cristais necessitam de material para o crescimento, surgem pequenos vazios entre eles, porém como observado anteriormente, a composição F2 teve a menor absorção de água, indicando que não há comunicação entre os vazios.

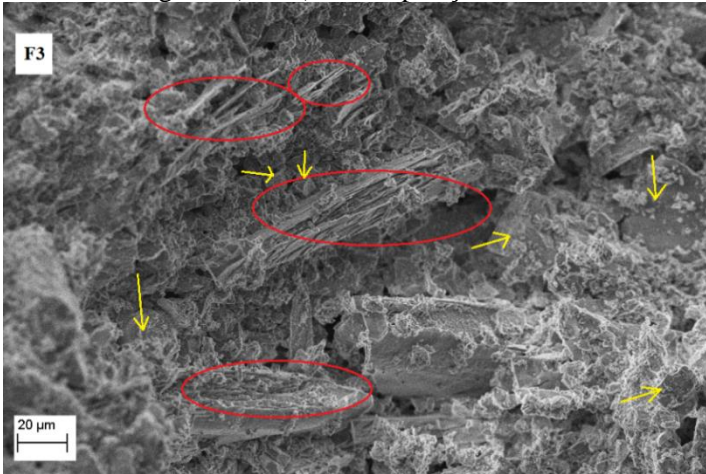
Figura 23 – Fractografia (MEV) da composição F2.



Fonte: O autor, 2017.

A região fraturada da amostra da composição F3 é mostrada na Figura 24. Podemos observar nos círculos o pouco crescimento de cristais. Sugere-se que o resíduo tenha interagido com o sistema ligante, interferindo no crescimento dos cristais de K-estruvita. Uma hipótese tem relação ao resíduo ser bastante hidrofóbico, retirando água necessária para crescimento completo dos cristais e obtenção do sistema ligante da CELF de potássio e magnésio. Porém, com pouca cristalização, ainda se obteve uma excelente resistência mecânica comparada com as demais composições estudadas, juntamente com a composição F4, mostrando-se um material bem densificado.

Figura 24 – Fractografia (MEV) da composição F3.



Fonte: O autor, 2017.

Amostras da composição F4 resultaram maior resistência mecânica entre as 5 trabalhadas. Uma possível explicação pode estar relacionada ao crescimento dos cristais e sua distribuição na matriz. Como podemos observar na Figura 25, as condições para esta composição foram favoráveis para o crescimento de placas. Estas distribuições tridimensionais dos cristais na matriz podem favorecer ao ancoramento, dificultando o surgimento e crescimento das trincas, no caso de esforços mecânicos. Outro ponto a se destacar é em relação ao resíduo, por conter caráter amorfo, pode ter interagido com o sistema ligante, pois na microscopia eletrônica é difícil distinguir a matriz da CELF de potássio e magnésio ao material incorporado. Vale lembrar que o resíduo contém alto teor de MgO, grande parte dele sob forma de silicato, já mostrado nos difratogramas das composições obtidas, não descartando que alguma fração deste MgO possa reagir com o sistema ligante.

Como já citado, o crescimento dos cristais consome material do sistema ligante, criando pequenos vazios, muito bem observados no MEV da composição F4. Isto poderia explicar o porquê da composição F4 apresentar a maior densidade relativa entre as cinco formulações investigadas. Porém, tem absorção de água maior que a composição F2, podendo ter conexões entre esses pequenos vazios, absorvendo água.



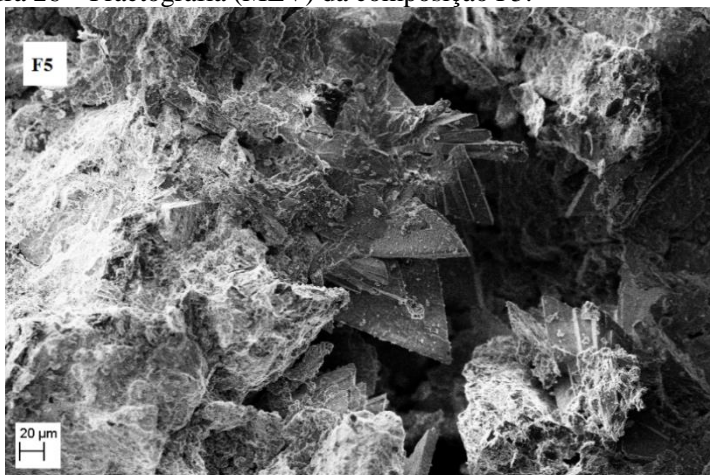
Figura 25 – Fractografia (MEV) da composição F4.



Fonte: O autor, 2017.

A composição F5, contendo resíduo de tijolo MgO-C, teve pouca cristalização, como observamos na Figura 26. Neste caso o resíduo pode ter interferido no sistema ligante saturando-o de MgO, dissociando rapidamente e equilibrando a reação com poucos pontos de cristalização. Também não é possível distinguir o resíduo da matriz formada.

Figura 26 – Fractografia (MEV) da composição F5.



Fonte: O autor, 2017.

### 5.2.6 Temperatura de reação

O processo de crescimento de cristais durante a hidroxilação interfere nas propriedades mecânicas do material (SANTOS et al., 2012). Para Chatterji (1995; 1997) quanto maior a velocidade de crescimento do cristal, maior será a temperatura.

As estruturas dos cristais são particularmente formadas pelas taxas de crescimentos e pela dissipação do calor. Taxas de crescimento muito lentas, próximo a um equilíbrio isotérmico, leva a formas de placas assimétricas. Em taxas mais altas, forma estruturas acicular e assimétrica, as quais causam danos significativos à matriz (CHATTERJI, 2005).

Os registros de temperatura mostrados na Figura 27, são das amostras densas cujo sistema ligante era contido por KDP e MgO cáustico comercial, este bastante reativo devido sua grande área superficial.

A composição que registrou dissipação de maior temperatura foi a F5, chegando a 52 °C, propondo que a velocidade de reação foi tão rápida gerando uma matriz com baixo crescimento de cristais, como vista na fractografia da Figura 26. Isto pode ser explicado pelo fato de que além do MgO comercial, a reação foi alimentada pelo MgO contido no resíduo de tijolo, saturando o meio rapidamente, sendo que o crescimento dos cristais de K-estruvita ocorrem a partir dos íons  $Mg^{2+}$  dispostos na solução.

Muito próxima ficou a composição F4, que registrou máxima de 50 °C, onde sugere-se que a taxa de crescimento dos cristais foi lenta o suficiente para formação de estruturas em formas de placas, como já observado na fractografia mostrada na Figura 25.

As demais composições registraram máximas de: F1: 44 °C; F2: 43 °C e F3: 46 °C.

Outra informação que se destaca, são as diferentes faixas de tempo em que ocorrem as máximas temperaturas para as diferentes composições. Nota-se que todas composições tem o mesmo comportamento, onde há uma rápida elevação de temperatura e por algum tempo se mantem, registrando uma pequena queda e logo após o pico de máxima.

Isto pode ser explicado por estar ocorrendo primeiramente a dissociação do MgO em meio ácido (SOUDÉE e PÉRA, 2000). O MgO dissocia até saturar a solução e equilibrar o pH do meio. A reação de

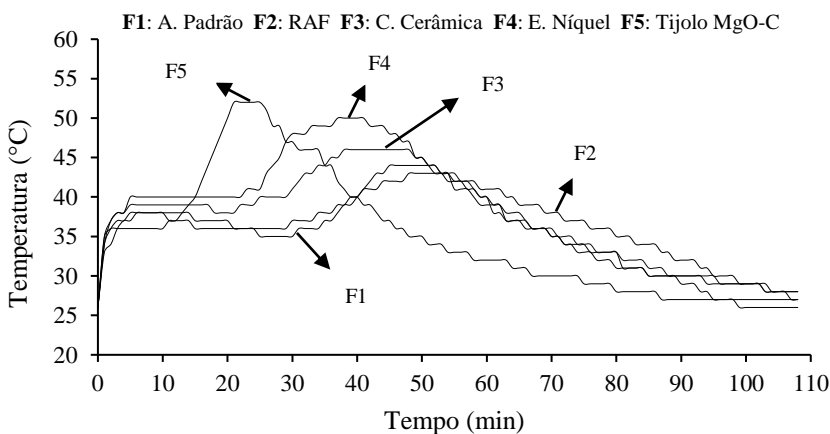
dissociação é exotérmica, liberando calor. Com a saturação da solução com íons  $Mg^{+2}$  há o equilíbrio do pH. Este fenômeno explica a rápida elevação inicial de temperatura para todas composições, se mantendo por um tempo.

Para Ribeiro et al. (2013) os íons  $Mg^{2+}$  dissociados reagem com 6 moléculas de água para formar um complexo  $Mg(H_2O)_6^{2+}$ .

Íons  $PO_4^{3-}$  e  $K^+$  oriundos do KDP saturado na solução, podem então reagir com os complexos de  $Mg(H_2O)_6^{2+}$ , formando uma rede monolítica, iniciando a formação dos primeiros cristais K-estruvita (VIANI e GUALTIERI, 2013), onde maior a velocidade de crescimento do cristal, maior será a temperatura. Este segundo fenômeno, pode explicar a segunda elevação de temperatura, onde ocorre o pico máximo da reação.

Chatterji (1995; 1997) já descrevia que durante a cristalização, o cristal em solução supersaturada apresenta temperatura maior do que em não concentrada. Esta diferença ocorre pela liberação de calor da cristalização, quanto maior a velocidade de crescimento do cristal, maior será a temperatura.

Figura 27 – Temperatura de reação pelo tempo das composições densas F1, F2, F3, F4 e F5.



Fonte: O autor, 2017.

A seguinte etapa do trabalho teve como objetivo substituir a matéria-prima comercial MgO por um resíduo contendo um alto teor de MgO em sua composição química. Isto faria o resíduo deixar de ser um material encapsulado/agregado, para ser participante do sistema ligante, entrando no processo como fonte mineral para a reação ácido-base.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA POROSA QUIMICAMENTE LIGADA

#### 5.3.1 Porosidade das composições A e B

Por meio de testes, optou-se por utilizar duas granulometrias para o resíduo de tijolo MgO-C, o qual substituiu o MgO comercial do sistema ligante, nas composições A com  $D_{50}=29,5 \mu\text{m}$  e nas composições B com  $D_{50}=20,5 \mu\text{m}$ . Também estipulou as mínimas e máximas proporções KDP/resíduo, variando as relações de 0,17 a 0,33.

Estas variações permitiram controlar a porosidade gerada nas CELF de potássio e magnésio oriunda de resíduo, despertando grande interesse nestas reações e procurando compreender quais fatores influenciam para geração da porosidade.

Usualmente, a magnésia é utilizada para produção de materiais refratários, como tijolos e concretos. Devido a sua destinação, sempre se preocupou em obter materiais densos, evitando qualquer tipo de porosidade. Amaral et al. (2007) alerta que durante a reação de hidratação, pode ocorrer uma expansão volumétrica de até três vezes. Essas limitações restringem à utilização de magnésia na formulação de concretos convencionais a no máximo 10% em massa e em granulometrias grosseiras (acima de  $40 \mu\text{m}$ ).

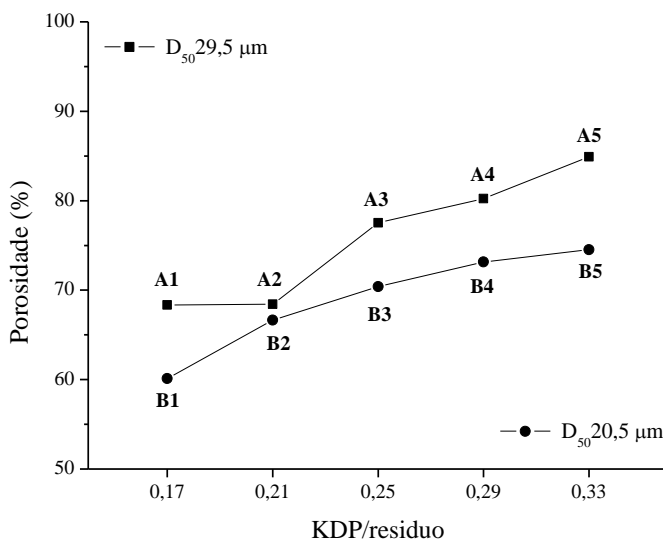
A Figura 28 revela que todas as composições seguem o mesmo padrão de comportamento quando se aumenta a relação KDP/resíduo, ou seja, quanto maior for a quantidade de KDP na solução, maior será a dissociação da magnésia contida no resíduo para equilibrar o meio ácido (SANTOS et al., 2012). Neutralizando a solução, saturando de íons  $\text{Mg}^{2+}$ , o restante da reação ocorre como nas amostras densas, formando complexos  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  e reagindo com íons  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{K}^+$  oriundos do KDP saturado na solução, endurecendo a pasta formada (VIANI e GUALTIERI, 2013), porém agora com porosidade.

Também se observa que as composições de maior granulometria média, apresentaram uma maior porosidade em relação as composições de menor granulometria média. Amaral et al. (2007) propõe que a área

dos contornos de grão (mais reativas), promovem a hidroxilação gerando tensões na estrutura e o microtrincamento da partícula. Esse efeito leva à formação de partículas cada vez menores e à exposição de áreas ainda não reagidas.

Desta forma, a área e a velocidade de reação aumentam de forma exponencial até que restem apenas as unidades cristalinas mais estáveis, de menor reatividade e recobertas por uma camada de hidróxido de magnésio. A partir desse momento, a velocidade da reação começa a diminuir e passa a ser governada apenas pela difusão de água através da camada de hidróxido (KITAMURA, ONIZUKA e TANAKA, 1995).

Figura 28 – Porosidade das composições A e B em função de relações KDP/resíduo.



Fonte: O autor, 2017.

Porém, destaque-se a presença de 1,5% de  $\text{SO}_3$  na composição química do resíduo de tijolo MgO-C.

Para Souza (2012) componentes sulfurados em meio aquoso ácido, tem possibilidade de formação de compostos  $\text{H}_2\text{S}$  sob forma estável gasosa, em pH neutro sob forma de íons  $\text{HS}^-$  e em pH básico sua forma estável é o  $\text{S}^{2-}$ .

Portanto, uma proposta da formação destes poros poderia estar na reação do  $\text{SO}_3$  em solução ácida, reagindo com íons  $\text{H}^+$  excedentes do meio aquoso, formando ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). O  $\text{H}_2\text{S}$  estável se encontra sob forma gasosa, o que explicaria as pequenas bolhas liberadas durante a mistura da pasta, juntamente com o cheiro característico do  $\text{H}_2\text{S}$ .

Sugere-se que durante a reação ácido-base, especialmente no período em que o meio se encontra ácido, há formação de  $\text{H}_2\text{S}$ . Portanto o tempo em que a reação do sistema ligante leva para neutralizar a acidez, é o tempo em que é liberado o  $\text{H}_2\text{S}$ . Quanto maior esse tempo, maior a formação e liberação deste gás.

Seguindo este raciocínio podemos destacar que quanto maior a relação KDP/resíduo, maior será a quantidade de íons oriundos do KDP saturados na solução. Para equilibrar o pH do meio saturado, há necessidade de maior quantidade de dissociação da magnésia sinterizada, necessitando maior tempo e isso leva a maior formação de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Este fenômeno também pode ocorrer quanto ao tamanho médio de partícula da magnésia sinterizada contida no resíduo.

Sugere-se então, que para o maior tamanho médio de partícula, menor será sua área superficial, levando um maior tempo para dissociação necessária para o equilíbrio do pH. Por outro lado, quando menor o tamanho médio de partícula, maior será sua área superficial e menor tempo de dissociação necessário para equilibrar o pH.

Portanto, propõe-se que o tempo necessário para o equilíbrio do pH, isto é, o tempo em que o meio se encontra ácido, é onde há a formação e desprendimento do  $\text{H}_2\text{S}$ .

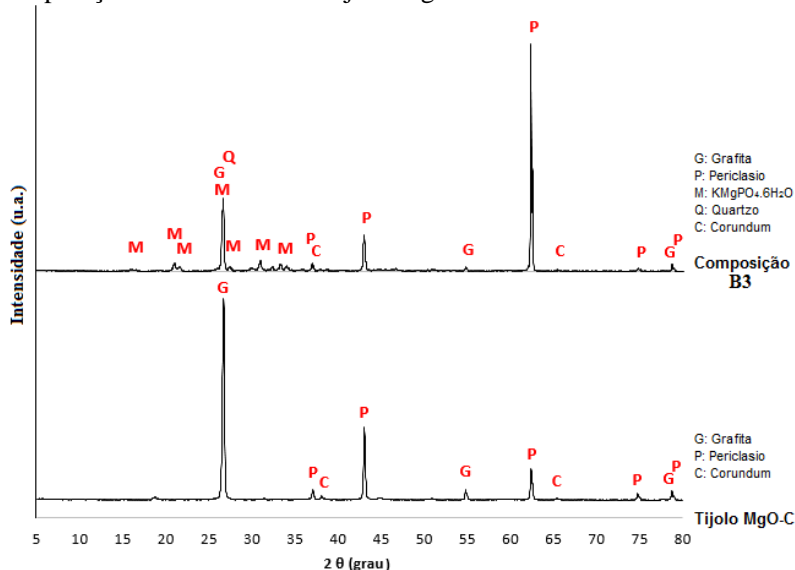
### 5.3.2 Análise cristalográfica

Os difratogramas apresentados na Figura 29, mostram a comparação entre as fases cristalinas do resíduo de tijolo  $\text{MgO-C}$  e as fases cristalinas obtidas após a reação de obtenção das amostras porosas. A composição central A3-B3 (20% KDP, 80% resíduo), foi escolhida para comparação.

Podemos destacar novamente o surgimento da fase K-estruvita, porém com menor intensidade em relação as amostras densas, confirmando o surgimento da cristalização do sistema ligante, agora composto somente pelo resíduo e KDP.

Observa-se também o aumento da intensidade do pico do periclásio, assim como a redução de intensidade da fase grafita.

Figura 29 – Curvas dos difratogramas de raios X da composição B3 em comparação ao do resíduo de tijolo MgO-C.



Fonte: O autor, 2017.

### 5.3.3 Resistência mecânica das composições B

Sabe-se que a resistência mecânica de cerâmicas porosas é alterada pela quantidade de defeitos, já que ela composta por vazios internos obtidos das mais variadas formas (SALVINI, INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 2002).

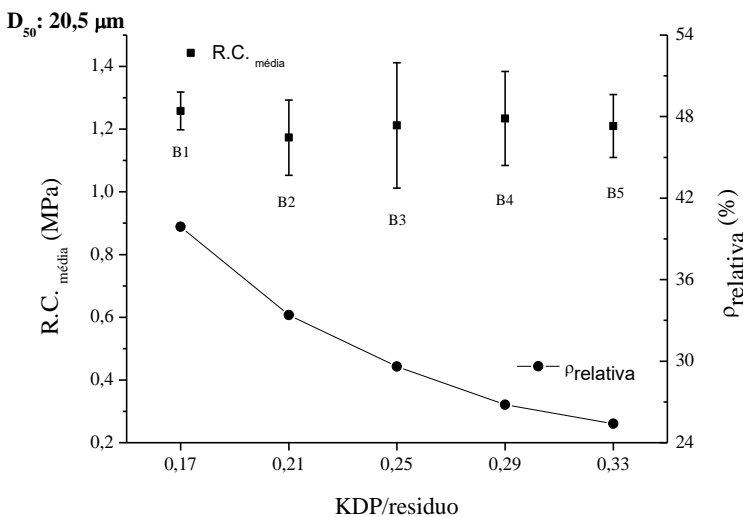
Muller et al. (2009) também destacam que a resistência mecânica está diretamente relacionada com a densidade relativa do material poroso investigado, ou seja, com o aumento da densificação dos filamentos e paredes dos poros, a resistência à compressão também aumenta.

Neste contexto, observando a Figura 30, os valores médios de resistência à compressão estão muito próximos, mesmo com a variação da densidade relativa, ressaltando que discutimos sobre cerâmicas quimicamente ligada, ou seja, cerâmicas obtidas a frio. Contudo, obteve-

se valores que variaram de 1 a 1,4 MPa, considerado ótimos em relação a cerâmica porosa tratada termicamente por Carvalho et al. (2015), com aproximadamente 1 MPa. Os valores ficaram muito próximos, não seguindo o comportamento esperado para o modelo de Gibson-Ashby (1997) cuja cerâmicas celulares com células abertas, baseiam-se no colapso catastrófico de células homogêneas sem defeitos em seus filamentos sólidos sob um determinado valor de tensão crítica.

Portanto, faz-se necessário um estudo sobre a distribuição de diâmetros de poros, pois desvios do modelo são naturalmente esperados para um material contendo uma morfologia de poros heterogêneos e com ampla distribuição de diâmetros críticos.

Figura 30 – Comparação entre as resistências à compressão das composições B1, B2, B3, B4 e B5 e suas densidades relativas ( $\rho_{\text{relativa}}$ ).



Fonte: O autor, 2017.

### 5.3.4 Temperatura de reação

A composição B3 (KDP/resíduo de 0,25) formulação central das amostras porosas com menor tamanho médio de partícula, apresentou uma reação de dissipação de calor muito próximo a um equilíbrio isotérmico, chegando a 33 °C de máxima.

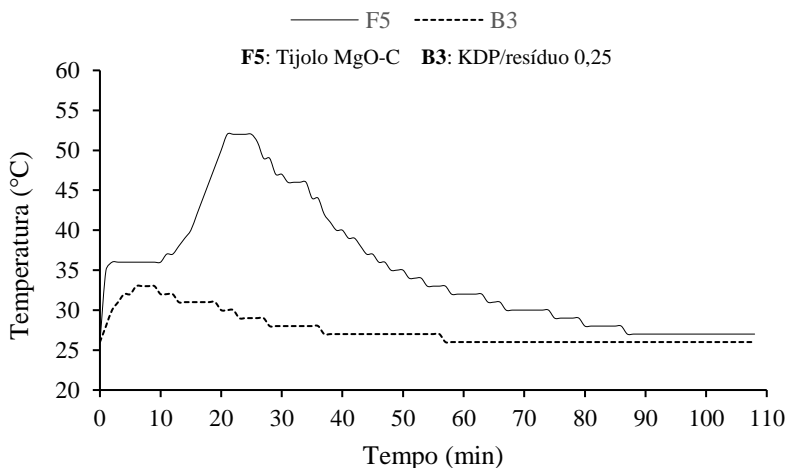


Isso explica-se pela reação de obtenção conter somente KDP e resíduo de tijolo MgO-C, este sendo fonte de MgO sinterizado, assim a reação de dissociação dos íons  $Mg^{+2}$  se torna mais lenta por ter uma área superficial menor que o MgO cáustico (EUBANK, 1951).

Como já explicado anteriormente, os íons  $Mg^{2+}$  dissociados reagem com 6 moléculas de água, formando complexos de  $Mg(H_2O)_6^{2+}$ , que em meio a solução saturada de íons  $PO_4^{3-}$  e  $K^+$  oriundos do KDP, tendem a reagir, iniciando a formação dos primeiros cristais K-estruvita, onde o cristal durante a cristalização em solução supersaturada apresenta temperatura maior do que em não concentrada (CHATTERJI, 1995; 1997; SOUDÉE e PÉRA, 2000; VIANI e GUALTIERI, 2013). Portanto, a baixa dissociação do MgO contido no resíduo gera uma solução não concentrada, onde os cristais que estão em condições de crescimento, apresentam baixa reação exotérmica, devido a cinética de reação.

Em termos de comparação, a Figura 31 apresenta as curvas de temperatura da amostra densa F5 contendo 12% de MgO comercial + 17% KDP + 71% resíduo (em massa) e da amostra porosa B3 composta por 20% KDP + 80% resíduo (em massa), demonstrando o quão exotérmico é a reação ácido-base com MgO cáustico (comercial).

Figura 31 – Comparação das temperaturas de reação das composições F5 e B3 em função do tempo.



Fonte: O autor, 2017.

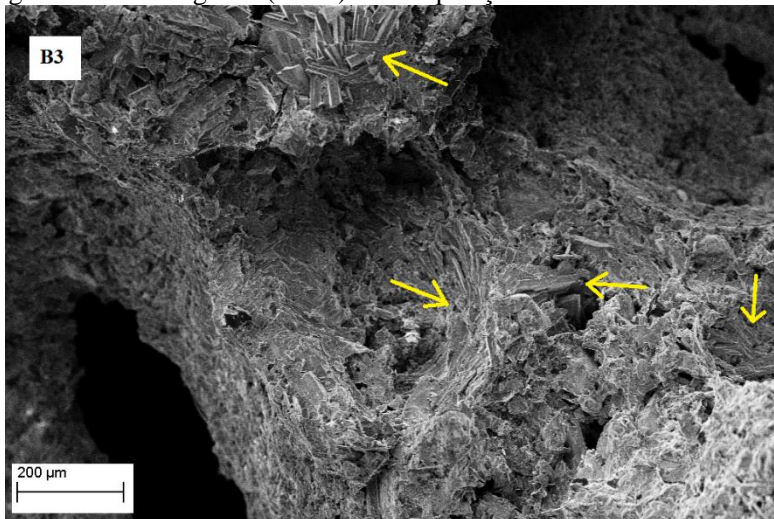
### 5.3.5 Análise microestrutural

Alguns pesquisadores (YUE e BING, 2013; WANG, et al., 2013) determinaram que relações entre os componentes do sistema ligante, MgO/KDP/água, interferem na estrutura das cerâmicas quimicamente ligadas obtidas.

Na Figura 32, observamos a microestrutura da superfície fraturada da amostra central B3, relação KDP/resíduo igual a 0,25, com tamanho de partícula  $D_{50}=20,5 \mu\text{m}$ .

Nota-se o surgimento da fase K-estruvita juntamente às paredes dos canais porosos, sugerindo que houve condições favoráveis para boa cristalização da matriz KDP/resíduo. Devido aos demais resultados das amostras porosas abordarem a composição central B3, para as micrografias eletrônicas não foi diferente.

Figura 32 – Fractografia (MEV) da composição B3.



Fonte: O autor, 2017.

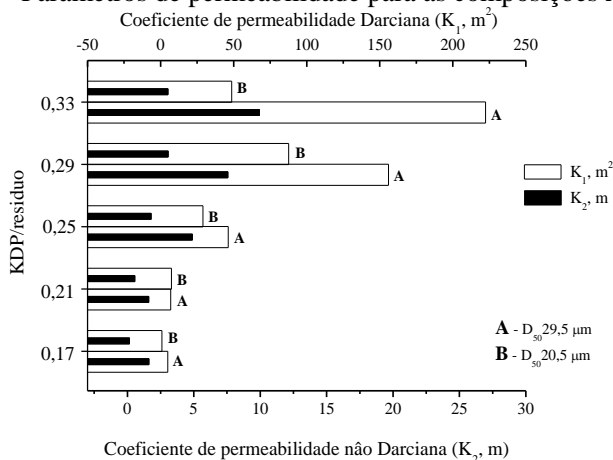
### 5.3.6 Permeabilidade

A equação de Forchheimer, permite o cálculo de constantes de permeabilidade, mais realistas ou confiáveis para a caracterização de cerâmicas porosas, pois considera os efeitos turbulentos de fluxo em altas velocidades e também os efeitos da compressibilidade do fluido (INNOCENTINI, PARDO e PANDOLLFELI, 2000).

O parâmetro  $k_1$  está associado aos efeitos viscosos durante o escoamento em baixas velocidades, ou seja, ao atrito entre as moléculas do fluido e deste com as paredes do meio poroso. Já  $k_2$  se relaciona à perda de energia em velocidades de fluxo elevadas, sendo intensificado em decorrência de fatores como a turbulência do escoamento e a tortuosidade do meio poroso (SALVINI, INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 2002).

A Figura 33 mostra a média dos resultados de permeabilidade realizados nas amostras das composições A1 até A5 e B1 até B5. Observa-se que conforme a porosidade aumenta, as constantes tendem a aumentar, seguindo a literatura, exceto para composição B5 (relação 0,33 – B), que registra uma queda para constante  $k_1$ , significando uma perda de carga em função da velocidade do ar. Isto necessita um estudo aprofundado da morfologia dos poros, tamanho do diâmetro, distribuição, conectividade.

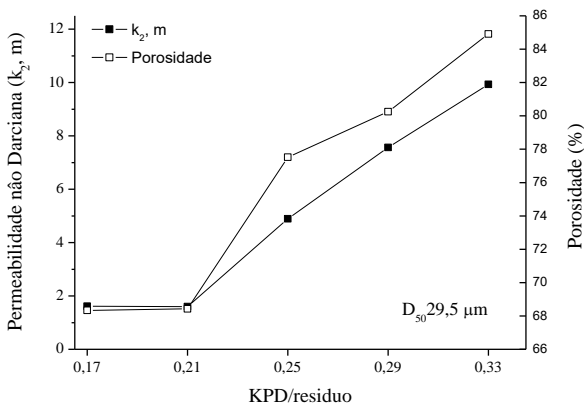
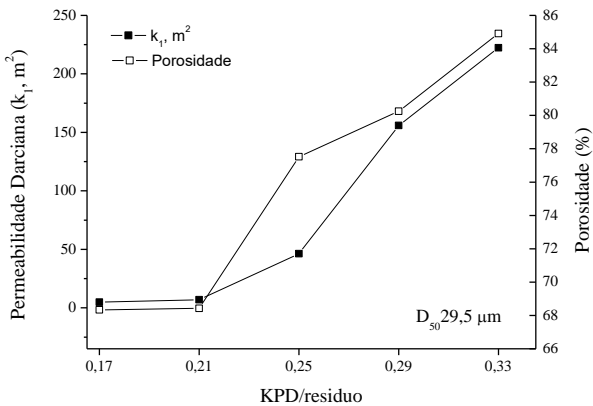
Figura 33 – Parâmetros de permeabilidade para as composições A e B.



Fonte: O autor, 2017.

Segundo Innocentini (1998) as constantes de permeabilidade tendem a aumentar com o aumento da porosidade, porém a permeabilidade não depende somente da porosidade total, mas também do tamanho e número de poros na área de escoamento. Observando a Figura 34, nota-se que este conceito pode ser aplicado para todas relações KPD/resíduo, das composições com  $D_{50}=29,5 \mu\text{m}$ , destacando que a relação 0,17 apresentou a mesma porosidade da relação 0,21.

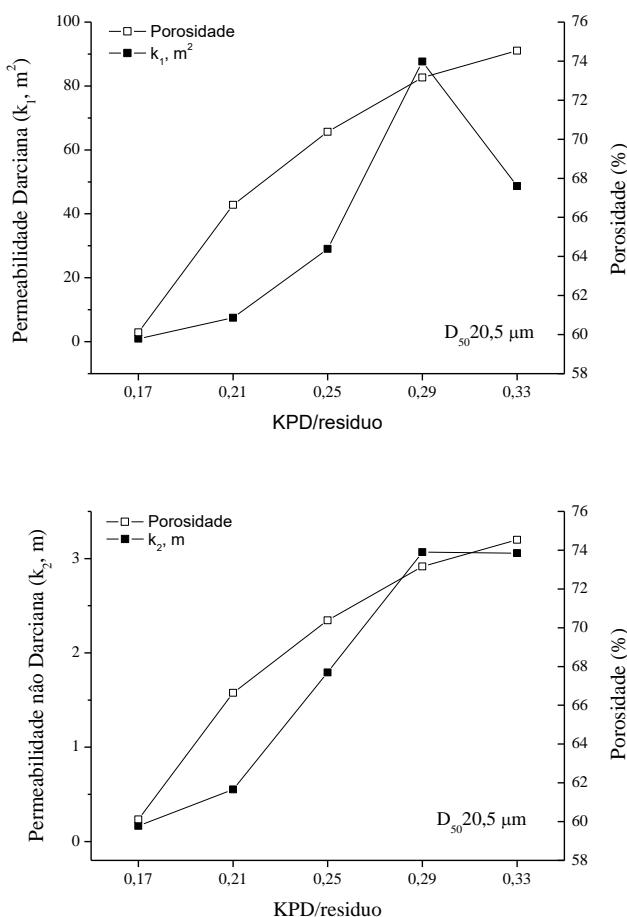
Figura 34 – Comportamento das permeabilidades das composições A1, A2, A3, A4 e A5.



Fonte: O autor, 2017.

Já ao observar as curvas da Figura 35, notamos o mesmo conceito, porém quando a relação KPD/resíduo atinge 0,33 para as composições com  $D_{50}=20,5 \mu\text{m}$ , há uma queda na constante  $k_1$ , enquanto a constante  $k_2$  estabilizou, ressaltando a necessidade de investigar a morfologia, conectividade e quantidade de poros dos produtos obtidos.

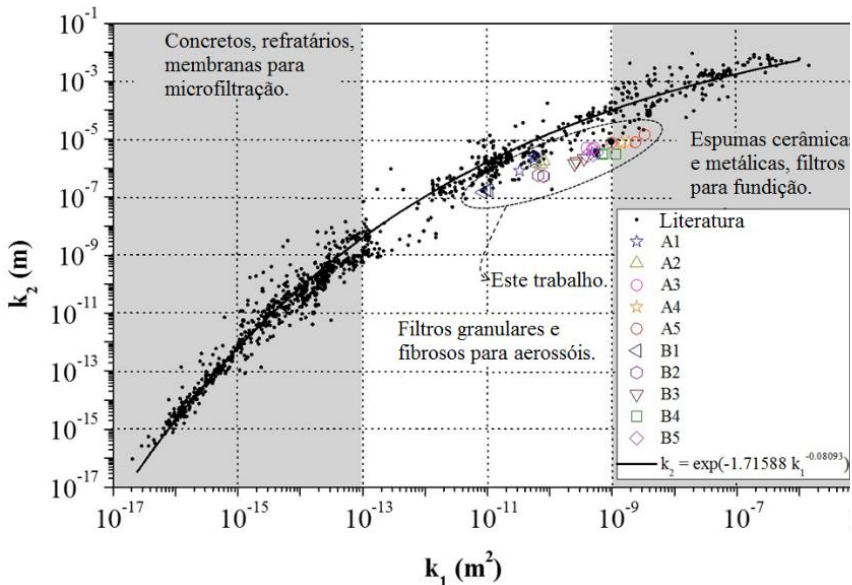
Figura 35 – Comportamento das permeabilidades das composições B1, B2, B3, B4 e B5.



Fonte: O autor, 2017.

A Figura 36 representa estruturas de materiais porosos da literatura, permitindo comparações com os valores obtidos neste trabalho. Os valores para os coeficientes  $k_1$  e  $k_2$  indicaram permeabilidade para todas composições, com possibilidade de aplicação entre filtros para aerossóis e espumas cerâmicas.

Figura 36 – Localização dos coeficientes de permeabilidade obtidos neste trabalho em comparação com os obtidos em outras estruturas.



Fonte: Adaptado de Scheidegger, 1974.

### 5.3.7 Ensaios de lixiviação

Os resultados são indicados na Tabela 10. Todos os parâmetros analisados ficaram abaixo dos limites especificados por norma, caracterizando o resíduo de tijolo MgO-C e a cerâmica porosa quimicamente ligada como não tóxico e não perigoso.

Ambos apresentaram pH elevado, 10,12 e 9,99 (CELF e tijolo MgO-C, respectivamente), enquadrando-se dentro do limite de 12,5 previsto na NBR 10004 (ABNT, 2004b), caracterizando-o como não corrosivo e, conseqüentemente, não perigoso. Os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Estes resultados demonstram viabilidade ambiental e valorizam ainda mais a proposta de reciclagem deste material.

Tabela 9 – Valores obtidos para os ensaios de corrosividade e reatividade da cerâmica quimicamente ligada e do resíduo de tijolo MgO-C.

Parâmetros	*VR	CELF	Tijolo MgO-C
Corrosividade			
pH em água (1:1)	2 a 12,4	10,12	9,99
Reatividade			
Ácido Cianídrico (mg/kg)	250	< 0,01	< 0,01
Ácido Sulfúrico (mg/kg)	500	< 40	< 40

\*VR: Valor recomendado.

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 10 – Valores obtidos para os ensaios de lixiviação da cerâmica quimicamente ligada e do resíduo de tijolo MgO-C.

Parâmetros	CELF (mg/L)	Tijolo MgO-C (mg/L)	*VMP (mg/L)	*L.Q.
Arsênio	< 0,05	< 0,05	1,0	0,05
Bário	0,1	0,2	70,0	0,1
Cádmio	< 0,005	< 0,005	0,5	0,005
Chumbo	< 0,05	< 0,5	1,0	0,05
Cromo total	0,12	0,16	5,0	0,01
Fluoreto	< 0,01	0,83	150,0	0,01
Mercúrio	< 0,001	< 0,001	0,1	0,001
Prata	0,02	0,01	5,0	0,01
Selênio	< 0,12	< 0,10	1,0	0,1

\*VPM: Valor máximo permitido; \*L.Q.: Limite de quantificação.

Fonte: O autor, 2017.





## 6 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram ser perfeitamente possível o tratamento de resíduos usando-se a técnica de encapsulamento cerâmico a partir de um sistema ligante a base de fosfato monopotássico e óxido de magnésio cáustico. Observa-se algumas vantagens deste processo em relação às cerâmicas tratadas termicamente, como por exemplo: menor custo de processamento, menor investimento em instalações e tratamento dos resíduos próximo aos locais que são gerados.

Mesmo sem utilização de aditivo retardador de pega, os valores de resistência à compressão variaram entre 7 MPa (para composição F5) e 18 MPa (para composição F4). A baixa absorção de água das composições, ficando entre 7% (para composição F2) e 10% (para composição F5), juntamente com valores de suas resistências à compressão, indicam possibilidade de utilização de todas as composições F em tijolos solo-cimento, blocos de vedação, elementos de decoração, isto é, nenhuma aplicação estrutural.

As características dos materiais utilizados mostram que a reatividade da magnésia cáustica é muito forte para ser usada neste sistema ligante, não tendo muito controle da reação com o fosfato monopotássico, gerando tempos de pega inferiores a 5 min. O método de processamento utilizando algum aditivo retardador de pega e/ou magnésia sinterizada, seria a melhor escolha para esse tipo de sistema ligante.

As caracterizações mecânicas, mineralógicas e as imagens de MEV mostram interação entre os resíduos e a matriz cerâmica durante a reação ácido-base. Alguns fatores interferem na reação, como: a composição química dos resíduos, elementos não estabilizados, granulometria, caráter ácido ou básico, podem interagir mecânica e quimicamente na reação ácido-base do sistema ligante, ou seja, interfere na formação da matriz formada.

As análises químicas dos resíduos de escória de níquel e de tijolo MgO-C mostram a potencialidade para substituição a matéria-prima do sistema ligante, contendo, respectivamente, 34,1 e 56,9% de MgO. Os difratogramas mostram que o MgO contido no resíduo de escória de níquel encontra-se estabilizado em um silicato de níquel e magnésio, explicando o insucesso em substituir a matéria-prima MgO comercial.

Para a substituição do MgO pelo resíduo de tijolo MgO-C, onde decidiu-se utilizar somente fosfato monopotássico e resíduo de tijolo MgO-C, obteve-se um material poroso mecanicamente resistente.

As composições A variaram sua porosidade entre 68 e 85%, não sendo possível realizar ensaios de compressão pela dificuldade em produzir os corpos de prova. As composições B variaram sua porosidade entre 60 e 74% e valores de resistências à compressão entre 1,1 e 1,3 MPa.

Ensaio de permeabilidade a ar seco comprovaram a obtenção de poros interligados, pois os coeficientes  $k_1$  e  $k_2$  aumentam conforme a porosidade das amostras aumentam. Ao compará-los com os resultados da literatura, os valores nos indicam que as amostras podem ser enquadradas para uso em filtros granulares e fibrosos para aerossóis.

Ensaio de lixiviação mostraram que o resíduo e a amostra da composição B3 não são: reativos, tóxicos e perigosos – classe II, de acordo com a NBR 10004.

Portanto, uma nova linha de pesquisa pode ser desenvolvida para reuso desse tipo de resíduo, pois testes e ensaios mostraram a geração de porosidade com permeabilidade, aplicando os novos produtos para outras funções não menos nobres.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização do presente trabalho são sugeridos os seguintes estudos futuros:

- Determinar as características de processamento necessárias para a obtenção de cerâmicas porosas;
- Investigar distribuição, morfologia e tamanho de poros formados;
- Aprimorar técnicas para o controle da formação dos poros;
- Aplicar diferentes concentrações de solutos em recirculação na solução a ser filtrada;
- Avaliar a deposição e acúmulo (*fouling*) de sólidos na superfície das cerâmicas porosas;
- Avaliar o desempenho das cerâmicas porosas desenvolvidas por meio da medida da permeabilidade em diferentes pressões aplicadas.



## REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (Brasil). **Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**: NBR 5739. Rio de Janeiro, 2007.

\_\_\_\_\_. **Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**: NBR 5738. Rio de Janeiro, 2016.

\_\_\_\_\_. **Materiais pozolânicos — Requisitos**: NBR 12653. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido**: NBR 10005. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **Resíduos sólidos - Classificação**: NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004.

ADAMATTI, D. S. et al. Avaliação dos efeitos da substituição do agregado miúdo por rejeito cerâmico de fundição por microfundição. **Anais. 56º Congresso Brasileiro do Concreto, IBRACON**. v. 1, p. 1-15, 2014.

ALVAREZ, C.; CRIADO, E.; BAUDIN, C. Refractarios de magnesia-grafito. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**. v. 31, p. 397-405, 1992.

AMARAL, L. F.; et al.. Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio. **Cerâmica**. v. 53, p. 368-372, 2007.

ANEZIRIS, C. G.; BORZOV, D.; SCHMIDT, G. Improved carbon bonded MgO materials as smart refractories. **Proceedings Tehran International Conference on Refractories**. p. 56-63, 2004.

ARMANGE, L. C. **Utilização de areia de fundição residual para uso em argamassa**. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais). 109 p. Universidade do Estado de Santa Catarina, 2005.

ARRUDA, C. C. **Processos de hidroxilação do óxido de magnésio (MgO): sinter e magnésia cáustica**. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 79 p. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.

BONET, I. I. **Valorização do resíduo areia de fundição (R.A.F.) incorporação nas massas asfálticas do tipo C.B.U.Q.** Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção). 127 p. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

BORZUNOV, A.I.; D'YAKOV, S.V.; POLUEKTOV, P.P. Immobilization of radioactive wastes by embedding in phosphate ceramic. **Atomic Energy**. v. 96, p. 123-126, 2004.

BRUNO, G.; KACHANOV, M. On modeling of microstresses and microcracking generated by cooling of polycrystalline porous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 33, n. 10, p. 1995-2005, 2013.

BUJ, I.; et al.. Effect of heavy metal sand water content on the strength of magnesium phosphate cements. **J. Hazard. Mater.** v. 170, p. 345-350, 2009.

CARNIN, R. L. P. **Reaproveitamento do resíduo de areia verde defundição como agregado em misturas asfálticas**. Tese. (Doutorado em Química). 152 p. Universidade Federal do Paraná, 2008.

CARNIN, R. L. P.; et al.. Desenvolvimento de peças de concreto (Paver) contendo areia descartada de fundição para pavimento intertravado. **Revista Pavimentação**. p. 56-67, Ano V, 2010.

CARVALHO, A. C.; et al.. Resíduo industrial como matéria-prima alternativa para a produção de filtros cerâmicos refratários. **Cerâmica**. v. 61, n. 359, p. 383-390, 2015.

CARVALHO, M. T.; FRANCKLIN JUNIOR, I.; ZAMPIERON, J. V. Estudo preliminar da interação de escória de níquel em argamassa de cimento Portland. **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo**. v. 25, p. 3, 2008.

CHATTERJI, S. Aspects of generation of destructive crystal growth pressure. **Journal of Crystal Growth**. v. 277, p. 566-577, 2005.

CHATTERJI, S. Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt CaO and MgO. **Cement and Concrete Research**. v. 25, p. 51-56, 1995.

CHATTERJI, S.; THAULOW, N. Unambiguous demonstration of destructive crystal growth pressure. **Cement and Concrete Research**. v. 27, p. 811-816, 1997.

CHAU, C. K.; QIAO, F.; LI, Z. Microstructure of magnesium potassium phosphate cement. **Construction and Building Materials**. v. 25, p. 2911-2917, 2011.

CHENG, J.; et al.. Viscosity, fragility and structure of Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses of increasing Al/Si ratio. **Ceramics International**. v. 39, p. 4055-4062, 2013.

CONEJO, A.N.; et al.. Recycling MgO-C refractory in electric arc furnaces. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 49, p. 14-31, 2006.

COOPER, C. F. Refractory applications of carbon. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**. v. 84, p. 48-53, 1985.

COUTINHO NETO, B. **Reaproveitamento do resíduo de fundição em misturas asfálticas**. Tese. (Doutor em Engenharia de Transportes). 197 p. Universidade Federal de São Carlos, 2004.

DEPARTAMENTO Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral 2015. In: **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015/view>>. Acesso em: 21 jul. 2016.

DING, Z.; et al.. Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement. **Ceramics International**. v. 38, p. 6281-6288, 2012.

DUARTE, A. K. **Encapsulamento cerâmico de resíduos de materiais refratários**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). 244 p. Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

EUBANK, W. R.. Calcination studies of magnesium oxides. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 34, p. 225-229, 1951.

FERREIRA, O. P.; et al.. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Quím. Nova.** v. 30, n. 2, p. 464-467, 2007.

FIGUEIREDO, A.; et al.. Technological evolution of magnesia-carbon bricks for steel ladles in Argentina. **Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories.** p. 635-643, 2001.

FOLMANN, R. **Estudo da aplicação de areia descartada de fundição em tijolos de solo-cimento.** Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 86 p. Universidade do Estado de Santa Catarina, 2012.

FORMOSA, J.; et al.. Interaction between low-grade magnesium oxide and boric acid inchemically bonded phosphate ceramics formulation. **Ceramics International.** v. 38, p. 2483-2493, 2012.

FRANCKLIN JUNIOR, I.; ALMEIDA, F. A. S. Verificação das propriedades de concretos produzidos com agregados de escória de níquel provenientes de mineração do município de Pratápolis-MG. **Anais. 52º Congresso Brasileiro de Concreto.** 2010.

GHRICI, M.; et al.. Some engineering properties of concrete containing natural pozzolana and silica fume. **Journal of Asian Architecture and Building Engineering.** v. 5, n. 2, p. 349-354, 2006.

GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. **Cellular solids, structure and properties.** 2nd Ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK 175, 1997.

GOKCE, A. S.; et al.. The effect of antioxidants on the oxidation behavior of magnesia-carbon refractory bricks. **Ceramics International.** v.34, p. 323-330, 2008.

GUÉZENNEC, A.G; et al.. Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles. **Powder Technology.** v. 157, p.2-11, 2005.

GURUMOORTHY, N.; ARUNACHALAM, K. Micro and mechanical behaviour of treated used foundry sand concrete. **Construction and Building Materials.** v. 123, p. 184-190, 2016.



HONG, C.; et al. Ultra-high-porosity zirconia ceramics fabricated by novel room-temperature freeze-casting. **Scripta Materialia**. v. 6, p. 563-566, 2009.

INNOCENTINI, M. D. M.; KALLAS, F. P. E.; MONTEDO, O. R. K. Utilização da escória gerada na produção de níquel como matéria-prima para produção de telhas cerâmicas. **Anais**. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016.

INNOCENTINI, M. D. M.; PARDO, A. R. F.; PANDOLLFELI, V. C. Influence of air compressibility on the permeability evaluation of refractory castables. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 83, p. 1536-1538, 2000.

INNOCENTINI, M. D. M.; et al.. Permeability and structure of cellular ceramics: a comparison between two preparation techniques. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 81, p. 3349-3352, 1998.

INSTITUTO Aço Brasil. Relatório de Sustentabilidade 2014. In: **Instituto Aço Brasil**. Disponível em: <[http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/sustentabilidade/downloads/Relatorio%20de%20Sustentabilidade\\_2014\\_web.pdf](http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/sustentabilidade/downloads/Relatorio%20de%20Sustentabilidade_2014_web.pdf)>. Acesso em: 14 jan. 2016.

JEONG, S.Y.; WAGH, A.S. Chemically bonded phosphate ceramics: cementing the gap between ceramics and cements. **Argonne National Laboratory**, 2002.

JHUNJHUNWALA, R.; et al.. Advances in magnesia-carbon brick applications. In: **Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories - UNITECR**, São Paulo. p. 391-40, 1993.

KINGERY, W. D. **Introduction to ceramics**. [S.l.: s.n.], 1960.

KITAMURA, K.; ONIZUKA, K.; TANAKA, K. Hydration characteristics of magnesia. **Taikabutsu Overseas**. v. 16, p. 3-11, 1995.

KLINSKY, L. M. G.; et al.. Efeito da adição de areia de fundição residual e cal a solos argilosos no módulo de resiliência. **Transportes**. v. 22, p. 1-10, 2014.

KLINSKY, L. M. G.; et al. Reaproveitamento de areia de fundição residual em misturas de areia asfalto usinada a quente. **Transportes**. v. 20, n. 4, 2012.

KWONG, K. S.; BENNETT, J. P. Recycling practices of spent MgO-C refractories. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**. v. 1, p. 69-78, 2002.

LACERDA, S. S.; JOSÉ, A. A.; BORDIN, S. E. Valorização da casca cerâmica residual do processo de microfusão por incorporação em formulação de refratários. **Anais**. Congresso de Fundição da Associação Nacional de Fundição, 2011.

LEITE, F. C. **Características e mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C usados na linha de escória de painéis de aço**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). 185 p. Universidade Federal de São Carlos, 2013.

LIMA, R. L.; ZAMPIERON, J. V. Avaliação da escória de níquel como possível matéria prima para pigmento cerâmico. **Ciência et Praxis**. v. 2, n. 4, 2009.

MACHADO, C. F. **Reutilização da casca cerâmica do processo de fundição por cera perdida, como adição em matrizes cimentícias**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais). 109 p. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2013.

MACHADO, I. M. L. **Avaliação microestrutural de cascas cerâmicas utilizadas na produção de moldes para o processo de fundição por cera perdida**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). 119 p. Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

MARTIN, A. C.; UENO, O. K.; FOLGUERAS, M. V. Utilização de areia descartada de fundição (ADF) como substituinte parcial da sílica em um vidro soda-cal. **Anais**. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina, 2016.

MASTELLA, M. A.; et al.. Mechanical and toxicological evaluation of concrete artifacts containing waste foundry sand. **Construction and Building Materials**. v. 34, p. 1495-1500, 2014.

MATSUO, A.; et al.. Improvements of MgO-C brick for LD converter. **Taikabutsu Overseas**. v. 5, p. 3-6, 1985.

MONTANARO, L.; et al.. Ceramic foams by powder processing. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 18, p. 1339-1350, 1998.

MROUEH, M. U.; WAHLSTROM, M. By-products and recycled materials in earth construction in Finland an assessment of applicability. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 35, p.117-129, 2002.

MULLER, D.; et al.. Processamento e caracterização de filtros cerâmicos fibrosos. **Cerâmica**. v. 55, p. 318-325, 2009.

POLLI, E. **Incorporação da areia descartada de fundição (ADF) na fabricação de vitrocerâmicos do sistema  $\text{SiO}_2\text{.CaO.MgO.Al}_2\text{O}_3$** . Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 110 p. Universidade do Estado de Santa Catarina, 2014.

QUIJORNAA, N.; et al.. Recycling of waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 65, p. 1-10, 2012.

RAUPP-PEREIRA, F. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas**. Tese. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). 267 p. Universidade de Aveiro. Portugal, 2006.

RIBEIRO, D. V.; AGNELLI, J. A. M.; MORELLI, M. R. Study of mechanical properties and durability of magnesium phosphate cement matrix containing grinding dust. **Mat. Res**. v. 16, n. 5, p. 1113-1121, 2013.

RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. 1. ed. NewYork: Academic Press. p. 961, 1995.

ROCHA, S. D. **Cinética e mecanismo da hidratação da magnésia e utilização do hidróxido de magnésio como retardante de chama para poliamida 6-6,6**. Tese. (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.

RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. Comportamento de curva-R de refratários de MgO-C. **Cerâmica**. v.46, p. 297, 2000.

RODRÍGUEZ, H. A. P.; VILLAMIL, F. R. P. Estudio de las fases predominantes y caracterización de las escórias del processo de obtención de ferro níquel. **Scientia et Technica**. v. 01, 2007.

ROY, D. M. New strong cement materials: chemically bonded ceramics. **Science**. vol. 235, Issue 4789, p. 651-658, 1987.

SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Aspectos da hidratação de óxido de magnésio em formulações de concretos refratários. **Cerâmica**. v. 52, p. 146-150, 2006.

SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Influência das condições de processamento cerâmico na resistência mecânica e na permeabilidade dos filtros de  $Al_2O_3$ -SiC. **Cerâmica**. v. 48, n. 307, p. 121-125, 2002.

SANTOS, A. M.; et al.. Modificando a hidratação do mgo por meio da ação de sais solúveis. **Anais**. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.

SANTOS, G. P. P. **Um estudo sobre a utilização da escória de ferroníquel em pavimento rodoviário**. Dissertação. (Mestrado Ciências em Engenharia de Transportes). 124 p. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2013.

SANTURDE, R. A.; et al.. Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: green and core sand in clay bricks. **Construction and Building Materials**. v. 27, p. 97-106, 2012.

SCHEIDEGGER, A. E. **The physics of flow through porous media**. University of Toronto. Third edition. Toronto, 1974).

SCHNEIDER, S. J. **Engineered materials handbook**. Metals Park: American Society of Metals, 1991.

SIDDIQUE, R.; KAUR, G.; RAJOR, A. Waste foundry sand and its leachate characteristics. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 54, p. 1027-1036, 2010.

SILVA, R. D. S.; BRAGANÇA, S. R. Avaliação de reutilização de resíduos de tijolos refratários MgO-C em massas refratárias secas. **Anais**. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.

SINGH, D.; et al.. Magnesium potassium phosphate ceramic for 99Tc immobilization. **Journal of Nuclear Materials.** v. 348, p. 272-282, 2006.

SINGH, D.; et al.. Phosphate ceramic process for macroencapsulation and stabilization of low-level debris wastes. **Waste Management.** v. 18, p. 135-143, 1998.

SINGH, G.; SIDDIQUE, R. Effect of waste foundry sand (WFS) as partial replacement of sand on the strength, ultrasonic pulse velocity and permeability of concrete. **Construction and Building Materials.** v. 26, p. 416-422, 2012.

SMITHSON, C. L.; BAKHSI N. N. The kinetics and mechanism of the hydration of magnesium oxide in a batch reactor. **The Canadian Journal of Chemical Engineering.** v. 47, p. 508-513, 1969.

SOUDÉE, E.; PÉRA, J. Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements. **Cement and Concrete Research.** v. 30, p. 315-321, 2000.

SOUZA, V. M. Estudo de sequestrantes de H<sub>2</sub>S para sistemas de produção de óleo e gás. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). 107 p. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

STUDART, A. R.; et al.. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

TADA, H. **Carbon containing refractories:** magnesia-carbon. Refractories Handbook. The Technical Association of Refractories. Japão, 1998.

TROMMER, R.M.; et al.. Identificação e avaliação dos mecanismos de ataque da escória SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO em tijolos refratários de MgO-C. **Revista Matéria.** v. 13, n. 1, p. 56-64, 2008.

VERMILEYA, D. A. The dissolution of MgO and Mg(OH)<sub>2</sub> in aqueous solutions. **Journal of The Electrochemical Society.** p. 1179-1183, 1969.

VIANI, A.; GUALTIERI, A. F. Preparation of magnesium phosphate cement by recycling the product of thermal transformation of asbestos containing wastes. **Cement and Concrete Research.** v. 58, p. 56-66, 2013.

VINOKUROV, S. E.; et al.. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices. **Journal of Nuclear Materials.** v. 385, p. 189-192, 2009.

WAGH, A. S.; JEONG, S.; SINGH, D. High strength phosphate cement using industrial by product ashes. In: **Proceedings of the First Engineering Foundation Conference on High Strength Concrete.** p. 542-553, 1997.

WAGH, A.S.; JEONG, S.Y. Chemically bonded phosphate ceramics: a dissolution model of formation. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 86, p. 1838-1844, 2003.

WANG, A. J.; et al.. Effect of raw material ratios on the compressive strength of magnesiumpotassium phosphate chemically bonded ceramics. **Materials Science and Engineering.** v. 33, p. 5058-5063, 2013.

YUE, L.; BING, C. Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement. **Construction and Building Materials.** v. 47, p. 977-983, 2013.

ZETTLEMOYER, A. C.; WALKER, W. C. Active magnesia surface-surface areas and pore structure from nitrogen adsorption. **Ceramic Abstracts.** p. 209b, 1947.